

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de Metodologias para Determinação de  
Cd e Pb em Amostras de Lodo de Esgoto e Sedimentos  
com o Emprego da Espectrometria de Absorção Atômica  
com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico**

Silvéria Neves de Paula e Souza\*

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador:** Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho

\* bolsista CAPES

**São Carlos - SP  
2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S729dm

Souza, Silvéria Neves de Paula e.

Desenvolvimento de metodologias para determinação de Cd e Pb em amostras de lodo de esgoto e sedimentos com o emprego da espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico / Silvéria Neves de Paula e Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

76 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

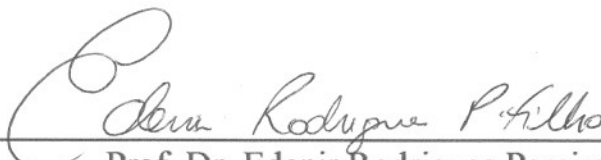
1. TS-FF-AAS. 2. Cádmió. 3. Chumbo. 4. Lodo de esgoto. 5. Sedimentos. I. Título.


CDD: 543.07 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Silvéria Neves de Paula e Souza** realizada em 21 de agosto de 2008:*

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edener Rodrigues Pereira Filho

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

*Dedico este trabalho aos meus pais  
Maria Petronilha e José Silvério pelo  
apoio e amor incondicionais.*

*Aos meus irmãos Juliana e Adriano pelas constantes  
demonstrações de carinho e companheirismo.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela alegria de viver e força nos momentos difíceis.

Aos meus pais pela união, amor, dedicação e aos meus queridos irmãos, por toda a torcida, risadas e abraços infintos.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho pela paciência, conselhos, puxões de orelha e principalmente por acreditar em meu potencial e responder a todos os meus questionamentos, ainda que banais, com seriedade e comprometimento.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pelas sugestões, incentivo e importantes lições de profissionalismo e ética.

Ao Prof. Pedro Sérgio Fadini pela gentileza de ter cedido as amostras analisadas e detalhes sobre as mesmas e suas respectivas áreas de coleta.

À Prof. Dra. Ana Rita pelas sugestões, incentivo e gentileza ao permitir que parte desse trabalho fosse realizado nas dependências dos laboratórios de química da Embrapa Pecuária Sudeste.

Ao Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto por todas as dicas, explicações e incentivo.

À todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, pela contribuição para minha formação profissional.

A todos os familiares que acreditaram e rezaram por mim, em especial às queridas tias Luzia e Tê e ao avô mais mal humorado e autêntico que existe, seu “Nenzico”!

Aos queridos amigos de Ipatinga: Êmila, Fabiano, Cris, Filipe e Keiner pelas mensagens de apoio e telefonemas afetuosos.

Aos amigos de Viçosa: Darliane, Fabíola, Fernandinha, Leonel, Cleiton, Márcio, Luís, Tiago, Marilene, Magno e Sueli pela amizade e carinho.

À querida amiga Cris (Magali), por todos os momentos de risadas, danças pela casa, pipocas e brigadeiros nas madrugadas de estudo. Mas acima de tudo, pela paciência e sincera preocupação com meu bem-estar.

Aos meus pais em São Carlos, seu Rogério e dona Talita, por todo carinho e cuidado.

A todos os colegas do GAIA: Adriana, Allen, Amália, Ana Beatriz, Andréa Oliveira, Caio, Carla, Carolina, Catarinie, Daniela, Eveline, Fernanda,

Gilberto, José Augusto, Juliana Ferreira, Kelber, Larissa, Marquinhos, Mário, Marcelo, Rodolfo, Silmara, Sílvia, Simone, Tiago, Wladiana e aos ex gaia: Adriana Faustino, Alexandra, Edivan e Lilian, pela solicitude, conselhos, ensinamentos e conhecimentos trocados.

Em especial à Dani, Alexandra (ex- gaia) e Mário pela ajuda na adaptação ao laboratório e cidade e pelos momentos de descontração.

À Andréa pelas explicações que muito me ajudaram a compreender os resultados obtidos.

Aos queridos Rodolfo, Wladiana, Carlinha e Fernanda pela enorme ajuda nas determinações realizadas na Embrapa Pecuária Sudeste.

Ao querido amigo Marcelo pela ajuda e conhecimentos compartilhados.

À Ju Ferreira por todas as risadas e acima de tudo pelo incentivo constante.

À amiga Simone, pela confiança, cumplicidade, inúmeras caronas e por partilhar sua família comigo.

À Dri por todos os conselhos, apoio, ajuda e amizade.

Aos amigos Marquito, Larissa, Alessandra, Bruno e Fábio por todos os momentos felizes, alegrias e tristezas compartilhadas.

Aos queridos “azedos” Guto e Andrey pelas ótimas piadas e momentos de descontração.

Aos alunos do laboratório do Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria pela ajuda e ótima convivência enquanto reformas eram realizadas em nosso laboratório.

Ao querido amigo Bruno por todo apoio, conselhos e amor.

Aos queridos amigos Patrícia, Cleocir, Lidiane Nunes, Henrique (Piau), Vagner, Lidiane Faria, Cris (pequena), Sandrinha e Diego pelas orações e torcida.

Aos queridos amigos do CCDM: Telma, Rose, Fernando e Juninho pela amizade, paciência e ajuda prestada.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial às secretárias da Pós-Graduação: Ariane, Cristina e Luciani pela atenção e colaboração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudo concedida.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica
<b>APDC</b>	Pirrolinaditiocarbamato de amônio
<b>CFA-C</b>	Aminas terciárias solúveis em água
<b>CRM</b>	Amostra de referência certificada
<b>DDTC</b>	Dietilditiocarbamato de sódio
<b>DDTP</b>	O, O-dietilditiofosfato
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiaminotetraacético
<b>FAAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com chama
<b>GFAAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>IAT</b>	Aprisionamento de átomos integrado
<b>ICP</b>	Espectrometria de emissão óptica
<b>LPAT</b>	Tubo de absorção de caminho longo
<b>PCA</b>	Análise de componentes principais
<b>PLS</b>	Método dos mínimos quadrados parciais
<b>SAM</b>	Método de Adições de padrão
<b>SEM</b>	Microscopia de varredura eletrônica
<b>STAT</b>	Aprisionamento de átomos por tubo com fenda
<b>TAM</b>	2-2(tiazoliazó)-5-dimetilaminofenol
<b>TS-FF-AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico
<b>XRF</b>	Espectrometria de fluorescência de raios-X
<b>WCAT</b>	Aprisionamento de átomos por resfriamento com água

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 3.1.1.</b>	Trabalhos publicados que utilizaram a TS-FF-AAS.....	20
<b>TABELA 4.4.1.</b>	Amostras de sedimentos_ coordenadas e profundidade de coleta.....	36
<b>TABELA 5.2.1.</b>	Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante para determinação de Cd e Pb por FAAS.....	41
<b>TABELA 5.2.2.</b>	Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Cd e Pb por TS-FF-AAS.....	41
<b>TABELA 5.3.1.</b>	Programa de aquecimento utilizado na etapa de decomposição.....	42
<b>TABELA 6.2.1.</b>	Concentrações biodisponíveis de Cd e Pb determinadas nas amostras de sedimentos.....	48
<b>TABELA 6.4.1.</b>	Concentrações totais de Cd e Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos.....	54
<b>TABELA 6.5.1.</b>	Concentrações máximas permitidas de Cd e Pb no lodo de esgoto.....	58
<b>TABELA 6.6.1.</b>	Concentrações de Cd e Pb das amostras de referência certificadas.....	59
<b>TABELA 6.6.2.</b>	Teores biodisponíveis e totais determinados nas amostras certificadas e porcentagens de recuperação.....	60
<b>TABELA 6.7.1.</b>	Teores de matéria orgânica determinados nas amostras.....	60
<b>TABELA 6.8.1.1.1.</b>	Cálculos envolvidos na realização do teste t pareado (amostras diferentes).....	63
<b>TABELA 6.8.1.2.1.</b>	Cálculos envolvidos na realização do teste t pareado (para uma mesma amostra).....	64



## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 4.2.1.</b>	Esquema do sistema TS-FF-AAS.....	35
<b>FIGURA 4.4.1.</b>	Mapa da região estudada da bacia do Rio Jundiá e indicação dos pontos de coleta.....	37
<b>FIGURA 6.1.1.</b>	Sinais transientes obtidos para curvas analíticas de Cd (2,0 a 100 µg/L) e algumas amostras de sedimentos introduzidas em triplicata.....	46
<b>FIGURA 6.2.1.</b>	Concentrações biodisponíveis de Cd determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos.....	49
<b>FIGURA 6.2.2.</b>	Concentrações biodisponíveis de Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos.....	50
<b>FIGURA 6.4.1.</b>	Concentrações totais de Cd determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos.....	55
<b>FIGURA 6.4.2.</b>	Concentrações totais de Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos.....	56
<b>FIGURA 6.8.1.1.1.</b>	Sobreposição dos teores biodisponíveis e totais de Cd determinados nas amostras de sedimentos.....	62
<b>FIGURA.6.8.2.1.1.</b>	Sobreposição dos teores biodisponíveis e totais de Pb determinadas nas amostras de sedimentos.....	67

## RESUMO

### DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO E SEDIMENTOS COM O EMPREGO DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO TUBULAR NA CHAMA E AEROSSOL TÉRMICO

Neste trabalho, empregaram-se a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS) e a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), na proposição de metodologias para a determinação de concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb, em amostras de interesse ambiental. Os sedimentos foram coletados na bacia do Rio Jundiaí e o lodo de esgoto (industrial e doméstico) na Companhia Saneamento Jundiaí (CSJ). Os conteúdos biodisponíveis dos metais foram determinados por extração de 1,0 g de amostra com 25,0 mL de HCl 0,1 mol/L, por 2 horas, em um agitador horizontal a 600 rpm. As concentrações totais (0,1 g de amostra) foram determinadas com o emprego de uma etapa de pré-digestão por 12h, e digestão em forno de microondas fechado, com 2,0 mL de água régia e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando um programa de aquecimento de 34 minutos. Nas determinações por TS-FF-AAS, introduziu-se um volume de amostra de 200 µL no interior de um tubo atomizador de Ni, com uma vazão de 0,5 mL/min. Na quantificação de Cd e Pb nos extratos, utilizou-se solução de HNO<sub>3</sub> 0,014 mol/L como carregador, e nos digeridos, solução de EDTA 0,5% (m/v) e Triton X-100 0,1% (v/v). Com o intuito de avaliar a exatidão das metodologias aplicadas, foram analisadas 3 amostras certificadas: NIST 2782 e NIST 146R (lodos industriais) e NIST 8704 (sedimento do Rio Buffalo). As faixas de concentrações biodisponíveis e totais, em sedimentos foram de 0,08-1,7 e 0,44- 2,47 mg/kg para Cd, 2,91-13,6 e 8,9-24,7 mg/kg para Pb, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação para TS-FF-AAS foram 1,13 e 3,75 µg/L para Cd, 16,5 e 55,1 µg/L para Pb, respectivamente (n=3). No caso da FAAS, os limites de detecção e quantificação foram 63,0 e 210 µg/L para Cd, 119 e 395 µg/L para Pb, respectivamente (n=3). As repetibilidades e reprodutibilidades ficaram entre 1,0-8,0% e 7,0-24% para Cd, 2,4-14% e 5,4-32% para Pb, representadas como desvio padrão relativo (RSD).

## ABSTRACT

### METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD IN SEWAGE SLUDGE AND SEDIMENT USING THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

In this work, Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) and Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) were employed in order to propose methods for determination of total and bioavailability concentration of Cd and Pb in environmental samples. The sediments were collected in the basin of the Jundiaí river and the sewage sludge (industrial and home) in the Jundiaí sewage treatment station. The metals bioavailability contents were determined by extraction using 1.0 g of sample and 25.0 mL HCl 0.1 mol/L for 2 hours in horizontal stirrer 600 rpm. The total concentrations were determined using pre-digestion step for 12h followed by a microwave digestion of 0.1 g sample with 2.0 mL mixture concentrated HNO<sub>3</sub> – HCl (1:3 v/v) and 1.0 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using heating program for 34 minutes. In determinations by TS-FF-AAS, 200 µL of sample was carried out into a nickel atomization tube with a flow rate of 0.5 mL/min. During Cd and Pb determinations in extracts HNO<sub>3</sub> 0.014 mol/L solution was used as carrier. In the case of the digested samples, EDTA 0.5% (m/v) and Triton X-100 0.1% (v/v) solution was used as carrier. The method accuracy was checked by Cd and Pb determination in in three certified samples: NIST 2782 and NIST 146R (industrials sludge) and NIST 8704 (Buffalo river sediment). The bioavailability and total concentrations range in sediments were 0.08-1.7 and 0.44- 2.47 mg/kg for Cd; 2.91-13.6 and 8.9-24.7 mg/kg for Pb, respectively. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for TS-FF-AAS were 1.13 and 3.75 µg/L for Cd, 16.5 and 55.1 µg/L for Pb, respectively (n=3). In FAAS, limits of detection and quantification were 63.0 and 210 µg/L for Cd, 119 and 395 µg/L for Pb, respectively (n=3). The repeatability and reproducibility obtained were 1.0-8.0% and 7.0-24% for Cd, 2.4-14% and 5.4-32% for Pb, presented as relative standard deviation (RSD, %).

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>2</b>
<b>2. Objetivo</b> .....	<b>4</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>6</b>
3.1. Espectrometria Atômica.....	6
3.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	7
3.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS).....	10
3.4. Sedimentos.....	22
3.5. Lodo de esgoto.....	24
3.6. Preparo de amostra.....	25
3.6.1. Digestão assistida por radiação microondas.....	25
3.6.2. Extração.....	28
3.7. Cádmio.....	30
3.8. Chumbo.....	31
<b>4. Material e Métodos</b> .....	<b>34</b>
4.1. Equipamentos e acessórios.....	34
4.2. Sistema TS-FF-AAS.....	34
4.3. Reagentes e soluções.....	35
4.4. Amostras e materiais de referência certificadas.....	36
4.5. Descontaminação dos materiais.....	38
<b>5. Procedimento Experimental</b> .....	<b>40</b>
5.1. Preparo de amostras.....	40
5.1.1. Secagem das amostras.....	40
5.2. Determinação das concentrações biodisponíveis de Cd e Pb.....	40
5.3. Determinação das concentrações totais de Cd e Pb.....	42

5.4. Queima da fração orgânica das amostras – Forno tipo mufla .....	43
<b>6. Resultados e Discussão .....</b>	<b>45</b>
6.1. Uso da TS-FF-AAS na determinação de Cd e Pb em amostras de sedimento .....	45
6.2. Concentrações biodisponíveis de Cd e Pb em sedimentos .....	47
6.3. Desenvolvimento do procedimento experimental para digestão das amostras .....	52
6.3.1. Teste 1 .....	52
6.3.2. Teste 2 .....	52
6.3.3. Teste 3 .....	53
6.3.4. Teste 4 .....	53
6.4. Concentrações totais de Cd e Pb em sedimentos .....	54
6.5. Concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb na amostra de lodo de esgoto .....	57
6.6. Concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb nas amostras de referência certificadas.....	58
6.7. Teores de matéria orgânica determinados nas amostras de sedimentos e lodo de esgoto .....	60
6.8. Avaliação dos resultados por meio de testes estatísticos.....	62
6.8.1. Testes-t para comparação das concentrações biodisponíveis e totais de Cd .....	62
6.8.1.1. Sedimentos.....	62
6.8.1.2. Lodo de esgoto .....	64
6.8.1.3. Amostras de referência certificadas.....	66
6.8.2. Testes-t para comparação das concentrações biodisponíveis e totais de Pb.....	67
6.8.2.1. Sedimentos.....	67
6.8.2.2. Lodo de esgoto .....	68
6.8.2.3. Amostras de referência certificadas.....	68
6.9. Desempenho do tubo atomizador de Ni.....	68
<b>7. Conclusões .....</b>	<b>70</b>
<b>8. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>72</b>

# *Capítulo 1*

---

## *INTRODUÇÃO*

## 1. Introdução

O crescimento industrial acelerado tem como consequência a liberação de compostos indesejáveis no meio ambiente, que causam danos à vida animal e vegetal.<sup>1</sup> Metais tóxicos como Cd e Pb, são exemplos desses compostos, lançados no ar, rios e oceanos. As presentes legislações, cada vez mais exigentes no controle de poluentes, impulsionam o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos métodos analíticos.<sup>2</sup> A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é a técnica mais utilizada em laboratórios porque é seletiva, rápida, facilmente automatizada e com baixos custos de aquisição e manutenção do equipamento.<sup>3</sup> Entretanto, sua sensibilidade é limitada quando se pretende determinar analitos na faixa de  $\mu\text{g/L}$ . Como alternativa, para melhoramento da sensibilidade da FAAS, foi desenvolvida a técnica TS-FF-AAS (do inglês *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*). Nessa, há maiores eficiência na introdução da amostra, e tempo de permanência da nuvem atômica no caminho óptico. Tais melhorias possibilitam então, a determinação de elementos ao nível de traços ( $\mu\text{g/L}$ ).<sup>4</sup> A técnica tem sido utilizada na determinação de elementos potencialmente tóxicos, em amostras como sedimentos e lodos de esgoto, que podem ser utilizadas como indicadores de poluição no ambiente.

Não só a quantidade total desses elementos, mas também suas mobilidade e biodisponibilidade, afetam a lixiviação e interações com água e ar.<sup>5</sup> A aplicação do lodo de esgoto como condicionador e/ou fertilizante do solo, é uma alternativa viável para disposição final desse resíduo. Contudo, essa aplicação deve ser controlada porque o lodo pode apresentar patógenos e concentrações de metais acima das permitidas pela legislação.<sup>6</sup>

Neste trabalho, desenvolveu-se metodologias para a determinação de concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb, em amostras de interesse ambiental (sedimentos e lodo de esgoto). Na etapa de preparo de amostras foram empregadas a extração com ácido diluído e digestão com emprego de radiação microondas. As determinações foram realizadas por FAAS e TS-FF-AAS.

## *Capítulo 2*

---

### *OBJETIVO*



## **2. Objetivo**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologias analíticas, empregando a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico, na determinação de Cd e Pb em amostras de sedimentos coletadas na bacia do Rio Jundiáí, e lodo de esgoto proveniente da Companhia Saneamento de Jundiáí.

## *Capítulo 3*

---

# *REVISÃO BIBLIOGRÁFICA*

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Espectrometria Atômica

Desde a antiguidade, sabia-se que a luz solar se decompunha nas cores do arco-íris. Entretanto, atribui-se a Isaac Newton, no século XVII, a primeira descrição de forma adequada do fenômeno de decomposição da luz solar por um prisma. O conjunto das cores obtidas é chamado espectro e varia do vermelho numa extremidade, ao violeta, na outra.<sup>7</sup> Em 1802, o inglês William Hyde Wollaston observou que existe no espectro solar, uma radiação de energia mais alta do que a luz violeta, invisível aos olhos humanos, chamada ultravioleta. O alemão Joseph Fraunhofer, construtor de instrumentos ópticos, utilizou prismas e também redes de difração para concluir que o espectro solar é, na realidade, constituído por centenas de linhas negras sobre as cores.<sup>8</sup>

Em 1860, Robert Bunsen, químico, e Gustav Kirchhoff, físico, demonstraram para um grupo de geólogos, como identificar alguns metais como Fe e Cu por meio da coloração da chama em um queimador atualmente denominado bico de Bunsen. Essa parceria rendeu a descoberta de vários elementos como Cs e Rb.<sup>8</sup> A relação entre absorção e emissão foi formulada por Kirchhoff, em sua lei que diz que qualquer material que pode emitir radiação em um dado comprimento de onda, absorverá radiação neste mesmo comprimento de onda.<sup>7</sup> Em 1900, Planck estabeleceu a lei do quantum, que faz a conexão entre a estrutura atômica e a interação dos átomos com a radiação. De acordo com a mesma, um átomo só pode absorver radiação de comprimento de onda ou frequência bem definidos e emitir quantidades discretas de energia (quantização).<sup>9</sup>

Os primeiros espectroscópios de absorção atômica utilizavam uma fonte de radiação contínua, mas devido às limitações instrumentais da época, a grande maioria dos experimentos utilizava a emissão óptica.<sup>3</sup> Alan Walsh, considerado o pai da absorção atômica, chegou à conclusão de que as fontes de emissão de linhas seriam necessárias para medidas em AAS (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*). Em 1955, publicou o primeiro artigo sobre a absorção atômica. Propôs passar o analito como vapor atômico através da radiação de comprimento de onda definido, afim de “levar” átomos de um estado fundamental

para um nível eletrônico excitado. Nesses experimentos, utilizou uma lâmpada de catodo oco como fonte de excitação e uma chama como atomizador.<sup>10</sup> Na espectrometria de absorção atômica, um átomo gasoso no estado fundamental absorve energia e é promovido a sub-níveis mais energéticos. Portanto, se encontra em um estado denominado excitado. Estes estados excitados são naturalmente instáveis, e a energia absorvida é rapidamente liberada.<sup>11</sup> As concentrações dos átomos no estado gasoso são determinadas pela medida da absorção ou da emissão de radiação, em determinados comprimentos de onda característicos dos elementos.<sup>10</sup> A energia necessária para a ocorrência do fenômeno de atomização pode ser proveniente de uma chama (ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno) ou eletrotérmica (tubos de grafite, filamentos de tungstênio, tubos de quartzo para a atomização de hidretos, tubos metálicos e cerâmicos) ou plasmas.<sup>12</sup>

### **3.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)**

As contribuições dos pesquisadores anteriormente citados e outros culminaram em fundamentos que geraram a FAAS e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace AAS*).<sup>10</sup>

A FAAS é uma das principais ferramentas utilizadas em laboratórios de análise de rotina e indústrias devido à sua simplicidade, robustez, seletividade, capacidade de distinção de elementos em amostras complexas, e custos relativamente baixos de aquisição e manutenção do equipamento. A amostra líquida é aspirada por um tubo capilar para dentro de um nebulizador pneumático, pelo fluxo rápido do oxidante (geralmente ar) próximo da ponta do capilar. O líquido se dispersa como uma fina névoa que é direcionada em alta velocidade, sobre uma pérola de vidro ou defletores, onde as gotículas se dispersam em partículas ainda menores e, as maiores, são eliminadas por meio de um dreno. As gotículas que conseguem entrar na chama evaporam e, então, o sólido que resta se vaporiza (600 K a 2000K) e libera átomos no estado gasoso. A concentração desses átomos é determinada por absorção da radiação, em determinados comprimentos de onda característicos.<sup>12</sup>

Em relação à sensibilidade da técnica, existem algumas limitações que impedem a determinação de analitos na faixa de µg/L. Dentre elas merecem

destaque os processos de absorção, emissão e espalhamento de radiação pelos constituintes da chama e formação de óxidos e carbetos estáveis. Entretanto, as duas principais limitações encontram-se na rápida e contínua passagem dos átomos pela zona de medida e no fato de que o aerossol que alcança a chama contém aproximadamente 5-10% do volume da solução original, ou seja, baixa eficiência do processo de nebulização.<sup>10</sup> Vários arranjos foram propostos com o objetivo de superar as limitações e aumentar a sensibilidade da FAAS. Alguns se concentraram em prolongar o tempo de permanência dos átomos no caminho óptico e serão brevemente discutidos.<sup>13</sup>

O primeiro desses arranjos, denominado *Long-path absorption technique* (LPAT) utilizou um tubo de quartzo na forma de um “T” ou linear sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica. Tal arranjo proposto por FUWA e VALEE<sup>14</sup> em 1963, demonstrou para as determinações de Cd e Zn, sensibilidades 3 vezes melhores em comparação à atomização por chama convencional. A sensibilidade foi 2 vezes melhor no caso do Co, Cu e Ni e semelhante à da FAAS para o Mg.

