

6 AN-19



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura



**Tema: Metais Pesados (Cr, Ni, Pb e Zn) em sedimentos da barragem
de Massingir e seus impactos ambientais**

Autor: Mandlate, Jaime Silvestre

Maputo, Julho de 2007



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura



**Tema: Metais Pesados (Cr, Ni, Pb e Zn) em sedimentos da barragem
de Massingir e seus impactos ambientais**

Autor: Mandlate, Jaime Silvestre

Suprvisora: Prof. Doutora Fung Dai Kin

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 80 - T. L.
DATA 08. 04. 2008
AQUISIÇÃO oferta
COTA.....

Maputo, Julho de 2007

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus irmãos Julinho, Zinha, Nandinho, David e Betinha, minha mãe Cremilde, a Vina e em especial ao meu pai **Silvestre Mandlate** que com zelo e encorajamento me guiou e me orientou na minha vida e percurso estudantil.

AGRADECIMENTOS

- ▶ EM PRIMEIRO LUGAR AGRADEÇO A DEUS TODO PODEROSO E MEU GUIA EM TODOS OS MEUS PASSOS.

- ▶ Agradeço em especial à supervisora Prof. Doutora Fung Dai Kin, que com toda a compreensão, paciência em transmitir conhecimentos sólidos e orientação das várias etapas deste trabalho, o meu muito obrigado.

- ▶ Quero agradecer a todas as pessoas e instituições, que de uma ou doutra forma, directa ou indirectamente, com o seu contributo tornaram possível a concretização deste trabalho.

- ▶ Ao dr Paulino Muteto e dra. Noor Jehan Gulamussen, pela ajuda permanente e paciência demonstrada ao longo deste trabalho

- ▶ A todos os docentes, funcionários, colegas do Departamento de Química, amigos e familiares quero deixar expresso o meu reconhecimento e gratidão.

- ▶ Ao Departamento de Geologia pela sua disponibilidade e ajuda na moagem das amostras de sedimentos.

DECLARAÇÃO DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do relatório

Maputo, Julho de 2007

O Autor

Jaime Silvestre Mandlate

(Jaime Silvestre Mandlate)

RESUMO

O presente trabalho pretende avaliar o impacto ambiental dos metais pesados (Cr, Ni, Pb e Zn) em sedimentos da barragem de Massingir, colhidos em cinco estações. Devido ao elevado grau de toxicidade dos metais pesados para o ecossistema aquático e a saúde das populações que usam as águas e consomem os peixes provenientes da barragem é importante avaliar o teor desses metais em sedimentos que podem contaminar as águas através de vários mecanismos de troca;

Este trabalho está inserido no projecto "Massingir Dam and Smallholder Agricultural Rehabilitation" (MDSAR), executado pela ARA-Sul, financiado pelo Banco Africano para o Desenvolvimento (BAD) e coordenado pelo Departamento de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências – Universidade Eduardo Mondlane.

Estes metais são analisados por "FAAS" após a optimização das condições instrumentais e analíticas para validar o método de análise. A exactidão foi determinada usando os materiais de referência SARM 46 e SARM 52 fornecidos pela MINTEK da África do Sul. De acordo com os valores recomendados para os materiais de referência, obteve-se valores muito bons de erro relativo para Cr, Ni, Pb e Zn de 0.30%, 3.8%, 0.40% e 0.14%, respectivamente.

Os valores de RSD para a determinação de todos os elementos foram bons e variam de 0.2-5.3% para o Cr, Ni e Zn e para o Pb entre 1.0 e 6.1%.

Comparou-se os resultados obtidos experimentalmente por "FAAS" com os obtidos por "XRF" nos laboratórios da SET POINT da África do Sul. Aplicando o teste t-emparelhado a um grau de confiança de 95%, os valores obtidos pelos dois métodos não são significativamente diferentes (Cr, Ni e Zn), com a excepção dos valores do Pb.

