

Q. AN. 09



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

**DETERMINAÇÃO DE METAIS (Al, Cu, Fe e Mn) EM SEDIMENTOS
DA BARRAGEM DE MASSINGIR POR "FAAS"**



Autor: Moisés Rogério Guambe

Maputo, Julho de 2007



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**



FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

**DETERMINAÇÃO DE METAIS (Al, Cu, Fe e Mn) EM SEDIMENTOS
DA BARRAGEM DE MASSINGIR POR "FAAS"**



Autor: Moisés Rogério Guambe

Supervisora: Prof. Doutora Fung Dai Kin

Maputo, Julho de 2007

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 81 - T. L
DATA 08.10.2008
AQUISIÇÃO..Oferta.....
COTA.....

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais José Faustino Guambe e Talita Moisés Bambo, aos meus irmãos e sobrinhos.

Agradecimentos

Agradeço à minha supervisora Prof. Doutora Fung Dai Kin pela sua inquestionável disponibilidade, ao seu apoio moral e científico que foi o meu alicerce em questões de consultas e a sua boa orientação para a efectivação deste trabalho.

À dr^a. Perpétua Scarlet do Departamento de Ciências Biológicas pelo seu apoio no trabalho de campo (colheita das amostras).

Ao Departamento de Geologia por ter cedido o laboratório de sedimentologia para moagem dos sedimentos.

Um agradecimento especial ao dr. Paulino Muteto pelo seu apoio moral e científico dado durante o treinamento com o espectrofotómetro de absorção atómica com chama.

Agradeço aos meus pais José Faustino Guambe e Talita Moisés Bambo pela educação que me foi dada durante todo o percurso da minha vida até a efectivação deste trabalho.

Aos meus irmãos Adelina, Olga, Gustavo, Josito, Jeje e Agnelo, à minha prima Otília e aos meus sobrinhos Niels, Kere, Moses, Talita e Zezinho o meu muito obrigado pelo apoio moral.

A todo o corpo docente do Departamento de Química – UEM, pelo apoio moral e científico dado durante todo o percurso estudantil até à efectivação deste trabalho.

Uma profunda gratidão aos meus amigos e colegas de Faculdade Leonel Monteiro, Bruno Dimande, Stélio Gume, Vítor Matimele, Joaquim Chavane, Flávio Jonas, Sancho da Costa, Alfredo Chiau, Lúcio Nhamundo e Leonildo Fernandes pelo acompanhamento e ajuda prestada durante o tempo de "carteira".

A todos os que directa ou indirectamente contribuíram para a realização e culminação deste trabalho o meu muito obrigado.

Declaração de honra

Declaro por minha honra que este trabalho é da minha autoria e resulta da pesquisa bibliográfica, experiências laboratoriais, tratamento e interpretação de dados por mim efectuados.

Maputo, Julho de 2007

Moisés Rogério Guambe
(Moisés Rogério Guambe)

Resumo

O presente estudo enquadra-se no âmbito do projecto "MDSAR" (Massingir Dam and Smallholder Agricultural Rehabilitation), executado pela ARA – Sul (Administração Regional de Águas), financiado pelo BAD (Banco de Desenvolvimento Africano) e coordenado pelo Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Eduardo Mondlane. Os metais Al, Cu, Fe e Mn foram determinados em sedimentos da barragem de Massingir, no rio dos Elefantes, distrito de Massingir na Província de Gaza usando "FAAS" com o objectivo de avaliar o impacto ambiental destes metais na barragem.

As amostras de sedimentos foram colectadas em 5 estações nas profundidades máximas que variam de 4 a 20 m.

Para a validação do método espectrofotométrico foram usados materiais de referência de sedimentos de rio SARM 46 e 52 da "MINTEK" (África do Sul) para optimização das condições instrumentais e analíticas.

Os valores de % RSD para os materiais de referência e amostras foram muito bons, variando de 0,2 – 4,1% com excepção de uma solução amostra na determinação do Mn com um valor de % RSD de 6,7%.

Os erros relativos na determinação de Al, Cu, Fe e Mn também foram muito bons, com valores de 3,94%, 5,05%, 3,15% e 0,44% respectivamente.

As concentrações dos metais estudados Al, Cu, Fe e Mn nos sedimentos da barragem de Massingir situam-se nos intervalos de 8,37 – 9,98%, 67 – 85 µg/g, 5,39 – 7,23% e 518 – 959 µg/g respectivamente.

A legislação Moçambicana não prevê os limites de concentrações de metais permitidos em sedimentos de rios. Para a avaliação do impacto ambiental tomou-se como base os limites de concentrações permitidos em sedimentos segundo normas de vários países encontradas na literatura revista.

A concentração de Cu (73 µg/g) determinada no presente estudo é mais baixa que os limites de concentrações de Cu permitidos em sedimentos nas normas da África do Sul (100 µg/g) e Reino Unido (135 µg/g) mas mais elevada que os limites de concentrações de Cu permitidos em sedimentos nas normas da Austrália (60 µg/g), Alemanha (60 µg/g),

Holanda (36 $\mu\text{g/g}$), Estados Unidos da América (34 $\mu\text{g/g}$), Suíça (50 $\mu\text{g/g}$ são) e Canadá (8 $\mu\text{g/g}$).

Tomando como referência o limite da África do Sul, por este ser um país da mesma região que Moçambique, pode-se dizer que os sedimentos da barragem de Massingir não estão a ser poluídos com este metal.

Para Al, Fe e Mn não foram encontrados na literatura revista os limites de concentrações permitidos.

A maioria dos teores de Al, Cu, Fe e Mn encontrados em diversos estudos e países reportados na literatura consultada são inferiores aos do presente estudo.

O Cd foi determinado no laboratório SETPOINT em Pretória e a sua concentração é $< 1 \mu\text{g/g}$; comparando com os teores noutros lugares do mundo a maior parte também apresenta valores $< 1 \mu\text{g/g}$ pelo que este metal não está a poluir os sedimentos da barragem de Massingir.

Índice	Páginas
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJECTIVOS.....	2
3. METODOLOGIA DO TRABALHO.....	3
4. EMQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA DA BARRAGEM DE MASSINGIR.....	5
5. SEDIMENTOS E SOLOS.....	6
5.1. Contaminação dos solos.....	7
5.2. Ocorrência dos elementos estudados em solos.....	9
6. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA.....	11
6.1. Princípios básicos do método.....	11
6.2. Aparelhagem.....	12
6.3. Atomização por chama.....	13
7. INTERFERÊNCIAS.....	17
8. MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO.....	19
9. PARÂMETROS IMPORTANTES EM "FAAS".....	20
10. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
10.1. Equipamento, material e reagentes.....	21
10.2. Lavagem do material.....	22
10.3. Teor dos elementos analisados nos materiais de referência.....	23
10.4. Amostragem.....	24
10.5. Procedimentos laboratoriais.....	25
10.6. Massas tomadas para dissolução dos materiais de referência e das amostras.....	28
10.7. Preparação das soluções – padrão.....	28
10.8. Determinações em "FAAS".....	30
11. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E RESPECTIVO TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	39
12. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS POR "FAAS", "XRF" E "ICP".....	46
13. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	52

14. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	61
14.1. Conclusões.....	61
14.2. Recomendações.....	62
BIBLIOGRAFIA.....	63

Anexo 1: Concentração de metais em sedimentos de diferentes regiões do mundo (Tabela A-1).....A-1

Anexo 2: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência para Cu (Tabela A-2).....A-4

Anexo 3: Resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ (ppm) do Cu dos materiais de referência comparados com os valores recomendados (VR) em ppm (p/p) (Tabela A-3).....A-5

Anexo 4: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência para Mn (Tabela A-4).....A-6

Anexo 5: Resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ (ppm) do Mn dos materiais de referência comparados com os valores recomendados (VR) (Tabela A-5).....A-7

Lista de abreviaturas

%RSD: Desvio padrão relativo percentual

"AAS": Espectrofotometria de absorção atômica

"FAAS": Espectrofotometria de absorção atômica com chama

"GPS": Sistema global de localização

"IAEA": Agência Internacional de Energia Atômica

"ICP": Plasma indutivamente acoplado

"ICP – MS": Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa

"MINTEK": Conselho para Tecnologia Mineral, África do Sul

VR: Valor recomendado

"XRF": Fluorescência de raios – X

Lista de tabelas	Páginas
Tabela 1: Teor de alguns metais pesados em solos, crosta da terra e sedimentos.....	9
Tabela 2: Teor de ferro em rochas sedimentares (%)	10
Tabela 3: Temperaturas das chamas.....	14
Tabela 4: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SARM 46.....	23
Tabela 5: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SARM 52.....	23
Tabela 6: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SL – 1.....	23
Tabela 7: Quadro – resumo da solubilização usando mistura ácida (H ₂ O:HNO ₃ :HClO ₄)	27
Tabela 8: Massas tomadas no material de referência.....	28
Tabela 9: Massas tomadas das amostras analisadas.....	28
Tabela 10: Quadro – resumo da preparação das soluções – padrão de Al.....	29
Tabela 11: Quadro – resumo da preparação das soluções – padrão de Cu.....	29
Tabela 12: Quadro – resumo da preparação das soluções – padrão de Fe.....	30
Tabela 13: Quadro – resumo da preparação das soluções – padrão de Mn.....	30
Tabela 14: Condições instrumentais para determinação de Al, Cu, Fe e Mn.....	31
Tabela 15: Absorvâncias das soluções – padrão da curva de calibração de Al.....	31
Tabela 16: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras de Al.....	32
Tabela 17: Absorvâncias das soluções – padrão da curva de calibração de Cu.....	33
Tabela 18: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras de Cu.....	34
Tabela 19: Absorvâncias das soluções – padrão da curva de calibração de Fe.....	35
Tabela 20: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras de Fe.....	36
Tabela 21: Absorvâncias das soluções – padrão da curva de calibração de Mn.....	37
Tabela 22: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras de Mn.....	38
Tabela 23: Resultados experimentais em % (p/p) de Al ₂ O ₃ no material de referência e nas amostras.....	42

Tabela 24: Resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ (ppm) de Cu no material de referência e amostras.....	43
Tabela 25: Resultados experimentais em % (p/p) de Fe_2O_3 no material de referência e nas amostras.....	44
Tabela 26: Resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ (ppm) de Mn no material de referência e nas amostras.....	45
Tabela 27: Comparação dos métodos "FAAS" e "XRF".....	47
Tabela 28: Comparação dos métodos "FAAS" e "ICP".....	47
Tabela 29: Dados estatísticos de calibração para Al, Cu, Fe e Mn ("FAAS" e "XRF")...48	
Tabela 30: Limites de confiança de "a" e "b" ("FAAS" e "XRF").....	51
Tabela 31: Dados estatísticos de calibração de Cu e Mn ("FAAS" e "ICP").....	51
Tabela 32: Limites de confiança de "a" e de "b" ("FAAS" e "ICP").....	51
Tabela 33: Concentrações dos metais Al, Cd, Cu, Fe e Mn em sedimentos da barragem de Massingir.....	52
Tabela 34: Teor dos metais Al, Cd, Fe e Mn em sedimentos e águas na barragem de Massingir.....	53
Tabela 35: Concentração dos metais Al, Cd, Fe e Mn em sedimentos de diferentes regiões do mundo.....	53
Tabela 36: Teor limite de Cd e Cu em sedimentos de alguns países.....	54

Lista de figuras	Páginas
Fig. 1: Área do rio dos Elefantes.....	5
Fig. 2: Localização das cinco estações de amostragem.....	24
Fig. 3: Curva de calibração de Al.....	32
Fig. 4: Curva de calibração de Cu.....	33
Fig. 5: Curva de calibração de Fe.....	35
Fig. 6: Curva de calibração de Al.....	37
Fig. 7: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF"na determinação de Al.....	49
Fig. 8: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF"na determinação de Cu.....	49
Fig. 9: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF"na determinação de Fe.....	49
Fig. 10: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF"na determinação de Mn.....	49
Fig. 11: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "ICP"na determinação de Cu.....	50
Fig. 12: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "ICP"na determinação de Fe.....	51
Fig. 13: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "ICP"na determinação de Mn.....	51
Fig. 14: Diagrama do teor de Al.....	55
Fig. 15: Diagrama do teor de Cu.....	56
Fig. 16: Diagrama do teor de Fe.....	58
Fig. 17: Diagrama do teor de Mn.....	60

1. INTRODUÇÃO

Sedimentos são parte integrante e dinâmica das bacias de rios. Formam-se a partir de alterações geológicas de minerais e solos e são normalmente considerados como depósitos de metais pesados [37].

Os metais pesados encontram-se geralmente associados aos sedimentos, dependendo a sua assimilação do próprio sedimento e da afinidade do metal para estar ligado a uma determinada fase – suporte.

A facilidade com que se processa essa ligação é elevada quando os metais são introduzidos no sistema sob a forma solúvel. Fenómenos de precipitação, adsorção e complexação estão na origem do aparecimento de elevadas concentrações de metais nos sedimentos [18].

Estes metais não são fixados permanentemente pelos sedimentos podendo ser libertados por alterações físico – químicas do meio.

Este mecanismo de troca sedimento – água atribui ao sedimento, por um lado um papel muito importante na explicação da poluição das águas e por outro um papel na captação de metais [18].

A ocorrência de níveis elevados de metais pesados em sedimentos pode ser um bom indicador da poluição induzida por fontes antropogénicas. Vários estudos têm registado elevadas concentrações de metais em rios, causadas por fontes industriais, agricultura, assim como esgotos domésticos, que contribuem mais para o enriquecimento natural de sedimentos do que por mudanças geológicas [5].

A crescente utilização de metais pesados pela indústria e por outras actividades económicas e populacionais, indispensáveis à vida moderna, tem provocado alterações do ciclo geoquímico natural desses metais, resultando numa maior dispersão nos sistemas aquáticos e terrestres. Esta poluição, devido à sua toxicidade para a biota e para o próprio Homem, constituiu altamente, uma das preocupações mundiais [39].

No presente trabalho, estuda-se a contaminação de sedimentos por metais – Al, Cu, Fe e Mn na barragem de Massingir, que se localiza sobre o rio dos Elefantes, afluente do rio Limpopo, no distrito de Massingir, província de Gaza,.

A maior parte da área percorrida pelo rio dos Elefantes situa-se no lado da África do Sul onde se realizam actividades de reflorestamento, mineração, geração de energia eléctrica, actividades domésticas e industriais. Do lado de Moçambique em volta da barragem de Massingir residem permanentemente cerca de 4000 habitantes que na sua maioria são inteiramente dependentes do reservatório para o abastecimento de água para consumo, necessidades básicas de saneamento, actividades agrícolas e pesqueiras [11], [30].

2. OBJECTIVOS

O presente trabalho foi realizado com os seguintes objectivos:

Geral:

- ◆ Avaliar o grau de contaminação dos sedimentos da barragem de Massingir pelos metais Al, Cu, Fe e Mn.

Específicos:

- ◆ Optimizar as condições analíticas e os parâmetros instrumentais para determinação de Al, Cu, Fe e Mn, pelo método de espectrofotometria de absorção atómica com chama ("FAAS") usando 3 materiais de referência de sedimentos;
- ◆ Validar o método através da comparação dos resultados obtidos nos materiais de referência com os valores certificados;
- ◆ Determinar os metais Al, Cu, Fe e Mn em sedimentos da barragem de Massingir;

- ◆ Comparar os resultados obtidos nas amostras pelo método "FAAS" e pelos métodos "ICP", "ICP - MS" e "RFX".

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

O trabalho foi realizado obedecendo a 4 etapas a saber:

— Cálculos preliminares

Os cálculos preliminares consistiram em estimar as massas por pesar, os volumes finais das soluções e as diluições necessárias para as amostras e os materiais de referência, tendo em conta os intervalos de trabalho dos elementos a determinar por "FAAS".

— Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha de informações sobre métodos de solubilização de sedimentos de rios, princípios de funcionamento da "FAAS", possíveis interferências na determinação do anólito, questões ambientais, normas sobre qualidade de águas e sedimentos, consultando artigos de revistas científicas, comunicações de congressos de geoquímica, livros de química analítica, relatórios de trabalhos ligados a análises químicas, manuais de instruções e operação dos instrumentos de absorção atômica, e pesquisa pela Internet.