ZELJUKOVA e POLUEKTOV<sup>15</sup> por meio de um arranjo similar determinaram Ag, Au, Cu e Zn utilizando uma chama propano-butano-ar. Obtiveram um aumento de sensibilidade de 5-13 vezes quando comparado com a determinação direta em chama propano-butano. Esse arranjo possibilitou aos átomos no estado fundamental permanecerem mais tempo no caminho óptico e como conseqüência houve um ganho de sensibilidade. Entretanto, para a maioria dos elementos, o tempo de passagem dos átomos pelo volume de absorção excedeu o tempo de vida dos átomos livres. Ocorreram processos de recombinação dos átomos, devido ao gradiente de temperatura ao longo do tubo e condensação em suas paredes que diminuiriam a sensibilidade. As dificuldades anteriormente mencionadas e o fato do tubo não ser acomodado no queimador de um espectrômetro de absorção atômica convencional tornaram o arranjo comercialmente inviável.<sup>13</sup>

WALTING<sup>16</sup> foi o primeiro a utilizar o arranjo em que um tubo de quartzo, aço inox ou grafite é posicionado sobre o queimador, denominado *Slotted quartz tube atom trap* (STAT). O termo aprisionamento de átomos não é adequado ao arranjo em questão, pois esse possui uma fenda que permite a saída da nuvem atômica. Walting colocou sobre o queimador um tubo de quartzo com duas fendas, a

superior posicionada a 120° da inferior, utilizando um sistema de nebulização pneumática. A técnica mostrou-se efetiva para determinação de elementos voláteis (Ag, As, Bi, Cd, Sb, Sn) com melhoria de sensibilidade de 2-5 vezes quando comparada à determinação por chama convencional. Não foi eficaz na determinação de elementos como As, Cr e Mo que necessitam de chamas redutoras para a completa atomização. Ao utilizar chama redutora, observou-se o aparecimento de material particulado dentro do tubo, devido à combustão incompleta que por sua vez provocou espalhamento de radiação.<sup>17</sup>

Na maioria dos casos, os tubos são feitos de quartzo porque esse tem alta temperatura de fusão e baixo coeficiente de expansão térmica. Entretanto, esses tubos apresentam tempo de vida limitado, particularmente quando são nebulizadas soluções contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos que reagem com o quartzo.<sup>17</sup>

Outra forma de aumentar a sensibilidade da técnica seria a pré-concentração do analito antes ou simultaneamente à sua determinação. Um terceiro arranjo foi proposto, baseado no aprisionamento *in situ* de átomos. Tal arranjo, *Water-cooled atom trap* (WCAT), consistiu em um tubo de quartzo conectado a um sistema de resfriamento com água, que foi posicionado sobre o queimador, ligeiramente abaixo do caminho óptico. O tubo era resfriado pela passagem de água ou ar em seu interior enquanto a amostra era introduzida via nebulizador. Nesse arranjo, os átomos do analito eram condensados na superfície fria do tubo e, em um dado momento, o fluxo de água era interrompido e ocorria a atomização devido ao aumento da temperatura do tubo. É mais lento do que a FAAS convencional (menor frequência analítica), por causa do tempo necessário para pré-concentração dos átomos. É importante salientar que todos os metais e espécies metálicas presentes na chama, eram depositados no tubo frio, mas liberados em tempos diferentes à medida que se dava o aquecimento do tubo. Outra limitação foi a grande quantidade de amostra consumida durante o aprisionamento de átomos.<sup>17</sup>

GÁSPÁR e BERNDT<sup>18</sup> propuseram em 2000, um novo arranjo denominado *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption* (BIFF-AAS), no qual a amostra foi transportada por um jato de líquido em alta velocidade até um tubo aquecido sobre o queimador (chama ar/acetileno). Tal arranjo consiste em uma bomba de pistão, uma válvula de introdução de amostra, um “nozzle” para gerar o jato de líquido e um tubo colocado sobre o queimador. NEIRA e BERNDT<sup>19</sup> em

2000, determinaram Cd e Pb através desse sistema, em soluções aquosas na presença e ausência de NaCl. Um tubo com seis furos na parte inferior (em contato direto com a chama) e outro sem furos foram testados. Observou-se menor interferência do NaCl quando o tubo com seis furos foi usado, devido ao aumento de temperatura no interior do tubo atomizador. Verificou-se um decréscimo na sensibilidade ao serem utilizadas maiores vazões (maior volume de solução inserida), devido à diminuição da temperatura no interior do tubo atomizador. Em relação à nebulização pneumática e atomização diretamente na chama, verificou-se um aumento de 2 vezes na sensibilidade ao se utilizar a BIFF-AAS. Os limites de detecção encontrados foram 0,2 e 7,0 µg/L para Cd e Pb, respectivamente.

### **3.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico (TS-FF-AAS)**

O sistema de introdução de amostras é considerado o calcanhar de Aquiles para as técnicas que utilizam sistemas de nebulização. Os meios tradicionais para a produção de aerossóis empregam dispositivos pneumáticos. Para esses sistemas de introdução de amostras via nebulizadores pneumáticos, apenas cerca de 1-2% do analito alcança a fonte de átomos no caso do ICP (do inglês *Inductively Coupled Plasma*) e 5-10% para a FAAS.<sup>20</sup> Em um nebulizador thermospray, os aerossóis são produzidos por passagem da solução do analito através de um capilar aquecido, e possuem características desejadas para introdução de amostras em espectrometria atômica. Esse tipo de nebulização foi de grande aplicação prática, como uma interface entre a cromatografia líquida e a espectrometria de massas. O uso do thermospray para geração do aerossol resulta em melhor transporte do analito, sensibilidade mais alta e menores limites de detecção em comparação ao sistema pneumático de introdução de amostras da maioria dos espectrômetros atômicos.<sup>10</sup>

A utilização do aerossol térmico para introdução de amostra em tubo atomizador foi primeiramente proposta por GÁSPÁR e BERNDT<sup>4</sup> em 2000, dando origem à técnica TS-FF-AAS. Utiliza-se um tubo de Ni posicionado sobre a chama ar-acetileno como célula de atomização. A amostra é introduzida através de um capilar cerâmico de diâmetro interno entre 0,5 e 1 mm, que alcança uma

temperatura de 900 °C na extremidade que está em contato direto com o tubo atomizador sobre a chama. O transporte da amostra até o tubo de Ni é efetuado por uma bomba peristáltica ou uma bomba de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Pressure Liquid Chromatograph*). Ocorre a formação de um aerossol por imediata vaporização da amostra ao atingir a extremidade do capilar, e esse é totalmente introduzido no interior do tubo de Ni a uma temperatura menor que a da chama. Tal fato torna a técnica efetiva para elementos relativamente voláteis (Ag, As, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Tl e Zn).

O primeiro trabalho publicado avaliou alguns parâmetros como diâmetro do capilar cerâmico, volume de amostra, vazão da solução carregadora e composição do tubo atomizador. Os limites de detecção calculados foram 0,19 (Cd), 1,3 (Cu), 21(Hg), 13 (Pb) e 5,2 ng/mL (Tl). Tais limites de detecção foram alcançados devido à completa introdução da amostra no tubo atomizador, e ao aumento do tempo de permanência da nuvem atômica no caminho óptico, ou seja, aumento do tempo para que os processos de dissociação, volatilização e atomização ocorressem. Foi observada melhora significativa no limite de detecção em comparação à FAAS convencional, por exemplo, 57, 14, 67,13 e 17 vezes para Cd, Cu, Hg, Pb e Tl, respectivamente. Os autores previram que mais 12 elementos (Ag, Au, Bi, In, K, Pd, Rb, Sb, Se, Te e Zn), poderiam ser determinados através da TS-FF-AAS com aumento de sensibilidade. As determinações de Cd e Hg através da TS-FF-AAS apresentaram aumentos na sensibilidade porque a temperatura dentro do tubo é adequada para a medida desses elementos (com temperaturas de atomização menores do que 900°C). Os autores mencionaram ainda, que tais elementos poderiam ser determinados por um simples tubo na chama (sem furos).<sup>4</sup>

Em 2002, GÁSPÁR et al.<sup>21</sup> avaliaram a aplicabilidade da TS-FF-AAS para determinação de elementos-traço em reduzidos volumes de amostra (microlitros e submicrolitros). Nos experimentos, utilizou-se um capilar de sílica fundida protegido na extremidade por uma peça de aço inoxidável e um cilindro de gás para a propulsão da amostra até o capilar. Foram avaliados diferentes volumes de amostra e diâmetros internos do capilar cerâmico. O limite de detecção calculado foi de 69 µg/L para Pb. O método foi especialmente vantajoso para volumes de amostra menores do que 10 µL e menores razões sinal/ruído foram obtidas, utilizando-se capilares com diâmetros internos menores do que 75 µm, e pressões mais baixas do que 0,5 MPa de taxa de fluxo de líquido. A taxa de fluxo de líquido foi



medida qualitativamente pela coloração amarela da chama (uso de solução de NaCl).

Ainda no ano de 2002, PEREIRA-FILHO et al.<sup>22</sup> determinaram Cd, Cu e Pb em amostras biológicas através da TS-FF-AAS. Introduziram as amostras na forma de suspensões, preparadas em HNO<sub>3</sub> e Triton X-100 e posteriormente homogeneizadas e estabilizadas em banho ultra-som. Otimizou-se o sistema testando 2 diferentes tubos de Ni e 5 capilares cerâmicos com variados diâmetros interno e externo. Os melhores sinais analíticos, 25% mais altos, foram obtidos utilizando-se o tubo atomizador com maiores diâmetros interno e externo (maior tempo de residência do analito). O registro foi feito em área e altura de sinais, mas quando a área foi utilizada, melhor concordância entre valores de concentrações determinadas e certificadas foi observada. Em geral, o desvio padrão relativo calculado foi menor do que 10% e os limites de detecção calculados para Cd, Cu e Pb foram 0,5, 4,3 e 3,5 µg/L respectivamente. O teste-t não pareado aplicado não mostrou diferenças entre as concentrações calculadas e as certificadas em nível de 95% de confiança.

DAVIES e BERNDT<sup>23</sup> avaliaram diferentes composições do tubo atomizador, capilares e bombas para a propulsão da amostra. O tubo de Ni com 12 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura de parede, promoveu as determinações mais sensíveis. Escolheu-se o capilar cerâmico com 0,5 mm e 2 mm de diâmetros interno e externo, por ser mecanicamente estável e ser utilizado para mais de 100 determinações sem danos ou deformações. Observou-se um aumento no poder de detecção de 3-110 vezes para 17 elementos (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, In, K, Pb, Pd, Rb, Sb, Se, Te, Tl e Zn) comparado à FAAS convencional. Os limites de detecção obtidos foram 0,6, 2,4 e 0,2 µg/L para Ag, Pb e Zn, respectivamente.

NASCENTES et al.<sup>24</sup> determinaram Cu e Zn em amostras de suco de frutas e leite bovino sem qualquer pré-tratamento da amostra, apenas diluição em água ou em solução de amins terciárias solúveis em água (CFA-C, 20% v/v). A calibração foi realizada com soluções padrão e para evitar entupimentos, o sistema foi limpo com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1% v/v após cada medida. O uso dessa solução evitou o acúmulo de carbono e resíduos de açúcar na extremidade do capilar cerâmico. Os limites de detecção para Cu e Zn foram 2,2 e 0,9 µg/L, respectivamente (em soluções aquosas) e 3,2 µg/L para Cu em CFA-C. Foram

observadas flutuações do branco que afetaram os limites de detecção, especialmente nas determinações de Zn, devido ao comprimento de onda utilizado (213,9 nm).

TARLEY e ARRUDA<sup>25</sup> combinaram a pré-concentração *online* e a TS-FF-AAS para determinação de Cd em amostras biológicas. O Cd foi pré-concentrado, complexado com O,O-dietilditiofosfato de amônio DDTP e posteriormente eluído com etanol 80% (v/v). Algumas variáveis como pH de formação do complexo, concentração do agente complexante (DDTP), massa de adsorvente, taxas de pré-concentração e eluição foram avaliadas. Empregou-se radiação microondas para digestão das amostras e o limite de detecção foi de 0,12 µg/L, 216 vezes mais sensível em relação a FAAS. Vale ressaltar que os autores não encontraram diferenças nos sinais de absorvância para a faixa de pH entre 0,5 e 3, indicando robustez do método para baixos valores de pH. A exatidão do método foi confirmada por utilização da técnica ETAAS (do inglês, *Electrothermal AAS*).

IVANOVA et al.<sup>26</sup> determinaram Cd e Pb através do acoplamento *online* da TS-FF-AAS com um sistema de separação e pré-concentração, baseado numa coluna de HPLC C<sub>18</sub>, utilizando o agente quelante pirrolinaditiocarbamato de amônio (APDC) e metanol 60% (v/v) como eluente. Os limites de detecção obtidos utilizando-se 20 mL de amostra foram 0,007 e 0,17 µg/L para Cd e Pb, respectivamente.

GONZÁLEZ et al.<sup>27</sup> determinaram Cd, Pb e Zn em amostras de águas, algas e sedimentos marinhos. Utilizou-se salmoura sintética como matriz para preparar as curvas de calibração. O uso da TS-FF-AAS para a determinação de metais em sedimentos diminui os limites de detecção em aproximadamente 30 vezes para Cd, 4 vezes para Pb e 10 vezes para Zn. Os limites de detecção e quantificação calculados foram 0,32 e 1,1 µg/L (Cd), 2,6 e 8,4 µg/L (Pb) e 0,21 e 0,7 µg/L (Zn). A exatidão do método foi confirmada por análise de materiais certificados de água e sedimentos marinhos.

PEREIRA et al.<sup>28</sup> determinaram Cd e Pb em amostras de água, e realizaram a pré-concentração dos analitos por formação de um complexo com APDC, com posterior adsorção dos quelatos. Os limites de detecção calculados para Cd e Pb foram, respectivamente 0,1 e 2,4 µg/L. A exatidão do método foi confirmada por comparação com os resultados obtidos a partir da aplicação da ETAAS. Aplicou-

se um teste-t não pareado a 95% de confiança e não houve diferença significativa entre os valores calculados e os certificados das amostras.

No ano de 2005, NASCENTES et al.<sup>29</sup> aplicaram a TS-FF-AAS para a determinação de Cu, Mn, Pb e Zn, em amostras de cerveja sem prévia digestão. As amostras foram degaseificadas em banho ultra-sônico e diluídas com HNO<sub>3</sub> 0,14 mol/L. A calibração com soluções de referência preparadas em meio aquoso gerou erros negativos para todos os analitos e optou-se por utilizar a calibração por adição de padrão - SAM (do inglês, *Standard Addition Method*). Utilizou-se ar como carregador para evitar efeitos de dispersão tipicamente observados na interface entre dois líquidos. A vazão do carregador e a altura do tubo atomizador em relação ao queimador foram otimizados para cada elemento. A exatidão foi avaliada por comparação dos resultados aos obtidos empregando-se a GFAAS, após diluição 1+1 v/v com HNO<sub>3</sub> 0,14 mol/L. Os limites de detecção calculados foram 2,2, 18, 1,5 e 0,9 µg/L para Cu, Mn, Pb e Zn, respectivamente.

LOBO et al.<sup>30</sup> determinaram Sn em soluções analíticas, com emprego da TS-FF-AAS como alternativa ao uso da chama de óxido nitroso-acetileno em FAAS. O limite de detecção e a frequência analítica foram 1,7 mg/L e 120/h, respectivamente.

TARLEY et al.<sup>31</sup> utilizaram a TS-FF-AAS na determinação de Cu em amostras de águas. O Cu foi complexado com DDTP e posteriormente eluído com etanol 80% (v/v). Foi montado um planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> sem replicatas para otimização do procedimento de pré-concentração. O limite de detecção calculado foi 0,22 µg/L.

BERNDT e PULVERMACHER<sup>32</sup> determinaram Cd e Pb em amostras de pimentas. Os limites de detecção calculados foram 0,005 e 0,1 µg/g para Cd e Pb, respectivamente. A faixa de concentração determinada para Cd foi 0,1-2 µg/g e para o Pb foi 0,005-3 µg/g. Não houve diferenças significativas a um nível de 95% de confiança entre os valores determinados através do método e os valores certificados dos materiais de referência (centeio e chá).

TARLEY e ARRUDA<sup>33</sup> empregaram a TS-FF-AAS para determinar Pb em amostras de água e vegetais, com utilização de um sistema de pré-concentração em fase sólida. A etapa de pré-concentração envolveu a complexação de íons Pb (II) com DDPT em meio ácido, e formação de um complexo neutro sobre 20 mg de espuma de poliuretano, empacotada em uma mini-coluna. O complexo retido na

espuma de poliuretano foi lixiviado para o sistema TS-FF-AAS, por uma solução de etanol 80% (v/v). Variáveis relacionadas à pré-concentração foram otimizadas via procedimento univariado. Tal otimização considerou altura de pico como máximo de absorvância usando uma solução padrão de Pb de 50 µg/L. Os melhores valores de pH da amostra e concentração de DDTP foram 2 e 0,5% (m/v), respectivamente, com melhores taxas de pré-concentração e eluição iguais a 2,4 e 1 mL/min. O sistema de pré-concentração em fase sólida sob condições ótimas, cobriu uma ampla faixa linear de 6 a 300 µg/L. Os limites de detecção e quantificação foram 1,5 e 5,2 µg/L, respectivamente. Levando-se em consideração os tempos de pré-concentração (2 min) e eluição (100s), o método permitiu a determinação de Pb com uma frequência analítica de 16 amostras/h.

Ainda no ano de 2005, BRANCALION e ARRUDA<sup>34</sup> determinaram Cd em amostras de plantas medicinais, após digestão assistida por radiação microondas em minifrascos de polipropileno. Esse método utilizou quantidades mínimas de amostra (5mg) e de reagente (400 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por exemplo). O limite de detecção calculado foi de 0,9 µg/L, e a exatidão do método foi confirmada com a determinação de Cd em amostras de referência certificadas de centeio e fígado bovino. Houve concordância entre os valores certificados e os determinados pelo método proposto, em nível de 95% de confiança.