Os teores de Cr, Ni, Pb e Zn determinados neste estudo estão num intervalo de 393 a 545µg/g, 153 a 184µg/g, 59 a 75µg/g e 85 a 112µg/g respectivamente. Os teores de As e Hg são inferiores a 1µg/g, foram determinados por "ICP-MS" nos laboratórios da SET POINT.

Uma vez que em Moçambique não existe uma legislação que regula as quantidades máximas de metais pesados em sedimentos de rios, comparam-se os teores obtidos, com os encontrados em outros estudos realizados em diversos países e com os teores máximos permitidos em alguns países.

O teor de Zn nos sedimentos da barragem de Massingir, comparado com os valores de sedimentos de rios de vários países, especialmente os da África do Sul, são na sua maioria, inferiores e, para o Cr ultrapassa a quase todos os valores encontrados na literatura. Para o Ni e Zn os teores encontrados nos sedimentos da barragem de Massingir são maiores que a maioria dos rios de outros países.

O teor de Cr é mais elevado que os das normas do Canadá e da Holanda, o teor de Pb é mais elevado que as normas EPA do Canadá, de Queensland-Austrália e da Holanda, é menor que as normas de Canadá e em cerca de dez vezes a PSAG da África do Sul. O teor de Zn é mais elevado que as normas EPA do Canadá e é menor que da Holanda, Queensland-Austrália, USA, Reino Unido, Alemanha, Suíça e em cerca de sete vezes a PSAG da África do Sul. Na literatura consultada foram encontrados poucos dados sobre o Hg e As.

ÍNDICE	páginas
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJECTIVOS.....	2
3. METODOLOGIA DO TRABALHO.....	3
4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA EM ESTUDO.....	4
5. PARTÍCULAS SEDIMENTARES E SUA ORIGEM.....	6
6. ELEMENTOS-TRAÇO.....	7
7. METAIS PESADOS.....	8
7.1 Efeitos tóxicos.....	8
8. ESPECTROFOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA.....	13
8.1 Métodos de calibração.....	16
8.2 Interferências.....	17
8.3 Aparelhagem.....	19
8.4 Atomização por chama.....	20
9. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
9.1 Equipamento, material e reagentes.....	24
9.2 Materiais de referência.....	25
9.3 Amostragem.....	26
9.4 Procedimentos laboratoriais.....	26
10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	37
10.1 Exactidão e Precisão.....	38
10.2 Estatística para curva de calibração.....	38
10.3 Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "XRF" usando o teste t-emparelhado.....	43
10.4 Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "XRF" usando o teste de regressão linear.....	47
11. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	50
11.1 Discussão sobre o método.....	53
11.2 Impacto ambiental.....	56
12. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	60
12.1 Conclusões.....	60
12.2 Recomendações.....	61

BIBLIOGRAFIA62

ANEXO

Tabela A-1: Teores de metais em sedimentos de rios de vários países..... 1i

Índice de tabelas

Tabela 1: Principais chamas usadas em “FAAS”.....22

Tabela 2: Teor dos elementos a analisar nos materiais de referência.....25

Tabela 3: Massas tomadas dos materiais de referência das amostras28

Tabela 4: Resumo da preparação das soluções-padrão de Cr.....29

Tabela 5: Resumo da preparação das soluções-padrão de Ni.....29

Tabela 6: Resumo das da preparação soluções-padrão de Pb29

Tabela 7: Resumo da preparação das soluções-padrão de Zn.29

Tabela 8: Condições analíticas e instrumentais experimentais dos elementos analisados.....31

Tabela 9: Valores das absorvâncias para o Cr das soluções -padrão.....31

Tabela 10: Valores das absorvâncias para o Ni das soluções -padrão.....32

Tabela 11: Valores das absorvâncias para o Pb das soluções -padrão.....32

Tabela 12: Valores das absorvâncias para o Zn das soluções -padrão.....33

Tabela 13: Resultados das absorvâncias das soluções dos materiais de referência e das amostras para Cr.....34

Tabela 14: Resultados das absorvâncias das soluções dos materiais de referência e das amostras para Ni.....35