— Parte experimental

A parte experimental consistiu em:

Trabalho de campo:

- ◆ Colheita das amostras

Trabalho no laboratório:

- ◆ Treino com espectrofotômetro de absorção atômica com chama;
- ◆ Moagem e peneiração das amostras;
- ◆ Preparação das condições laboratoriais: selecção e lavagem do material necessário;
- ◆ Solubilização das amostras e dos materiais de referência;
- ◆ Preparação das soluções de: amostras, materiais de referência e – padrão;
- ◆ Optimização das condições analíticas e dos parâmetros instrumentais;
- ◆ Determinação dos teores dos elementos em estudo.

— Tratamento dos resultados

Consistiu em:

- ◆ Cálculo dos teores dos elementos em estudo nas amostras, nos materiais de referência, erros relativos e diluição das soluções;
- ◆ Tratamento estatístico dos dados;
- ◆ Interpretação e discussão dos resultados.

— Elaboração do relatório

Consistiu na compilação de toda a informação adquirida durante o trabalho, respeitando o regulamento do trabalho de licenciatura vigente na Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane.

4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA DA BARRAGEM DE MASSINGIR

A barragem de Massingir localiza-se no sul da República de Moçambique, província de Gaza, distrito de Massingir, sobre o rio dos Elefantes, afluente do rio Limpopo. Situa-se entre as latitudes 23° 55' e 23° 58' sul e entre as longitudes 31° 55' e 32° 09' este.

A figura 1 mostra a área ocupada pelo rio dos Elefantes.

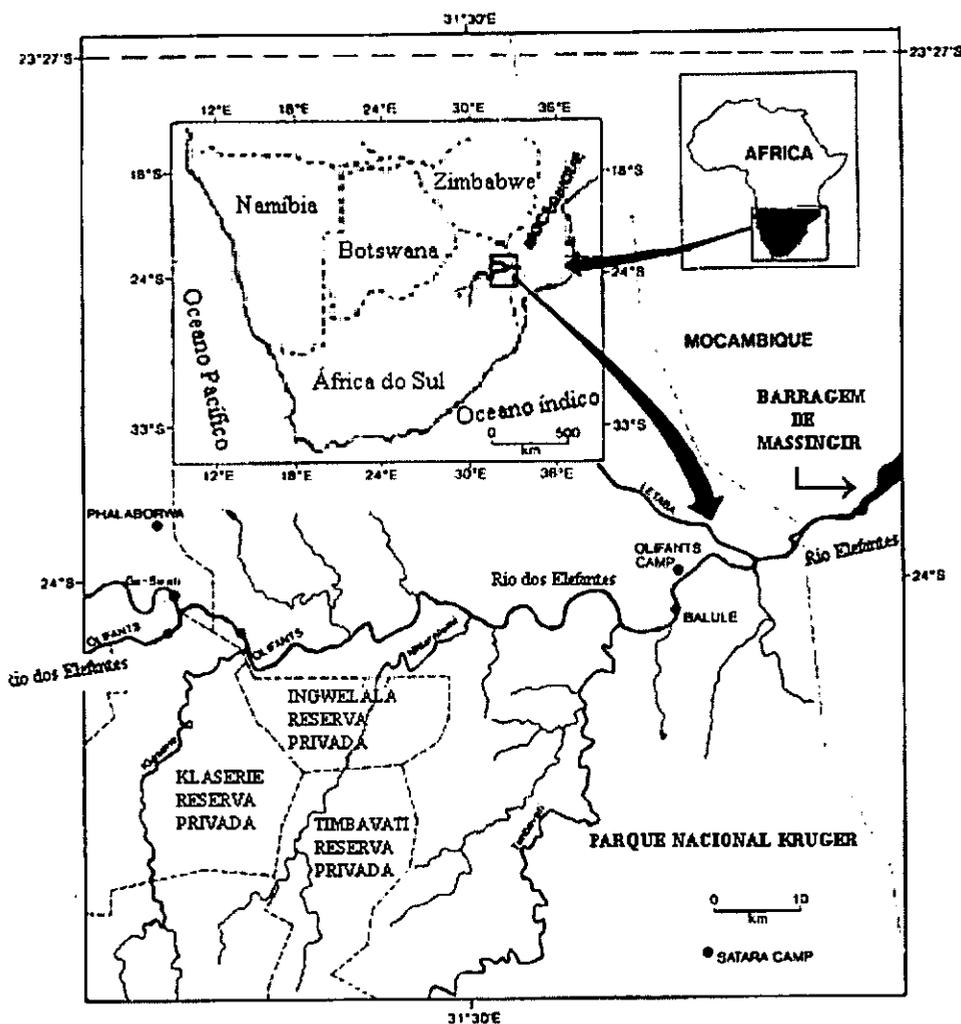


Fig. 1: Área do rio dos Elefantes [11], [50]

A barragem de Massingir foi construída entre 1972 e 1977, com o objectivo de abastecer água, gerar energia hidroeléctrica e controlar as inundações à jusante. O reservatório de Massingir é uma das estruturas mais importantes de Moçambique para fins de armazenamento de águas [30].

O rio dos Elefantes tem a sua origem próximo da região de Bethal, tem confluência com o rio Wilge, norte do Witbank, na República de África do Sul. Este rio percorre uma área de 67,540 Km² dos quais 98% (66,500 Km²) está no lado da África do Sul [11], [30].

A camada – rochosa da área da barragem de Massingir é composta por riólitos e ignimbritos próximos da idade jurássica, faz fronteira com um complexo cretácico sedimentar de xistos, conglomerados e calcários e arenitos do quaternário que se encontram mais a leste. À montante do rio Limpopo está situada em rochas sedimentares terciárias de composição indiferenciada. A metade da jusante do rio corre por uma área de argilas e areias do quaternário (área de Chokwé), sedimentos calcários de lagos e sedimentos de várias origens mais próximos da costa. Não existe nenhum potencial de exploração mineira ao longo do rio dos Elefantes e a jusante do rio Limpopo do lado de Moçambique.

Os depósitos inconsistentes na bacia do baixo Limpopo são formados por camadas alternadas de argila marinha e areia aluvial [30].

A sedimentação na barragem é a combinação de sedimentos levados pelo rio dos Elefantes com partículas orgânicas e carbonatadas formadas no próprio reservatório. A sedimentação dá origem à produção microbial e uma fauna de base, que eventualmente contribuem para a produção de peixe. Como parte do sedimento é exposta, como lama lisa e é cultivada durante a estação seca, a acumulação do sedimento é interrompida e explorada para agricultura nestas partes do reservatório [30].

5. SEDIMENTOS E SOLOS

Os sedimentos são depósitos de material sólido, formados por acção de um meio móvel (vento, gelo ou água), na superfície da terra. Esses depósitos são constituídos por areias de praia, lama lacustre, seixos de cursos de água, recifes de corais e dunas de deserto.

As duas fontes principais que determinam essa variedade são a origem das partículas e o ambiente de deposição dessas partículas [25].

Os sedimentos formam-se dentro ou fora da área onde ocorre a deposição final, do seguinte modo:

- o Erosão de rochas pré – existentes que se situam a várias distâncias do lugar onde eventualmente se acumulam;
- o Dentro da área de deposição, vários invertebrados dotados de conchas extraem carbonato de cálcio da água do mar para construir os seus esqueletos; após a morte, as respectivas conchas depositam-se juntamente com outros sedimentos [25], [37] .

A composição dos sedimentos é geralmente o reflexo da composição das rochas que sofrem erosão na origem e da natureza dos precipitados orgânicos e inorgânicos susceptíveis de se formarem no sítio de deposição [25].

Outra variável importante no estudo de sedimentos relaciona-se com o que acontece física e quimicamente a estes materiais após a deposição, quando sujeitos a processos de compactação, cimentação e recristalização, de modo a transformá-los em rochas [25].

Consideram-se, portanto, três factores separados do ambiente, responsáveis pela formação de rochas sedimentares:

- 1) A génese das partículas sedimentares na fonte de produção;
- 2) O transporte e posterior deposição dessas partículas;
- 3) A transformação e deposição das partículas soltas numa rocha sedimentar compacta, litificada [25].

5.1. Contaminação dos solos

O solo é um componente muito específico da biosfera porque não é somente um acumulador de contaminantes, mas também como um pára-choque, controlando o transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota.

Metais provenientes de várias fontes podem alcançar a superfície do solo cujas propriedades físicas e químicas vão determinar o destino desses elementos.

Embora a química da contaminação dos solos tenha sido recentemente objecto de muitos estudos, muito há ainda por investigar sobre a poluição por metais.

A contaminação dos solos, especialmente por metais pesados, dura mais tempo do que em outros componentes da biosfera, o que leva a parecer que seja virtualmente permanente.

As fontes de contaminação dos solos por metais pesados são provavelmente, na escala global, entre outras, o crescimento das actividades industriais, a agricultura pelo uso de fertilizantes e pesticidas, esgotos municipais e actividades domésticas [32].

— Elementos traço

Elementos – traço são elementos presentes a um nível $<1\%$ em materiais naturais tais como a litosfera; se as concentrações forem muito elevadas, eles podem ser tóxicos em organismos vivos. Os elementos – traço incluem metais – traço, metais pesados, metalóides, macronutrientes e inorgânicos – traço [42]. Na literatura pode ser encontrado outro critério para o limite do teor nos elementos – traço, como $<0,01\%$, reservando-se a designação de elemento menor para teores entre 0,01 e 1%.

As fontes dos elementos – traço são materiais do próprio solo (rochas), fertilizantes comerciais, biosólidos, água de irrigação, resíduos de carvões combustíveis, indústrias de fundição de metais, auto emissão e outros.

A tabela 1 mostra o teor de elementos – traço em solos, crusta da terra e sedimentos.

Tabela 1: Teor de alguns metais pesados em solos, crosta da terra e sedimentos [42]

Elemento	Solos (mg / kg)				Crusta da terra (média)	Sedimentos (média)
	Mediana ^a	Intervalo ^a	Mediana ^b	Intervalo ^b		
Al	72.000	700 - <100.000	71.000	10.000-300.000	82.000	72.000
Cd	—	—	0.35	0.01-2	0.11	0.17
Cr	54	1-2.000	70	5-1.5000	100	72
Cu	25	<1-700	30	2-250	50	33
Fe	26.000	100->100.000	40.000	2.000-550.000	41.000	41.000
Mn	550	<2-7.000	1.000	20-10.000	950	770
Ni	19	<70-300	35	2-750	80	52
Pb	19	<10-700	35	2-300	14	19
Zn	230	<20-2.000	400	60-2.000	190	150

^aRepresenta análise de solos e e outros materiais superficiais dos Estados Unidos Continental (regolitos incluindo areias do deserto, areia das dunas, depósitos de praia e eluviais)

^bRepresenta análises de solos em redor do mundo.

5.2. Ocorrência dos elementos estudados em solos

Alumínio

O Al é um dos principais constituintes da crosta da terra. Ocorre geralmente em rochas em intervalos de 0,45 – 10% e frequentemente na sua forma iónica estável, Al³⁺ [32].

Cobre

O Cu na crosta da terra é muito abundante em rochas máficas e intermediárias e tem a tendência de não aparecer em rochas carbonatadas. O ião de Cu é um catião traço muito versátil, e em solos ou material depositado exhibe grande capacidade para interagir quimicamente com compostos minerais e orgânicos do solo.

O Cu pode também precipitar com vários aniões tais como sulfetos, carbonatos e hidróxidos.

O valor médio de Cu em solos superficiais de diferentes países varia de 6 – 60 µg/g (ppm), sendo altíssimo para grupos de solos ferralíticos e baixo para solos arenosos e solos orgânicos [32].

Ferro

Fe é um dos constituintes maiores da litosfera e inclui aproximadamente 5%, sendo concentrado principalmente na série máfica de rochas magmáticas. A abundância global do ferro é calculada em cerca de 45%.

Em solos o Fe ocorre principalmente sob a forma de óxidos e hidróxidos como pequenas partículas ou associado a superfícies de outros minerais [32].

A tabela 2 indica o intervalo médio das concentrações de Fe em diferentes tipos de rochas sedimentares.

Tabela 2: Teor de ferro em rochas sedimentares (%) [32]

Rochas Sedimentares	Fe (%) p/p
Sedimentos argilosos	3.33 – 4.7
Xistos	4.3 – 4.8
Arenitos	1.0 – 3.0
Calcários, dolomites	0.4 – 1.0

Manganês

Manganês é um dos elementos – traço mais abundantes na litosfera, ocorrendo em rochas num intervalo de 350 – 2000 µg/g; a altas concentrações é usualmente associado às rochas máficas.

Mn forma um número de minerais onde ocorre como iões Mn^{2+} , Mn^{3+} ou Mn^{4+} e é conhecido como substituinte de alguns catiões bivalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+}) em silicatos e óxidos [32].

6. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

O método usado para a determinação dos metais pesados foi a espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama "FAAS"

6.1. Princípio básico do método

A espectrofotometria de absorção atômica ("AAS") baseia-se na absorção da radiação electromagnética nas zonas do visível e ultravioleta por átomos neutros do anólito no estado gasoso e fundamental.

Em "AAS" as amostras são geralmente atomizadas por chama, câmara de grafite ou geração de hidretos.

Quando se faz incidir uma radiação característica do elemento considerado sobre os átomos neutros desse elemento, no estado de vapor, estes absorvem radiação, produzindo uma transição electrónica.

A transição do nível quântico E_0 para E_1 , corresponde à absorção de energia radiante, sendo a quantidade de energia absorvida (ΔE) determinada pela equação de Bohr [49]:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Onde:

ΔE – Energia de excitação

E_1 – Energia no estado excitado

E_0 – Energia no estado fundamental

h – Constante de Planck

c – Velocidade da luz

λ – Comprimento de onda

A absorção da radiação luminosa depende da população de átomos no estado fundamental e é proporcional à concentração do anólito na solução. Esta proporcionalidade é descrita pela lei de Lambert – Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = a \cdot b \cdot C \quad (2)$$

Onde:

A: absorvância

a: absorptividade

I_0 : feixe luminoso incidente

b: caminho óptico na chama

I_1 : feixe luminoso emergente

C: concentração

6.2. Aparelhagem

Um espectrofotómetro de absorção atómica é constituído basicamente por quatro componentes a saber [19], [49]:

— Sistema de emissão

Consiste numa fonte de radiação que emite o espectro do elemento a analisar; a radiação emitida é dirigida para o meio absorvente formado por átomos da amostra.

— Sistema de absorção

O principal componente deste sistema é o vapor atómico que vai absorver parte da energia emitida pela fonte. Este sistema compreende ainda todos os sistemas e acessórios que estão envolvidos na produção do vapor atómico, começando pelos meios de introdução da amostra.

— Sistema de selecção

Este sistema inclui a parte óptica para a selecção espectral: filtros, monocromadores e acessórios mecânicos.

— Sistema de detecção ou registo

O sistema de detecção e registo inclui o fotodetector que recebe e mede a intensidade da luz absorvida, o amplificador e o registador.

A linha de ressonância que sai do monocromador é enviada ao fotomultiplicador que gera um sinal que pode ser exibido de modo digital em unidades de absorvância, que podem ser convertidas em unidades de concentração através da lei de Lambert – Beer.

6.3. Atomização por chama

Quando a solução da amostra, na forma de aerossol, alcança a chama, verificam-se os seguintes acontecimentos em série:

- ◆ O solvente é vaporizado deixando partículas diminutas do sal, que são primeiro fundidas e depois vaporizadas;
- ◆ Uma parte ou a totalidade das moléculas gasosas é progressivamente dissociada produzindo átomos neutros;
- ◆ Uma parte dos átomos metálicos livres pode combinar-se com radicais, ou átomos presentes nos gases da chama, ou introduzidos juntamente com o elemento em estudo;
- ◆ Vapores dos átomos metálicos neutros, ou das moléculas contendo o átomo metálico, encontram-se na sua maioria no estado fundamental, podendo absorver a radiação incidente específica proveniente de uma lâmpada, o que por sua vez, pode causar ionização ou excitação destes átomos à custa do calor da chama;
- ◆ Dá-se uma inversão dos níveis excitados dos átomos, moléculas ou iões, para o estado electrónico fundamental, parcialmente por impactos com outras espécies e também espontaneamente por emissão da radiação [19], [41].