DONATI et al.<sup>35</sup> em 2006, aplicaram extração ácida e pré-concentração por extração em ponto nuvem para determinação de Co em materiais biológicos, através da TS-FF-AAS. Para extração quantitativa de Co sem extração de Fe (forte interferente), as amostras foram tratadas com HCl 1 mol/L. Obteve-se a melhor sensibilidade com o emprego de APDC e Triton X-114 para implementação do procedimento de extração em ponto nuvem. Foram ainda realizados estudos de concomitantes como Al (III), Fe (III), Mn (II), Zn (II) e Cu (II). O limite de detecção foi 2,1 µg/L e a exatidão do método foi avaliada por análise de amostras certificadas de referência (folha de tomate e fígado bovino). O emprego da etapa de derivatização e extração em ponto nuvem, possibilitou um aumento de sensibilidade de aproximadamente 200 vezes na determinação de Co em relação à determinação do mesmo por TS-FF-AAS sem a pré-concentração.

WU et al.<sup>36</sup> determinaram Cd em amostras de água e urina, que foi pré-concentrado e separado através da extração em ponto nuvem (ultra traços). Parâmetros como vazão dos gases, rotação da bomba peristáltica, altura do

queimador, foram otimizados levando em consideração a melhor intensidade do sinal e estabilidade. O limite de detecção calculado foi de 0,04 µg/L. Os resultados encontrados para Cd em amostras de água e urina foram concordantes com os encontrados utilizando a técnica ICP-MS (do inglês- *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*). A extração em ponto nuvem usando Triton X-114 e APDC, mostrou-se eficiente na pré-concentração de Cd e o método proposto tem aplicações promissoras em determinações de Cd em amostras biológicas e ambientais.

PETRUCELLI et al.<sup>37</sup> propuseram estratégias para caracterização e desempenho de vários tipos de tubos atomizadores utilizados em TS-FF-AAS. Tubos metálicos compostos por Cr, Fe, Mo, Ni, Ti e W e tubos cerâmicos, foram caracterizados antes e depois de usados para determinar Cd, Cu, Mn, Pb e Zn em soluções aquosas, amostras ambientais (lodo de esgoto) e alimentícias. Os melhores desempenhos foram os dos tubos de Ni (99%) e Ti (99%). Contudo, a formação de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na superfície externa dos tubos de Ti, provocou o curto tempo de vida dos mesmos. Tais caracterizações foram feitas por fluorescência de raios-X (XRF, do inglês *X-ray fluorescence*) e microscopia de varredura eletrônica (SEM, do inglês *Scanning electron microscopy*). Utilizou-se ferramentas quimiométricas como análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) e PCA de imagens que, em combinação, foram úteis na obtenção de informações sobre intensidade de cor e morfologia de superfície.

TARLEY et al.<sup>38</sup> propuseram um novo método para determinação de Cd em níveis de ng/L, baseado no acoplamento de um sistema de pré-concentração em fluxo, utilizando nanotubos de carbono, com TS-FF-AAS. A pré-concentração de Cd ocorreu em pH igual a 4,9 por 2 minutos a uma taxa de 5 mL/min. Os limites de detecção e quantificação foram 11,4 e 38,1 ng/L, respectivamente. O sistema de pré-concentração em fluxo apresentou um aumento de sensibilidade de 640 vezes em relação à FAAS convencional.

MATOS e ARRUDA<sup>39</sup> também empregaram um procedimento de pré-concentração *online* para determinação de Cd em materiais de referência certificados. Para concentrar Cd, utilizou-se uma mini-coluna contendo bagaço de uvas, e a eluição dos íons metálicos foi realizada com HCl 1 mol/L. O limite de detecção foi 0,03 µg/L, e a estabilidade das mini-colunas foi avaliada por sucessivos

ciclos de pré-concentração/ eluição. Os resultados obtidos foram concordantes com as concentrações certificadas a 95% de confiança.

AMORIM e BEZERRA<sup>40</sup> utilizaram em 2007, um sistema de pré-concentração *online* para determinar ultratraços de Cd em amostras de vegetais. O método se baseou em extração em fase sólida de Cd em uma mini-coluna de Amberlite XAD-2, impregnada com 2-2(tiazoliazo)-5-dimetilaminofenol (TAM) e eluição com HCl 1 mol/L. Os limites de detecção e quantificação calculados foram 8 e 25 ng/L, respectivamente, comparáveis aos obtidos por GFAAS. A exatidão do método foi confirmada por análise de matérias certificados de referência: farinha de arroz, folhas de maçã e folhas de pomar.

PETRUCELLI et al.<sup>41</sup> determinaram Cd e Pb em suspensões de lodo de esgoto. Foram estudadas sete amostras de lodo de esgoto, entre as quais duas eram amostras de referência certificadas e as demais eram provenientes de uma estação de tratamento de esgoto. A concentração das suspensões variou de 0,1 a 1,0 %(m/v) para Cd, e 0,1 a 0,5 %(m/v) para Pb. As suspensões foram estabilizadas com Triton X-100 e homogeneizadas em banho ultrassônico e o tubo de Ni empregado foi utilizado para mais de 1300 determinações. Dois modelos de calibração multivariada baseados em quadrados mínimos parciais (PLS, do inglês *Partial Least Square*) foram propostos usando o perfil total dos picos (adquiridos durante 57 s). Avaliaram-se quatro estratégias de calibração e as concentrações dos metais nas amostras de lodo de esgoto variaram de 1,87 a 6,26 mg/kg para Cd, de 101 a 327 mg/kg para Pb. Os limites de detecção e quantificação calculados foram 0,2 e 0,7 µg/kg para Cd, e foram 8 e 26 µg/kg para Pb. A frequência analítica foi de 60 determinações/h.

ROSINI et al.<sup>42</sup> avaliaram o comportamento de Se em TS-FF-AAS. As amostras biológicas foram digeridas com o emprego da radiação microondas, e aplicou-se um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para otimização de algumas variáveis. Utilizou-se uma solução de 4 mg/L de Se para avaliar os efeitos causados pela composição da chama, tipo de carregador, altura de observação dos sinais de absorbância. Também foram analisados os efeitos do volume de amostra e vazão do carregador, utilizando para isso, uma solução 100 µg/L de Se preparada em HNO<sub>3</sub> 0,14 mol/L. O volume de amostra introduzido no atomizador metálico de Ni, foi de 600 µL a uma vazão de 0,4 mL/min, usando água como solução carregadora. O estudo de concomitantes (Ca, K, Mg, Na) foi realizado utilizando-se TS-FF-AAS e

também FAAS, sendo que a razão analito/concomitante foi a mesma para as duas técnicas empregadas. O limite de detecção calculado ao se utilizar TS-FF-AAS foi 8,7 µg/L (95 vezes menor do que o obtido por FAAS). A aplicabilidade do método foi avaliada por análise de dois materiais de referência certificados (rim suíno e mariscos). Houve boa concordância entre as concentrações de Se experimentalmente determinadas e as concentrações certificadas a 95% de confiança.

BRANCALION et al.<sup>43</sup> confirmaram o efeito de Leindenfrost descrito por Gáspar e Berndt em 2000. Para isso, utilizaram uma câmera de alta velocidade para obter imagens do aerossol térmico que se forma dentro do tubo. Durante o contato do líquido com a parede quente do capilar, uma camada de vapor ao redor das gotículas as “protege”, e a evaporação ocorre mais lentamente. Através das imagens, observou-se que a gota permanecia dentro do tubo atomizador, não evaporando instantaneamente, ou seja, o efeito Leindenfrost realmente governa o processo de geração do aerossol.

WU et al.<sup>44</sup> propuseram em 2008, um procedimento para determinação de ultra-traços de Ag em matrizes complexas utilizando-se TS-FF-AAS. Foram aplicados dois procedimentos de extração em ponto nuvem, com deslocamento de íons Cu<sup>2+</sup> por Ag<sup>+</sup>, devido à maior estabilidade do complexo formado com o último. Primeiramente, íons Cu reagiram com DDTC e formou-se o complexo Cu-DDTC. Após remoção da fase aquosa, um padrão ou solução contendo íons Ag foi adicionado e o procedimento de extração em ponto nuvem foi realizado pela segunda vez. Por ser a estabilidade do complexo Ag-DDTC muito maior do que a do Cu-DDTC, íons Ag substituíram os íons Cu do complexo Cu-DDTC, pré-extraído. A fase surfactante-rica obtida (contendo Ag), foi diluída para diminuição da viscosidade e então, diretamente injetada no tubo atomizador metálico da TS-FF-AAS, tornando possível a determinação espectrométrica de Ag. O limite de detecção sob condições químicas e instrumentais ótimas foi 0,2 µg/L, com aumento de sensibilidade de 21 vezes.

MATOS e ARRUDA<sup>45</sup> utilizaram uma estratégia de derivatização, para gerar compostos de Co mais voláteis que pudessem ser determinados por TS-FF-AAS. Tal estratégia baseou-se na complexação de Co com DDTC, promovendo melhor eficiência de evaporação do Co. Avaliou-se parâmetros como pH de formação, concentração e volume do complexo, volume de amostra, composição

dos gases da chama, e configuração do tubo atomizador. Em relação à determinação por FAAS, o aumento de sensibilidade foi de 17 vezes. A faixa linear obtida foi de 23 µg/L a 3 mg/L, e o limite de detecção calculado foi de 7 µg/L.

A Tabela 3.3.1 mostra um resumo geral dos trabalhos que empregaram a TS-FF-AAS e suas principais características analíticas.



## 3.3.1. Trabalhos publicados que utilizaram a TS-FF-AAS

<b>Amostra</b>	<b>Limite de detecção (Analito)</b>	<b>Observações</b>	<b>Referência</b>
Soluções padrão aquosas	0,19 (Cd), 1,3 (Cu), 5,2 (Ti), 13 (Pb) e 21 ng/mL (Hg)	Primeiro artigo sobre TS-FF-AAS	4
Soluções padrão aquosas	69 µg/L (Pb)	Transporte de amostra por cilindro de gás	21
Soluções padrão aquosas	0,2 (Zn), 310 µg/L (Se)	Aumento do poder de detecção para 17 elementos	23
Soluções padrão aquosas	Cd	Imagens dentro do tubo	43
Soluções padrão aquosas	1,7 mg/L (Sn)	Uso da TS-FF-AAS como alternativa ao uso da chama de óxido nitroso-acetileno em FAAS	30
Soluções padrão aquosas	7 µg/L (Co)	Emprego de etapa de derivatização	45
Soluções padrão aquosas, alimentos e ambientais	Cd, Cu, Mn, Pb e Zn	Estudo de tubos atomizadores (Ni/Ti)	37
Bebidas	2,2 (Cu), 18 (Mn), 1,6 (Pb), 0,9 µg/L (Zn)	Sem pré-digestão	29
Alimentos	0,5 (Cd), 4,3 (Cu), 3,5 µg/L (Pb)	Amostras introduzidas como suspensões	22
Alimentos	0,12 µg/L (Cd)	Pré-concentração online	25
Alimentos	0,1 (Cd), 2,4 µg/L (Pb)	Exatidão confirmada com CRM's	28
Alimentos	0,005 (Cd), 0,1 µg/g (Pb)	Exatidão confirmada com CRM's	32

Bebidas e alimentos	2,2 (Cu), 0,91 µg/L (Zn)	Adição de padrões	24
Plantas medicinais	0,9 µg/L (Cd)	Uso de radiação microondas e mini vasos	34
Lodo de esgoto	0,2 (Cd), 8 µg/L (Pb)	Teste de 4 estratégias de calibração	41
Vegetais	8 ng/L (Cd)	Extração em fase sólida	40
Água	0,22 µg/dm <sup>3</sup> (Cu)	Uso de planejamento fatorial	31
Água e cigarros	11,4 ng/L (Cd)	Adição de padrões	38
Água e sedimentos	0,32 (Cd), 26 (Pb), 0,21 µg/L (Zn)	Exatidão confirmada com CRM's	27
Água e urina	0,04 µg/L (Cd)	Extração por ponto nuvem	36
Água e vegetais	1,5 µg/L (Pb)	Pré-concentração em fase sólida	33
Amostras biológicas	2,1 µg/L (Co)	Extração por ponto nuvem	35
Amostras biológicas	8,7 µg/L (Se)	LOD 95 vezes menor do que o obtido por FAAS	42
CRM's	0,007 (Cd), 0,17 µg/L (Pb)	Separação e pré-concentração com agente quelante imobilizado em coluna C18	26
CRM's	0,03 µg/L (Cd)	Mini coluna empacotada com bagaço de uva	39
CRM's	0,2 µg/L (Ag)	Extração por ponto nuvem	44

---

### 3.4. Sedimentos

Os sedimentos são importantes na avaliação da contaminação de ecossistemas aquáticos, pois podem não só acumular elementos-traço como também transportá-los e tornarem-se fontes de contaminação, já que podem liberar espécies contaminantes.<sup>46,47</sup> Funcionam como um compartimento de acumulação de espécies poluentes como metais, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas.<sup>48</sup> Metais tóxicos como Cd e Pb, podem afetar ou impedir totalmente o desenvolvimento das plantas, e entrar na cadeia alimentar por meio de acúmulo no tecido vegetal. Uma vez na cadeia alimentar, podem chegar aos animais e seres humanos, causando doenças crônicas e agudas. Os metais sedimentados podem ser disponibilizados para a coluna d'água através de reações de oxirredução, processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade de microorganismos) e humana (dragagem e navegação).<sup>1</sup>

Os metais podem se acumular em sedimentos de lagos e rios e mudanças nas condições ambientais podem afetar a sua biodisponibilidade. As concentrações de metais tóxicos em sedimentos, são cerca de 3 a 5 ordens de magnitude maiores do que as encontradas em águas. Por esse motivo, a biodisponibilidade de metais em uma fração mínima de sedimento, assume considerável importância. Vários metais como Hg e Pb presentes em sedimentos, podem ser transformados em compostos organometálicos, aumentando a biodisponibilidade e toxicidade dos mesmos.<sup>49</sup> O termo biodisponibilidade tem diferentes significados para os diversos ramos do conhecimento ambiental. Tal conceito substituiu a antiga crença de que as respostas dadas pelos sistemas vivos poderiam ser preditas pela concentração total dos elementos na matriz do solo. Conceituando de forma geral, esse termo seria a fração da massa total do contaminante no solo ou sedimento, realmente disponível para o organismo receptor, por meio de alimentos ou do meio abiótico e que se envolva no metabolismo do ser vivo.<sup>50</sup>

Dentre as limitações encontradas para se determinar a concentração de espécies biodisponíveis, destacam-se: a dificuldade associada ao isolamento do composto na matriz do sedimento ou solo, a perturbação do equilíbrio que existe entre as várias espécies num sistema, os baixíssimos níveis de algumas espécies,

que exigem alta sensibilidade instrumental, padrões apropriados para obter uma qualidade analítica segura.<sup>51</sup> Para avaliação da fração disponível de metais tóxicos, os componentes com maior superfície específica como os argilominerais, óxidos e matéria orgânica, merecem maior atenção. Isso porque os íons adsorvidos nesse material devem ser mais facilmente deslocáveis.<sup>45</sup> Podem-se enumerar três vias de retenção de metais tóxicos no solo: 1) adsorção sobre as superfícies das partículas minerais; 2) complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas; 3) por reações de precipitação.

A escavação e análise dos sedimentos do fundo de um corpo de água, podem fornecer um registro histórico da contaminação por diferentes substâncias. Metais tóxicos e muitos compostos orgânicos tóxicos são depositados e soterrados em solos e sedimentos. Materiais húmicos têm grande afinidade pelos cátions de metais tóxicos, de maneira que os extraem da água que passa através deles por meio de processos de troca iônica.<sup>52</sup> As substâncias húmicas são capazes de interagir com íons metálicos do solo para formar complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais, sendo importantes na retenção e mobilidade dos contaminantes e chegando a controlar sua disponibilidade para as plantas.<sup>53,54</sup> Os ácidos húmicos formam normalmente complexos insolúveis em água, ao passo que os complexos dos ácidos fúlvicos, de menor tamanho, são solúveis.<sup>53</sup>

### 3.5. Lodo de esgoto

A população dos centros urbanos em crescente desenvolvimento é produtora de diversos resíduos, que nem sempre são adequadamente tratados ou reciclados. Dentre eles, destaca-se o lodo de esgoto ou biossólido, resultante das estações de tratamento de esgoto (ETE).<sup>55</sup> A disposição final adequada desse resíduo é uma etapa problemática no processo operacional de uma estação de tratamento de esgoto e pode alcançar até 50% do orçamento operacional de um sistema de tratamento de esgoto. As alternativas para a disposição final ou aproveitamento do lodo são: disposição em aterro sanitário, reuso industrial, incineração, conversão em óleo combustível, disposição oceânica, recuperação de solos e uso agrícola e florestal. Uma das alternativas mais convenientes seria para fins agrícola e florestal porque o lodo de esgoto é rico em matéria orgânica, macro e micronutrientes e sua aplicação é recomendada como condicionador e/ou fertilizante do solo.

A aplicação do lodo de esgoto no solo aumenta a retenção de umidade em solos arenosos, melhora a permeabilidade e infiltração nos argilosos, melhora o estado de agregação de partículas no solo, diminui sua densidade, aumenta a aeração e capacidade de troca de cátions. Porém, o lodo de esgoto pode apresentar em sua composição elementos tóxicos e agentes patogênicos ao homem.<sup>56</sup>

A presença de metais tóxicos constitui uma das principais limitações ao uso do lodo na agricultura. Em geral, as concentrações de metais encontradas no lodo, são muito maiores que as naturalmente encontradas em solos, sendo necessária a avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente, em decorrência da aplicação desse resíduo. Além de Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, que são micronutrientes necessários às plantas, mas que em altas concentrações podem causar sérios problemas, Cd e Pb podem aparecer em quantidades consideráveis, especialmente se os lodos provêm de regiões industrializadas. Algumas indústrias brasileiras, já realizam programas internos para reciclagem de seus resíduos sólidos. A segregação do material ainda na fonte geradora diminui o volume total de resíduos, os custos operacionais e pode até gerar uma nova receita. Como exemplos dessa reciclagem têm-se a de material orgânico para fabricação de fertilizantes, a de papel, cartolinas e papelões para fabricação de papel reciclado.<sup>57</sup>

A incineração- oxidação de materiais por combustão controlada até produtos simples mineralizados, como dióxido de carbono e água, é um procedimento ainda muito discutido. Alguns acreditam que é uma saída para eliminar riscos para a saúde pública, e outros defendem que a má operação dos incineradores, representa mais uma forma de poluição atmosférica.<sup>52</sup> A disposição final mais utilizada ainda é a deposição desses resíduos em aterro sanitário. Entretanto, tais aterros precisam ser construídos de tal forma a garantir que o material depositado não entre em contato com o solo, e não haja percolação de líquidos para o aquífero livre.<sup>50</sup>

Vale ressaltar, que após o encerramento da capacidade do aterro, a empresa responsável é incumbida de monitorar as águas subterrâneas por 20 anos e realizar as devidas manutenções.<sup>50</sup> A Resolução 375 de 2006 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), exige a caracterização do lodo para avaliação de seu potencial agronômico. Além de macro e micronutrientes, as substâncias potencialmente tóxicas, como Cd e Pb, também devem ser determinadas.<sup>57</sup>

### **3.6. Preparo de amostra**

#### **3.6.1. Digestão assistida por radiação microondas**

A seqüência analítica é composta por diferentes etapas: (1) definição do problema; (2) coleta; (3) preparo das amostras; (4) determinações dos analitos de interesse; (5) tratamento dos dados e (6) tomada de decisões. Dentre as etapas descritas, o preparo de amostra requer aproximadamente 60% do tempo de análise, e é responsável por 30% do total de erros introduzidos. Essa etapa envolve desde a simples diluição até a solubilização parcial ou total da amostra. É também a etapa de maior custo, na qual se comete mais erros e se gasta mais tempo. Os erros cometidos nessa etapa podem ser devidos à contaminação (ar, impurezas em reagentes e materiais), às perdas de elementos (volatilização, adsorção), à decomposição/dissolução incompleta das amostras.<sup>58</sup> Quando se pretende empregar uma etapa de digestão da amostra, é imprescindível conhecer os métodos de decomposição a serem empregados e suas limitações. Pode acontecer de a

dissolução ser completa e as perdas por volatilização serem consideráveis, como as que ocorrem na decomposição por fusão.<sup>52</sup>

Os procedimentos convencionais para dissolução de materiais geológicos, por exemplo, geralmente envolvem aquecimento em meio ácido por um longo tempo, e muita atenção do operador para evitar perdas de analitos voláteis. Tais materiais, na maioria dos casos, consistem em minerais refratários, e outros compostos resistentes ao ataque ácido, requerendo várias horas de aquecimento em solução ácida, ou processos de fusão alcalina para dissolução satisfatória. As técnicas de dissolução, que utilizam radiação microondas apresentam vantagens como redução do tempo de solubilização e possibilidade de digestão de matrizes difíceis. Como desvantagem, vale mencionar, os custos instrumentais relativamente altos, requeridos para operação segura de fornos de microondas. Quando a amostra analisada apresenta matriz de difícil dissolução, é recomendada a decomposição com uso de frascos fechados.<sup>58</sup>

A decomposição assistida por radiação microondas em frascos de decomposição fechados, quando comparada aos sistemas abertos, apresenta vantagens tais como: maior eficiência em altas temperaturas, risco reduzido de perdas por volatilização e de contaminações devidas ao ambiente de trabalho e menor consumo de reagentes de alta pureza. A principal limitação da decomposição em frascos fechados é a possibilidade de digerir apenas pequenas massas de amostra.<sup>59</sup> Um forno de microondas com cavidade, usado para fins analíticos, é constituído por seis componentes: magnetron, guia de ondas, distribuidor de ondas (refletor rotatório), cavidade, frascos de decomposição e rotor.<sup>60</sup> A parte principal do forno de microondas é o magnetron, que é responsável pela produção e transporte da radiação microondas, através das guias de ondas até a cavidade. O distribuidor dispersa a radiação e a bandeja rotatória permite expor a amostra a uma radiação homogênea e reprodutível, dependendo do projeto do forno.<sup>58</sup>

Quando as radiações microondas são absorvidas por um material não transparente a elas, pode ocorrer um aumento de temperatura, devido principalmente à interação da radiação com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando os fenômenos de migração iônica e rotação de dipolos, respectivamente. A migração iônica é causada por interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das microondas. O movimento dos íons aumenta à medida que a temperatura também aumenta, provocando um efeito do

tipo “avalanche”. A rotação de dipolo, refere-se ao efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa às moléculas da amostra, que têm momento dipolar induzido ou permanente.<sup>60</sup>

MELAKU et al.<sup>61</sup> investigaram a eficiência de três procedimentos de digestão assistida por radiação microondas, e uma extração com água régia, em amostras de solo. Tais procedimentos foram comparados para determinar a capacidade de uso em análises de monitoramento. Várias combinações e volumes de HCl, HF e HNO<sub>3</sub> foram testadas. As amostras foram coletadas em lugares de atividade agrícola, num período de aproximadamente um ano e os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por ICP-MS. Para avaliar a exatidão dos métodos foram empregadas amostras de referência certificadas. Tanto os procedimentos de digestão como a extração apresentaram bons valores de recuperação (84-118%). Os valores determinados de concentração dos analitos não foram diferentes dos valores certificados em um nível de 95% de confiança. Na maioria dos casos, a extração com água régia foi suficiente para quantificar o nível de concentração dos metais no solo. O procedimento de digestão assistida por microondas mais eficiente foi o que utilizou água régia (6,0 mL de HCl e 2,0 mL de HNO<sub>3</sub>). Ele foi mais rápido, seguro (principalmente no que diz respeito à manipulação de HClO<sub>4</sub>), com resultados mais exatos, recuperações de 91-110% e precisão em geral, melhor do que 5%. Os limites de detecção foram muito baixos, menores do que 0,05 µg/g, exceto para Zn (2,3 µg/g).