Tabela 15 : Resultados das absorvâncias das soluções dos materiais de referência e das amostras para Pb.....36

Tabela 16 : Resultados das absorvâncias das soluções dos materiais de referência e das amostras para Zn.....37

Tabela 17 : Resultados experimentais do Cr nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança.....40

Tabela 18: Resultados experimentais do Ni nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança.....	41
Tabela 19: Resultados experimentais do Pb nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança.....	42
Tabela 20: Resultados experimentais do Zn nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança.....	43
Tabela 21: Teor dos elementos analisados por "XRF".....	44
Tabela 22: Comparação dos valores obtidos por "FAAS" e "XRF" por teste <i>t</i> -emparelhado para Cr, Ni e Zn	45
Tabela 23: Valores obtidos por "FAAS" e "ICP"	47
Tabela 24: Dados estatísticos de regressão linear para Cr, Ni e Zn.....	49
Tabela 25: Limites de confiança para "a" e "b".....	50
Tabela 26: Teor médio de metais por estações da barragem de Massingir em sedimentos (em µg/g excepto para Al e Fe em %) e águas (em µg/L).....	50
Tabela 27: Teor máximo dos elementos em sedimentos de rios segundo normas de alguns países.....	51
Tabela 28: Teores médios encontrados em vários rios de diversos países.....	52

Índice figuras

Figura 1: Área do rio dos Elefantes.....	5
Figura 2: Ciclo de crómio.....	11
Figura 3: Absorção e emissão de radiação.....	13
Figura 4: Esquema de espectrofotómetro de absorção atómica por chama.....	19
Figura 5: Mapa de localização das estações da barragem de Massingir.....	26
Figura 6: Curva de calibração para o Cr.....	32
Figura 7: Curva de calibração para o Ni.....	32
Figura 8: Curva de calibração para o Pb.....	33
Figura 9: Curva de calibração para o Zn.....	33
Figura 10: Diagrama do teor de Cr	46
Figura 11: Diagrama do teor de Ni.....	46
Figura 12: Diagrama do teor de Pb.....	46

Figura 13: Diagrama do teor de Zn.....47
Figura 14: Comparação dos resultados de Cr obtidos por “FAAS” e “XRF”48
Figura 15: Comparação dos resultados de Ni obtidos por “FAAS” e “XRF”48
Figura 16: Comparação dos resultados de Zn obtidos por “FAAS” e “XRF”49

ABREVIATURAS

“AAS”: Espectrofotometria de absorção atômica

“FAAS”: Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

“GPS”: Sistema global de localização

“ICP”: Plasma indutivamente acoplado

“ICP-MS”: Plasma indutivamente acoplado - espectroscopia de massa

“MINTEK”: Conselho Para Tecnologia Mineral, África do Sul

“RSD”: Desvio padrão relativo

“XRF”: Fluorescência de raios -X

“VR”: Valor recomendado

1. INTRODUÇÃO

A mineração potencia a libertação de metais pesados para o meio ambiente, pois retira do seu equilíbrio geoquímico massas de material rico nestes elementos. Fora do seu equilíbrio, este material tende a reagir com os vários compartimentos (hidrosfera, atmosfera e biosfera) e a ser transportado ou transformado, persistindo e causando efeitos sobre o ambiente por muito tempo, mesmo após o controle das suas fontes de emissão [20].

A interface sedimento/água caracteriza-se pelo aumento marcante na concentração de partículas e um decréscimo na velocidade de transporte por difusão, comparada com a camada superior de água. Organismos bentónicos, restos de algas e de outras espécies e diversos compostos metálicos tendem a estar concentrados nessa interface. Elementos-traço podem ser libertados para a solução ou capturados, tornando essa região local particularmente importante como uma fonte desses elementos [32].

Elevados níveis de metais pesados em sedimentos podem ser um bom indicativo de uma poluição. O elevado teor destes metais tem sido atribuído a influências antropogénicas, mais que ao enriquecimento natural de sedimentos por alterações geológicas. Concentrações de metais pesados em águas podem estar relacionados com elevados teores destes elementos em sedimentos [7].