— Tipos de chama usados em absorção atómica

Em "FAAS", a chama tem duas funções importantes:

- ◆ Vaporização da amostra;

- ♦ Atomizar as espécies moleculares presentes na amostra.

Uma chama satisfatória deve atingir temperatura suficientemente elevada para cumprir devidamente as funções citadas, e por outro lado, o seu próprio espectro não deve interferir com os espectros de absorção por medir.

Os tipos de chama mais frequentemente usados são ar - acetileno e óxido nitroso - acetileno.

As concentrações lidas das espécies atómicas e moleculares variam com a posição do queimador.

A velocidade de combustão, para a chama ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno é de 160 e 460cm/s respectivamente, que é relativamente lenta para permitir um tempo de residência suficiente dos átomos na zona de absorção e aumentar a sensibilidade do método.

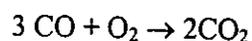
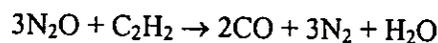
A chama óxido nitroso/acetileno é vantajosa para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilização é inibida por outras espécies presentes na amostra, e ainda ultrapassar os problemas de formação de compostos moleculares muito estáveis o que não numa chama ar/acetileno não se consegue. [19], [27], [41].

A tabela 3 indica a zona de temperaturas para os dois tipos de chama.

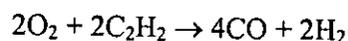
Tabela 3: Temperaturas das chamas [19]

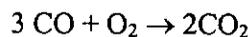
Comburente	Gás Combustível	Gama de temperatura (°C)
Ar	Acetileno	2100 - 2400
Óxido nitroso	Acetileno	2650 - 3200

A reacção que ocorre na chama óxido nitroso/acetileno é a seguinte:



Para a chama ar/acetileno, a reacção principal é:





— Processo de atomização

Atomização é o mecanismo segundo o qual a amostra passa ao estado de vapor atômico.

No processo da produção de átomos livres há que considerar:

1. Nebulização
2. Evaporação da solução amostra
3. Fusão e vaporização
4. Dissociação térmica
5. Ionização

— Nebulização

Quase todos os espectrofotômetros de atomização por chama usam uma nebulização (aspiração) pneumática da amostra líquida; o aerossol, é enviado em fluxo constante para a chama onde ocorre a atomização.

O líquido é arrastado ao longo de um capilar, devido à diferença de pressão gerada pela corrente gasosa a alta velocidade. O aerossol final é constituído por gotículas de diferentes dimensões; as gotas de diâmetro superior a 20µm são rejeitadas e drenadas, as restantes misturam-se com os gases da chama [19].

— Evaporação da solução na chama

A evaporação do solvente na chama é um processo rápido onde se obtêm partículas sólidas, cuja eficiência depende de 4 factores:

- a) Tamanho das gotas – evaporação rápida na presença de gotas pequenas e uniformes;
- b) Naturezas química do solvente – solventes voláteis evaporam mais rapidamente;
- c) Temperatura da chama – maior temperatura, maior velocidade de evaporação do solvente;

- d) Velocidade de aspiração da solução amostra – menor velocidade de aspiração da amostra, maior evaporação [19].

— Fusão e vaporização

Após a evaporação da solução, as partículas sólidas são calcinadas e posteriormente são fundidas e vaporizadas (ou volatilizadas). Durante este processo, as propriedades químicas alteram-se devido à presença de elementos contaminantes e aos gases da chama, razão pela qual muitas interferências químicas ocorrem nesta fase. É tomada como exemplo a formação de compostos intermediários moleculares, como óxidos dificilmente dissociáveis [19].

— Dissociação térmica

Em absorção atômica com chama, esta fornece a energia necessária para a dissociação de moléculas em átomos livres. O processo de dissociação pode ser representado pela equação:



Onde:

MA – composto molecular

M⁺ – metal

A⁻ – anião

Entretanto, o equilíbrio da reacção acima indicada pode ser alterado por 3 factores que afectam a concentração dos átomos do metal na chama:

- O anião com o qual o átomo do metal está associado
- A temperatura da chama
- A composição dos produtos de combustão, reacções secundárias e ionização [19], [41].

— Ionização

Elementos que possuem um potencial de ionização baixo são susceptíveis de se ionizarem, pelo que se deve adicionar um elemento com baixo potencial de ionização (soluções de metais alcalinos), que servem como tampão de ionização deslocando o equilíbrio da reacção de ionização no sentido de átomos neutros [19], [41].



Onde:

M: átomo neutro do metal

M⁺: ião positivo do metal

e⁻: electrão

É durante este processo de ionização que ocorrem interferências de ionização, que levam a uma diminuição de átomos que vão absorver a radiação, conseqüentemente menor absorvância, o que levará a uma determinação parcial do anólito.

7. INTERFERÊNCIAS

As interferências geralmente observadas em "FAAS" são:

— Interferências químicas

Este tipo de interferência é causado pela formação de qualquer composto que evita, pelo menos parcialmente, a atomização do anólito. As interferências químicas devem-se fundamentalmente ao facto de:

- a) a conversão do anólito em átomos não ser quantitativa, devido a dificuldades em fundir e vaporizar o sal;
- b) as moléculas não serem completamente dissociadas, ou os átomos livres reagirem espontaneamente com outros átomos [19], [41].

Em "FAAS" estas interferências podem ser eliminadas pelo uso de chama com temperaturas mais elevadas (chama óxido nitroso – acetileno) ou pela adição de agentes de libertação.

— Interferências de ionização

Trata-se de um tipo de interferência em que se dá a ionização dum dada percentagem dos átomos na chama; conseqüentemente há uma diminuição do número de átomos neutros disponíveis que podem absorver a radiação ao comprimento de onda seleccionado [19].

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a ionização de átomos livres num vapor atômico pode ser considerada através do seguinte mecanismo



Onde:

M: átomo neutro

M⁺: ião positivo

e⁻: electrão

Uma maneira de evitar esta interferência é baixar a temperatura da chama que, em contrapartida, poderá aumentar interferências químicas. Pode-se também adicionar ao elemento em estudo uma substância facilmente ionizável, o que faz aumentar a pressão parcial dos electrões, deslocando o equilíbrio para a formação dos átomos neutros.

Os tampões de ionização a usar são metais alcalinos [19].

— Interferências físicas da matriz

Devem-se a factores de ordem física como a viscosidade, a tensão superficial, a densidade ou volatilidade do solvente e dos reagentes usados na preparação das soluções.

Estas interferências podem ser moderadas diluindo as soluções ou optando pelo método mais complexo e difícil que corresponde a igualar as composições globais das soluções, através do método de adição – padrão [24].

— Interferências espectrais

Referem-se à sobreposição do sinal do anólito com outros sinais devido a outros elementos ou moléculas na amostra ou com sinais causados pela chama.

Estas interferências podem ser eliminadas ou minimizadas usando o corrector do "background" de deutério ou Zeeman [24], [41].

8. MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

Os métodos de calibração mais usados em "AAS" são:

- ◆ Método de calibração normal;
- ◆ Método de adição padrão.

— Método de calibração normal

É o mais prático e pode ser usado quando não há interferências causadas pela matriz da amostra. A determinação de um dado elemento em várias amostras, é efectuada usando a mesma curva de calibração normal.

As soluções – padrão (usualmente 3 a 4), assim como o branco, são preparadas para estabelecer uma curva que cobre o intervalo de concentração do elemento em estudo.

A curva de calibração é obtida mediante a leitura das soluções – padrão e a concentração da amostra é determinada por interpolação.

— Método de adição – padrão

Tem a grande desvantagem de se ter que construir uma curva para cada amostra e exigir maiores quantidades de amostra.

Este método é aplicado quando a composição da amostra não é bem conhecida ou para matrizes complexas. Neste método igual número de alíquotas da amostra são diluídas com a adição de quantidades crescentes do anólito (a partir de uma solução – padrão), seguindo-se a adição do branco e do tampão de ionização ou agente de libertação conforme o caso a considerar e por fim completar o volume com água desionizada.

A concentração é determinada por extrapolação da absorvância zero pela intersecção do gráfico com o eixo das concentrações (abscissas).

Para a aplicação deste método é ainda necessário que, para a zona de concentração considerada o gráfico de calibração seja uma recta.

9. PARÂMETROS IMPORTANTES EM "FAAS"

— Sensibilidade

Sensibilidade é a concentração do elemento que dá um sinal de absorção de 1%, ou um valor de absorvância de 0.0044. Vem expressa em unidades de concentração (peso por volume) e é um parâmetro típico de "FAAS".

A sensibilidade de um elemento determina-se pela leitura de absorvância produzida por uma solução de concentração conhecida do elemento numa zona linear da curva de calibração, e resolvendo a equação (3).

$$S = \frac{dA}{dC} \text{ (ppm / 1\% Absorvância)} \quad (3)$$

Onde:

d A: variação da absorvância

d C: variação da concentração

— Limite de detecção

Limite de detecção é a quantidade mínima do anólito que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior que o do branco. Também pode ser descrito estatisticamente como a concentração do anólito que dá um sinal igual ao do branco acrescido de 3 desvios-padrão do branco e é determinado pela equação (4) [19].

$$L_D = \frac{3s_{y/x}}{b} \quad (4)$$

Onde:

L_D : limite de detecção

$s_{y/x}$: desvio padrão do resíduo na recta de calibração

b: declive da linha de regressão correspondente à recta de calibração

10. PARTE EXPERIMENTAL

10.1. Equipamento, material e reagentes

— Equipamento

- ◆ Busca fundo de Van Veen
- ◆ Máquina de moagem (FRITSCH – Poloerisette)
- ◆ Espectrofotómetro de absorção atómica por chama (Varian, Modelo Spectr AA 200, Plus)
- ◆ Balança analítica (Mettler AE 200, e: 0.0001 g)
- ◆ Estufa
- ◆ Placa de aquecimento
- ◆ Peneiro de 53 μm

— Material

- ◆ Balões volumétricos de vidro e de polietileno

- ◆ Cadinhos de teflon
- ◆ Copos de precipitação
- ◆ Frascos de polietileno
- ◆ Provetas de plástico e de vidro
- ◆ Pipetas
- ◆ Varetas de plástico e de vidro
- ◆ Luvas
- ◆ Papel de alumínio
- ◆ Sacos plásticos

— Reagentes

- ◆ HNO₃ 65% AR da Rochelle chemicals
- ◆ HClO₄ 70% AAR da SMM chemicals
- ◆ HF 48% AAR da SMM chemicals
- ◆ Soluções de 1000 µg/mL (ppm) de Al, Cu, Fe e Mn (SMM chemicals para "AAS")
- ◆ Água ultra – pura, desionizada e destilada.

10.2. Lavagem do material

Todo o material foi lavado em quatro estágios seguindo na sua maior parte, o descrito em [46]:

1. Com água da torneira e detergente
2. Com água destilada
3. Mergulhado em HNO₃ a 20% durante um dia e depois lavado com água destilada
4. Mergulhado em água desionizada, seco na estufa a 50^o C e guardado no exsiccador para evitar contaminações ambientais.

10.3. Teor dos elementos analisados nos materiais de referência

Para a otimização das condições analíticas e parâmetros instrumentais foi usado os materiais de referência:

- ◆ SARM 46 (sedimento de rio) do "MINTEK" ("Council for Mineral Technology", South Africa)
- ◆ SARM 52 (sedimento de rio) do "MINTEK" ("Council for Mineral Technology", South Africa)
- ◆ SL-1 (sedimento de lago) da "IAEA" ("International Atomic Energy Agency", Viena)

Tabela 4: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SARM 46

Óxido	Teor (%)	Elemento	Teor (µg/g)
Al ₂ O ₃	6.71	Cu	566
Fe ₂ O ₃	28.16		
MnO	1.14		

Tabela 5: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SARM 52

Óxido	Teor (%)	Elemento	Teor (µg/g)
Al ₂ O ₃	9.38	Cu	219
Fe ₂ O ₃	19.71		
MnO	0.27		

Tabela 6: Teor dos elementos e óxidos no material de referência SL-1

Elemento / Óxido	Teor (%)	Elemento	Teor (µg/g)
Fe	9.64	Cu	30
MnO	0.45		

10.4. Amostragem

No dia 6 de Março de 2007, foi realizada a colecta das amostras de sedimentos superficiais à profundidade máxima, em 5 estações da barragem de Massingir que foram localizadas por meio do aparelho "global position system" ("GPS").

A colheita foi feita com auxílio do busca fundo Van Veen; as amostras foram guardadas em sacos plásticos e conservadas no congelador até posterior pré - tratamento.

— Locais de amostragens

Para que a amostragem fosse a mais representativa possível da área de estudo, foram colectadas amostras em 5 estações a saber: estação 2 (E₂); 4 (E₄); 5 (E₅); 8 (E₈) e 10 (E₁₀) com as profundidades máximas de 20, 12, 6, 4 e 8 m respectivamente.

Colheu-se uma única amostra nas estações 2 e 4 e colheu-se em duplicado nas estações 5, 8 e 10.

A figura 2 mostra os pontos de amostragem

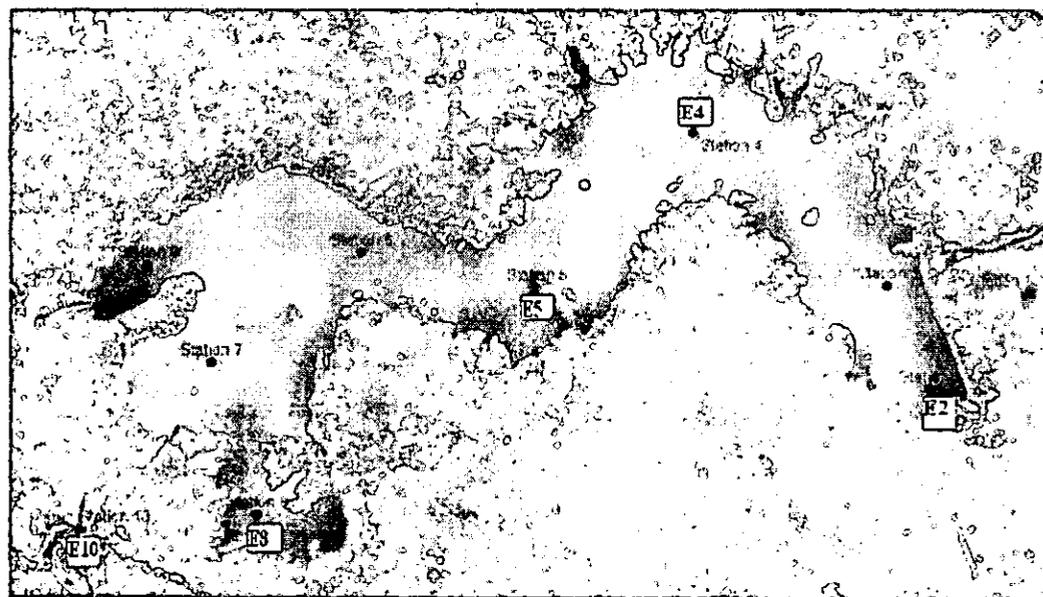


Fig. 2: Localização das cinco estações de amostragem [30]

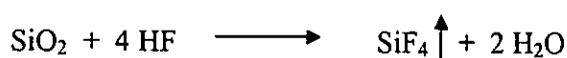
10.5. Procedimentos laboratoriais

As amostras foram descongeladas e posteriormente secas na estufa a 60 °C, em seguida foram moídas e a fracção fina separada com um peneiro de 53µm de granulometria [8], [17].