VIEIRA et al.<sup>62</sup> avaliaram quatro procedimentos de decomposição assistida por radiação microondas em amostras de solos, para determinação de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn. O procedimento mais eficiente envolveu a decomposição de 0,1 g de amostra com uma mistura de 2,0 mL de água régia e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após programa de aquecimento de 34 minutos e resfriamento dos frascos, a fração silicatada foi separada, e adicionou-se à mesma 1,0 mL de HF à temperatura ambiente e 0,5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, para complexação de fluoretos remanescentes. Essa mistura foi acrescentada ao sobrenadante anteriormente coletado, e o volume ajustado para 15,0 mL com água desionizada. Apenas o procedimento anteriormente descrito proporcionou a recuperação total de todos os analitos avaliados. Para os outros três procedimentos, observou-se a recuperação não quantitativa, indicando a formação de fluoretos insolúveis no precipitado resultante



da decomposição, que levou a resultados inexatos quando comparados aos teores da amostra certificada de referência.

### 3.6.2. Extração

A extração permite uma simplificação das etapas de preparo de amostras, com a redução do uso de reagentes potencialmente perigosos, economia de reagentes e esforços, aumento da frequência analítica e a obtenção de reduzidos sinais para os brancos analíticos.<sup>10</sup>

Uma alternativa para se determinar o grau de contaminação de um sedimento, é analisar uma amostra quanto às quantidades totais de metais tóxicos presentes. Entretanto, essa técnica falha quando se pretende diferenciar entre os materiais tóxicos que estão dissolvidos em sua forma tóxica ativa, ou seja, capazes de se redissolver na água, e os que estão firmemente ligados às partículas de sedimentos, e cuja redissolução seria improvável. Dessa forma, um teste mais significativo dos sedimentos, envolve a extração das substâncias que são solúveis em água ou em uma solução fracamente ácida, e a análise do líquido resultante. Assim, os agentes tóxicos permanentemente ligados podem ser mantidos fora do cálculo.<sup>52</sup> Amostras sólidas podem dividir-se em frações específicas e serem extraídas com reagentes apropriados. Considerando as semelhanças entre solos e sedimentos, por exemplo, os procedimentos de extração podem ser adaptados de métodos de análises química de solos.<sup>63</sup>

DI PALMA e MECOZZI<sup>5</sup> avaliaram a mobilização de Cu, Pb e Zn em sedimentos coletados na Itália, através do emprego dos agentes quelantes EDTA e ácido cítrico. Foram monitoradas por 144h as concentrações desses metais na solução de contato, juntos com as concentrações de cátions competitivos tais como, Fe e Ca. A mobilização dos metais foi avaliada por meio do método de extração seqüencial de Tessier. Vários testes, com diferentes concentrações do agente quelante EDTA, foram realizados. Esse agente quelante foi mais eficaz que o ácido cítrico na mobilização dos metais ligados às frações de carbonatos, óxidos, hidróxidos e matéria orgânica.

SILVÉRIO et al.<sup>64</sup> determinaram as concentrações biodisponíveis de Cd, Cu, Cr, Pb e Zn, empregando a extração de 1,0 g de sedimento em 25,0 mL de

HCl 0,1 mol/L, deixando sob agitação por 2 horas. Após centrifugação, os extratos foram analisados por FAAS. Foram analisadas duplicatas para cada uma das amostras, e a exatidão foi avaliada por análise de concentração dos metais em amostra certificada de sedimento (SRM 1646a). Os sedimentos foram coletados nos reservatórios de Barra Bonita e Billings e no lago Diogo, localizados no estado de São Paulo. O reservatório Billings é localizado na região metropolitana de São Paulo, e sofre impacto de esgotos não tratados e efluentes industriais. Já o reservatório de Barra Bonita, recebe encargos da indústria alcooleira e também da parte superior da bacia do Rio Tietê, que inclui a região metropolitana de São Paulo. O Lago Diogo situa-se em uma reserva ecológica (Estação Ecológica Jataí), e fica protegido de contaminações por extensas florestas ribeirinhas, com exceção da descarga de superfície local do rio Mogi-Guaçu que inunda sua área, na estação chuvosa. Como esperado pelos autores, a ordem de concentrações da maioria dos metais analisados foi: Billings > Barra Bonita > Diogo. Exceto para Cr e Zn, o Lago Diogo apresentou menores concentrações de metais do que o Reservatório de Barra Bonita (da ordem de 1,2-3,6 vezes para Cd, Cu e Pb). O reservatório Billings apresentou concentrações de metais mais altas do que os outros dois locais de coleta (da ordem de a 2,4-30 vezes). Esses dois pontos de coleta apresentaram concentrações semelhantes de Cr e Zn. Os limites de quantificação foram 0,030 (Cd), 0,081 (Cu), 0,150 (Cr), 0,400 (Pb) e 0,300 mg/kg (Zn).

COTTA et al<sup>1</sup> avaliaram os teores de metais em sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira, em São Paulo. Trata-se de uma região de conservação, que abrange parte dos municípios de Iporanga e Apiaí. A população do Vale do Ribeira não dispõe de alternativas econômicas para desenvolver-se de forma sustentável, e usar adequadamente os recursos naturais e culturais da região. Para a determinação das concentrações biodisponíveis dos metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), adotou-se um procedimento similar ao anteriormente descrito. Cerca de 1,0g de amostra foi misturado com 25,0 mL de HCl 0,1 mol/L e agitado por 2 horas a 200 rpm (rotações por minuto). Ao final da agitação, filtrou-se a suspensão e armazenou-se a 4°C. Duas amostras (1 e 2), tiveram concentrações de Zn acima da máxima permissível (620 mg/kg). A concentração de Pb determinada na amostra foi superior à máxima permitida (4800mg/kg) devido à influência da mineradora de Furnas.

### 3.7. Cádmi

O Cd apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. É um elemento relativamente raro, que não é encontrado em estado puro na natureza. Está associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu. É extensamente distribuído pela crosta terrestre, e altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos que, freqüentemente contêm aproximadamente 15 mg de cádmio/kg. Sua toxicidade é considerada aguda e a dose letal é de aproximadamente 1g.<sup>65</sup>

Trata-se de um metal extremamente resistente à corrosão e por isso é amplamente utilizado na eletrodeposição sobre outros metais, principalmente aço e Fe. O estearato de cádmio, usado na estabilização do cloreto de polivinil (PVC), é o mais importante sal inorgânico desse metal. Além disso, o Cd também é utilizado em fotocélulas e células solares, em fungicidas, na pirotecnia, produção de filmes fotográficos, manufatura de espelhos especiais, fios de transmissão de energia, entre outros.<sup>52</sup>

Os fabricantes de tintas utilizam pigmentos de sulfeto de Cd para produzir cores amarelas brilhantes há mais de 150 anos. Van Gogh não poderia ter pintado seu famoso óleo *Os Girassóis*, sem os tons amarelos do Cd. Quanto às fontes antropogênicas de Cd, pode-se dividi-las em duas categorias. A primeira relaciona-se às atividades que envolvem mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o metal. A segunda categoria, diz respeito às fontes nas quais o Cd é um constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: ligas de Cu, Pb e Zn, emissões de indústrias de Fe e aço, combustíveis fósseis e fertilizantes fosfatados.<sup>52</sup> Um uso importante de Cd é como um dos eletrodos das baterias recarregáveis “nicad” (níquel-cádmio), usadas em calculadoras e telefones celulares. Cada bateria contém aproximadamente 5g de Cd, sendo a maior parte volatilizada e emitida para o ambiente quando as baterias gastas são incineradas. Com o objetivo de evitar a emissão atmosférica de Cd, algumas prefeituras requerem atualmente, que as baterias nicad sejam separadas do restante do lixo.<sup>47</sup>

Os fumantes estão expostos ao Cd absorvido do solo e da água de irrigação pelas plantas de tabaco, e liberado através da fumaça, quando o cigarro é

aceso. Os fumantes são expostos a aproximadamente o dobro de Cd que os não fumantes ingerem de todas as outras fontes do elemento.<sup>52</sup> O lodo de esgoto contaminado com Cd emitido pelas indústrias, aumenta o nível desse elemento no solo e nas plantas que crescem sobre ele. Quando presente no solo, o Cd move-se rapidamente para as plantas, ao contrário de outros elementos tóxicos como o Pb. Além de disfunção renal, a longa exposição a Cd pode provocar distúrbios no metabolismo de Ca, osteoporose e osteomalácia.<sup>66</sup>

O envenenamento agudo por Cd pode causar sérios efeitos como pressão alta, danos aos rins, destruição do tecido testicular e das células vermelhas do sangue. O Cd pode substituir o Zn em algumas enzimas, alterando a estrutura e impedindo a atividade catalítica das mesmas.<sup>47</sup> A proteína metalotioneína, cujo papel é regular o metabolismo do Zn, pode complexar quase todo o Cd<sup>2+</sup> ingerido pelo homem e o complexo é eliminado através da urina. Caso a quantidade de Cd absorvida pelo organismo exceda a capacidade de complexação dessa proteína, o metal armazena-se no fígado e nos rins.<sup>67</sup>

### 3.8. Chumbo

As maiores fontes naturais de Pb são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas.<sup>47</sup> No solo, o teor de Pb é influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte através do ar, oriundo de várias fontes. Esse elemento ocorre numa variedade de minérios e a galena (sulfeto de Pb) é a mais importante fonte primária de Pb.<sup>64</sup> Pode ser depositado em lagos, rios e oceanos, e quando alcança a superfície das águas é adsorvido aos sólidos suspensos e sedimentos. Esse metal também está presente em cigarros, em concentrações que variam de 2,5-12,2 µg/cigarro, das quais aproximadamente 2-6% pode ser inalado pelo fumante.<sup>68</sup>

As atividades de mineração e fundição de Pb primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias), constituem importantes fontes de emissão de Pb e o impacto causado por essa liberação pode persistir por vários anos.<sup>52</sup> A importância comercial e ampla aplicação desse elemento na indústria, se deve a características, tais como, excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta

opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com  $H_2SO_4$  e estabilidade química no ar, solo e água.<sup>68</sup> Grande parte do Pb presente no ambiente, em muitos países, vem da emissão veicular e ocorre principalmente na forma inorgânica. Nesses países, ainda utiliza-se a gasolina aditivada com Pb. Nesse caso, o ar é a principal fonte de absorção de Pb pelas pessoas, como foi no passado na América do Norte e Europa. No Brasil, o emprego de Pb na gasolina, tornou-se dispensável em 1993, quando ficou estabelecido a obrigatoriedade de se utilizar 22% de etanol como aditivo.<sup>52</sup>

Quando absorvido, o Pb entra na corrente sanguínea e alcança ossos e tecidos. É excretado, sobretudo, através da urina (cerca de 80%), e pela secreção gastrointestinal, também em pequenas quantidades através do leite, suor, cabelos e unhas. O envenenamento agudo por Pb, tem como sintoma mais comum, a cólica gastrointestinal. Doenças como encefalopatia aguda (principalmente em crianças), e anemia podem ser resultado de intoxicação por esse metal. Como sintomas iniciais da encefalopatia do Pb, incluem-se vômito, irritabilidade, letargia, perda de apetite e tontura, e nível reduzido de consciência que pode evoluir para coma e morte. As crianças que se recuperam, geralmente apresentam seqüelas como retardo mental, epilepsia, neuropatia ótica, com cegueira em alguns casos. Nos adultos, o efeito mais crítico dessa intoxicação, é o desenvolvimento de hipertensão. A toxicidade grave por esse metal, causa esterilidade, aborto, mortalidade e morbidade neonatal. Efetivamente, mulheres que trabalharam na indústria de Pb apresentaram índices de abortos e partos de crianças mortas mais altos do que a média.<sup>47</sup>

Em populações não expostas ao metal, os alimentos são a maior fonte desse elemento. Os principais alimentos a serem considerados nesse caso são frutas, vegetais folhosos, cereais, rins, moluscos (particularmente mexilhão), e vinho (contaminado na fase de produção). No passado, as latas com soldas de Pb que eram usadas na embalagem de alimentos, também foram fonte significativa de exposição a esse elemento.<sup>66</sup>

## *Capítulo 4*

---

# *MATERIAL E MÉTODOS*

## 4. Material e Métodos

### 4.1. Equipamentos e acessórios

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo AA 640 (Varian, Mulgrave, Austrália), com correção de fundo feita por lâmpada de deutério. Utilizou-se como fonte de radiação, lâmpadas de catodo oco de Cd e Pb (Varian). Na etapa de preparo de amostra foram utilizadas uma estufa Nova Ética, modelo 402/3Q (Vargem Grande Paulista, SP, Brasil), um agitador horizontal Maxi-Mix III, modelo 65800 (Barnstead/Thermoline, Dubuque, IO, EUA) e balança analítica modelo 16K (Piracicaba, SP, Brasil). A decomposição das amostras foi feita em forno de microondas Milestone modelo ETHOS 1 (Soriso, Itália) equipado com rotor modelo HPR (do inglês *High Pressure Rotor*) com capacidade para 10 frascos de reação de TFM<sup>®</sup>.

### 4.2. Sistema TS-FF-AAS

Como já mencionado anteriormente, o sistema TS-FF-AAS consiste na união de um sistema em fluxo a um tubo metálico atomizador, posicionado sobre a chama de um espectrômetro de absorção atômica convencional.

Na montagem do sistema em fluxo, foram utilizados:

- uma bomba peristáltica de 8 canais (Ismatec, mod. MCP, Suíça);
- tubos de Tygon<sup>®</sup> de diferentes diâmetros;
- tubos de polietileno para a configuração da alça de amostragem e percurso do sistema em fluxo (0,8 mm d.i.).

Um suporte de aço inoxidável foi posicionado no queimador ar/acetileno para adaptação do tubo metálico. Como célula de atomização, utilizou-se um tubo de Ni (10 cm de comprimento, 1,0 cm d.i., 1,2 cm d.e.) que contém um orifício central de 2,0 mm de diâmetro para introdução da amostra. Tal tubo foi posicionado de forma a permitir que o feixe proveniente da lâmpada de catodo oco passasse por seu interior. Para a injeção da amostra foram utilizados um injetor comutador, construído em acrílico e um capilar cerâmico de 10 cm de comprimento,

0,5 mm d.i. e 2,0 mm d.e. (Friatec, Mannheim, Alemanha). A extremidade do capilar, responsável pela produção do aerossol térmico, foi introduzida aproximadamente 2,0 mm no interior do tubo atomizador. Na Figura 4.2.1. é mostrada a representação esquemática do sistema TS-FF-AAS.

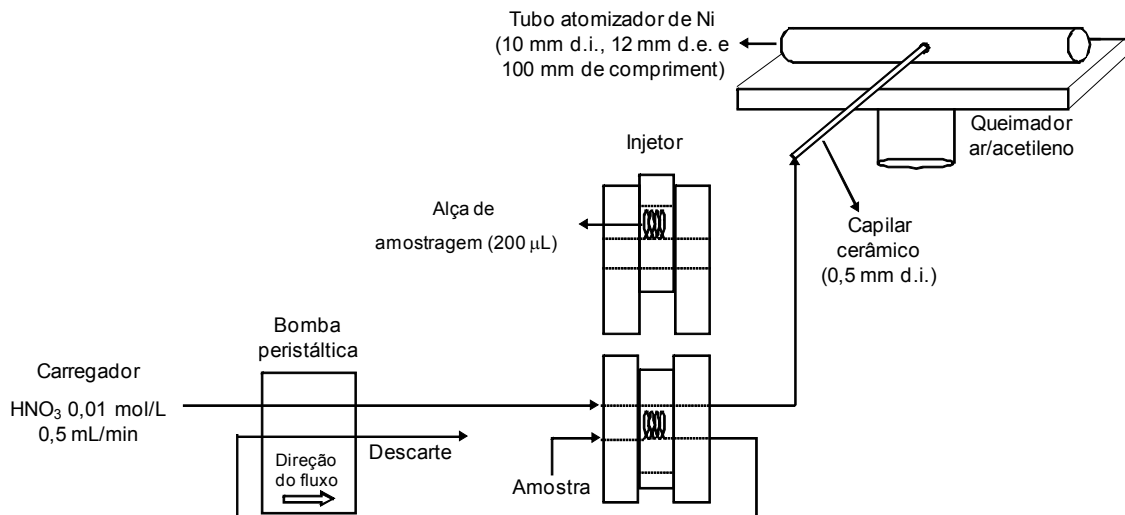


FIGURA 4.2.1. Esquema do sistema TS-FF-AAS

### 4.3. Reagentes e soluções

Foram utilizados reagentes de pureza analítica e água destilada e desionizada, sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, EUA) para preparo das soluções. As soluções padrão de referência foram preparadas por sucessivas diluições das soluções estoque de Cd e Pb, de concentração 1000 mg/L (Teclab, Hexis, São Paulo, Brasil).

As seguintes soluções carregadoras foram empregadas: HNO<sub>3</sub> 0,014 mol/L a partir da solução de HNO<sub>3</sub> 14,0 mol/L (Merck, Darmsdadt, Alemanha) e solução de EDTA (Reagen, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) 0,5% m/v e Triton X-100 (Acros, New Jerseym EUA) 0,1% v/v.

Na etapa de extração das concentrações biodisponíveis de Cd e Pb utilizou-se HCl 0,1 mol/L a partir da solução de HCl 12,0 mol/L (Merck).

Para decomposição das amostras utilizaram-se soluções concentradas de HCl, HF e HNO<sub>3</sub> (Merck), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth, Diadema, SP, Brasil) e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Mallinckrodt, Kentucky, Paris, França).



#### 4.4. Amostras e materiais de referência certificadas

As amostras analisadas foram gentilmente cedidas pelo professor Dr. Pedro Sérgio Fadini, da Faculdade de Química da PUC-Campinas e Faculdade de Engenharia Civil da Unicamp. As amostras de sedimentos são provenientes da bacia do Rio Jundiá e a de lodo de esgoto (doméstico e industrial), da Companhia Saneamento de Jundiá (CSJ). A coleta das amostras nas regiões de Itupeva e Ribeirão Piraí, foi realizada com uma escavadeira, de modo a se obter os perfis e nas demais regiões utilizou-se um cano de PVC. Na Tabela 4.4.1. são mostradas as amostras de sedimentos, bem como as coordenadas e profundidade de coleta de cada uma.