As descargas de contaminantes nas águas influenciam na sua qualidade e, nos sedimentos, podem resultar numa acumulação de elevada quantidade de poluentes. Estes poluentes ficam retidos nos sedimentos e através de vários processos de troca sedimento/água podem voltar a contaminar a água [7].

O crescimento industrial foi o maior responsável pela transformação do meio ambiente. O desenvolvimento industrial trouxe vários empreendimentos de grande poder poluidor, geradores de resíduos industriais e dejectos químicos, associados com o aumento da concentração populacional. A disposição e tratamento inadequado de resíduos e efluentes industriais ou domésticos permite a percolação de contaminantes, sendo alguns de natureza tóxica para o solo e para as águas [41].

A contaminação de metais pesados em sedimentos é uma das maiores ameaças à qualidade ambiental e saúde humana [32].

Alguns metais pesados são importantes na actividade metabólica dos seres vivos (Zn, Fe, Cu e Mn) mas existem limites a serem cumpridos que, se forem ultrapassados, tornam-nos tóxicos. Outros metais como Cd, Hg, Cr e Pb são extremamente tóxicos e geralmente encontram-se em baixas concentrações sob certas condições, sendo por isso necessário o seu monitoramento no ambiente aquático [14].

Este trabalho visa estudar até que ponto as descargas de vários tipos de resíduos contaminam, em metais pesados (Cr, Ni, Pb e Zn), os sedimentos da barragem de Massingir, em Moçambique (Gaza) e que impacto provocam sobre as populações ao redor que usam as águas para vários fins e consomem os peixes da barragem.

O rio dos Elefantes alimenta a barragem de Massingir, mas cerca de 98% da sua extensão está no território do país vizinho, a África do Sul, onde existe um grande desenvolvimento industrial, mineiro e urbano.

2. OBJECTIVOS

O presente trabalho tem como objectivos:

Objectivo geral

◊ Avaliação do impacto ambiental sobre o ecossistema aquático por metais pesados (Cr, Ni, Pb, Zn, As e Hg) em sedimentos da barragem de Massingir.

Objectivos específicos

◊ Determinar metais pesados: Cr, Ni, Pb e Zn em sedimentos da barragem de Massingir.

◊ Optimizar as condições analíticas e os parâmetros instrumentais para determinação de Cr, Ni, Pb e Zn por "FAAS" usando materiais de referência (SARM 46 e SARM 52).

◊ Validar o método através da comparação dos resultados obtidos nos materiais de referência (SARM 46 e SARM 52) com os valores certificados.

◊ Comparar os resultados obtidos nas amostras pelo método "FAAS" e os obtidos pelo método "XRF".

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

O trabalho foi realizado obedecendo-se à seguinte metodologia:

i) Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica foi constituída pela recolha de informações e estudos dos métodos de análise química para determinação de elementos pesados em sedimentos, métodos de solubilização, normas ambientais, legislação sobre os limites máximos permitidos, consultando artigos científicos, livros, comunicações de congressos de geoquímica, revistas, Internet, trabalhos de licenciatura, consulta dos manuais de instruções e operações dos instrumentos de absorção atômica da Varian.

ii) Cálculos preliminares

Depois de consultas bibliográficas realizadas, foi necessário efectuar cálculos preliminares visando saber quais seriam as massas das amostras e dos materiais de referência a serem tomadas, bem como as concentrações dos elementos nas soluções finais das amostras. Foram feitos cálculos para a preparação dos padrões.

iii) Parte experimental

A parte experimental teve as seguintes etapas:

- ◊ Recolha da amostra.
- ◊ Trituração das amostras.
- ◊ Lavagem do material necessário e preparação das condições laboratoriais.
- ◊ Solubilização das amostras.