— Dissolução das amostras e materiais de referência SARM 46, SARM 52 e SL-1 [16]

A solubilização das amostras e materiais de referência obedeceu aos seguintes passos:

- 1) Pesou-se cerca de 0,5 g de cada uma das amostras em papel de alumínio, passou-se para um cadinho de teflon e depois humedeceu-se com algumas gotas de água ultra – pura.
- 2) Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e aqueceu-se suavemente por 30 min numa placa quente.
- 3) Deixou-se arrefecer e adicionou-se 2 mL de HClO₄ concentrado, 5 mL de HNO₃ concentrado e 5 mL de HF concentrado para eliminar a sílica na forma de SiF₄ durante o processo de evaporação na placa de aquecimento, segundo ilustra a equação da reacção (1)



Aqueceu-se a mistura na placa dentro do nicho até quase à secura, isto é, até cessar a libertação dos vapores brancos dos ácidos.

- 4) Lavou-se os cantos e as paredes do cadinho com 5 mL de água ultra – pura e a solução foi novamente aquecida até desenvolvimento de fumos densos brancos.
- 5) Repetiu-se os passos 2), 3) e 4) três vezes.

Os materiais de referência SARM 46 e SARM 52 não foram completamente atacados como as amostras pelo que se recorreu a um novo ataque para dissolver o resíduo, através da adição de 2mL de uma mistura ácida $H_2O:HNO_3:HClO_4$ concentrados (1:4:5) e 3mL de HF concentrado; aqueceu-se a mistura na placa dentro do nicho até quase à secura, isto é, até cessar a libertação dos vapores brancos dos ácidos.

Apenas dissolveu o resíduo no material de referência SARM 46. Continuou-se o ataque do material de referência SARM 52, aumentando o volume dos ácidos, 6 da mistura ácida (1:4:5) e 8 mL de HF. Tendo o resíduo dissolvido numa única evaporação.

- 6) Deixou-se arrefecer e adicionou-se 1 mL de HNO_3 concentrado para dissolver os possíveis sais e em seguida água ultra – pura até perfazer 50 mL da solução amostra e dos materiais de referência [16], [21].

O branco foi preparado seguindo o mesmo procedimento da solubilização das amostras, mas sem adição da amostra.

— Segunda variante para a dissolução dos materiais de referência SARM 46 e SARM 52

Esta segunda variante de solubilização foi realizada seguindo na sua maior parte, o descrito em [7].

Pesou-se cerca de 0,5 g de cada um dos materiais de referência em papel de alumínio, passou-se para um cadinho de teflon e depois humedeceu-se com algumas gotas de água ultra – pura.

Adicionou-se a mistura ácida $H_2O:HNO_3:HClO_4$ concentrados e HF concentrado para eliminar a sílica na forma de SiF_4 durante o processo de evaporação na placa de aquecimento.

Este ataque foi realizado variando as proporções e volumes da mistura ácida e HF, até que os materiais de referência solubilizassem como ilustra a tabela 7.

Tabela 7: Quadro – resumo da solubilização usando mistura ácida (H₂O:HNO₃:HClO₄)

	Material de referência	
	SARM 46	SARM 52
Mistura ácida H ₂ O:HNO ₃ :HClO ₄ (1:4:5) (mL)	3	3
HF (mL)	4	4
Nº de Evaporações	3	3
Solubilização	Não solubiliza	Não solubiliza
Mistura ácida H ₂ O:HNO ₃ :HClO ₄ (2:6:7) (mL)	8	8
HF (mL)	10	10
Nº de Evaporações	1	1
Solubilização	Solubiliza	Não solubiliza
Mistura ácida H ₂ O:HNO ₃ :HClO ₄ (1:6:2) (mL)	—	8
HF (mL)	—	10
Nº de Evaporações	—	1
Solubilização	—	Solubiliza

Deixou-se arrefecer e adicionou-se 1 mL de HNO₃ concentrado para dissolver os possíveis sais e em seguida água ultra – pura até perfazer 50 mL da solução dos materiais de referência.

Para a otimização das condições instrumentais foram usadas as soluções dos materiais de referência resultantes da primeira solubilização.

10.6. Massas tomadas para a dissolução dos materiais de referência e das amostras

As tabelas 8 e 9 mostram as massas (em gramas) tomadas para a dissolução dos materiais de referência e das amostras em duplicado.

Tabela 8: Massas tomadas do material de referência

Material de referência	Massa 1 (g)	Massa 2 (g)
SARM 46	0.5000	0.5002
SARM 52	0.5001	0.5004
SL - 1	0.5003	0.5002

1 e 2: réplicas

Tabela 9: Massas tomadas das amostras analisadas

Amostras	Massa 1 (g)	Massa 2 (g)
Sed. 2	0.5015	0.5007
Sed. 4	0.5014	0.5003
Sed. 5-1	0.5001	0.5009
Sed. 5-2	0.5014	0.5002
Sed. 8-1	0.5001	0.5006
Sed. 8-2	0.5025	0.5000
Sed. 10-1	0.5003	0.5001
Sed. 10-2	0.5001	0.5017

1 e 2: réplicas

10.7. Preparação das soluções – padrão

As soluções – padrão foram preparadas a partir das soluções de 1000 µg/mL (ppm) de Al, Cu, Fe e Mn.

Os padrões de Al foram preparados partindo directamente da solução – padrão de 1000 µg/mL.

Preparou-se padrões intermediários de 50 µg/mL de Cu, Fe e Mn tomando-se uma alíquota de 2,5 mL da solução – padrão de 1000 ppm, para um balão de 50,0 ml e perfazendo o volume com água desionizada.

Os padrões de Al, Cu, Fe e Mn usados na calibração foram preparados tomando-se uma alíquota apropriada da solução – padrão intermediária de 50 µg/mL para um balão de 50 mL e perfazendo o volume com água desionizada.

As tabelas 10, 11, 12 e 13 indicam a preparação das soluções – padrão de trabalho para cada elemento.

Soluções – padrão de Al

Tabela 10: Quadro resumo da preparação das soluções – padrão de Al

Padrões de Al	V Padrão de 1000 ppm (mL)	V HNO ₃ conc. (mL)	V KCl 20000 ppm (ml)	C Final (µg/mL)	
				Al	KCl
Padrão 1	0.5	1	5	10	2000
Padrão 2	2	1	5	40	2000
Padrão 3	4	1	5	80	2000

Soluções – padrão de Cu

Tabela 11: Quadro resumo da preparação das soluções – padrão de Cu

Padrões de Cu	V Padrão de 50 ppm (mL)	V HNO ₃ conc. (mL)	C Final (µg/mL)
Padrão 1	0.5	1	0.5
Padrão 2	1	1	1
Padrão 3	2	1	2
Padrão 4	3	1	3

Soluções – padrão de Fe

Tabela 12: Quadro resumo da preparação das soluções – padrão de Fe

Padrões de Fe	V Padrão de 50 ppm (mL)	V HNO ₃ conc. (mL)	C Final (µg/mL)
Padrão 1	5	1	5
Padrão 2	10	1	10
Padrão 3	15	1	15

Solução – padrão de Mn

Tabela 13: Quadro resumo da preparação das soluções – padrão de Mn

Padrões de Mn	V Padrão de 50 ppm (mL)	V HNO ₃ conc. (mL)	C Final (µg/mL)
Padrão 1	1	1	1
Padrão 2	2	1	2
Padrão 3	3	1	3
Padrão 4	5	1	5

10.8. Determinações por "FAAS"

A tabela 14 mostra as condições instrumentais para a determinação dos elementos em estudo, partindo das condições analíticas e instrumentais indicadas no manual do aparelho [45].

Tabela 14: Condições instrumentais para determinação de Al, Cu, Fe e Mn

Parâmetros instrumentais	Elementos			
	Al	Cu	Fe	Mn
Intervalo de trabalho ($\mu\text{g/mL}$)	0.3 – 250	0.0 – 8.0	0.06 – 15	0.02 – 5
Corrente da lâmpada (mA)	10	4.0	5	10
Fluxo do acetileno (L/min.)	12.00	2.00	11.00	2.00
Fluxo do ar (L/min.)	—	13.50	—	13.50
Fluxo do óxido nitroso (L/min.)	6.95	—	7.00	—
Comprimento de onda (nm)	309.3	324.8	248.3	279.5
Abertura da fenda (nm)	0.5	0.5	0.2	0.2
Altura do queimador (mm)	14.0	4.5	15.8	5.0
Velocidade de aspiração (mL/min.)	6	6	6	6

As tabelas 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22 indicam os valores das absorvâncias obtidas para as soluções – padrão, soluções dos materiais de referência e amostras. As figuras 3, 4, 5 e 6 representam as curvas de calibração normal dos elementos determinados.

Determinação de Al

Para a determinação do alumínio usou-se o material de referência SARM 52 da primeira variante de solubilização, para a optimização das condições analíticas e instrumentais. Fez-se uma diluição manual para a solução do material de referência dum factor de 50/5, e para as amostras dum factor de 50/3.

Tabela 15: Absorvâncias das soluções – padrão das curvas de calibração de Al

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	21.4	0.0005
Padrão ₁	10.0000	2.4	0.0429
Padrão ₂	40.0000	2.2	0.1609
Padrão ₃	80.0000	2.1	0.3643

RSD%: desvio – padrão relativo

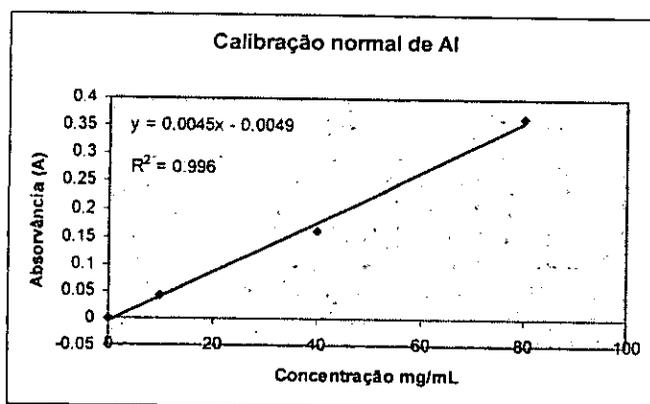


Fig. 3: Curva de calibração normal de Al

Tabela 16: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras para Al

Material de referência	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 52	(1)	47.1428	1.4	0.2095
	(2)	48.2891	0.9	0.2146
Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SED. 2	(1)	60.0248	0.6	0.2668
	(2)	59.9547	0.5	0.2664
SED. 4	(1)	59.8608	0.4	0.2660
	(2)	55.3240	2.1	0.2459
SED. 5-1	(1)	52.2106	0.7	0.2320
	(2)	58.2095	4.1	0.2587
SED. 5-2	(1)	48.9851	1.3	0.2177
	(2)	51.9367	0.8	0.2308
SED. 8-1	(1)	53.4346	1.0	0.2375
	(2)	53.1182	0.7	0.2361
SED. 8-2	(1)	54.9982	0.7	0.2444
	(2)	52.1212	0.8	0.2316
SED. 10-1	(1)	51.0372	1.1	0.2268
	(2)	50.2598	2.9	0.2234

(Continuação)

Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SED. 10-2	(1)	52.2438	2.5	0.2322
	(2)	50.5300	1.1	0.2246

RSD%: desvio - padrão relativo; (1) e (2): réplicas

Determinação de Cu

Usou-se o material de referência SARM 46 da primeira variante de solubilização para a optimização das condições instrumentais e analíticas. Os outros materiais de referência foram considerados como amostras para registo das absorvâncias e concentrações (Anexo 2 e 3).

Fez-se uma diluição manual para a solução do material de referência SARM 46 dum factor de 50/12.

Tabela 17: Absorvâncias das soluções - padrão das curvas de calibração de Cu

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	24.8	0.0011
Padrão ₁	0.5000	0.3	0.0546
Padrão ₂	1.0000	0.3	0.1046
Padrão ₃	2.0000	1.0	0.2203
Padrão ₄	3.0000	0.7	0.3038

RSD%: desvio - padrão relativo

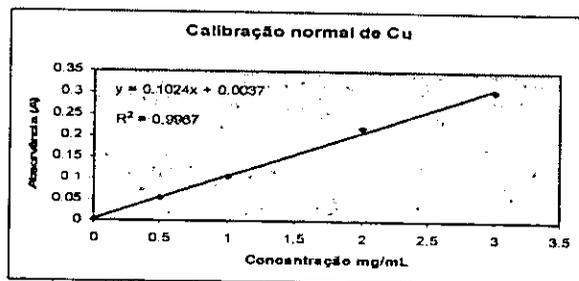


Fig. 4: Curva de calibração normal de Cu

Tabela 18: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras para Cu

Material de referência	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 46	(1)	1.4792	0.4	0.1608
	(2)	1.3922	0.4	0.1519
Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SED. 2	(1)	0.8476	2.9	0.0945
	(2)	0.8596	0.2	0.0958
SED. 4	(1)	0.8476	0.5	0.0945
	(2)	0.8540	0.7	0.0952
SED. 5-1	(1)	0.7146	0.5	0.0800
	(2)	0.7493	1.0	0.0838
SED. 5-2	(1)	0.7275	0.8	0.0815
	(2)	0.7436	1.7	0.0833
SED. 8-1	(1)	0.6888	1.0	0.0773
	(2)	0.6437	0.5	0.0724
SED. 8-2	(1)	0.6856	0.5	0.0769
	(2)	0.6880	2.5	0.0772
SED. 10-1	(1)	0.7154	2.7	0.0802
	(2)	0.7066	2.2	0.0792
SED. 10-2	(1)	0.6993	1.0	0.0784
	(2)	0.6743	2.0	0.0757

RSD%: desvio - padrão relativo; (1) e (2): réplicas

Determinação de Fe

Usou-se o material de referência SARM 52 da primeira variante de solubilização para a otimização das condições instrumentais e analíticas.

Tabela 19: Absorvâncias das soluções – padrão das curvas de calibração de Fe

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	16.0	0.0063
Padrão ₁	5.0000	2.3	0.0837
Padrão ₂	10.0000	2.2	0.1704
Padrão ₃	15.0000	3.9	0.2530

RSD%: desvio – padrão relativo

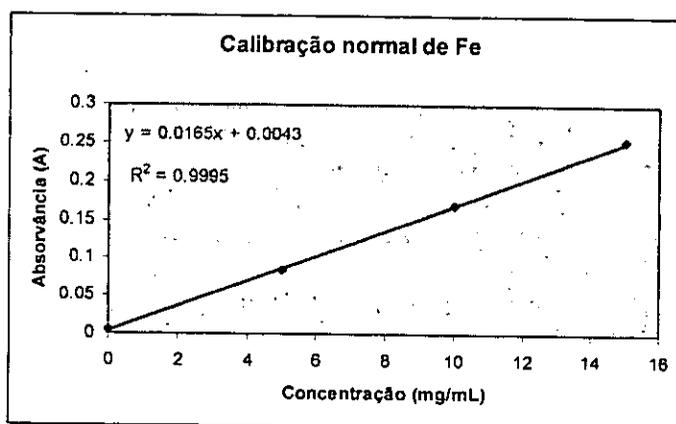


Fig. 5: Curva de calibração normal de Fe

Tabela 20: Resultados das absorvâncias das soluções referentes nos materiais de referência e amostras para Fe

Material de referência e	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 52	(1)	10.9925	2.9	0.1858
	(2)	10.3772	1.5	0.1754
Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SED. 2	(1)	8.6474	1.6	0.1462
	(2)	8.6097	0.3	0.1455
SED. 4	(1)	8.7630	0.8	0.1481
	(2)	8.6395	1.5	0.1461
SED. 5-1	(1)	7.5182	1.6	0.1271
	(2)	8.5615	3.0	0.1447
SED. 5-2	(1)	7.4966	2.6	0.1267
	(2)	7.3621	1.4	0.1245
SED. 8-1	(1)	7.0710	1.7	0.1195
	(2)	6.8445	3.1	0.1157
SED. 8-2	(1)	7.1738	0.7	0.1213
	(2)	6.9871	2.1	0.1181
SED. 10-1	(1)	6.7974	1.2	0.1149
	(2)	6.4985	0.4	0.1099
SED. 10-2	(1)	6.4506	1.9	0.1090
	(2)	6.5304	2.2	0.1104

RSD%: desvio - padrão relativo; (1) e (2): réplicas

Determinação de Mn

Usou-se o material de referência SARM 46 da primeira variante de solubilização para a otimização das condições instrumentais e analíticas. Os outros materiais de referência foram considerados como amostras para registo das absorvâncias e concentrações (Anexo 4 e 5).