TABELA 4.4.1. Amostras de sedimentos – coordenadas e profundidade de coleta

Amostra	Profundidade	Coordenadas
1- Lagoa Itupeva (área alagada)	-	
2- Lagoa Itupeva	0-12 cm	
3- Lagoa Itupeva	12-23 cm	
4- Lagoa Itupeva	23-29 cm	S= 23° 08,169'
5- Lagoa Itupeva	29-35 cm	W= 47° 06,493'
6- Lagoa Itupeva	35-38 cm	
7- Sedimento de correnteza	-	
8- Várzea do Pimenta	-	S= 23° 07,140'
9- Várzea do Pimenta (guard-rail)	-	W= 47° 11,965'
10- Ribeirão Piraí (alagável)	0-20 cm	
11- Ribeirão Piraí	25-50 cm	S= 23° 11,017'
12- Ribeirão Piraí	50-70 cm	W= 47° 14,786'
13- Ribeirão Piraí	70-90 cm	
14- Ribeirão Piraí (fundo)	-	

Foram utilizadas duas amostras certificadas de lodo industrial (NIST 2782) e (NIST 146R) e uma de sedimento do Rio Búfalo (NIST 8704), produzidas pelo *National Institute of Science and Technology* (NIST, Gaithersburg, MD, EUA). A Figura 4.4.1. traz o mapa da região e localização das amostras. coletadas.

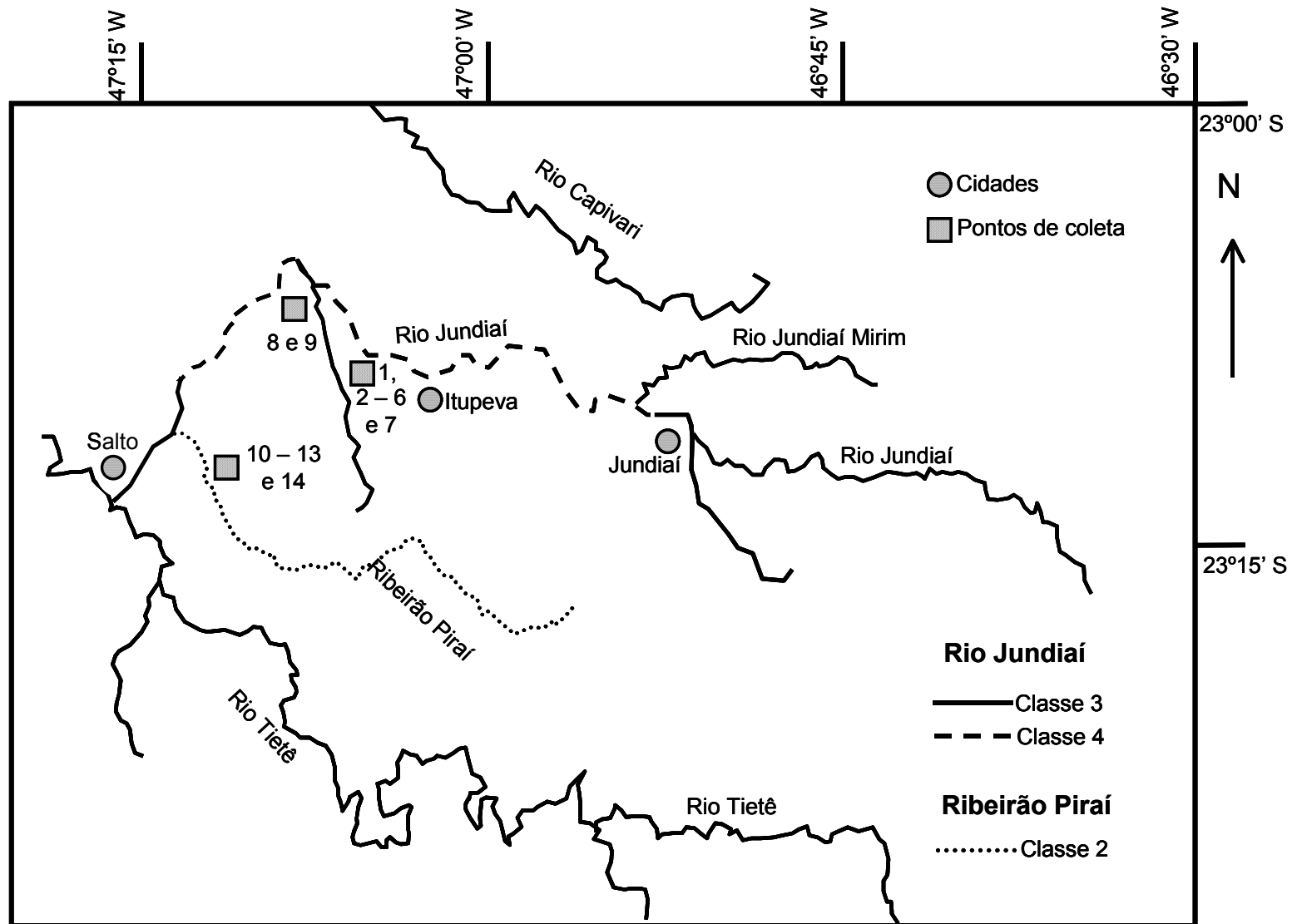


FIGURA 4.4.1. Mapa da região estudada da bacia do Rio Jundiaí e a indicação dos pontos de coleta.

#### **4.5. Descontaminação dos materiais**

Toda a vidraria e frascos plásticos utilizados foram lavados com água corrente e detergente neutro, enxaguado com água destilada e deixados em banho ácido (HCl 10% v/v) por 24 h. Depois de retirado do banho ácido, o material foi enxaguado com água desionizada e por último, deixado em capela de fluxo laminar (Veco, Campinas, SP, Brasil) para secagem.

## *Capítulo 5*

---

*PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL*

## **5. Procedimento Experimental**

### **5.1. Preparo de amostras**

#### **5.1.1. Secagem das amostras**

A maior parte das amostras contém pelo menos um pouco de água em quantidade variável e não determinada. A secagem dessas amostras até peso constante, é prática comum em laboratórios.<sup>58</sup> A remoção de água limita as modificações biológicas de algumas amostras durante o armazenamento e deve-se estar atento para assegurar a reprodutibilidade da forma de secagem. Em amostras complexas a perda de água pode ser função das condições utilizadas. A liberação de moléculas de água de solos argilosos, por exemplo, aumenta com a temperatura usada e o tempo de aquecimento.<sup>69</sup> Na determinação de alguns elementos-traço em amostras como solos, rochas, sedimentos e minérios, a secagem pode ser feita até 105 °C, desde que não haja riscos de perdas de elementos por volatilização e decomposição térmica da amostra.<sup>58</sup>

As amostras analisadas neste trabalho, sedimentos e lodo de esgoto, foram secas em estufa a 60-65 °C até atingirem massa constante. Foram posteriormente armazenadas em frascos adequadamente descontaminados, e a partir daí, utilizadas na determinação das concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb.

### **5.2. Determinação das concentrações biodisponíveis de Cd e Pb**

Para determinar as concentrações biodisponíveis de Cd e Pb, utilizou-se extração ácida segundo SILVÉRIO et al<sup>64</sup>. Pesou-se 1,0 g de amostra que foi agitado com 25,0 mL de HCl 0,1 mol/L, por 2 horas a 600 rpm. Seguiu-se uma etapa de filtração e os filtrados foram armazenados em geladeira até determinação por FAAS e TS-FF-AAS. As concentrações biodisponíveis de Cd e Pb da amostra de lodo de esgoto (CSJ), da NIST 8704 e a de Pb da NIST 2782, foram determinadas

por FAAS. Na Tabela 5.2.1. são mostrados os parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por FAAS.

TABELA 5.2.1. Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante para determinação de Cd e Pb por FAAS

Parâmetro	Cd	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3
Resolução espectral (nm)	0,5	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	10,0
Vazão de ar (L/min)	13,5	13,5
Vazão de acetileno (L/min)	2,0	2,0

As concentrações biodisponíveis de Cd e Pb das amostras de sedimentos, da NIST 146R, e a de Cd da NIST 2782, foram determinadas por TS-FF-AAS. A Tabela 5.2.2. apresenta os parâmetros utilizados na determinação de Cd e Pb por TS-FF-AAS.

TABELA 5.2.2. Parâmetros instrumentais utilizados para determinação de Cd e Pb por TS-FF-AAS

Parâmetros	Cd	Pb
Vazão do carregador (mL/min)	0,5	0,5
Volume de amostra ( $\mu$ L)	200	200
Vazão de ar (L/min)	13,5	13,5
Vazão de acetileno (L/min)	2,0	2,0
Resolução espectral (nm)	0,5	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	10,0
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3
Altura do tubo (cm)	1,5	1,5
Carregador	HNO <sub>3</sub> 0,01 mol/L	HNO <sub>3</sub> 0,01 mol/L

### 5.3. Determinação das concentrações totais de Cd e Pb

Para determinar as concentrações totais de Cd e Pb, fez-se uma adaptação ao procedimento 1 proposto por VIEIRA et al.<sup>62</sup>. Realizaram-se testes preliminares com variação da massa de amostra empregada e do volume final do digerido obtido. Através dos mesmos, foi possível perceber que se tratava de amostras de matriz complexa, de difícil decomposição. Assim, anteriormente à decomposição em microondas fechado, as amostras passaram por uma etapa de pré-digestão, nos frascos do forno de microondas, por aproximadamente 12 horas. Tal etapa se processou da seguinte maneira: 1) pesou-se 0,1 g de amostra; 2) a essa massa foram adicionados 2,0 mL de água régia e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3) os frascos foram convenientemente cobertos para evitar contaminações, e deixados em capela de exaustão por aproximadamente 12 horas.

Após o período anteriormente mencionado, partiu-se para a decomposição com emprego de radiação microondas. A Tabela 5.3.1. mostra o programa de aquecimento utilizado nessa etapa. Contudo, antes de iniciar a decomposição, tomou-se o cuidado de completar o volume de cada frasco com água para 8,0 mL, que é o volume mínimo para que o sensor de temperatura consiga monitorar a solução contida dentro do frasco de referência.

TABELA 5.3.1. Programa de aquecimento utilizado na etapa de decomposição

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
1	400	3
2	850	6
3	1000	10
4	0	15

Após resfriamento e abertura dos frascos, verificou-se a persistência de uma fração silicatada das amostras. Partiu-se então para a separação da fase límpida da fração silicatada. Aos frascos que continham as frações silicatadas adicionou-se 1,0 mL de HF, 0,5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e agitou-se em vórtex por aproximadamente 30 segundos. A seguir uniram-se essas frações às suas respectivas fases límpidas, anteriormente separadas, e o volume final foi aferido

para 20,0 mL. As determinações dos teores totais de Cd e Pb das amostras de sedimentos e de Cd das amostras certificadas NIST 2782 e NIST 8704, foram realizados por TS-FF-AAS. Para a amostra de lodo (CSJ), NIST 146R e concentrações totais de Pb para a NIST 2782 e NIST 8704, as determinações foram feitas por FAAS.

#### **5.4. Queima da fração orgânica das amostras – Forno tipo mufla**

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados a matéria orgânica é importante no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana, sendo um componente fundamental da capacidade produtiva dos solos.<sup>53</sup> Com o intuito de melhor compreender as diferenças entre as concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb nas amostras, realizou-se a determinação do teor de matéria orgânica.

Neste método, a amostra é colocada em um cadinho (geralmente de porcelana) e aquecida em atmosfera ambiente até que todo o material orgânico seja queimado, restando apenas um resíduo inorgânico, não volátil e solúvel em ácido diluído. O oxigênio atmosférico atua como agente oxidante, e o resíduo final consiste de óxidos de metais, além de sulfatos não voláteis, fosfatos, silicatos, etc.<sup>58</sup> A temperatura deve ser ajustada para um valor suficientemente alto para decompor a amostra, em um período de tempo razoável. A temperatura conveniente para a pirólise da matéria orgânica encontra-se entre 450 e 550 °C.<sup>70</sup>

A calcinação foi realizada do seguinte modo: 1) pesou-se 0,25 g de amostra em cadinhos de porcelana; 2) queima da amostra a 100 °C por 1 h para retirar a umidade; 3) queima a 450 °C por 2h para obter o teor de matéria orgânica e 4) queima a 800 °C, obtendo-se o teor de cinzas.



## *Capítulo 6*

---

# *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Uso da TS-FF-AAS na determinação de Cd e Pb em amostras de sedimentos

Em função da preocupação com o meio ambiente, as legislações tornam-se mais rigorosas no que diz respeito à determinação de teores menores de poluentes. As concentrações de metais tóxicos, naturalmente encontradas em solos e sedimentos são baixas. Porém, essas concentrações naturais podem ser modificadas por processos biogeoquímicos e principalmente pela ação antrópica como descarga de resíduos industriais, agrícolas e domésticos. Não só a concentração total desses metais, mas também suas mobilidade e biodisponibilidade afetam a lixiviação e interações com ar e água. Assim, a concentração desses elementos, em uma fração mínima de sedimento, assume considerável relevância.

A quantificação de metais tóxicos em sedimentos, como frações e teores biodisponíveis exige muitas vezes, a utilização de técnicas mais sensíveis e estratégias de calibração como a adição de padrões, por causa da baixa concentração dos analitos de interesse, problemas relacionados com a matriz da amostra e limitada faixa de detecção de técnicas convencionais como FAAS.

A TS-FF-AAS é capaz de aumentar significativamente a sensibilidade da FAAS, devido à maior eficiência nos processos de nebulização e atomização. Nesse arranjo, a amostra é convertida em um aerossol que é totalmente inserido no interior do tubo atomizador. Tal tubo metálico é responsável por concentrar a nuvem atômica e aumentar o tempo de permanência da mesma no caminho óptico.<sup>4</sup> Esse aumento de sensibilidade é observado na determinação de elementos voláteis, por exemplo, 92 vezes para Pb e 113 vezes para Cd.<sup>23</sup> Para elementos menos voláteis como Co e Cr, a técnica não apresenta bom desempenho, principalmente devido à menor temperatura no interior do tubo metálico em relação a chama.<sup>22,28</sup> Neste trabalho, foram determinadas as concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb, com emprego da espectrometria de absorção atômica (TS-FF-AAS e FAAS). Na extração da fração biodisponível utilizou-se HCl diluído (conforme descrito no item 5.2). Para obtenção dos teores totais, as amostras foram digeridas em forno de microondas (item 5.3).

Quando se utilizou a TS-FF-AAS, os limites de detecção e quantificação calculados foram 1,13 e 3,75  $\mu\text{g/L}$  para Cd e 16,5 e 55,1  $\mu\text{g/L}$  para Pb. A Figura 6.1.1. mostra exemplos de sinais analíticos obtidos na determinação de Cd.

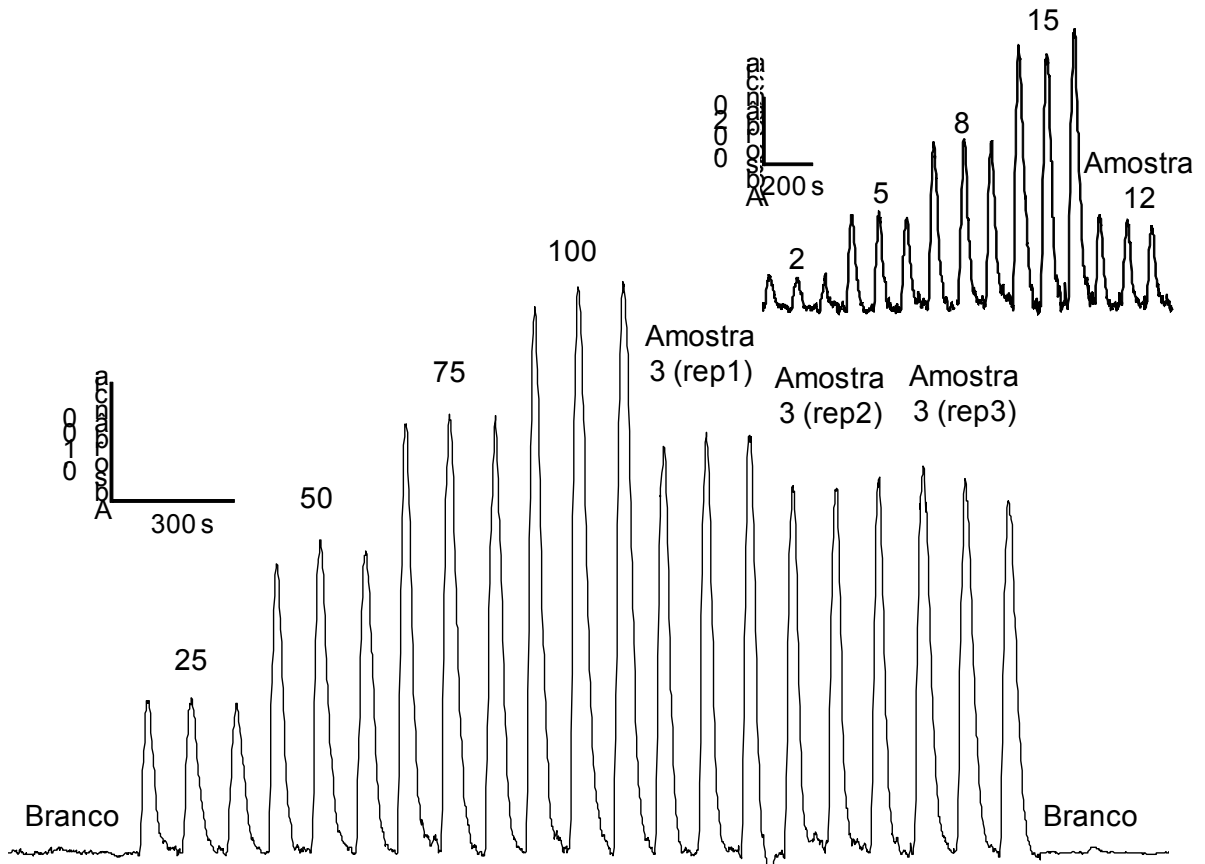


FIGURA 6.1.1. Sinais transientes obtidos para curvas analíticas de Cd (2,0 a 100  $\mu\text{g/L}$ ) e algumas amostras de sedimentos introduzidas em triplicata

Os baixos sinais para o branco analítico demonstram um adequado preparo da solução utilizada para extração das frações biodisponíveis, já que não foi identificada contaminação na mesma. Em princípio trabalhou-se com uma curva analítica de 25 a 100  $\mu\text{g/L}$  de Cd. Porém as concentrações de algumas amostras foram menores que o limite de detecção fornecido por essa curva. Partiu-se então para uma curva analítica com valores menores de concentração de Cd (2,0 a 15  $\mu\text{g/L}$ ). Para o Pb utilizou-se a curva analítica de 100, 200, 300, 400 e 500  $\mu\text{g/L}$ . Neste ponto convém salientar uma vantagem que a TS-FF-AAS fornece que é a possibilidade de se trabalhar com uma ampla faixa linear de calibração, como observado para as determinações de Cd (2,0-100  $\mu\text{g/L}$ ).

A repetibilidade ( $n = 3$  para ambos os metais) foi de 1,0-8,0% para Cd e 2,4-14% para Pb, representadas como desvio padrão relativo (RSD). Tais desvios se devem principalmente aos processos inerentes à inserção da amostra no tubo metálico, tais como possíveis incrustações, não perceptíveis no momento da determinação, que podem ter obstruído parcialmente o capilar cerâmico e prejudicado a formação do aerossol, e diferenciados processos de atomização. A reprodutibilidade ( $n = 3$  para ambos os metais) foi de 7,0-24% para Cd e 5,4-32% para Pb, representadas como desvio padrão relativo (RSD, %). Os desvios obtidos estão relacionados principalmente ao preparo da amostra, visto que as réplicas foram extraídas em dias diferentes e não há como garantir a homogeneidade da amostra. Tais desvios também se relacionam ao transporte da amostra. Entretanto, vale salientar que estes desvios são aceitáveis devido à complexidade da matriz em questão (sedimentos).

## **6.2. Concentrações biodisponíveis de Cd e Pb em sedimentos**

A bacia do Rio Jundiaí situa-se entre as regiões metropolitanas da grande São Paulo e Campinas, num dos pólos industriais do país. Essa bacia apresenta problemas de disponibilidade hídrica e a má qualidade de suas águas é provocada principalmente por descarga de esgotos urbanos sem tratamento, somada a fatores como falta de planejamento urbano, uso inadequado do solo e ocupações irregulares.<sup>71</sup> Como consequência direta disso pode-se citar a reversão de água do Rio Atibaia para suprir a demanda do município de Jundiaí. O Ribeirão Piraí é uma área menos impactada em relação ao Rio Jundiaí, e por esse motivo, foco de estudos que avaliam sua possível utilização para abastecimento de cidades como Cabreúva, Indaiatuba, Salto e Itu. A Tabela 6.2.1. apresenta as concentrações biodisponíveis de Cd e Pb determinadas por TS-FF-AAS. As Figuras 6.2.1. e 6.2.2. mostram a sobreposição das concentrações biodisponíveis determinadas nos sedimentos aos respectivos pontos de coleta. Nessas duas figuras, para melhor ilustrar os dados, as escalas de concentração para o Cd e o Pb foram as mesmas das concentrações totais, que serão apresentados no próximo item.