- ◇ Preparação das soluções-padrão.
- ◇ Aprendizagem do manuseamento do espectrofotómetro.
- ◇ Optimização dos parâmetros instrumentais e calibração do aparelho.
- ◇ Leitura das absorvâncias e concentrações.

iv) Tratamento estatístico de dados e discussão de resultados

- ◇ Cálculo do teor dos elementos determinados.
- ◇ Cálculo de médias, desvios-padrão, erros relativos.
- ◇ Teste – t de dados emparelhados e método de regressão linear para comparação de dois métodos.
- ◇ Interpretação, discussão e compilação de resultados

v) Elaboração do relatório

O relatório foi elaborado conforme as informações colhidas na pesquisa bibliográfica, o trabalho experimental realizado, o tratamento de dados e respectiva interpretação.

4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA EM ESTUDO

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. Está situada entre as latitudes 23° 55' e 23° 58' sul e entre as longitudes 31° 55' e 32° 09' este.

O rio dos Elefantes nasce próximo da região de Bethal-Trichardt, tem confluência com o rio Wilge, norte de Wibank, na República da África do Sul. Este rio percorre uma área de 67540 Km² dos quais 98% (66500 Km²) está no lado da África do Sul [27].

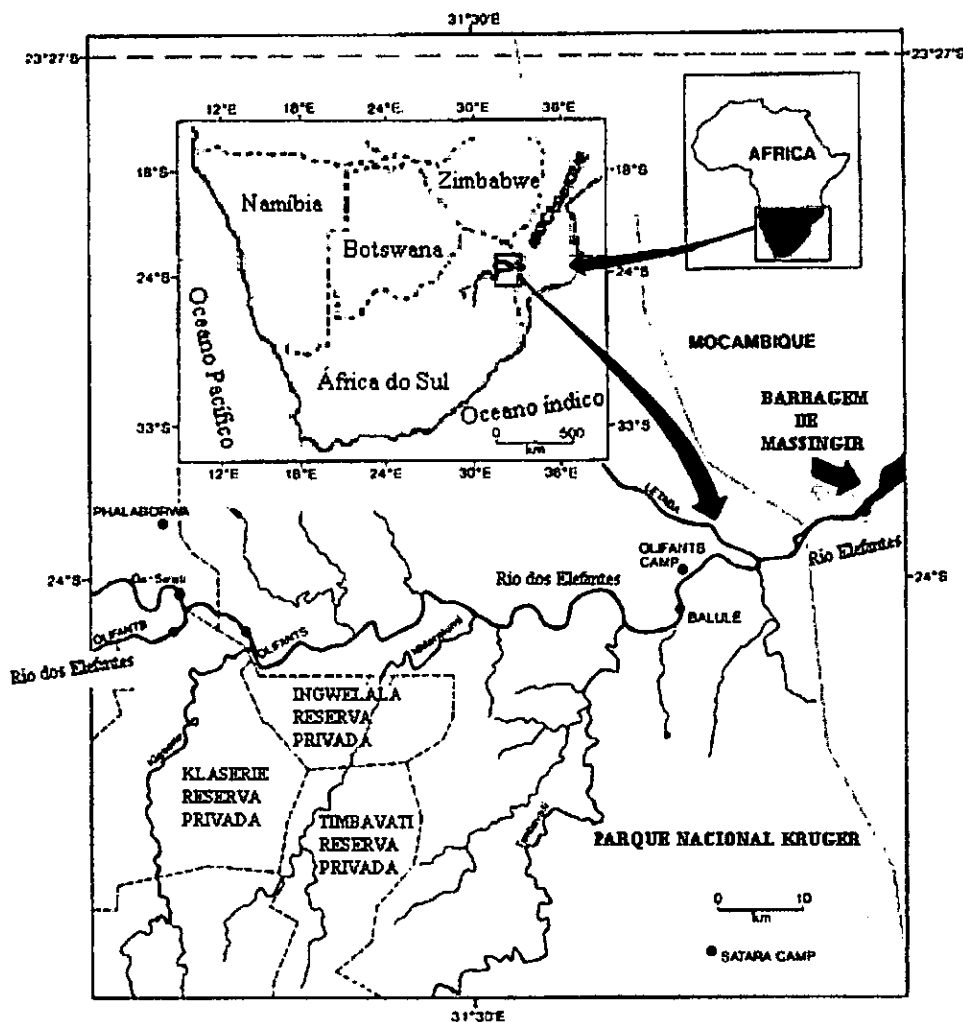


Figura 1: Área do rio dos Elefantes [10], [50]