Tabela 21: Absorvâncias das soluções – padrão das curvas de calibração de Mn

Solução	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Branco	0.0000	8.4	0.0027
Padrão ₁	1.0000	1.7	0.1021
Padrão ₂	3.0000	1.3	0.2886
Padrão ₃	5.0000	0.2	0.4500

RSD%: desvio – padrão relativo

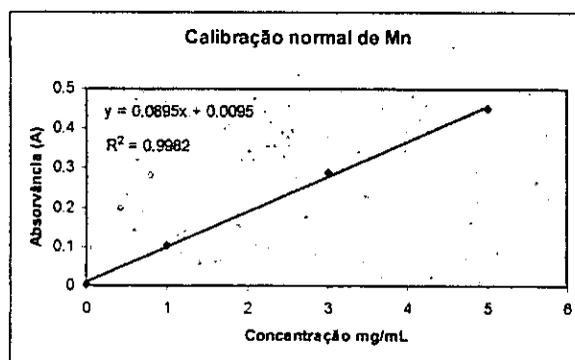


Fig. 6: Curva de calibração normal de Mn

Tabela 22: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência e amostras para Mn

Material de referência	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 46	(1)	2.1331	3.3	0.1961
	(2)	2.1240	5.7	0.1953
Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SED. 2	(1)	0.5761	4.6	0.0655
	(2)	0.5778	4.2	0.0406
SED. 4	(1)	0.4283	3.6	0.0385
	(2)	0.4227	6.7	0.0397
SED. 5-1	(1)	0.5682	2.3	0.0468
	(2)	0.5675	6.1	0.0522
SED. 5-2	(1)	0.5742	1.2	0.0524
	(2)	0.5734	1.2	0.0527
SED. 8-1	(1)	0.4046	6.5	0.0412
	(2)	0.4078	0.7	0.0318
SED. 8-2	(1)	0.4467	4.2	0.0419
	(2)	0.4452	4.3	0.0401
SED. 10-1	(1)	0.3612	3.0	0.0334
	(2)	0.3595	5.9	0.0328
SED. 10-2	(1)	0.3119	3.3	0.0299
	(2)	0.3115	3.4	0.0275

RSD%: desvio - padrão relativo; (1) e (2): réplicas

11. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E RESPECTIVO TRATAMENTO ESTATÍSTICO

O teor dos elementos em $\mu\text{g/g}$ (ppm) nas amostras e dos óxidos correspondentes em % (p/p) nas amostras e nos materiais de referência foi calculado com base nas fórmulas (5) e (6) respectivamente:

$$\text{Teor, ppm} = \frac{C(\mu\text{g/mL}) \times f_{\text{dil.}} \times V_{\text{amostra}}(\text{mL})}{m(\text{g})} \quad (5)$$

$$\% \text{ Óxido} = \frac{C \times 10^{-3}(\text{g/L}) \times f_{\text{dil.}} \times V_{\text{amostra}}(\text{L}) \times f_{\text{conv.}}}{m(\text{g})} \quad (6)$$

Onde:

C: concentração do elemento na solução final;

V: volume da solução preparada;

f_{dil} : factor de diluição;

f_{conv} : factor de conversão de massas igual a: $\frac{P_M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2 \times P_M(\text{Al})} = 1.889$

$$\frac{P_M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2 \times P_M(\text{Fe})} = 1.431$$

$$\frac{P_M(\text{MnO})}{P_M(\text{Mn})} = 1.291$$

m: massa da amostra ou material de referência

P_M : Peso molar

— Exactidão

A exactidão do método é determinada pela proximidade dos valores encontrados experimentalmente com os valores designados como teóricos. Geralmente faz-se a comparação dos valores obtidos com os valores certificados ou com valores encontrados por métodos testados em vários laboratórios.

A exactidão pode ser limitada pela acção de outros componentes que acompanhem o elemento a analisar na amostra e que possam provocar desvios experimentais dos resultados analíticos. Se tais componentes estão ausentes ou não interferem, a exactidão será somente condicionada por perdas, contaminações e erros operacionais e pessoais.

— Precisão

Para controlar a reprodutibilidade em absorção atômica é necessário controlar todos os parâmetros instrumentais sujeitos a variabilidade: comprimento de onda, largura da fenda, intensidade da corrente, altura do queimador, velocidade de aspiração, fluxos do combustível e comburente.

- ◆ Boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;
- ◆ Estabilidade das leituras ou registo de sinal, para uma só solução sob uma longa alimentação;
- ◆ Reprodutibilidade de resultados de uma sessão de trabalhos para outra [19].

Os valores obtidos no material de referência são comparados com os valores certificados aplicando o teste t de comparação de uma média experimental com um valor recomendado (VR). O valor do $t_{\text{calculado}}$ foi obtido usando a fórmula (7).

Considerou-se em todo o tratamento estatístico um nível de confiança de 95%, e em função do número de graus de liberdade (ν), tirou-se o valor de t_{critico} a partir da tabela de distribuição "t de student" [28].

$$t_{\text{calc.}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{n}} \quad (7)$$

Calculou-se o erro relativo para controlar a exactidão do método na determinação de cada um dos quatro elementos com a fórmula (8).

$$Er = \frac{|\bar{\chi} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (8)$$

O valor experimental determinado é apresentado com o seu intervalo de confiança calculado através da fórmula (9)

$$\bar{\chi} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Para o cálculo do desvio padrão e média experimental usou-se as fórmulas (10) e (11) respectivamente.

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (11)$$

onde:

\bar{x} : média das réplicas

x_i : valor individual experimental

μ : valor recomendado (VR)

s : desvio-padrão

n : número de determinações (número de réplicas)

t_{cal} : t calculado

Hipóteses

Hipótese nula, H_0 : Não há diferença significativa entre a média do valor experimental e o valor recomendado (VR)

Hipótese alternativa, H_A : Há diferença significativa

$t_{cal} < t_{crit}$ aceita-se a H_0

$t_{cal} > t_{crit}$ rejeita-se a H_0

$v = n-1 = 2-1 = 1$

$$t_{crit} (v = 1; P = 0,05; 2T) = 12,71$$

Onde:

v: número de graus de liberdade

2T: Teste bilateral

As tabelas 23, 24, 25 e 26 mostram os teores de Al, Cu, Fe e Mn respectivamente.

Alumínio

Tabela 23: Resultados experimentais em % (p/p) de Al₂O₃ no material de referência e nas amostras

Material de referência e	Réplicas	Teor de Al ₂ O ₃ (% p/p)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	VR (% p/p)	Er (%)	t _{cal}	t _{crit}
SARM 52	(1)	8.9055	9.01 ± 1.34	9.38	3.94	3.50	12.71
	(2)	9.1166					
Amostras	Réplicas	Teor de Al (% p/p)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$				
SED. 2	(1)	9.9742	9.98 ± 0.02				
	(2)	9.9784					
SED. 4	(1)	9.9488	9.58 ± 4.63				
	(2)	9.2151					
SED. 5-1	(1)	8.7000	9.19 ± 6.25				
	(2)	9.6841					
SED. 5-2	(1)	8.1413	8.37 ± 3.24				
	(2)	8.6526					
SED. 8-1	(1)	8.9039	8.87 ± 0.39				
	(2)	8.8424					
SED. 8-2	(1)	9.1207	8.90 ± 7.78				
	(2)	8.6868					
SED. 10-1	(1)	8.5011	8.44 ± 0.80				
	(2)	8.3749					

(Continuação)

Amostras	Réplicas	Teor de Al (% p/p)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	
SED. 10-2	(1)	8.6986	8.55 ± 0.94	
	(2)	8.55		

Er (%): Erro relativo, VR: Valor recomendado

Cobre

Tabela 24: Resultados experimentais em µg/g (ppm) de Cu no material de referência e nas amostras

Material de referência	Réplicas	Teor de Cu (µg /g)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	VR (µg /g)	Er (%)	t _{cal}	t _{crit}
SARM 52	(1)	559.8750	576.57 ± 212.18	566	5.05	5.09	1.71
	(2)	593.2627					
Amostras	Réplicas	Teor de Cu (µg /g)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$				
SED. 2	(1)	84.5065	85.17 ± 8.47				
	(2)	85.8398					
SED. 4	(1)	84.5233	71.44 ± 5.24				
	(2)	85.3488					
SED. 5-1	(1)	71.4457	73.12 ± 21.29				
	(2)	74.7954					
SED. 5-2	(1)	71.5469	73.44 ± 17.68				
	(2)	74.3303					
SED. 8-1	(1)	68.8662	66.58 ± 29.06				
	(2)	64.2928					
SED. 8-2	(1)	68.2189	68.51 ± 3.69				
	(2)	68.800					
SED. 10-1	(1)	71.4971	71.07 ± 5.41				
	(2)	70.6459					
SED. 10-2	(1)	69.8601	68.53 ± 16.89				
	(2)	67.2015					

Er (%): Erro relativo, VR: Valor recomendado

Ferro

Tabela 25: Resultados experimentais em % (p/p) de Fe₂O₃ no material de referência e nas amostras

Material de referência	Réplicas	Teor de Fe ₂ O ₃ (% p/p)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	VR (% p/p)	Er (%)	t _{cal}	t _{crit}
SARM 52	(1)	19.6413	19.09 ± 0.17	19.71	3.15	1.11	12.71
	(2)	18.5307					
Amostras	Réplicas	Teor de Fe (% p/p)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$				
SED. 2	(1)	7.1846	7.17 ± 0.13				
	(2)	7.1647					
SED. 4	(1)	7.2321	7.23 ± 0.25				
	(2)	7.1923					
SED. 5-1	(1)	6.2639	6.69 ± 5.45				
	(2)	7.1216					
SED. 5-2	(1)	6.2297	6.18 ± 0.62				
	(2)	6.1326					
SED. 8-1	(1)	5.8913	5.79 ± 1.24				
	(2)	5.6969					
SED. 8-2	(1)	5.9484	5.89 ± 0.76				
	(2)	5.8226					
SED. 10-1	(1)	5.6611	5.54 ± 1.57				
	(2)	5.4143					
SED. 10-2	(1)	5.3701	5.39 ± 0.34				
	(2)	5.4235					

Er (%): Erro relativo, VR: Valor recomendado

Manganês

Tabela 26: Resultados experimentais em µg/g (ppm) de Mn no material de referência e nas amostras

Material de referência e	Réplicas	Teor de MnO (µg /g)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	VR (µg /g)	Er (%)	t _{cal}	t _{crit}
SARM 52	(1)	1.1476	1.145 ± 0.03	1.14	0.44	1.89	12.71
	(2)	1.1423					
Amostras	Réplicas	Teor de Mn (µg /g)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$				
SED. 2	(1)	957.2304	959.46 ± 30.29				
	(2)	961.6896					
SED. 4	(1)	711.8167	707.98 ± 29.74				
	(2)	704.1433					
SED. 5-1	(1)	891.3761	896.15 ± 60.66				
	(2)	900.9215					
SED. 5-2	(1)	946.8488	951.07 ± 53.48				
	(2)	955.2846					
SED. 8-1	(1)	674.2508	676.08 ± 29.56				
	(2)	678.9097					
SED. 8-2	(1)	740.8371	741.44 ± 7.37				
	(2)	742.0435					
SED. 10-1	(1)	601.6366	600.84 ± 16.45				
	(2)	599.0477					
SED. 10-2	(1)	519.4659	518.47 ± 12.67				
	(2)	517.4726					

Er (%): Erro relativo, VR: Valor recomendado

12. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS POR "FAAS", "XRF" E "ICP"

Teste – t emparelhado

Para a comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos "FAAS" e "XRF", aplicou-se o teste – t emparelhado para comparação dos dois métodos analíticos para o mesmo material e laboratórios diferentes.

O valor de t é calculado usando a fórmula (12).

Considerou-se em todo o tratamento estatístico um nível de confiança de 95% e em função de número de graus de liberdade ($v = n-1$), tirou-se os t_{crit} a partir da tabela de distribuição "t de student".

$$t_{calc.} = \bar{x}_d \times \frac{\sqrt{n}}{s_d} \quad (12)$$

onde:

t_{cal} : t calculado

\bar{x}_d : média das diferenças

n: número de determinações (número de réplicas)

s_d : desvio padrão das diferenças

Hipóteses

Hipótese nula, H_0 : Não há diferença significativa entre os dois laboratórios

Hipótese alternativa, H_A : Há diferença significativa entre os dois laboratórios

$t_{cal} < t_{crit}$ aceita-se a H_0

$t_{cal} > t_{crit}$ rejeita-se a H_0

$v = n-1 = 2-1 = 1$

$t_{crit} (v = 4; P = 0,05; 2T) = 2.78$

As tabelas 28 e 27 ilustram a comparação dos resultados experimentais dos teores nas amostras obtidos por "FAAS" com os obtidos por "XRF" e "ICP", para Al em % (p/p), Cu em µg/g, Fe em % (p/p) e Mn em µg/g.

As determinações por "XRF" e "ICP" foram realizadas no laboratório SETPOINT em Pretória.

Tabela 27: Comparação dos métodos "FAAS" e "XRF"

Amostras	"XRF"				"FAAS"				Al		Fe		Mn	
	Al	Cu	Fe	Mn	Al	Cu	Fe	Mn	t_{cal}	t_{crit}	t_{cal}	t_{crit}	t_{cal}	t_{crit}
Sed. 2	10.4	104	7.29	903	9.98	85	7.17	959	0.99	2.78	0.67	2.78	0.79	2.78
Sed. 4	6.81	139	5.21	605	9.58	71	7.23	708						
Sed. 5-1	9.09	126	6.69	1065	9.19	73	6.69	896						
Sed. 8-2	8.86	118	5.94	905	8.90	69	5.89	741						
Sed. 10-2	8.61	119	5.78	803	8.55	69	5.39	518						

Para a determinação de Al, Fe e Mn observa-se que $t_{cal} < t_{crit}$; portanto aceita-se H_0 ao nível de confiança de 95%, o que quer dizer que não há diferença significativa entre os métodos "FAAS" e "XRF".

Para a determinação de Cu observa-se da tabela 27 que os valores obtidos pelos dois métodos são muito diferentes, não sendo necessário efectuar o teste estatístico respectivo.

Tabela 28: Comparação dos métodos "FAAS" e "ICP"

Amostras	"ICP"				"FAAS"				Cu		Mn	
	Al	Cu	Fe	Mn	Al	Cu	Fe	Mn	t_{cal}	t_{crit}	t_{cal}	t_{crit}
Sed. 2	2.61	77	4.48	902	9.98	85	7.17	959	2.40	2.78	1.07	2.78
Sed. 4	2.16	74	3.88	665	9.58	71	7.23	708				
Sed. 5-1	2.56	68	4.03	1044	9.19	73	6.69	896				
Sed. 8-2	1.93	59	3.46	771	8.90	69	5.89	741				
Sed. 10-2	1.81	62	3.44	700	8.55	69	5.39	518				

Para a determinação de Cu e Mn observa-se que $t_{cal} < t_{crit}$, ou seja, aceita-se H_0 ao nível de confiança de 95%, o que quer dizer que não há diferença significativa entre os métodos "FAAS" e "ICP".

Para Al e Fe observa-se na tabela 28 que os valores obtidos pelos dois métodos são muito diferentes, não sendo necessário efectuar o teste estatístico respectivo.

Regressão linear

A partir da função estatística "LINEST" na aplicação "excel" do computador tirou-se os valores dos parâmetros estatísticos como a inclinação (b), a intersecção (a), o quadrado do coeficiente de correlação (R^2), o desvio padrão da inclinação (s_b), o desvio padrão da intersecção (s_a) e o desvio padrão dos resíduos ($s_{y/x}$) que estão representados na tabela 29.