TABELA 6.2.1. Concentrações biodisponíveis de Cd e Pb determinadas nas amostras de sedimentos

Amostra	Descrição	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1	Lagoa Itupeva_ área alagada	1,70 ± 0,11	13,6 ± 0,9
2	Lagoa Itupeva_ 0-12 cm	1,36 ± 0,19	8,67 ± 0,94
3	Lagoa Itupeva_ 12-23 cm	1,62 ± 0,15	9,06 ± 0,71
4	Lagoa Itupeva_ 23-29 cm	1,53 ± 0,07	9,04 ± 1,22
5	Lagoa Itupeva_ 29-35 cm	1,49 ± 0,26	10,1 ± 0,5
6	Lagoa Itupeva_ 35-38 cm	1,40 ± 0,22	9,06 ± 0,66
7	Sedimento correnteza	0,84 ± 0,11	9,28 ± 1,22
8	Várzea do Pimenta	0,84 ± 0,05	6,93 ± 0,44
9	Várzea do Pimenta_ guard-rail	0,62 ± 0,04	5,99 ± 0,71
10	Ribeirão Piraí_ 0-20 cm	0,08 ± 0,01	6,54 ± 0,48
11	Ribeirão Piraí_ 25-50 cm	0,08 ± 0,01	7,17 ± 0,58
12	Ribeirão Piraí_ 50-70 cm	0,09 ± 0,01	8,68 ± 0,31
13	Ribeirão Piraí_ 70-90 cm	0,09 ± 0,01	7,68 ± 0,43
14	Ribeirão Piraí_ Fundo de rio	< LD*	2,91 ± 0,44

\* LD= 1,13 µg/L

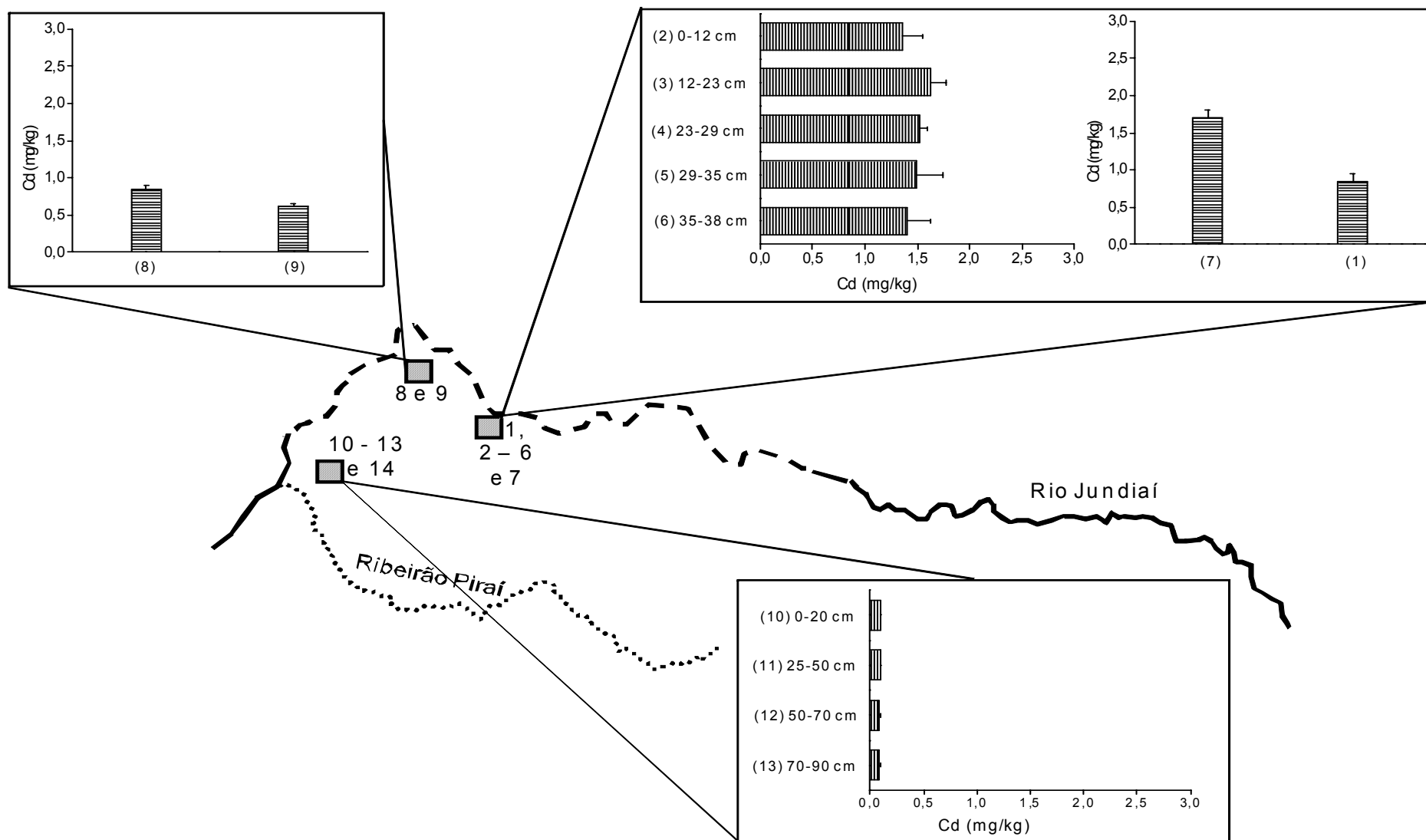


FIGURA 6.2.1. Concentrações biodisponíveis de Cd determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos. Entre parênteses são mostrados os números das amostras.

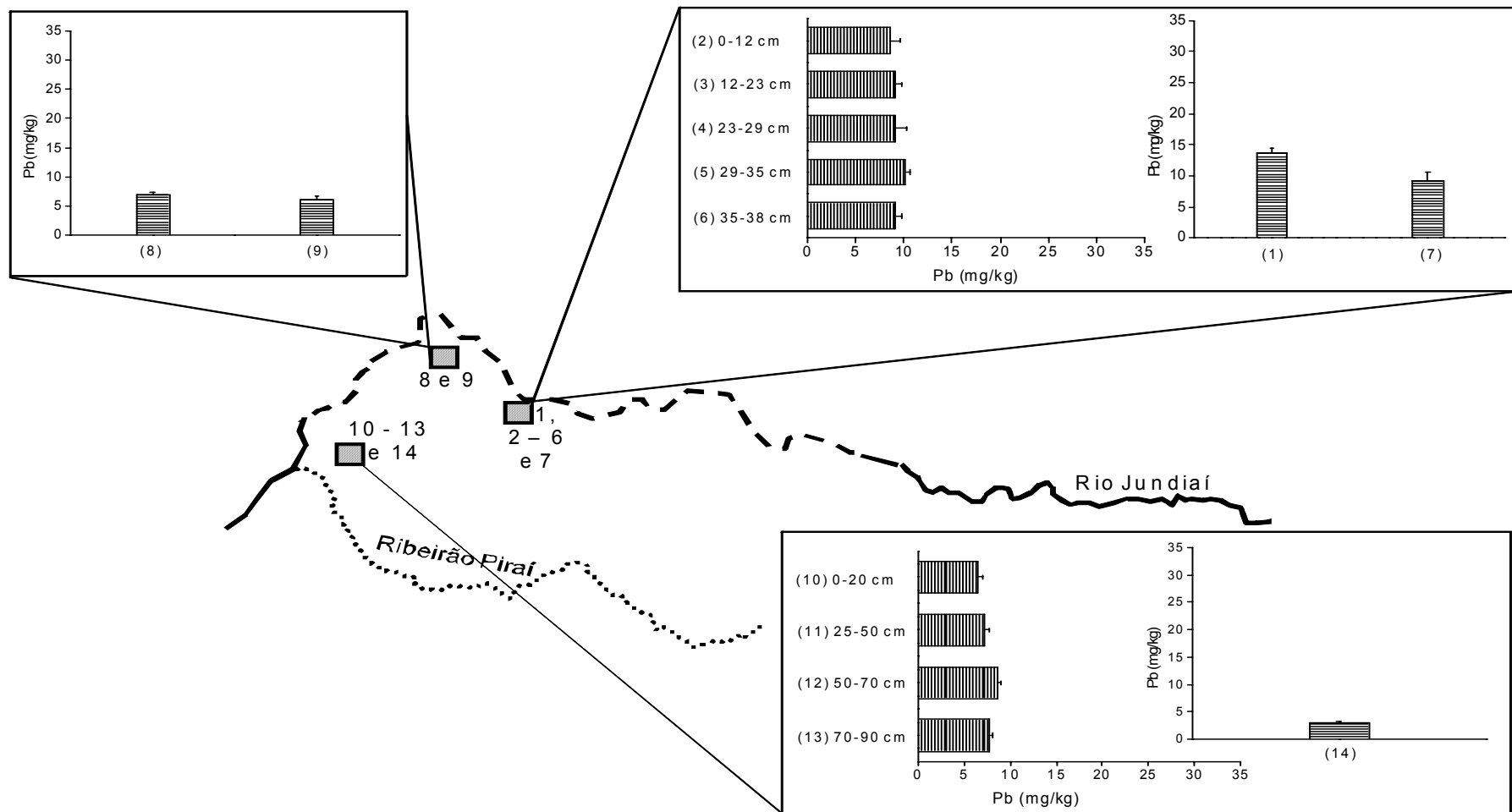


FIGURA 6.2.2. Concentrações biodisponíveis de Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos. Entre parênteses são mostrados os números das amostras.

Analisando-se as concentrações biodisponíveis desses elementos, percebe-se que o Cd é um melhor indicador de poluição que o Pb pois, para o Rio Jundiá que é mais impactado que o Ribeirão Piraí, as concentrações foram maiores. Já as concentrações de Pb ficaram muito próximas quando são observados os perfis coletados nas duas áreas.

As amostras 1, 2-6 (perfis 0-38 cm) foram coletadas na Lagoa Itupeva, uma região onde houve extração irregular de areia, deposição de resíduos industriais, com considerável quantidade de areia utilizada em fundição para a desmoldagem de peças.

Nas amostras que compõem o perfil coletado (2-6), o emprego da extração liberou quantidades praticamente constantes de Cd. A amostra 1 foi provavelmente coletada em uma área mais impactada da região e por isso, a concentração biodisponível de Cd determinada foi maior. Nas amostras 7, 8 e 9, as concentrações de Cd determinadas foram menores. Para os perfis (0-90 cm) do Ribeirão Piraí, amostras 10 a 13, as concentrações biodisponíveis de Cd foram praticamente constantes e aproximadamente 17 vezes menores em comparação às concentrações determinadas para os perfis do Rio Jundiá. Para a amostra 14, não foi possível determinar as concentrações biodisponíveis e totais de Cd que ficaram abaixo do limite de detecção calculado. Essa amostra é bastante arenosa e possivelmente formada por compostos de quartzo que não contêm Cd ou o contêm em quantidades não detectáveis pela técnica.



### **6.3. Desenvolvimento do procedimento experimental para digestão das amostras**

Na etapa de digestão, alguns testes com variação de massa de amostra, volume final do digerido e solução carregadora foram efetuados para verificar as condições que permitiriam a determinação dos analitos por TS-FF-AAS. O ponto de partida desses testes foi o trabalho proposto por VIEIRA e colaboradores.<sup>62</sup>

#### **6.3.1. Teste 1**

O primeiro teste foi realizado utilizando-se a mesma massa de amostra (0,1g) e volume final do digerido (15,0 mL) proposto por VIEIRA e colaboradores (procedimento 1). Optou-se por não adicionar 0,5g  $H_3BO_3$ , para evitar possíveis obstruções do capilar cerâmico. Foi utilizada solução carregadora de  $HNO_3$  0,014 mol/L. Houve dificuldade em aferir o volume final do digerido, porque a fração silicatada não foi completamente retirada dos frascos de digestão com um reduzido volume de água desionizada. Nas determinações foi observado o entupimento do capilar cerâmico, provavelmente por deposição de sais de interferentes, que inviabilizou a obtenção de medidas de duas replicatas consecutivas. Nos testes subseqüentes, optou-se por utilizar  $H_3BO_3$ , para conservar as partes de vidro do equipamento que poderiam ser atacadas pelo HF.

#### **6.3.2. Teste 2**

Esse teste foi realizado levando-se em consideração, a hipótese de que os teores totais de Cd pudessem ser iguais aos biodisponíveis já determinados. Foi empregado um volume final de digerido de 10,0 mL e massa de amostra de 0,25 g para se obter concentrações detectáveis pela TS-FF-AAS sendo mantida a solução carregadora anteriormente mencionada ( $HNO_3$  0,014 mol/L). Para a amostra de lodo de esgoto, houve projeção da amostra para fora do frasco de digestão. O mesmo problema de entupimento do capilar ocorreu, inviabilizando as determinações que se

tornaram mais lentas devido ao tempo gasto no desentupimento do capilar entre a inserção de duas replicatas.

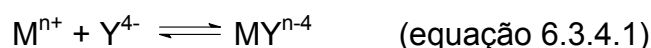
### 6.3.3. Teste 3

Convencionou-se fixar a massa de amostra em 0,1 g, volume final foi de 20 mL e a solução carregadora  $\text{HNO}_3$  0,014 mol/L. Considerando-se a complexidade da matriz das amostras, optou-se por deixá-las pré-digerindo por 12 horas. As incrustações na extremidade do tubo capilar demoraram mais a se formarem, mas ainda assim não foi possível introduzir mais do que três replicatas consecutivas, comprometendo a frequência analítica.

### 6.3.4. Teste 4

Empregou-se a etapa de pré-digestão das amostras por 12h e substituiu-se o carregador anteriormente mencionado por uma solução de EDTA 0,5% (m/v) e Triton X-100 0,15% (v/v). Nos testes anteriores, ao chegar à extremidade aquecida do capilar cerâmico, o solvente foi rapidamente evaporado e ocorreu o aumento do produto iônico dos interferentes, podendo atingir o valor de  $K_{ps}$  de tais espécies e causando por sua vez, a deposição de sólidos na região. O uso do carregador EDTA/Triton X-100 minimizou a ocorrência de entupimentos no capilar cerâmico por dissolução das incrustações salinas, possibilitando efetuar as determinações das concentrações totais de Cd e Pb.

O EDTA é o agente complexante mais importante da química analítica. A maior parte dos elementos da tabela periódica pode ser determinada por reação direta ou por uma seqüência de reações indiretas. Trata-se de um sistema hexaprótico, simbolizado por  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . O ácido é tetraprótico ( $\text{H}_4\text{Y}$ ), mas a constante de formação ( $k_f$ ) para um complexo formado com EDTA é definida em termos da espécie  $\text{Y}^{4-}$  que reage com o íon metálico. A equação 6.3.4.1. ilustra genericamente essa reação.<sup>12</sup>



O Triton X-100 é um tensoativo neutro e atua como um agente de limpeza do sistema.

#### 6.4. Concentrações totais de Cd e Pb em sedimentos

O Rio Jundiá enquadra-se em sua maior parte à classe 4, de acordo com a Resolução n° 357 de 2005 do CONAMA, com água adequada apenas para usos menos exigentes como navegação. O Ribeirão Piraí pertence à classe 2, e possui água com qualidade adequada para abastecimento doméstico. As concentrações totais de Cd para as duas áreas foram bastante discrepantes e isso concorda com a classificação das águas segundo o CONAMA. Pode-se inferir que os teores totais desse elemento corroboram para a formação do contexto de contaminação ambiental da área. Para os teores totais de Pb, apresentados na Tabela 6.4.1., não houve uma distinção tão clara entre as concentrações para as duas áreas estudadas.

TABELA 6.4.1. Concentrações totais de Cd e Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos

Amostra	Descrição	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1	Lagoa Itupeva_ área alagada	2,47 ± 0,44	24,7 ± 3,3
2	Lagoa Itupeva_ 0-12 cm	1,64 ± 0,30	15,0 ± 1,9
3	Lagoa Itupeva_ 12-23 cm	1,55 ± 0,07	12,7 ± 3,7
4	Lagoa Itupeva_ 23-29 cm	1,70 ± 0,14	19,1 ± 1,8
5	Lagoa Itupeva_ 29-35 cm	1,41 ± 0,15	9,3 ± 2,2
6	Lagoa Itupeva_ 35-38 cm	1,42 ± 0,20	19,7 ± 6,6
7	Sedimento correnteza	1,22 ± 0,11	16,8 ± 1,9
8	Várzea do Pimenta	1,87 ± 0,24	19,0 ± 4,0
9	Várzea do Pimenta_ guard-rail	0,86 ± 0,18	31,0 ± 2,1
10	Ribeirão Piraí_ 0-20 cm	0,58 ± 0,30	13,2 ± 4,4
11	Ribeirão Piraí_ 25-50 cm	0,55 ± 0,10	23,9 ± 2,5
12	Ribeirão Piraí_ 50-70 cm	0,44 ± 0,13	9,8 ± 0,4
13	Ribeirão Piraí_ 70-90 cm	0,48 ± 0,12	8,9 ± 2,6
14	Ribeirão Piraí_ Fundo de rio	< LD*	11,1 ± 2,2

\* LD= 1,13 µg/L

As Figuras 6.4.1. e 6.4.2. trazem a sobreposição das concentrações totais determinadas nos sedimentos aos respectivos pontos de coleta.

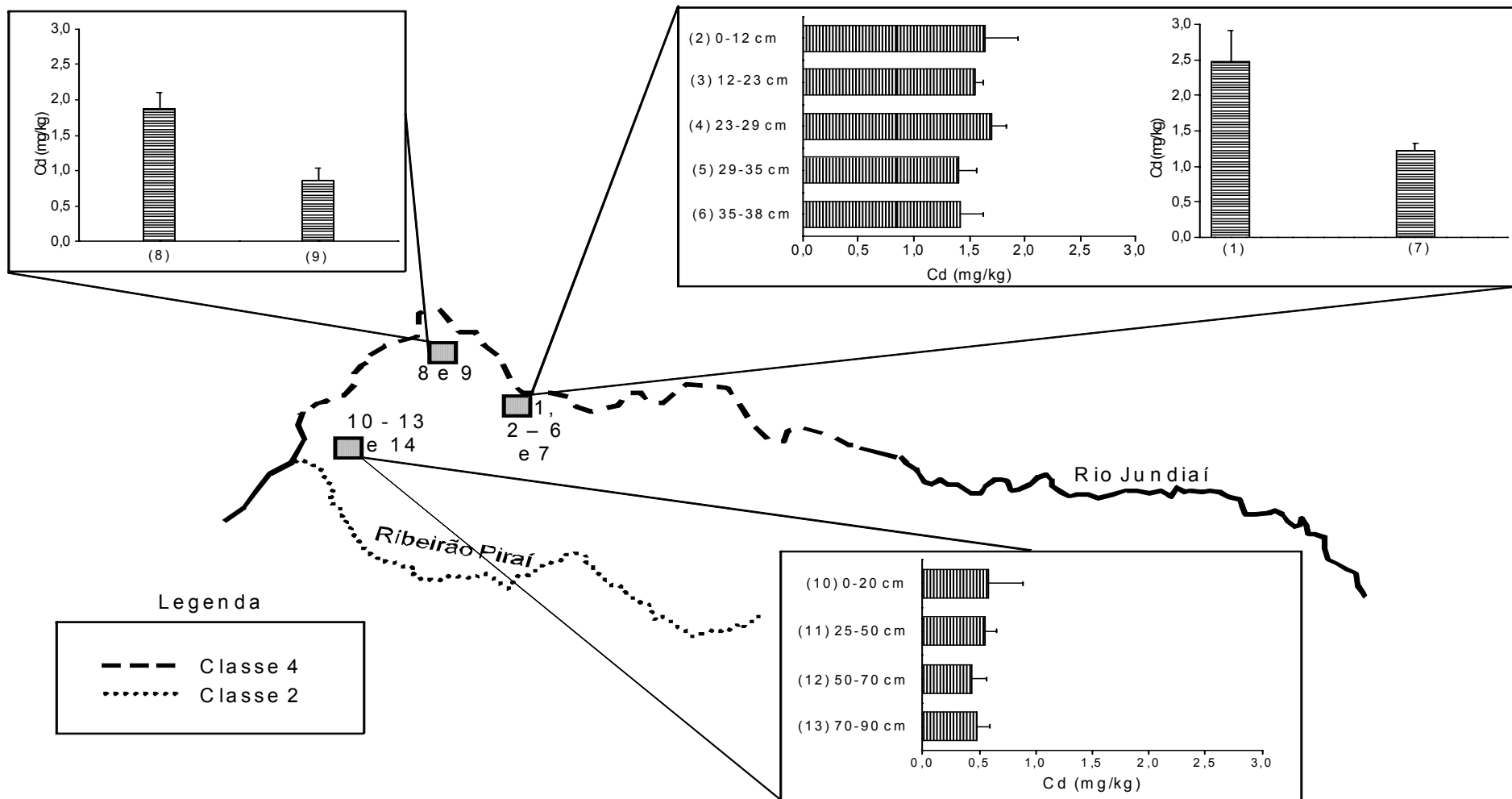


FIGURA 6.4.1. Concentrações totais de Cd determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos. Entre parênteses apresentam-se os números das amostras.