A camada rochosa da área da barragem de Massingir é composta por riolitos e ignimbritos da idade jurássica, próxima da fronteira com um complexo cretácico sedimentar de xistos, conglomerados e pedras calcárias e arenitos do quarternário mais a leste. O alto Limpopo está situado nas rochas sedimentares terciárias de composição indiferenciada. Não existe nenhum potencial de exploração mineira ao longo do rio dos elefantes e no baixo Limpopo. Os depósitos inconsolidados na bacia do baixo Limpopo consistem de camadas alternadas de barro marinho e areia aluvial.

A barragem de Massingir foi construída entre 1972 a 1977 com o objectivo de abastecer de água as comunidades, de gerar energia hidroeléctrica e controlar as inundações. O

reservatório de Massingir é a segunda barragem mais importante de Moçambique para fins de armazenamento de água [27].

5. PARTÍCULAS SEDIMENTARES E SUA ORIGEM

Partículas sedimentares são depósitos de material sólido, formados por meio móvel, vento, gelo ou água, na superfície da terra. Uma variável importante no estudo de sedimentos é o que lhes acontece física e quimicamente após a deposição através dos processos de compactação, cimentação e recristalização, de modo a transformá-los em rochas. Os sedimentos formam-se dentro ou fora da área onde há deposição final.

A composição de determinados sedimentos é geralmente o reflexo da composição das rochas que sofrem erosão na fonte de produção e da natureza dos precipitados orgânicos e inorgânicos susceptíveis de se formarem no sítio de deposição [24].

A composição dos sedimentos depende também da relação entre o intemperismo na fonte de produção e a deposição na bacia sedimentar. Se as rochas na fonte de produção estão profundamente intemperizadas, então os seus constituintes minerais estão quimicamente alterados e mecânicamente desintegrados.

A água é o principal agente de transporte de sedimentos. Durante o seu trajecto, o fluxo de água transporta materiais sedimentares de três maneiras diferentes:

- ◊ primeiro - a água dissolve várias substâncias como iões de cálcio, ferro e carbonato;
- ◊ segundo - materiais de granulação fina e fragmentos de rochas que são carregados em suspensão no fluxo turbulento do curso de água.
- ◊ terceiro – o fluxo da água move partículas de granulação grossa, por tracção, através de saltos e rolamentos ao longo do leito do curso de água ou do rio [24].

6. ELEMENTOS-TRAÇO

O termo elementos-traço é usado para definir metais catiónicos ou oxianiónicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 0,01%.

Alguns elementos-traços são considerados essenciais do ponto de vista biológico enquanto outros não. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se assim, em um contaminante ou poluente do solo e água.

Poluente – é uma substância química ou material fora do seu local de origem, em concentrações acima da normal, que causa efeitos adversos em um organismo qualquer, diferindo do termo contaminante pelo facto deste último não implicar, necessariamente, na existência de efeitos adversos [19].

Elementos-traço podem estar presentes em águas superficiais e sub-superficiais, em solos e sedimentos tanto por processos naturais, como devido a actividades antropogénicas.

Por causa dos possíveis riscos à saúde e ao ambiente associados a alguns elementos-traço, as suas concentrações em solos têm sido fortemente reguladas em diversos países.

A presença de elementos-traço em sedimentos deve ser observada cuidadosamente em programas de monitoramento, de forma a avaliar a sua dispersão, disponibilidade e absorção pela biota. O monitoramento caracteriza a qualidade das águas, acompanha o processo de poluição e é uma grande fonte de dados para planeamento do uso e ocupação do solo de forma a minimizar cargas poluidoras [19].