Tabela 29: Dados estatísticos de calibração para Al, Cu, Fe e Mn ("FAAS" e "XRF")

elemento	a	b	s_a	s_b	r^2	$s_{y/x}$
Al	8.443428	0.090995	2.170429	0.248517	0.0437	0.633108
Cu	114.4456	-0.33866	28.17184	0.231418	0.4162	5.903652
Fe	4.787423	0.272821	3.434922	0.551819	0.0723	0.898411
Mn	293.7589	0.549686	433.6378	0.498764	0.2882	168.4766

Tirados os dados estatísticos foram estabelecidos os limites de confiança de "a" e de "b", para testar se "a" inclui o valor zero e se "b" inclui o valor um. Estes limites foram calculados com base nas fórmulas (13) e (14), a um nível de confiança de 95%. [24], [28]

$$a \pm t_{crit} \cdot s_a \quad (13)$$

$$b \pm t_{crit} \cdot s_b \quad (14)$$

As figuras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 mostram a comparação dos resultados obtidos por "FAAS" com os obtidos por "XRF" e "ICP", considerando os valores das tabelas 27 e 29 respectivamente.

Comparação dos métodos "FAAS" e "XRF"

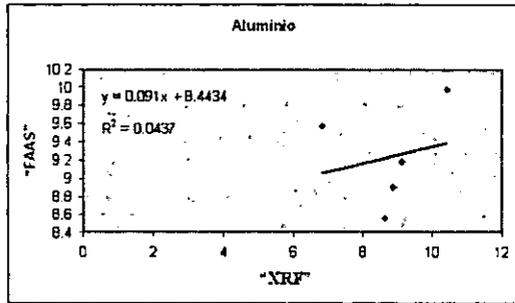


Fig. 7. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Al

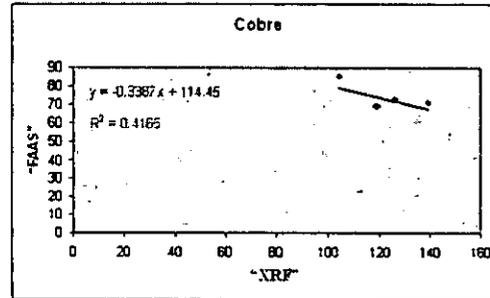


Fig. 8. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Cu

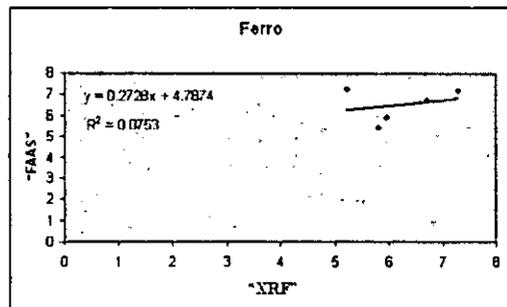


Fig. 9. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Fe

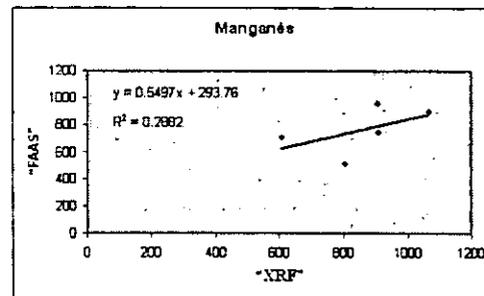


Fig. 10. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mn

Analisando as figuras 7, 8, 9 e 10 vê-se que os pontos estão muito afastados da recta de regressão e o valor de "r" também está muito afastado do valor 1, o que significa que não há boa correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos.

A tabela 30 ilustra os dados estatísticos de calibração para Al, Cu, Fe e Mn.

Tabela 30: Limites de confiança de "a" e de "b" ("FAAS" e "XRF")

Elemento	$a \pm t_{crit} \times s_a$	$b \pm t_{crit} \times s_b$	t_{crit}	$t_{calc} (a)$	$t_{calc} (b)$
Al	8.44 ± 26.85	0.09 ± 0.29	3.18	3.89	3.66
Cu	114.45 ± 393.95	0.34 ± 1.08	3.18	4.06	2.85
Fe	4.78 ± 15.22	3.43 ± 10.92	3.18	1.39	1.31
Mn	293.76 ± 934.15	433.64 ± 1378.97	3.18	0.68	0.90

t_{crit} - t crítico (valor tabelado)

t_{calc} - t calculado

A tabela 30 mostra que para Fe e Mn os limites de "a" e de "b" incluem respectivamente os valores zero e um o que indica não haver desvios significativos na determinação destes elementos.

Para o Cu os limites de "b" incluem o valor um, mas os limites de "a" não incluem o valor 1.

E para o Al os limites de "a" incluem o valor zero e os de "b" não incluem um, o que indica haver desvios rotacionais na determinação deste elemento.

Comparação do métodos "FAAS" e "ICP"

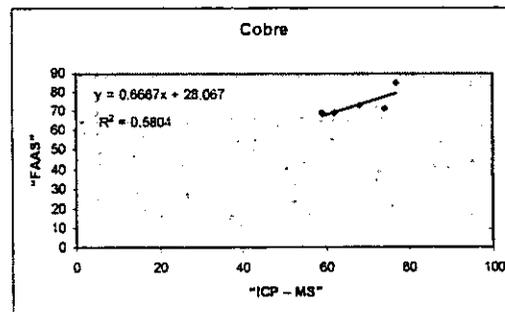


Fig. 11. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Cu

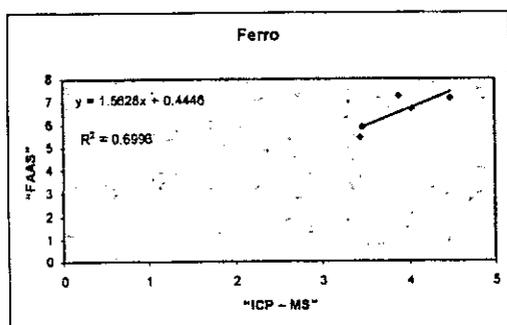


Fig. 12. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Fe

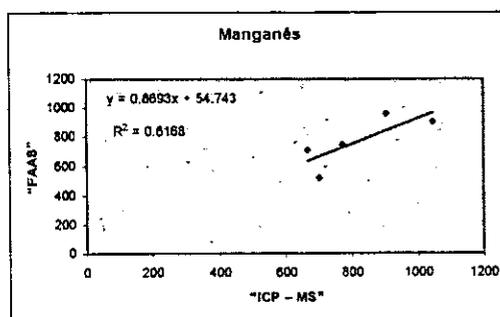


Fig. 13. Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos na determinação de Mn

Nas figuras 11, 12, e 13 observa-se que pontos estão afastados da recta de regressão e o valor de "r" também está muito afastado do valor 1, o que significa não que não há boa correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos.

Tabela 31: Dados estatísticos de calibração para Cu e Mn ("FAAS" e "ICP")

elemento	a	b	S _a	S _b	r ²	S _{y/x}
Cu	28.06667	0.666667	22.36846	0.327296	0.5804	5.006662
Mn	54.74261	0.869252	327.6114	0.395534	0.6198	123.6076

Tabela 32: Limites de confiança de "a" e de "b" ("FAAS" e "ICP")

Elemento	a ± t _{crit} x S _a	b ± t _{crit} x S _b	t _{crit}	t _{calc} (a)	t _{calc} (b)
Cu	28.07 ± 89.25	0.67 ± 2.12	3.18	1.25	1.02
Mn	54.74 ± 174.08	0.87 ± 2.76	3.18	0.17	0.33

t_{crit} - t crítico (valor tabelado)

t_{calc} - t calculado

A tabela 32 mostra que para o Cu e Mn os limites de "a" e de "b" incluem respectivamente os valores zero e um o que indica não haver desvios significativos na determinação destes elementos.

Os teores de Al e Fe por "ICP" são muito inferiores aos obtidos por "XRF". Segundo informações prestadas pelo laboratório SETPOINT da África do Sul, a solubilização das amostras para determinações por "ICP" não foi completa.

13. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A contaminação de ecossistemas aquáticos por metais foi reconhecida há muito tempo como um problema sério de poluição [11].

As concentrações dos metais estudados Al, Cu, Fe e Mn nos sedimentos da barragem de Massingir situam-se nos intervalos de 8,37 – 9,98%, 67 – 85 µg/g, 5,39 – 7,23% e 518 – 959 µg/g respectivamente.

A tabela 33 mostra as concentrações dos metais em sedimentos da barragem de Massingir nas diferentes estações abrangidas no presente estudo. A concentração do cádmio foi determinada na África do Sul por "ICP – MS".

Tabela 33: Concentração média dos metais Al, Cd, Cu, Fe e Mn em sedimentos da barragem de Massingir

Estações	Concentração média				
	Al (%)	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (%)	Mn (µg/g)
2	9.98	<1	85	7.17	959
4	9.58	<1	71	7.23	708
5	8.78	<1	73	6.44	924
8	8.89	<1	68	5.84	709
10	8.50	<1	70	5.47	560

A tabela 34 indica os teores médios dos metais determinados em águas e sedimentos da barragem de Massingir analisados por "GFAAS" (águas), "FAAS" e "ICP – MS" (sedimentos). Estas amostras foram colhidas no mesmo período e fazem parte do mesmo projecto de estudo.

Na tabela 34 observa-se também que o teor dos elementos nos sedimentos em todas as estações é maior que nas águas, sendo uma indicação que os sedimentos estão a contaminar as águas, como resultado da permanente troca de metais.

Tabela 34: Teor dos metais Al, Cd, Fe e Mn em sedimentos e águas na barragem de Massingir

Estações	Prof. (m)	Amostra	Al	Cd	Cu	Fe	Mn
2	10	Água µg/L	330	<10	3.54	130	3.54
	20	Sedimentos	9.98 (%)	<1 (µg/g)	85(µg/g)	7.17(%)	959 (µg/g)
4	6	Água µg/L	230	<10	6.65	—	4.76
	12	Sedimentos	9.58 (%)	<1 (µg/g)	71(µg/g)	7.23(%)	708 (µg/g)
5	3	Água µg/L	330	<10	1.95	—	11.89
	6	Sedimentos	8.78 (%)	<1 (µg/g)	73(µg/g)	6.44(%)	924 (µg/g)
8	2	Água µg/L	290	<10	39.95	—	24.30
	4	Sedimentos	8.89 (%)	<1 (µg/g)	68(µg/g)	5.84(%)	759 (µg/g)
10	4	Água µg/L	—	<10	Nd	—	2.22
	8	Sedimentos	8.50 (%)	<1 (µg/g)	70(µg/g)	5.47(%)	560 (µg/g)

— : nao determinado; Prof.: profundidade; Nd: não detectado

A tabela 35 mostra as concentrações dos metais determinados em sedimentos de diferentes regiões do mundo, com o objectivo de avaliar o seu grau de contaminação.

Informações mais detalhadas sobre os locais específicos encontram-se no Anexo 1.

Tabela 35: Concentração dos metais Al, Cd, Fe e Mn em sedimentos de diferentes regiões do mundo

Elemento	Concentração
Al (%)	3.02 – 4.27 [2], 0.01 – 0.03 [2].
Cd (µg/g)	0.1 – 1.4 [16], 20 [10], 0.2 – 1.44 [44], 5.62 [44], 0.69[6], 3.27 – 4.5[13], <0.60 [2], 0.2 – 0.4 [2], 0.2 – 3.1[36], 0.3 – 2.6 [36], 3.3 – 5.4 [36], 0.8 – 2.7[36] 1.7 – 2.7 [36], 0.2 – 0.5 [36], 0.2 – 0.5[37], 0.003 – 0.027 [4], 0.076 – 0.303 [48]
Cu (µg/g)	39.5 [50], 25.3 [40], 24.7 [50], 138.8 [50], 14 – 23, [44], 93.3 [44], 16.1 [6], 15.7 [1], 14.4 [1], 15.2 [1], 18.9 [1], 32.3 [1], 2.7 – 16.6 [13], 9.5 [5], 6.8 [5], 3.1 [5], 8 [5], 142 [5], 60 [50], 60 [50], 135 [50], 50 [50], 34 [50], 7.53 – 10.22 [2], 11.8 [2], 19 – 92 [2], 1.2 – 1.7 [2], 1.52 – 2.64 [2].
Fe (%)	8.25 [1], 2.87 [1], 5.05 [1], 4.26 [1], 11.71 [1], 10.05 [1], 1.09 [13], 3.99 – 4.47 [2], 0.025 [2], 0.238 [2], 1.33 – 6.12 [2].

(Continuação)

Elemento	Concentração
Mn ($\mu\text{g/g}$)	176.97 – 298.17 [31], 238.7 [6], 1717 [1], 105 [1], 244 - 6395 [36], 267 [1], 277.7, [1], 1804 [1], 458.4 – 483.7 [13], 119.4 [5], 114.9 [5], 39 [4], 605 [5], 300 – 900 [2], 10 – 300 [2], 2 – 30 [2]. 70-200 [2], 300 – 600 [2].

Em Moçambique ainda não há uma legislação que regula os teores máximos de metais em sedimentos de rios; por isso neste estudo colheram-se informações da legislação de alguns países para comparar e avaliar até que ponto os sedimentos da barragem de Massingir podem estar contaminados.

A tabela 36 mostra alguns valores de teores limites permitidos de metais em alguns países.

Tabela 36: Teor limite de Cd e Cu em sedimentos de alguns países

Países	África do Sul	Austrália	Alemanha	Holanda	Reino Unido	U.S.A.	Suíça	Canada
Cu ($\mu\text{g/g}$)	100 [50]	60 [50]	60 [50]	36 [50]	135 [50]	34 [50]	50 [50]	8 [16]
Cd ($\mu\text{g/g}$)	10 [16]	0.9 [16]	—	—	—	—	—	2 [16]

Alumínio

Validação do método "FAAS"

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido no material de referência não difere significativamente do valor certificado. As condições analíticas e instrumentais usadas resultaram da optimização dos fluxos dos gases óxido nitroso (6,95 L/min) e acetileno (12,00 L/min) e altura do queimador (14,0 mm).

usado foi o de calibração normal com padrões contendo apenas o anólito e o anti-interferente de KCl a 2000 ppm.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 0,9 – 1,4% e 0,4 – 4,1% respectivamente.

Impacto ambiental

A concentração de Al varia de 8,50 – 9,98% conforme mostra a tabela 33.

O diagrama de Al na figura 14 mostra que a concentração mais elevada de Al (9,98%) foi encontrada na estação 2, a mais baixa (8,50%) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 9,15%.

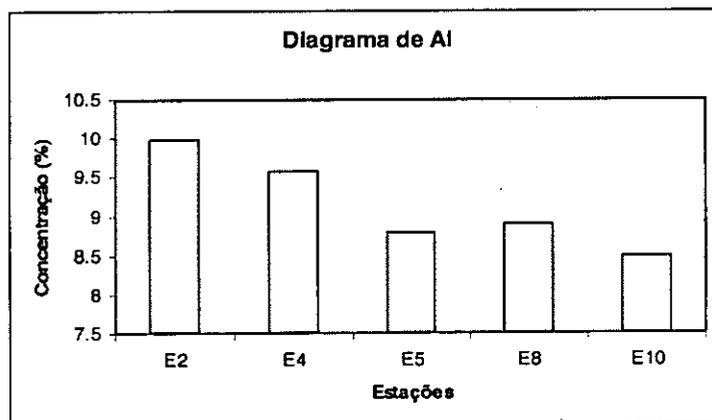


Fig. 14: Diagrama do teor de Al

A tabela 35 (ou tabela A-1) ilustra as concentrações de Al no rio Itanhém (Brasil) nas regiões de Alcobaça e Joanes que variam de 3,02 a 4,27% e 0,01 a 0,03% [2] respectivamente, no estuário do rio Minho (Portugal) que variam de 4,19 a 7,66% [29] e no Sepal da Caminha (Portugal) que variam de 4,55 a 8,12% [29]. Estas concentrações são mais baixas que a concentração média de Al (9,15%) determinada no presente estudo.

Para saber se o metal Al está a poluir os sedimentos da barragem de Massingir seria necessário saber os limites permitidos de concentração de Al em sedimentos nas normas de legislação ambiental, que não foram encontradas na literatura revista.

Para saber se o metal Al está a poluir os sedimentos da barragem de Massingir seria necessário saber os limites permitidos de concentração de Al em sedimentos nas normas de legislação ambiental, que não foram encontradas na literatura revista.