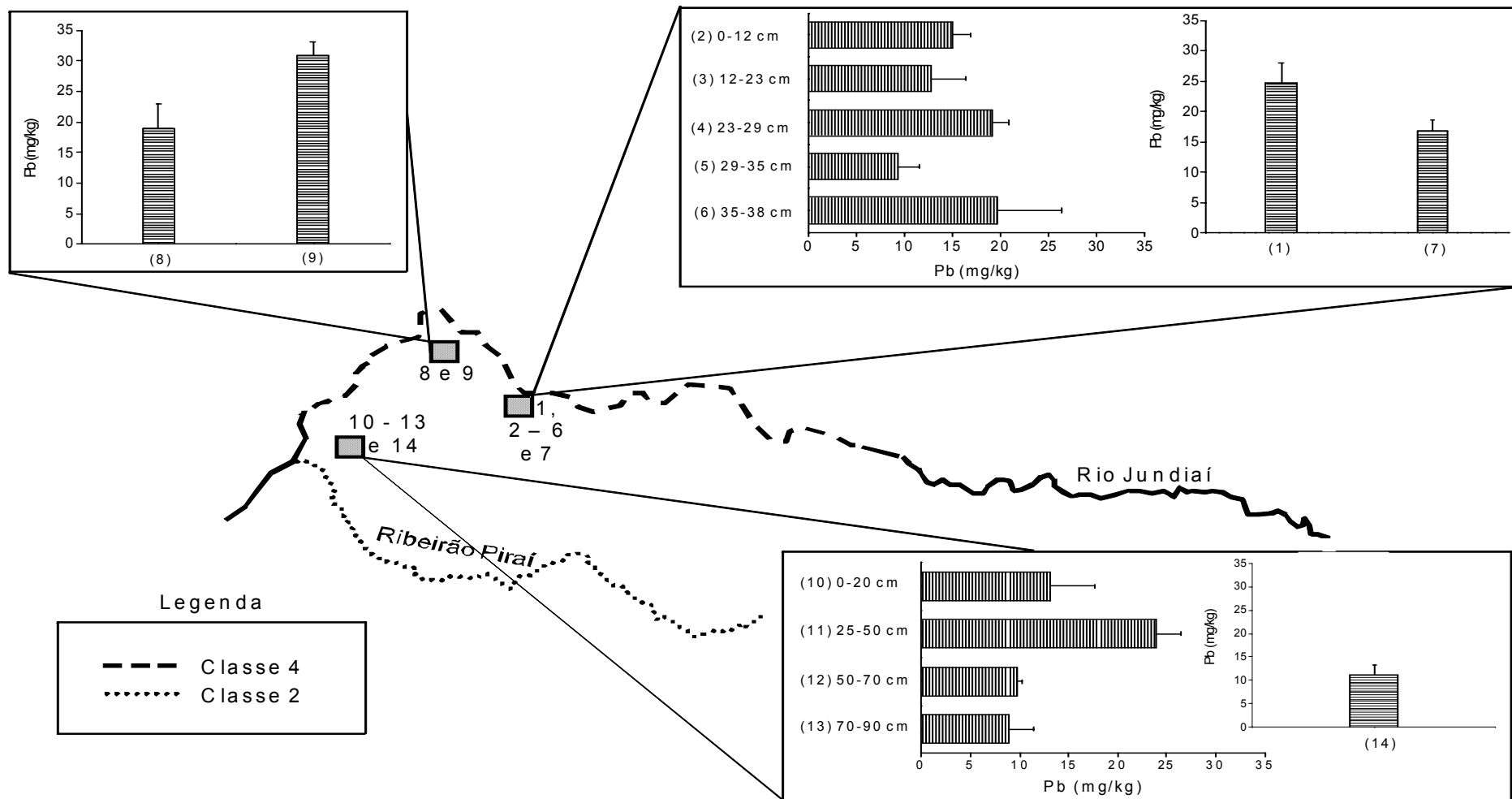


FIGURA 6.4.2. Concentrações totais de Pb determinadas por TS-FF-AAS nas amostras de sedimentos. Entre parênteses apresentam-se os números das amostras.

## 6.5. Concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb na amostra de lodo de esgoto

As determinações foram realizadas por meio da FAAS, devido aos teores relativamente altos de metais encontrados na amostra de lodo de esgoto (industrial doméstico), coletada na estação de tratamento de esgoto da Companhia Saneamento de Jundiaí (CSJ). As curvas analíticas utilizadas foram (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg/L) para Cd e (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 mg/L) para Pb.

Os limites de detecção calculados ( $n= 3$ ) para FAAS foram de 63  $\mu\text{g/L}$  para Cd e 119  $\mu\text{g/L}$  para Pb, cerca de 56 e 32 vezes maior em relação aos obtidos por TS-FF-AAS. Os limites de quantificação foram de 210  $\mu\text{g/L}$  e 395  $\mu\text{g/L}$  para Cd e Pb, respectivamente ( $n= 3$ ). As repetibilidade e reprodutibilidade ficaram, respectivamente entre 1,0-8,0% e 7,0-24% para Cd, 2,4-14% e 5,4-32% para Pb. Os teores biodisponíveis determinados foram  $5,41 \pm 0,04$  e  $70,9 \pm 1,73$  mg/kg para Cd e Pb, respectivamente.

O tratamento dos esgotos que reduz a poluição dos rios e melhora a saúde pública da população, resulta na produção de um lodo de esgoto rico em matéria orgânica e nutrientes. Por gerarem esse resíduo sólido como subproduto do próprio processo de tratamento, as estações de tratamento de água e esgotos são consideradas fontes pontuais de poluição.<sup>73</sup> Tem-se então, um entrave no que diz respeito à disposição final desse resíduo, sendo essa etapa responsável por até 50% dos custos do orçamento operacional de um sistema de tratamento. Uma das alternativas mais promissoras e menos dispendiosas seria o uso agrícola e florestal desse resíduo. O CONAMA promulgou a resolução n° 375, de 29 de agosto de 2006, que define procedimentos e critérios, dentre eles as concentrações máxima de metais tóxicos permitidas, para o uso do lodo de esgoto na agricultura.<sup>72</sup>

A Tabela 6.5.1 apresenta as concentrações máximas permitidas de Cd e Pb no lodo de esgoto, de acordo com o CONAMA afim de que possa ser utilizado na agricultura.

TABELA 6.5.1. Concentrações máximas permitidas de Cd e Pb no lodo de esgoto

Metais	Concentração máxima permitida no lodo base seca (mg/kg)
Cd	39
Pb	300

As concentrações totais de Cd e Pb determinadas no lodo de esgoto foram  $4,01 \pm 0,71$  e  $171,1 \pm 5,3$  mg/kg para Cd e Pb, respectivamente. Considerando-se apenas as concentrações de Cd e Pb totais, esse resíduo poderia ser utilizado na agricultura, pois atende à resolução do CONAMA. Entretanto, outros parâmetros físico-químicos e biológicos devem ser analisados para que a aplicação do lodo de esgoto seja feita de forma segura e controlada.

## 6.6. Concentrações biodisponíveis e totais de Cd e Pb nas amostras de referência certificadas

Para avaliação da exatidão do método proposto foram empregadas 3 amostras de referência certificadas. A Tabela 6.6.1 apresenta as concentrações de Cd e Pb certificadas das amostras de referência.

TABELA 6.6.1. Concentrações de Cd e Pb das amostras de referência certificadas

CRM	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
NIST 146R- lodo industrial	$18,8 \pm 0,5$	$609 \pm 15$
NIST 2782- lodo industrial	$4,17 \pm 0,09$	$574 \pm 11$
NIST 8704- sedimento do rio Buffalo	$2,94 \pm 0,29$	$150 \pm 17$

A Tabela 6.6.2. mostra os teores biodisponíveis e totais determinados nas amostras de referência certificadas e suas respectivas porcentagens de recuperação quando comparadas às concentrações totais e certificadas.

TABELA 6.6.2. Teores biodisponíveis e totais determinados nas amostras certificadas e porcentagens de recuperação

Amostra	Cd (mg/kg)		% Recup.
	Biodisponível	Total	
NIST 146R <sup>a</sup>	3,1 ± 0,08*	17,1 ± 0,9**	91
NIST 2782 <sup>b</sup>	1,57 ± 0,39*	2,8 ± 0,36*	67
NIST 8704 <sup>c</sup>	2,0 ± 0,26**	2,98 ± 0,41**	101
	Pb (mg/kg)		% Recup.
	Biodisponível	Total	
NIST 146R <sup>a</sup>	0,93 ± 0,13*	601,5 ± 15,5**	99
NIST 2782 <sup>b</sup>	536 ± 38**	538,9 ± 11,9**	94
NIST 8704 <sup>c</sup>	78,11 ± 4,8**	120,5 ± 2,1**	80

<sup>a,b</sup> Lodo industriais, <sup>c</sup> Sedimento do rio Buffalo, \* Determinações realizadas por TS-FF-AAS, \*\* Determinações realizadas por FAAS

Para avaliar a exatidão do método trabalhou-se com amostras de referência certificadas que possuíssem matrizes semelhantes às amostras coletadas. Foram escolhidas duas amostras de lodo industrial (NIST 146R e NIST 2782) e uma de sedimento de rio (NIST 8704). No caso da TS-FF-AAS não foi possível utilizar nenhuma amostra para avaliar a exatidão, pois todas as determinações de Pb foram feitas por FAAS e no caso do Cd a recuperação foi da ordem de 67 % para a amostra certificada NIST 2782. As recuperações para as amostras certificadas foram da ordem de 91-101%, exceto na determinação de Pb na NIST 8704 (80%) e Cd na NIST 2782 (67%).



## 6.7. Teores de matéria orgânica determinados nas amostras de sedimentos e lodo de esgoto

Na busca de maiores informações sobre as diferenças entre as concentrações biodisponíveis e totais dos metais analisados, realizou-se a determinação da matéria orgânica, medida pela perda por calcinação (como descrito no item 5.4.). É interessante estudar a dinâmica da matéria orgânica no solo, por ser importante quando são considerados aspectos relevantes à fertilidade e estrutura, para evitar processos erosivos e, também do ponto de vista ambiental, quando das relações e associações com pesticidas, metais tóxicos e microorganismos.<sup>53</sup> Na Tabela 6.7.1. são mostrados os teores de matéria orgânica obtidos.

TABELA 6.7.1. Teores de matéria orgânica determinados nas amostras

Amostra	Descrição	Teor de matéria orgânica (%)
1	Lagoa Itupeva_ área alagada	9,05 ± 0,65
2	Lagoa Itupeva_ 0-12 cm	4,06 ± 0,08
3	Lagoa Itupeva_ 12-23 cm	7,84 ± 0,23
4	Lagoa Itupeva_ 23-29 cm	4,47 ± 0,05
5	Lagoa Itupeva_ 29-35 cm	7,29 ± 0,54
6	Lagoa Itupeva_ 35-38 cm	4,72 ± 0,38
7	Sedimento correnteza	6,54 ± 0,48
8	Várzea do Pimenta	8,55 ± 0,77
9	Várzea do Pimenta_ guard-rail	5,85 ± 0,14
10	Ribeirão Piraí_ 0-20 cm	9,32 ± 0,25
11	Ribeirão Piraí_ 25-50 cm	19,0 ± 2,71
12	Ribeirão Piraí_ 50-70 cm	13,5 ± 0,28
13	Ribeirão Piraí_ 70-90 cm	9,60 ± 0,35
14	Ribeirão Piraí_ Fundo de rio	1,75 ± 0,59
15	Lodo de esgoto	48,9 ± 2,53
146R	Lodo Industrial**	29,05 ± 2,05
2782	Lodo Industrial**	8,93 ± 0,42
8704	Sedimento de rio**	5,19 ± 0,66

Poucas inferências podem ser feitas com relação aos teores de matéria orgânica, pois o método utilizado é passível de muitos erros e interferências. Quando minerais de argila estão presentes na amostra, a perda de peso que se verifica será devida não só à combustão da matéria orgânica, mas também à volatilização da água que se encontra fortemente retida pelas superfícies desses minerais. Se a amostra possuir concentrações elevadas de Fe, a perda por calcinação como medida de matéria orgânica também apresentará erros. O Fe se combina com o oxigênio do ar, formando óxidos e a fração mineral da amostra terá no fim da calcinação, peso superior ao que seria esperado.

Considerando-se as amostras certificadas, suas razões [total]/[biodisponível] de Cd foram 5,52; 1,78 e 1,49 para a 146R, 2782 e 8704, respectivamente. Pode-se inferir que quanto maior o conteúdo de matéria orgânica maior será a diferença entre as concentrações biodisponíveis e totais. No caso do Pb, as razões [total]/[biodisponível] foram 646,8; 1,0 e 1,54 para 146R, 2782 e 8704, respectivamente. O Pb é um metal menos móvel do que o Cd, tal fato é evidenciado particularmente para a amostra 146R, em que apenas 0,15% da concentração total desse elemento correspondeu à fração biodisponível.

No caso da amostra de lodo de esgoto as razões [total]/[biodisponível] foram 0,74 para Cd e 2,41 para Pb. A mesma tendência é observada, maior diferença entre conteúdos biodisponíveis de totais para o caso do Pb. Contudo, a concentração total de Cd nessa amostra foi ligeiramente menor que a biodisponível. Isso possivelmente ocorreu devido à liberação de mais espécies na decomposição que interferiram na determinação desse metal.

Em média, os teores de matéria orgânica das amostras pertencentes ao Ribeirão Piraí (variando de 1,75 a 19,0) foram superiores aos das amostras do Rio Jundiaí. Os teores de matéria orgânica do Rio Jundiaí foram muito variáveis (de 4,06 a 9,05), refletindo o fato desse ter sido muito revolvido em função da extração de areia e também da contaminação por rejeitos industriais.

## 6.8. Avaliação dos resultados por meio de testes estatísticos

### 6.8.1. Testes-t para comparação das concentrações biodisponíveis e totais de Cd

#### 6.8.1.1. Sedimentos

Os resultados derivados da análise estatística devem ser capazes de confirmar ou rejeitar as hipóteses experimentais e ou responder às questões de pesquisa. Assim, muitas vezes é possível estabelecer conclusões sobre o fenômeno investigado.<sup>74</sup> Quando a intenção é comparar dois métodos, aplica-se o teste-t pareado. Quando esse teste é aplicado para amostras iguais, efetua-se inicialmente o teste F para avaliar se os desvios padrões são comparáveis e, caso sejam, parte-se para o teste-t propriamente dito.<sup>75</sup> Para as amostras do Rio Jundiá e Ribeirão Pirai foram efetuados testes-t pareados diretamente, pois, trata-se de amostras diferentes. A Figura 6.8.1.1.1. apresenta os teores biodisponíveis e totais de Cd determinadas para as amostras de sedimentos analisadas.

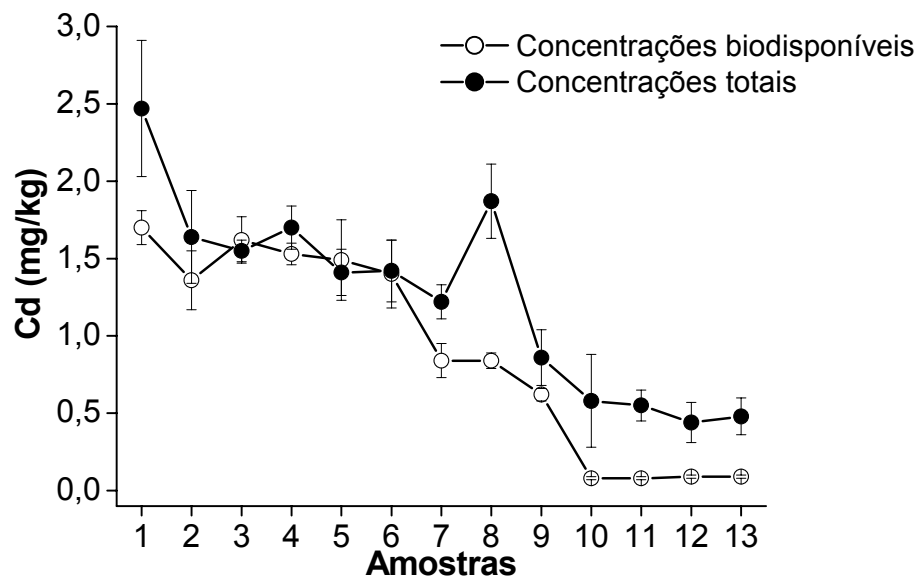


FIGURA 6.8.1.1.1. Sobreposição dos teores biodisponíveis e totais de Cd determinados nas amostras de sedimentos

Pela análise da Figura 6.8.1.1.1. é possível perceber que no caso das amostras 3 e 5 as concentrações biodisponíveis foram ligeiramente superiores às totais de Cd. Para a amostra 6 tais concentrações foram iguais. Neste caso, foram efetuados testes-t pareados, para avaliar se as concentrações biodisponíveis são significativamente diferentes das totais para Cd nas regiões do Rio Jundiá e Ribeirão Piraí. A Tabela 6.8.1.1.1. mostra um exemplo dos cálculos envolvidos para efetuar o teste-t pareado para a região do Rio Jundiá.

TABELA 6.8.1.1.1. Cálculos envolvidos na realização do teste-t pareado (amostras diferentes)

Amostra	Conc. Biod. (mg/kg)	Conc. Total (mg/kg)	D*	D - $\bar{D}$	(D - $\bar{D}$ ) <sup>2</sup>
1	1,70	2,47	-0,77	-0,47	0,22
2	1,36	1,64	-0,28	0,02	0,00
3	1,62	1,55	0,07	0,38	0,14
4	1,53	1,70	-0,17	0,13	0,02
5	1,49	1,41	0,08	0,38	0,15
6	1,40	1,42	-0,02	0,28	0,08
7	0,84	1,22	-0,38	-0,08	0,01
8	0,84	1,87	-1,03	-0,73	0,53
9	0,62	0,86	-0,24	0,06	0,00
		$\bar{D}$	-0,30	$\Sigma$	1,14
		$\Sigma$	-3,0		

\* D= diferença entre as concentrações biodisponível e total

Número de amostras (N)= 9

Número de graus de liberdade (N-1)= 8

Calculou-se o desvio padrão geral e o t, utilizando-se as equações 6.8.1.1.1. e 6.8.1.1.2.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (D - \bar{D})^2}{N - 1}} \quad (\text{equação 6.8.1.1.1.})$$

$$t = \frac{\bar{D}}{SD} \times \sqrt{N} \quad (\text{equação 6.8.1.1.2.})$$

SD= 0,38

$t_{\text{calculado}} = 2,368$

$t_{\text{tabelado}} (8, 95\%) = 2,306$

Sendo o  $t_{\text{cal}} > t_{\text{tab}}$ , conclui-se que há diferença significativa entre os valores, sendo as concentrações biodisponíveis de Cd nas amostras do Rio Jundiá estatisticamente diferentes às totais. O teste-t pareado para as amostras do Ribeirão Pirai resultou em  $t_{\text{cal}} = 10,594$ , sendo o  $t_{\text{tab}}$  (graus de liberdade = 3 e 95% de intervalo de confiança) = 3,182. Sendo o  $t_{\text{cal}} > t_{\text{tab}}$ , as concentrações biodisponíveis de Cd são diferentes das totais para o Ribeirão Pirai. O teste concorda com os dados obtidos, sendo as concentrações totais de Cd, cerca de 17 vezes maiores que as biodisponíveis.

### 6.8.1.2. Lodo de esgoto

Para a amostra de lodo de esgoto analisada, os teores biodisponíveis e totais de Cd foram muito semelhantes. Empregou-se um teste-t pareado para comparação desses valores, mas como se trata de amostras iguais, levou-se em consideração os valores de concentração para cada réplica, e não mais a média desses valores. A Tabela 6.8.1.2.1. mostra os cálculos para efetuar o teste-t pareado para o lodo de esgoto

TABELA 6.8.1.2.1. Cálculos envolvidos na realização do teste-t pareado (para uma mesma amostra)

Réplica	Conc. Biod. (mg/kg)	$x_{i1} - \bar{x}_1$	$(x_{i1} - \bar{x}_1)^2$	Conc. Total (mg/kg)	$x_{i2} - \bar{x}_2$	$(x_{i2} - \bar{x}_2)^2$
1	5,21	-0,20	0,04	4,8	0,91	0,82
2	4,92	-0,49	0,24	3,48	-0,41	0,17
3	6,10	0,69	0,48	3,40	-0,49	0,24
	5,41 ( $\bar{x}_1$ )	$\Sigma$	0,76	3,89 ( $\bar{x}_2$ )	$\Sigma$	1,24

Primeiramente, empregou-se o teste F utilizando-se a equação 6.8.1.2.1. Se o valor de F calculado for menor do que 1, deve-se inverter os fatores para que esse valor seja maior do que 1.

$$F = \frac{\sum (x_{i1} - x_1)^2 / gl_1}{\sum (x_{i2} - x_2)^2 / gl_2} \quad (\text{equação 6.8.1.2.1})$$

gl= graus de liberdade

N= número de amostras

$F_{\text{calculado}} = 1,63$

$F_{\text{tabelado}}(2,2,95\%) = 19$

Como o valor de  $F_{\text{cal}}$  é menor que o  $F_{\text{tab}}$ , significa que os métodos empregados possuem desvios padrão comparáveis e os dados podem ser combinados para obter um desvio padrão geral (equação 6.8.1.2.2).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (\text{equação 6.8.1.2.2})$$

O desvio padrão geral calculado foi de 0,71. Esse valor foi utilizado na determinação de t segundo a equação 6.8.1.2.3.

$$\pm t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{SD} \times \sqrt{\frac{(N_1 \times N_2)}{(N_1 + N_2)}} \quad (\text{equação 6.8.1.2.3})$$

O valor de  $t_{\text{cal}}$  foi igual a 2,624 e o valor de  $t_{\text{tab}}(2,95\%)$  é de 4,303. Como o valor de  $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$ , as concentrações biodisponíveis e totais de Cd não diferem significativamente entre si.