Corrigir.

7. METAIS PESADOS

Metais pesados são quimicamente metais altamente reactivos e bio-acumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los.

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdénio, vanádio, estrôncio e zinco, para a realização de funções vitais no organismo. Porém níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos.

Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar[4].

7.1 Efeitos tóxicos

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afectando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, orgânelos e membranas celulares [4].

Os metais podem ser classificados em:

1. Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
2. Micro-contaminantes ambientais: arsénio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, estanho e titânio.
3. Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: crómio, zinco, ferro, manganês, cobalto e níquel [4].

As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal [4].

Geralmente os efeitos são difíceis de ser distinguidos devido à sua especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre outros agentes químicos [4].

A toxicidade dos metais segue a seguinte ordem: Hg>Cu>Cd; Zn>Sn>Al;Ni>Fe>Mn

a) Arsénio (As)

O arsénio é um metal de ocorrência natural, sólido, cristalino, de cor cinza-prateada. Na forma de arsenito é usado como herbicida e como arsenato, é usado nos insecticidas.

Causa problemas nos sistemas respiratório, cardiovascular e nervoso. No sistema respiratório ocorre irritação com danos nas mucosas nasais, laringe e brônquios. Exposições prolongadas podem provocar perfuração do septo nasal e rouquidão característica e, a longo prazo, insuficiência pulmonar, traqueobronquite e tosse crónica [4].

b) Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento altamente tóxico e é responsável por muitos casos de intoxicação através da comida. Pode causar iotomalacia, pielonefrite, calcificação nos rins e câncer de próstata. É cumulativo no organismo humano e tem longa vida (10 a 30 anos). Na água a intoxicação dá-se pelo consumo de peixes ou da própria água. Na água a sua presença ocorre como resultado de descarga industrial ou pela deterioração de tubagens galvanizadas [4].

c) Cobre (Cu)

A ingestão de altas doses (1-10 mg/l) pode acarretar no Homem irritação e corrosão da mucosa estomacal, problemas hepáticos, renais, irritação do sistema nervoso e depressão. As actividades humanas responsáveis pela introdução de cobre na água são: a corrosão dos tubos de cobre e latão por águas ácidas, algicidas, fungicidas, despejos de resíduos industriais e esgotos domésticos [4].

d) Chumbo (Pb)

Compostos de chumbo são absorvidos por via respiratória e cutânea. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo a reconstituição de DNA e agindo como promotor do câncer.

A relação chumbo/síndrome associada ao sistema nervoso central depende do tempo e da especificidade das manifestações. Destaca-se a síndrome encéfalo-polineurítica, síndrome asténica, síndrome hematológica, síndrome renal (nefropatia não específica, proteinúria, aminoacidúria, uricacidúria, diminuição da depuração da ureia e do ácido úrico), síndrome do trato gastrointestinal (cólicas, anorexia, desconforto gástrico, prisão de ventre ou diarreia), síndrome cardiovascular (miocardite crónica, alterações no electrocardiograma, hipotonia ou hipertonia, palidez facial ou retinal, arteriosclerose precoce com alterações cerebrovasculares e hipertensão) e síndrome hepática (interferência de biotransformação) [19],[4].

e) Crómio (Cr)

O crómio é obtido do minério cromite, metal de cor cinza que reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Além dos compostos bivalentes, trivalentes e hexavalentes, o crómio metálico e ligas também são encontrados no ambiente de trabalho. Entre as inúmeras actividades industriais, destacam-se: galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-crómio, curtumes, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes.

A absorção de crómio por via cutânea depende do tipo de composto, da sua concentração e do tempo de contacto. O crómio absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no extracto superior da mesoderme.

A maior parte do crómio é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de crómio produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogénicos. Os cutâneos são caracterizados por

irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritadiço inflamatório, supuração e formação crostosa.

Em níveis bronco - pulmonares e gastrointestinais produzem irritação branquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais [22], [4].

A figura 2 mostra o ciclo de crômio.