Cobre

Validação do método "FAAS"

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido no material de referência não difere significativamente do valor certificado. Portanto, as condições analíticas e instrumentais usadas resultaram da otimização dos fluxos dos gases ar (2,00 L/min) e acetileno (13,50 L/min) e altura do queimador (4,5 min).

O erro relativo é de 5,05%, o que significa que para a determinação do Cu em sedimentos, as interferências comuns em "FAAS" (químicas, de ionização, físicas da matriz, espectrais e do fundo) não são relevantes, pois o método usado foi o de calibração normal com padrões contendo apenas o anólito.

A precisão na determinação do elemento nos materiais de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 0,5 – 1,5% e 0,2 – 2,9% respectivamente.

Impacto ambiental

A concentração de Cu varia de 68 – 85 µg/g conforme mostra a tabela 33.

O diagrama de Cu na figura 15 mostra que concentração mais elevada de Cu (85 µg/g) foi encontrada na estação 2, a mais baixa (68 µg/g) na estação 8 e a concentração média para todas as estações foi de 73 µg/g.

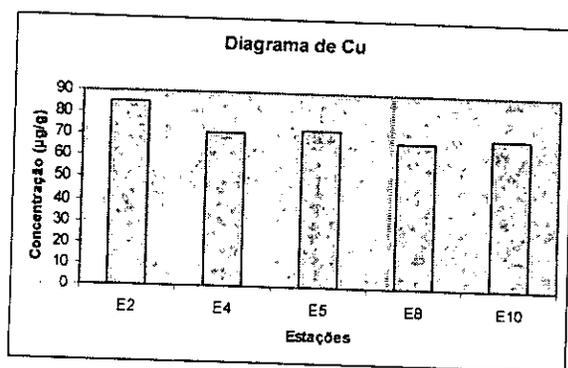


Fig. 15: Diagrama do teor de Cu

Como mostra a tabela 35 (ou tabela A-1) a concentração do Cu na maior parte dos rios de outras regiões do mundo é mais baixa que a determinada no presente estudo, apenas alguns rios apresentam concentrações de Cu mais elevadas, é o caso dos rios Selati (África do Sul) com 138,8 µg/g [50], rio Kromme Rijn (Holanda) com 93,3 [44] e rio Hudson-Raritan (U.S.A. - Nova York) com 142 µg/g [5].

Os limites de concentrações de Cu permitidos em sedimentos nas normas da Austrália, Alemanha, Holanda, Estados Unidos da América, Suíça e Canadá são de 60, 60, 36, 34, 50 e 8 µg/g [50], [16], respectivamente. De acordo com estas normas observa-se que a concentração de Cu (73 µg/g) determinada no presente estudo é mais elevada.

Os limites de concentrações permitidos de Cu em sedimentos nas normas da África do Sul e Reino Unido são de 100 e 135 µg/g [50] respectivamente. De acordo com estas normas a concentração de Cu (73 µg/g) determinada no presente estudo é mais baixa. Portanto tendo em consideração o limite de concentração de Cu permitido nas normas da África do Sul, por este ser um país da mesma região que Moçambique, pode-se dizer que os sedimentos da barragem de Massingir não estão a ser poluídos com este metal.

Ferro

Validação do método "FAAS"

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido no material de referência não difere significativamente do valor certificado. Portanto, as condições

analíticas e instrumentais usadas resultaram da otimização da altura do queimador (15,8 mm).

O erro relativo é de 3,15%, o que significa que para a determinação do Fe em sedimentos, as interferências comuns em "AAS" (químicas, de ionização, físicas da matriz, espectrais e do fundo) não são relevantes, pois o método usado foi o de calibração normal com padrões contendo apenas o anólito.

A precisão na determinação do elemento nos materiais de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 1,5 – 2,9% e 0,3 – 3,1% respectivamente.

Impacto ambiental

A concentração de Fe varia de 5,47 – 7,23% conforme mostra a tabela 33.

O diagrama de Fe na figura 16 mostra que a concentração mais elevada de Fe (7,23%) foi encontrada na estação 2, a mais baixa (5,47%) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 6,43%.

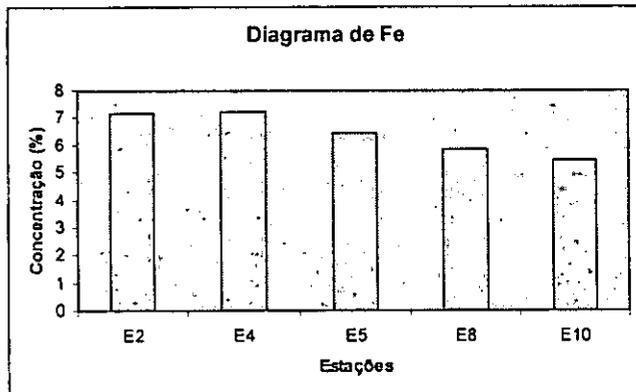


Fig. 16: Diagrama do teor de Fe

Como mostra a tabela 35 (ou tabela A-1) a concentração do Fe na maior parte dos rios de outras regiões do mundo é mais baixa que a determinada no presente estudo, contrariamente ao que se observa na saída da Lagoa do Cima (Brasil) e Canal Ururá com 11,71% [1] e 10,05% [1] respectivamente.

Para saber se o metal Fe está a poluir os sedimentos da barragem de Massingir seria necessário saber os limites permitidos de concentração de Fe em sedimentos nas normas de legislação ambiental, mas não foram encontrados na literatura consultada.

Manganês

Validação do método "FAAS"

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido no material de referência não difere significativamente do valor certificado. As condições analíticas e instrumentais usadas resultaram da otimização dos fluxos dos gases ar (2,00 L/min) e acetileno (13,50 L/min) e altura do queimador (5 mm).

O erro relativo é de 0,44%, o que significa que para a determinação do Mn em sedimentos, as interferências comuns em "AAS" (químicas, de ionização, físicas da matriz, espectrais e do fundo) não são relevantes, pois o método usado foi o de calibração normal com padrões contendo apenas o anólito.

A precisão na determinação do elemento nos materiais de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 3,3 – 5,7% e 0,7 – 6,7% respectivamente.

Impacto ambiental

A concentração do Mn em todas as estações é mostrada na tabela 33, variando entre 959 – 560 $\mu\text{g/g}$.

O diagrama de Mn na figura 17 mostra que a concentração mais elevada do Mn (959 $\mu\text{g/g}$) foi encontrada na estação 2, a mais baixa (560 $\mu\text{g/g}$) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 772 $\mu\text{g/g}$.

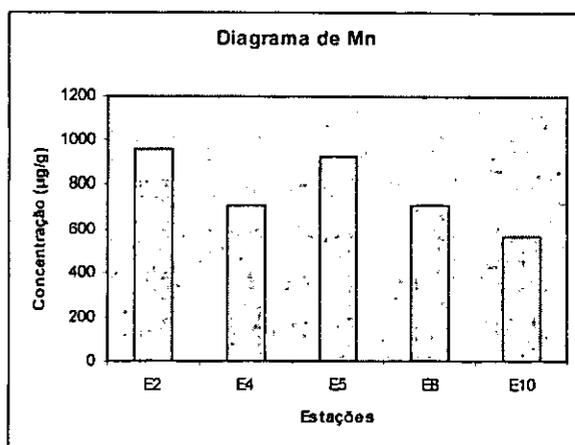


Fig. 17: Diagrama do teor de Mn

Como mostra a tabela 35 (ou tabela A-1) a concentração do Mn na maior parte dos rios de outras regiões do mundo é mais baixa que a determinada no presente estudo, contrariamente ao que se observa no lago Malawi, rio Imbé (Brasil) e Canal de Ururai (Brasil) com concentrações de 1000 µg/g [10], 1717 µg/g [1] e 1804 µg/g [1] respectivamente e rios da Grécia [36].

Para saber se o metal Mn está a poluir os sedimentos da barragem de Massingir seria necessário saber os limites de concentração de Mn em sedimentos nas normas de legislação ambiental, mas não foram encontrados na literatura revista.

Cádmio

A concentração de Cd em todas estações é menor do que 1 µg/g.

A tabela 35 (ou tabela A-1) mostra que as concentrações de Cd na maior parte dos rios também são menores que 1 µg/g, contrariamente ao que se observa nos rios Axios (Grécia), Pinios (Grécia) e Kromme Rijn (Holanda) que são de 3,3 – 5,4 µg/g [36], 1,7 – 2,7 µg/g [36] e 5,62 µg/g [44] respectivamente.

Comparando com os limites estabelecidos nas normas de África do Sul (10 µg/g) e Canadá (2 µg/g) [16], o teor de Cd encontrado é menor, pelo que este elemento não deve constituir preocupação para o ecossistema aquático da barragem.

14. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

14.1. Conclusões

De um modo geral, pode-se considerar que os objectivos preconizados foram alcançados. Da análise dos resultados obtidos conclui-se que:

- ♦ A comparação dos teores de Al, Cu, Fe e Mn obtidos experimentalmente com os valores certificados nos materiais de referência não mostrou existência de diferenças significativas entre os dois valores para todos os elementos determinados, o que significa que o método "FAAS" é válido para a sua determinação em sedimentos por espectrofotometria de absorção atômica.
- ♦ Considerando as condições instrumentais e analíticas usadas após optimização, a precisão do método foi muito boa na determinação de Al, Cu, Fe e Mn. Os valores de % RSD para os materiais de referência e amostras variaram de 0,2 – 4,1%. O valor de % RSD superior foi de 6,7 apenas para uma solução amostra na determinação do Mn.
- ♦ Os erros relativos na determinação de Al, Cu, Fe e Mn foram muito bons de 3,94%, 5,05%, 3,15% e 0,44% respectivamente.
- ♦ Na comparação dos métodos "FAAS" e "XRF" para Al, Fe e Mn ao nível de confiança de 95 % não há diferença significativa entre os dois métodos. Na comparação dos métodos "FAAS" e "ICP" para o Cu ao nível de confiança de 95 % também não há diferença significativa entre os dois métodos.
- ♦ A maioria dos teores de Al, Cu, Fe e Mn encontrados em diversos estudos e países reportados na literatura consultada são inferiores aos do presente estudo.

- ◆ Para o Cd a concentração determinada é $< 1 \mu\text{g/g}$; comparando com os teores noutros lugares do mundo a maior parte também apresenta valores $< 1 \mu\text{g/g}$.
- ◆ De acordo com os limites de concentrações de metais permitidos nas normas da África do Sul, os metais Cd e Cu não estão a poluir os sedimentos da barragem de Massingir; para os elementos Al, Fe e Mn não foram encontrados limites de concentrações permitidos na literatura revista.

14.2. Recomendações

- ◆ Deve-se continuar a determinação dos metais analisados no presente estudo no período seco, visto que noutros estudos a concentração dos metais varia também com as estações do ano.
- ◆ Pode-se também determinar o metal Co que não foi abrangido neste estudo mas que foi determinado em vários trabalhos encontrados na literatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Almeida, M. G., Souza, C. M. M. e Guedes, L. (1999). Determinação e especiação operacional de metais pesados em sedimento lacustre (lagoa de Cima, RJ, Brasil) por extracção sequencial, Anais do V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto Seguro – Bahía – Brasil, 5 – 8.
- [2] Araújo, B. R. N., Carvalho, A. F. S., Santos, J. J., Nano, R. M. W., Carvalho, J. G., Filho, E. F. e Oliveira, O. M. C. (1999). Diagnóstico geoquímico de zonas de manguezal do estuário Itanhém; Alcobaça – Ba: avaliação de metais em sedimentos, Anais do V Congresso do Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto Seguro – Bahía – Brasil, 20 – 21.
- [3] Avenant-Oldewage, A. e Marx, H. M. (2000). Bioaccumulation of chromium, copper and iron in the organs and tissues of *Clarias gariepinus* in the Olifants River, Kruger National Park, Water SA, Vol. 26, Nº 4, 570 – 580.
- [4] Awofolu, O. R., Mbolekwa, Z., Mtshemla, V. e Fatoki, O. S. (2005). Levels of trace metals in water and sediment from Tyume River and its effects on an irrigated farmland, Water SA, Vol. 1, Nº 31, 87 – 94.
- [5] Binning, K. e Baird, D. (2001). Survey of metals in the sediments of Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa, Water SA Vol. 27, Nº 2, 461 – 465
- [6] Berg, H., Kiibus, M. e Kautsky, N. (1995). Heavy metals in tropical lake Kariba, Zimbabwe, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 83, 237 – 252.
- [7] Branco, C. (2001). Determinação de elementos – traço em rochas graníticas por espectroscopia de absorção atómica (AAS), Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 10 – 12.
- [8] Candeia, R. A. e Topitsch, W. M. (1999). Distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo no ambiente estuário do rio Paraíba do Norte, Anais do V

Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto Seguro – Bahia – Brasil, 56 – 59.

[9] Celino, J. J. e Queiroz, A. F. de S. (2005). A multivariate statistical analysis of heavy metals enrichment in sediments of Paraguaia river estuary, Bahia-Brazil, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro – Portugal, Vol. 2, 505 – 508.

[10] Chale, F. M. M. (2002). Trace metal concentration in water, sediment and fish tissues from Lake Tanganyika, the Science of Total Environment, Vol. 299, 115-121.

[11] Coetzee, L., du Preez, H. H. e van Vuren, J. H. J. (2002). Metal concentration in *Clarias gariepinus* and *Labeo umbratus* from the Olifants and Klein Olifants River, Mpumalanga, South Africa: Zinc, copper, manganese, lead, chromium, nickel, aluminium and iron, Water SA, Vol. 30, Nº 28, 433 – 434.

[12] Domingues, H. e Silva, A. M. S. (1991). Fixação do Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn pela fracção argilosa dum solo derivado de granito (pg) fertilizado com lamas residuais, I Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa, Vol. 1, São Paulo – Brasil, 304 – 306.

[13] Donells, L. M. A. (1997). Metais pesados nos sedimentos superficiais do fundo e particulado em suspensão: Baía de Sepetiba, IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga – Portugal, 435 – 438.

[14] Donells, L. M. A., Lima, L. M. e Küssel, E. T. (1997). Consideração sobre a distribuição espacial de metais pesados nos sedimentos da plataforma continental entre as ilhas do Cabo Frio e Papagaio, RJ – Brasil, em associação com matéria orgânica, partículas finas e carbonato de cálcio, IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga – Portugal, 439 – 445.

[15] Ewing, G. W. (1972). Métodos instrumentais de análise química, Vol. 1, Edgar Blucher Ltda, São – Paulo, pp. 160 – 182, 226 – 252.

- [16] Fatoki, O. e Mathabatha, S. (2001). An assessment of heavy metal pollution in the East London and Port Elizabeth harbours, Water SA, Vol. 27, 233 – 240.
- [17] Fernandez, M. A., Tanizaka, K., Barracos, P. R. G., Lacerda, L. D. e Abrão, J. J. (1991). Teores de metais pesados nas lagoas costeiras do estado do Rio de Janeiro, I Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, São Paulo – Brasil, 380 – 385.
- [18] Ferreira da Silva, E., Patinha, C., Moreno, F., Reis, A. P. e Cardoso, E. F. (1997). Adsorção / Dessorção do Zn, Ni e Cr em amostras de sedimentos de corrente com carga poluitiva elevada (Águeda – Centro de Portugal), IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa; Braga – Portugal, 443 – 445.
- [19] Gonçalves, M. L. (1996). Métodos instrumentais para análise de soluções, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 60-61 e 96-130, 149.
- [20] Guimarães, V. e Sigolo J. B. (2005). Metais pesados em sedimentos aluvionares e em moluscos Asiáticos (*Corbicula Fluminea*) – Rio Ribeira do Iguape – Brazil, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro – Portugal, Vol.2, 509 – 512.
- [21] Jardim, W. F. (2007). Novas tendências analíticas de avaliação ambiental de metais em sedimentos, VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 29 – 30.
- [22] Jeffery, P. G., Chemical Methods of Rocks analysis, Vol.36, 1st edition, Pergamon press, Oxford, pp. 308 – 310.
- [23] Kin, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 14 – 57.
- [24] Kin, F. D. (2005). Manual de Química Analítica para o curso de Geologia, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 65 – 69.