### 6.8.1.3. Amostras de referência certificadas

Para comparar as concentrações totais de Cd determinadas com os valores certificados (apresentados na Tabela 6.2.2.), foi utilizado um teste-t não pareado. Abaixo segue o exemplo de cálculos envolvidos para efetuar esse tipo de teste estatístico para a NIST 146R.

Concentração de Cd determinada ( $\bar{x}$ ) = 17,1 mg/kg

Concentração de Cd certificada ( $\mu$ ) = 18,8 mg/kg

SD = desvio padrão para a concentração de Cd determinada

N= número de réplicas

$$t = (\bar{x} - \mu) \times \frac{\sqrt{N}}{SD} \quad (\text{equação 6.1.3.1.})$$

O valor de  $t_{\text{cal}}$  foi 3,272, e o  $t_{\text{tab}}(2,95\%) = 4,303$ . Não houve diferenças significativas entre a concentração total de Cd determinada e a concentração certificada, pois,  $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$ .

Para a amostra certificada NIST 2782 não houve diferenças entre a concentração total de Cd determinada e a concentração certificada a um nível de 95%, pois o  $t_{\text{cal}} = 4,186$  é menor do que o  $t_{\text{tab}}(2,95\%) = 4,303$ . Considerando-se os valores em um nível de 99% de confiança, não houve diferenças significativas entre tais concentrações, visto que o valor de  $t_{\text{tab}}(2,99\%) = 9,925$ . No caso da NIST 8704, pode-se dizer que as concentrações anteriormente mencionadas foram iguais, pois,  $t_{\text{cal}} = 0,184$  e  $t_{\text{tab}}(2,95\%) = 4,303$  ( $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$ ).

## 6.8.2. Testes-t para comparação das concentrações biodisponíveis e totais de Pb

### 6.8.2.1. Sedimentos

A Figura 6.8.2.1.1. apresenta os teores biodisponíveis e totais de Pb determinadas para as amostras de sedimentos analisadas.

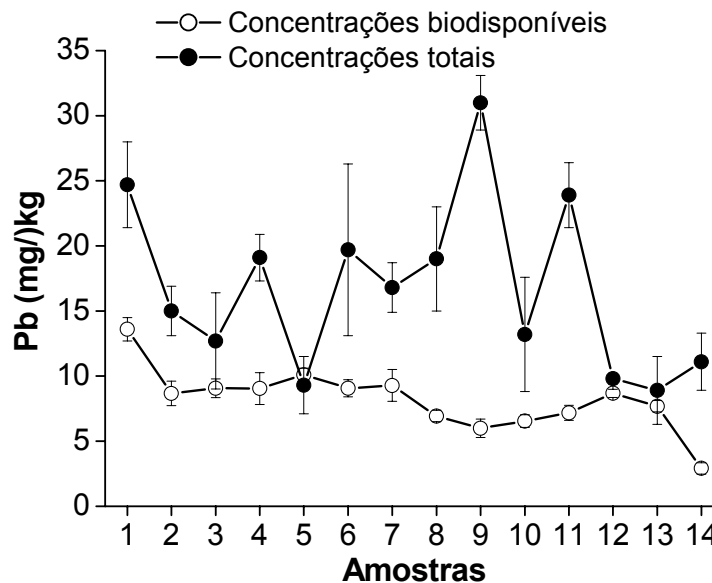


FIGURA 6.8.2.1.1. Sobreposição dos teores biodisponíveis e totais de Pb determinados nas amostras de sedimentos

Para as amostras do Rio Jundiá (amostras 1-9), percebe-se que apenas as concentrações biodisponível e total da amostra 5 ficaram próximas. O valor de  $t_{cal}$  foi de 3,779 e  $t_{tab}(8,95\%) = 2,306$ . Assim, há diferenças significativas entre os teores totais e biodisponíveis de Pb para a região.

Para a região do Ribeirão Pirai (amostras 10-14), o valor de  $t_{cal}$  foi de 2,115 e  $t_{tab}(4,95\%) = 2,776$ . Como o  $t_{cal} < t_{tab}$ , as concentrações biodisponíveis e totais dessas amostras não foram estatisticamente diferentes. Este fato se deve provavelmente à alta variabilidade dos dados porque é perceptível que essas concentrações são diferentes.



### 6.8.2.2. Lodo de esgoto

Para a amostra de lodo de esgoto, empregou-se o teste-t pareado para amostras iguais, considerando-se as concentrações de Pb para as 3 réplicas. Nesse caso, obteve-se um valor de  $t_{cal}$  igual a 9,45 (módulo). Sendo o  $t_{tab}(2,95\%)$  igual a 4,303, temos que  $t_{cal} > t_{tab}$  e, portanto as concentrações biodisponível e total de Pb são diferentes. A concentração biodisponível é aproximadamente 2,4 vezes menor que a concentração total de Pb, seguindo a mesma tendência de maior retenção de Pb, metal menos móvel que o Cd, pela matéria orgânica (teor igual a 50,73).

### 6.8.2.3. Amostras de referência certificadas

Para a amostra 146R, o teste-t não pareado efetuado não mostrou diferenças significativas entre a concentração total de Pb determinada e a concentração certificada. O valor de  $t_{cal}$  foi de 0,837, sendo menor que o  $t_{tab}(2,95\%)= 4,303$ . No caso das amostras NIST 2782 e NIST 8704, tais concentrações diferem em um nível de 95% de confiança, pois os valores de  $t$  calculados foram de 5,109 e 24,356, respectivamente. Se considerado o nível de 99% de confiança, o  $t_{tab}$  tem um valor de 9,925 e não há diferenças significativas entre as concentrações mencionadas, no caso da NIST 2782 ( $t_{cal} < t_{tab}$ ).

## 6.9. Desempenho do tubo atomizador de Ni

O tubo de Ni foi utilizado por aproximadamente 190 h (cerca de 5.000 determinações). Houve redução do diâmetro das extremidades do tubo, mas sem perda de sensibilidade para as determinações de Cd e Pb. A inserção de digeridos em seu interior causaram a descamação de suas paredes internas, por lixiviação de espécies como  $Ni(NO_3)_2$ .

## *Capítulo 7*

---

# *CONCLUSÕES*

## 7. Conclusões

Foi possível determinar as concentrações biodisponíveis e totais em sedimentos utilizando a TS-FF-AAS, com baixos limites de detecção iguais a 1,13 e 3,75 µg/L (n=3) para Cd e Pb, respectivamente.

No caso das determinações de Cd, foi evidenciada a vantagem de se trabalhar com ampla faixa linear (2,0-100 µg/L) quando utilizada a TS-FF-AAS.

As repetibilidades foram de 1,0-8,0 % e 2,4-14% para Cd e Pb, respectivamente. As reprodutibilidades para Cd e Pb foram 7,0-24% e 5,4-32%, sendo os valores mais altos justificados pela complexidade da matriz.

A maior mobilidade do Cd conferiu-lhe a qualidade de melhor indicador de poluição do ambiente do que o Pb. As concentrações biodisponíveis de Cd nos sedimentos estão de acordo com a classificação segundo resolução 357 do CONAMA, e corroboram para formação do contexto de contaminação ambiental da área.

As concentrações totais de Cd e Pb na amostra de lodo de esgoto foram  $4,01 \pm 0,71$  e  $171 \pm 5,3$  mg/kg, inferiores às máximas estipuladas pela resolução 375 do CONAMA. Infere-se que tal lodo de esgoto poderia ser utilizado como fertilizante na agricultura. Entretanto, parâmetros físico-químicos e biológicos devem ser analisados para que a aplicação seja feita de forma segura e controlada.

Em média, os teores de matéria orgânica das amostras pertencentes ao Ribeirão Pirai (1,75-19,0%) foram superiores aos das amostras do Rio Jundiá (4,47-9,05). Em geral, evidenciaram a tendência de maior retenção do Pb.

## *Capítulo 8*

---

# *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

## 8. Referências Bibliográficas

1. COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O. & PIOVANI, M. R. "Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil". *Quim. Nova*, **29** (1): 40, 2006.
2. CUBADDA, F.; GUCHARDI, R. & HAUSER, P.C. "Effects of processing on five selected metals in the durum wheat food chain". *Microchem. J.*, **79** (1-2): 97, 2005.
3. WELZ, B. & SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3<sup>a</sup> ed. Weinheim, Wiley-VCH, 1999. 941 p.
4. GÁSPÁR, A. & BERNDT, H. "Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/l concentration range". *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (6): 587, 2000.
5. DI PALMA, L. & MECOZZI, R. "Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents". *J. Hazard. Mater.*, **147** (3): 768, 2007.
6. BETTIOL, W. & CAMARGO, O. A. de. O impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: Embrapa, 2000. 109 p.
7. FILGUEIRAS, C. A. L. "A espectroscopia e a química - da descoberta de novos elementos ao limiar da teoria quântica". *Quím. Nova na Escola*, **3**: 22, 1996.
8. OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. & NÓBREGA, J. A. "Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica". *Quim. Nova*, **27** (5): 832, 2004.
9. ATKINS, P. & PAULA, J. de. *Físico-química*. 7<sup>a</sup> ed. Trad. E. C. S.; M. J. E. M. C. & O. E. B. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2002. 5 p.
10. VANDECASTEELE, C. & BLOCK, C. B. *Modern Methods for Trace Element Determination*. 1<sup>a</sup> ed. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1997. 93 p.
11. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. 5<sup>a</sup> ed. Trad. I. C.; P. C. I.; R. H. A. S. & R. H. P. F. Porto Alegre, Bookman, 2002. cap. 9.
12. HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6<sup>a</sup> ed. Trad. B. P. A. JOSÉ & B. E. OSWALDO. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2005. 483 p.
13. MATUZIEWICZ, H. "Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (12): 1711, 1997.
14. FUWA, K. & VALEE, B. L. "The physical basis of analytical atomic absorption spectrometry. The pertinence of the Beer- Lambert law". *Anal. Chem.*, **35** (8): 942, 1963.
15. ZELJUKOVA, Y. V. & POLUEKTOV, N. S. "Atomic-absorption analyses by means of exhaust gases of the flame". *Zh. Anal. Khim.*, **18**: 435, 1963.
16. WALTING, R. J. "The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury". *Anal. Chim. Acta.*, **94** (1): 181, 1977.
17. MATUZIEWICZ, H. & KOPRAS, M. "Methods for improving the sensitivity in atom trapping flame atomic absorption spectrometry: analytical scheme for the direct determination of traces elements in beer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (11): 1287, 1997.
18. GÁSPÁR, A. & BERNDT, H. "Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: a new flame method". *Anal. Chem.*, **72** (1): 240, 2000.
19. NEIRA, J. & BERNDT, H. "Determination of Cd and Pb at µg/l levels by HHPN-

- beam injection flame furnace - AAS". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (7): 649, 2000.
20. KOROPCHAK, J. A. & WINN, D. H. "Thermospray sample introduction for atomic spectrometry- trends in analytical chemistry". *Trends Anal. Chem.*, **6** (77): 171, 1987.
  21. GÁSPÁR, A.; SZÉLEZ, E. & BERNDT, H. "Analysis of submicroliter samples using micro thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **372** (1): 136, 2002.
  22. PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H. & ARRUDA, M. A. Z. "Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17** (10): 1308, 2002.
  23. DAVIES, J. & BERNDT, H. "Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **479** (2): 215, 2003.
  24. NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Talanta*, **64** (4): 912, 2004.
  25. TARLEY, C. R. T. & ARRUDA, M. A. Z. "A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Sci.*, **20** (6): 961, 2004.
  26. IVANOVA, E.; BERNDT, H. & PULVERMACHER. "Air driven on-line separation and preconcentration on a C<sub>18</sub> column coupled with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium and lead at  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19** (11): 1507, 2004.
  27. GONZÁLEZ, E.; AHUMADA, R. & MEDINA, V. "Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en la llama: aplicación en la determinación total de cadmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos marinos". *Quim. Nova*, **27** (6): 873, 2004.
  28. PEREIRA, M. G.; PEREIRA-FILHO, E. R. & ARRUDA, M. A. Z. "Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (4): 515, 2004.
  29. NASCENTES, C. C.; KAMOGAWA, M. Y.; FERNANDES, K. G.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Direct determination of Cu, Mn, Pb, and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (5): 749, 2005.
  30. LOBO, F. A.; VILLAFRANCA, A. C.; OLIVEIRA, A. P. de & MORAES, M. de. "Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nítrico em FAAS na determinação de estanho". *Eclética*, **30** (2): 61, 2005.
  31. TARLEY, C. R. T.; FIGUEIREDO, E. C. & ARRUDA, M. A. Z. "Thermospray flame furnace-AAS determination of copper after on-line sorbent preconcentration using a system optimized by experimental designs". *Anal. Sci.*, **21** (11) 1337, 2005.
  32. BERNDT, H. & PULVERMACHER, E. "Sample introduction assisted by compressed air in flame furnace AAS: a simple and sensitive method for the determination of traces of toxic elements". *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (8): 1826, 2005.
  33. TARLEY, C. R. T. & ARRUDA, M. A. Z. "Online coupling of a flow injection

- system to TS-FF-AAS for preconcentration and determination of lead in water and vegetables". *Anal. Lett.*, **38** (9): 1427, 2005.
34. BRANCALION, M. L. & ARRUDA, M. A. Z. "Evaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for Cd determination by TS-FF-AAS". *Microchim. Acta*, **150** (3-4): 283, 2005.
  35. DONATI, G. L.; NASCENTES, C. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; ARRUDA, M. A. Z. & NÓBREGA, J. A. "Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Microchem. J.*, **82** (2): 189, 2006.
  36. WU, P.; ZHANG, Y.; LV, Y. & HOU, X. "Cloud point extraction-thermospray flame quartz furnace atomic absorption spectrometry for determination of ultratrace cadmium in water and urine". *Spectrochim. Acta Part B*, **61** (12): 1310, 2006.
  37. PETRUCELLI, G. A.; STOCCO, P. K.; BUENO, M. I. M. S. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Tube atomizers in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry: characterization using x-ray fluorescence, scanning electron microscopy and chemometrics". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **21** (11): 1298, 2006.
  38. TARLEY, C. R. T.; BARBOSA, A. F.; SEGATELLI, M. G.; FIGUEIREDO, E. C. & LUCAS, P. O. "Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at  $\text{ng l}^{-1}$  levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **21** (11): 1305, 2006.
  39. MATOS, G. D. & ARRUDA, M. A. Z. "Online preconcentration/determination of cadmium using grape bagasse in a flow system coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrosc. Lett.*, **39** (6): 755, 2006.
  40. AMORIM, F. A. C. & BEZERRA, M. A. "Online preconcentration system for determining ultratrace amounts of Cd in vegetal samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Microchim. Acta*, **159** (1-2): 183, 2007.
  41. PETRUCELLI, G. A.; POPPI, R. J.; MINCATO, R. L. & PEREIRA-FILHO, E. R. "TS-FF-AAS and multivariate calibration: a proposition for sewage sludge slurry sample analyses". *Talanta*, **71** (2): 620, 2007.
  42. ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NEIRA, J. Y. & NÓBREGA, J. A. "Evaluation of selenium behavior in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *Talanta*, **73** (5): 845, 2007.
  43. BRANCALION, M. L.; SABADINI, E. & ARRUDA, M. A. Z. "Description of the thermospray formed at low flow rate in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry based on high-speed images". *Anal. Chem.*, **79** (17): 6527, 2007.
  44. WU, P.; GAO, Y.; CHENG, G.; YANG, W.; LV, Y. & HOU, X. "Selective determination of traces amounts of silver in complicated matrices by displacement-cloud point extraction coupled with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **23**: 752, 2008.
  45. MATOS, G. D. & ARRUDA, M. A. Z. "Improvements in cobalt determination by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry using an on-line derivatization strategy". *Talanta*, **76** (2): 475, 2008.
  46. MELAMED, R.; VILLAS BOAS, R. C.; GONÇALVES, G. O. & PAIVA, E. C. "Mechanisms of physical-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil. Relative mobility of mercury species". *J. Geochem. Explor.*, **58**: 119, 1997.

47. MANAHAN, S. E., *The Anthrosphere, Industrial Ecosystems, and Environmental Chemistry*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
48. JESUS, H. C. de; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F. & ZANDONADE, E. "Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES". *Quim. Nova*, **27** (3): 378, 2004.
49. BRYAN, G. W. & LANGSTON, W. J. "Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuarines: a review". *Environ. Pollut.*, **76**: 89, 1992.
50. CETESB, *Resíduos sólidos industriais*. 2ª ed. Cetesb, São Paulo, 1993. 167 p.
51. ADRIANO, D. C.; WENZEL ; W. W.; VANGROSWELD, J.& BOLAN, N.S. "Role of assisted natural remediation in environmental cleanup". *Geoderma*, **122** (2-4): 121, 2004.
52. BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ª ed. Trad. M. A. L. RECIO & L. C. M. CARRERA. Porto Alegre, Bookman, 2002. 557 p.
53. SANTOS, G. A. & CAMARGO, F. A. O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo*. 1ª ed. Porto Alegre, Genesis, 1999. 33 p.
54. SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. Newark, Academic Press, 1999. 267 p.
55. NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C. & OLIVEIRA, A. B. "Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto". *Rev. Bras. Cienc. Solo*, **28** (2): 385, 2004.
56. MELO, M. J. & MARQUES, M. O. "O potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas". In. BETIOL, W. & CAMARGO, O. A. "Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto". Jaguariúna: Embrapa, 2000. cap 5.
57. ANDRADE, J. C. & ABREU, M. F. *Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais*. 1ª ed. Editora da Unicamp, Campinas, 2006. 38 p.
58. KRUG, F. J. *Métodos de preparo de amostras- fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. 1ª ed. Piracicaba, 2008. cap. 1.
59. LAMBLE, K. J. & HILL, S. J. "Microwave digestion procedures for environmental matrices". *Analyt.*, **123** (7): 103R, 1998.
60. BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, C. F. & SABADINI, E. "Aquecimento em fornos de microondas/ desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais". *Quim. Nova*, **24** (6) 901, 2001.
61. MELAKU, S.; DAMS, RICHARD & MOENS, L. "Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasm-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction". *Anal. Chim. Acta*, **543** (1-2): 117, 2005.
62. VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A. & NOGUEIRA, A. R. A. "Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis". *Rev. Bras. Cienc. Solo*, **29** (4):547, 2005.
63. TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. "Extraciton procedure for the speciation of particulate trace metals". *Anal. Chem.*, **51** (7): 844, 1979.
64. SILVÉRIO, P. F.; FONSECA, A. L.; BOTTA-PASCHOAL, C. M. R. & MOZETO, A.A. "Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: a case study of reservoirs and lakes in southeast Brazil". *Aquat. Ecosys. Health and Manag.*, **8** (3): 313, 2005.
65. CARDOSO, L. M. N. & CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus



- compostos. Salvador, Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001.
66. COZZOLINO, S. M. F. *Biodisponibilidade dos nutrientes*. 1ª ed. Manole, Barueri, 2005. 631 p.  
Livro da Ana Rita
  67. VATHER, M.; AKESSON, A.; CECATELLI, C. & BERGLUND, S. "Gender difference in the disposition and toxicity of metals". *Env. Res.*, **104** (1): 85, 2007.
  68. PAOLIELLO, M. M. B. & CHASIN, A. A. M., *Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos*. Salvador, Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001.
  69. HOWARD, A. G. & STAHAM, P. J. *Inorganic trace analysis: philosophy and practice*. 1ª ed. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1993. 128. p.
  70. HOENIG, M.; BAETEN, H.; VANHENTENRIJK, S.; VASSILEVA, E. & QUEVAUVILLER, P. "Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods". *Anal. Chim. Acta*, **358** (1): 85, 1998.
  71. NEVES, M. A. & CARDOSO, M. S. N. "Water quality of the Jundiaí river (São Paulo state, southeastern Brazil): the need for integrated management". *Holos Environment*, **6** (2): 91, 2000.
  72. CONAMA. [www.mma.gov.br/conama/](http://www.mma.gov.br/conama/)
  73. REIS, E. L. T.; COTRIM, M. E. B.; RODRIGUES, C. & PIRES, M. A. F. "Identificação da influência do descarte de lodo de estações de tratamento de água". *Quim, Nova*, **30** (4): 865, 2007.
  74. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. 3ª ed. Editora da Unicamp, Campinas, 2008. 17 p.
  75. CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry*. 5ª ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994. 38 p.