- [25] Laforte, L. F. (1969). Ambientes antigos de sedimentação, Edgard Blucher, São Paulo, pp. 20 – 27.
- [26] Larizzati, F. E., Fávora, D. I. T., Oliveira, S. M. B., Moreira, S. R. D., Mazzilier, B. P. e Piavano, E. L. (2007). Caracterização geoquímica e mineralógica de sedimentos das lagunas del Plate mar Chiquito, Província de Córdoba, Argentina, VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Faro – Portugal, 321 – 235.
- [27] Manhique, A. J. (1997). Análise de Espectros de Lepidolites obtidos por Fluorescência de Raios – X usando a Radiação do Sincrotrão, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 19 – 22.
- [28] Miller, J. C. e Miller, J. N. (2000). Statistics for analytical chemistry, 4th edition, Ellis Horwood limited, England, pp. 29 – 32, 114 – 130, 271.
- [29] Moreno F., Moreno J., Fatela F., Valente T., Guise L., Araújo M. F. e Drago I. T. (2005). Caracterização geoquímica de sedimentos superficiais do estuário do rio Minho e do Sepal de Caminha (NW de Portugal) – Estimativa do *stress* biológico, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro – Portugal, Vol. 2, 675 – 678.
- [30] Norplan (1993). Environmental Impact Assessment of Massingir Dam and Smallholder Agricultural Rehabilitation Project, Mozambique, Final Report, pp. 20, 24, 33 – 34.
- [31] Nussey, G., van Vuren, J. H. J. e du Preez, H. H. (2000). Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in tissues of the Moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga Water SA, Vol. 26, N^o 2, pp. 269 – 284.
- [32] Pendias, A. K., (1984). Trace elements in soils and plants, CRC press, Boca Rotan, Flórida, pp. 7, 75 – 77, 134 – 135, 222 – 226, 233 – 234.

- [33] Queiroz, A. F. S., Celino J. J., Reitermajer, D. e de Oliveira, O. M. C. (2005). Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe river estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro – Portugal, 501 – 504.
- [34] Ramessur, R. T., (2004). Statistical comparison and correlation of zinc and lead in estuarine sediment along the western coast of Mauritius, Environment International, Vol. 30, 1039 – 1442.
- [35] Sá, F., Machado, E. C., Ângulo, J. R. (2003). Arsénio em sedimentos estuarinos do canal de acesso à Baía de Antonina, Paraná, www.cprm.gov.br/publique/media/painel02.pdf – acesso em 12 de Julho de 2007.
- [36] Sawidis, T., Chettri, M. K., Zachariads, G. A. e Startis, J.A. (1995). Heavy metal aquatic plants and sediment from water systems in Macedonia, Greece, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 32, 73 – 80.
- [37] Segura, R., Arancibia, V., Zúñiga, M. C. e Pastén, P. (2006). Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentration in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile, Journal of Geochemical Exploration, Vol. 91, 71 – 88.
- [38] Sígolo, J. B. e Guimarães V. (2007). Distribuição do conteúdo de Cu, Cr, Zn e Ni em sedimentos lacustres da ETE de Barueri – SP, VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Faro – Portugal, 316 – 137.
- [39] Silva, M. (1997). Determinação da biodisponibilidade dos metais nos sedimentos das duas principais bacias hidrográficas do Município de Leresópeles, IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga – Portugal, 515 – 519.
- [40] Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 206 – 227.

- [41] Skoog, D. A. e Leary, J. J. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 201 – 223.
- [42] Sparks, D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry; 2nd, Elsevier, pp. 4, 13, 16 e 45.
- [43] Tanizaki, K. (1991). Geoquímica de sedimentos de um lago Brejo temporário de floresta tropical, I Congresso de geoquímica dos países de língua portuguesa, São Paulo – Brasil, 390 – 392.
- [44] van Aardt, W. J. e Erdmann, R. (2004). Heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in mudfish and sediments from three hard – water dams of the Mooi River catchment, South Africa, Water SA, Vol. 30, N° 2, 211 – 218.
- [45] Varian (1989). Analytical Methods, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Varian Australia Pty, Ltd, pp. 6 – 7, 19, 23 e 38.
- [46] Varian (1991). Operation Manual, Editor E. Rothery, Varian Australia Pty, Ltd, pp. 65.
- [47] Varian (1995). Operation Manual SpectrAA Windows Series, Varian Australia Pty Ltd, pp. 1 – 12.
- [48] Vitek, T., Spurny, P., Mares, J. e Ziková, A. (2007). Heavy metal contamination of the Loučka river water ecosystem, Acta Vet. BR, N° 76, 149 – 154.
- [49] Vogel, A. (1992), Análise química quantitativa, 5^a edição, editora Guanabara Koogan S.A., Londres, pp. 629-632.
- [50] Wepener, V., van Vuren J. H. J. e du Preez, H.H. (2000). Application of the equilibrium partitioning method to derive copper and zinc quality criteria for water and sediment: A South African perspective, Water SA, Vol. 26, N° 1, 97- 218.

Anexo 1

A tabela A-1 apresenta os teores dos metais em sedimentos determinados de diferentes regiões do mundo.

Tabela A-1: Concentração de metais em sedimentos de diferentes regiões do mundo

Sítio	País	%	µg/g				%	µg/g				Rf
		Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Mn	Ni		
Rio dos Elefantes	África do Sul	—	—	—	39.5	—	—	174.5	—	—	[50]	
Rio dos Elefantes ^{a)} (Barragem Witbank)	África do Sul	—	—	34.97 - 136.99	—	—	15.10 - 26.45	—	176.97 - 298.17	33.49 - 76.54	[31]	
Rio dos Elefantes ^{b)} (Balule)	África do Sul	—	—	105 - 360	10 - 209	3.45 - 7.67	—	48.6	—	—	[3]	
Rio dos Elefantes ^{b)} (Mamba)	África do Sul	—	—	218 - 532	4 - 49	3.32 - 6.25	—	—	—	33.49-76.54	[3]	
Rio dos Elefantes (Balule)	África do Sul	—	—	—	25.3	—	—	48.6	—	—	[50]	
Rio dos Elefantes (Mamba Weir)	África do Sul	—	—	—	24.7	—	—	33.7	—	—	[50]	
Rio Selati ^{d)}	África do Sul	—	—	—	138.8	—	—	33.7	—	—	[50]	
Rio Mooi (3 barragens)	África do Sul	—	61 - 107	—	14 - 23	—	140 - 642	11.5 - 59.3	—	—	[44]	
Rio Swartkops	África do Sul	—	—	11.9	9.5	—	24.7	45.0	119.4	—	[5]	
Estuário Swartkops	África do Sul	—	—	20.3	6.8	—	32.9	35.9	114.9	—	[5]	
Estuário Swartkops (1997)	África do Sul	—	—	10.8	3.1	—	8.10	15	39	—	[5]	
Porto Elizabeth	África do Sul	—	0.1 - 1.4	—	8.6 - 82.3	0.4219 - 1.5182	9.0 - 61.9	18.8 - 126.0	103.0 - 549	—	[16]	
Porto East London	África do Sul	—	0.11 - 1.63	—	12.7 - 183	0.1046 - 1.8114	3.2 - 84.2	26.1 - 332.0	87.4 - 549.0	—	[16]	
Kariba (Baía Kassesses e Cages)	Zimbabwe	—	0.69 - 0.72	15.8 - 25.8	16.1 - 12.4	—	19.3 - 23.9	68.2 - 71.1	326.9 - 238.7	23.2 - 25.9	[6]	
Costa Oeste da Maurítania	Maurítania	—	—	225.4	—	—	27.0	107.0	—	—	[34]	
Lago Tanganyka	Tanzania	—	<0.01 - 0.20	—	3.64 - 20.81	—	1.40 - 14.0	2.18 - 28.36	73.40 - 75.35	—	[10]	
Lago Malawi ^{d)}	Malawi	—	—	—	37.3	0.005	14.6	0.05	1000	—	[10]	
Baía Kassasse	—	—	0.69	15.8	16.1	—	23.9	71.1	238.7	25.9	[6]	

Continuação (Tabela A-1)

Sítio	País	%	µg/g				%	µg/g				Rf
		Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Mn	Ni		
Rio Imbé	Brazil	—	—	46.8	15.7	8.25	—	231	1717	58	[1]	
Rio Urubu	Brazil	—	—	—	14.4	2.87	—	108	105	31.4	[1]	
Lagoa de Cima (Entrada, Meio, e Saída da Lagoa)	Brazil	—	—	31.7 - 30.5	11.76 - 15.3	0.11 - 4.26	—	96.8 - 131.3	267 - 446	39.1 - 44.1	[1] [1] [1]	
		—	—	52.4	32.3	10.05	—	124	1804	54.1	[1]	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[1]
Canal de Ururai	Brazil	—	—	52.4	32.3	10.05	—	124	1804	54.1	[1]	
Rio Itanhém ⁶⁾ (Alcobaça 1999)	Brazil	3.02 - 4.27	< 0.60	60.05 - 72.20	7.53 - 10.22	3.99 - 4.47	21.35 - 3.12	4.84 - 5.98	300 - 900	—	[2]	
Rio Itanhém ⁶⁾ (Joanes 1997)	Brazil	0.01 - 0.03	0.2 - 0.4	7.52 - 28 67	11.8	—	18.73	23.57	10 - 300	—	[2]	
Rio Itanhém ⁶⁾ (Pati 1996)	Brazil	—	—	—	1.52 - 2.64	0.025	—	3.96	2 - 30	—	[2]	
Rio Itanhém (Marcuri 1996)	Brazil	—	—	—	1.2-1.7	0.238	—	9.6-10.1	70 - 200	—	[2]	
Rio Itanhém ⁶⁾ (Kumarakam 1996)	Brazil	—	—	71	19 - 92	1.33 - 6.12	—	112 - 466	300 - 600	—	[2]	
Rio Sauípe	Brazil	—	—	14.77	14.15	—	8.26	1.05	—	—	[33]	
Rio Paraguaçu	Brazil	—	—	64.20	13.6	—	8.80	47.80	—	—	[33]	
Rio Jucipe	Brazil	—	—	57.10	15.20	—	12.60	44.95	—	—	[33]	
Estuário do Rio Minho	Portugal	4.19 - 7.66	—	20 - 62	9-36	1.00 - 3.45	13 - 42	32 - 157	124 - 500	9 - 47	[29]	
Sepal de Caminha	Portugal	4.55 - 8.12	—	26 - 116	13 - 91	1.77 - 7.53	21 - 80	53 - 160	216 - 3600	9 - 76	[29]	
Rio Ribéria de Iguape	Brazil	—	—	295 - 544	—	—	59 - 186	40 - 160	—	—	[20]	
Estuário do canal de acesso à baía de Antonina	Brasil	—	1.894 - 2.714	27.98 - 57.25	4.48 - 15.78	—	18.86 - 25.18	—	—	7.90 - 30.92	[35]	
Rio Pó ⁶⁾	Itália	—	0.2 - 1.44	—	—	—	1.44	244	—	—	[44]	
Rio Odie ⁶⁾	Espanha	—	30	—	—	—	—	—	—	—	[44]	
Rio Kromme Rijn ⁶⁾	Holanda	—	5.62	—	93.3	—	5.62	836.8	—	—	[44]	
Baía Galveston	U.S.A. (Texas)	—	—	37	8	—	25	55	605	—	[5]	
Hudson-Raritan	U.S.A. (Nova York)	—	—	122	142	—	160	299	—	—	[5]	
Lago Kerkine	Grécia	—	0.2 - 3.1	—	3.6 - 21.5	—	1.0 - 16.3	36.2 - 107	244 - 6395	5.5 - 35.4	[36]	

Continuação (Tabela A-1)

Sítio	País	%	µg/g			%	µg/g				Rf
		Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Mn	Ni	
Rio Strimon	Grécia	—	0.3 – 2.6	—	3.9 – 25.0	—	1.8 – 20	10.2 – 45	1006 – 6750	2.0 – 95.0	[36]
Rio Axios	Grécia	—	3.3 – 5.4	—	10.2 – 27.3	—	13.6 – 20.5	95.0 – 133	553 – 5338	15 – 95	[36]
Rio Alickmon	Grécia	—	0.8 – 2.7	—	8 – 19.5	—	1.5 – 10.4	25 – 82.5	425 – 4925	22.5 – 232	[36]
Rio Pinios	Grécia	—	1.7 – 2.7	—	10.2 – 27.6	—	1 – 6.525	50 – 126	337 – 627	154	[36]
Rio Machopo	Chile	—	0.2 – 0.5	—	1208 – 1457	—	25 – 54	455 – 455	—	—	[37]
Rio Tyume	África do Sul	—	0.03 – 0.044	—	0.082 – 0.496	0.04 – 0.067	0.04 – 0.067	0.08 – 0.491	—	0.401 – 0.981	[4]
Rio Loučka	República Checa	—	0.076 – 0.303	9.384 – 36.196	6.162 – 80.2	—	4.634 – 12.05	0.2078 – 75.1	—	0.689 – 24.98	[48]

Rf: referência

a): reportado em [31]

b): reportado em [3]

c): reportado em [50]

d): reportado em [10]

e): reportado em [2]

f): reportado em [33]

g): reportado em [44]

h): reportado em [36]

i): reportado em [50]

Anexo 2

A Tabela A-2 apresenta os resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência SARM 46, SARM 52 e SL - 1 na determinação de Cu que foram solubilizados usando as duas variantes de solubilização e consideradas apenas como amostras para registo das suas absorvâncias e concentrações.

Tabela A-2: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência para Cu

Solubilização	Material de referência	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Segunda solubilização	SARM 46	(1)	1.4792	0.4	0.1608
		(2)	1.3922	0.4	0.1519
Primeira solubilização	SL - 1 - 62	(1)	0.3448	1.4	0.0392
		(2)	0.3344	1.2	0.0380
Primeira solubilização	SARM 52	(1)	1.9819	2.2	0.2112
		(2)	1.8949	0.5	0.2026
Segunda solubilização	SARM 52	(1)	1.9441	0.6	0.2075
		(2)	1.9763	1.3	0.2106

Anexo 3

A tabela A-3 apresenta os resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ de Cu nos materiais de referência SARM 46, SARM 52 e SL-1 que foram solubilizados usando as duas variantes de solubilização e considerados apenas como amostras para registo das suas absorvâncias e concentrações.

Tabela A-3: Resultados experimentais em $\mu\text{g/g}$ (ppm) do Cu dos materiais de referência comparados com os valores recomendados (VR) em ppm (p/p).

	Material de referência	Réplicas	Teor de Cu (ppm)	$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	VR (ppm)	Er (%)	t_{cal}	t_{crit}
Segunda solubilização	SARM 46	(1)	147.6837	143.33 ± 55.38	566	74.67	97.04	12.71
		(2)	138.9698					
Primeira solubilização	SL-1	(1)	34.5932	34.01 ± 7.41	30	13.34	6.87	12.71
		(2)	33.4266					
Primeira solubilização	SARM 52	(1)	198.1504	193.74 ± 55.99	219	13.04	5.90	12.71
		(2)	189.3385					
Segunda solubilização	SARM 52	(1)	194.3711	195.80 ± 18.20	219	11.85	16.20	12.71
		(2)	197.2355					

Anexo 4

A tabela A-4 apresenta os resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência SARM 46, SARM 52 e SL-1 na determinação de Mn que foram solubilizados usando as duas variantes de solubilização e considerados apenas como amostras para registo das suas absorvâncias e concentrações.

Tabela A-4: Resultados das absorvâncias das soluções referentes aos materiais de referência para Mn

	Material de referência	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
Segunda solubilização	SARM 46	(1)	2.2041	3.6	0.2026
		(2)	1.9892	3.9	0.1829
Primeira solubilização	SL-1	(1)	1.6060	0.5	0.1477
		(2)	1.6296	5.1	0.1498
Primeira solubilização	SARM 52	(1)	1.5415	1.2	0.1417
		(2)	1.5479	4.4	0.1423
Segunda solubilização	SARM 52	(1)	1.4591	0.9	0.1341
		(2)	1.5717	4.1	0.1445