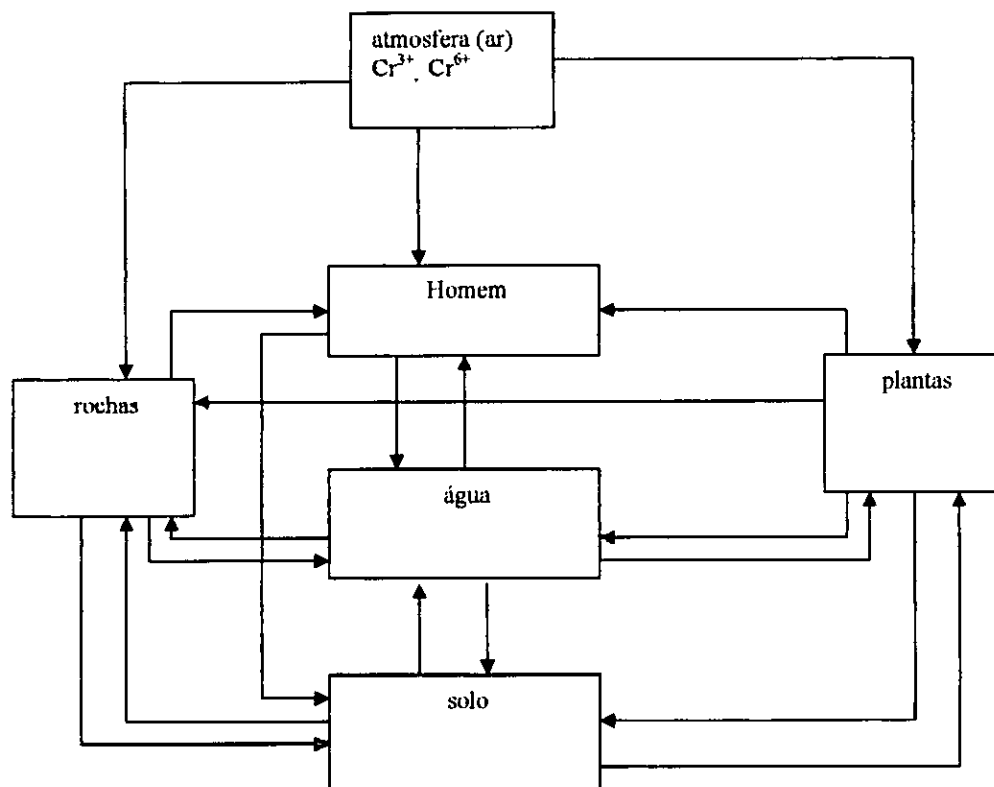


Figura 2: Ciclo de crômio [22]

f) Mercúrio (Hg)

O Hg concentra-se em diversas partes do corpo como pele, cabelo, glândulas sudoríparas e salivares, tireóide, sistema digestivo, pulmões, pâncreas, fígado, rins, aparelho reprodutivo e cérebro, provocando inúmeros problemas de saúde.

O Hg produz intoxicação cujo resultado é a ataxia, sensação de depressão periférica, difusão dos membros e modo de andar. A absorção ocorre sob a forma de metil - mercúrio [4].

g) Manganês (Mn)

O manganês é um metal cinza semelhante ao ferro, porém mais duro e quebradiço. Os óxidos, carbonatos e silicatos de manganês são os mais abundantes na natureza e caracterizam-se por serem insolúveis na água.

As exposições mais significativas ocorrem através dos fumos e poeiras de manganês. O trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse metal nas exposições ocupacionais. No sangue, esse metal encontra-se nos eritrócitos, 20-25 vezes maior que no plasma. Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no sistema nervoso central (SNC) podem ser divididos em três estágios:

1º: Subclínico (astenia, distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados).

2º: Início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor).

3º: Clínico (psicose maníaco-depressiva e a síndrome clássica que lembra o Parkinsonismo). Além dos efeitos neurotóxicos, há maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia [19].

h) Níquel (Ni)

O níquel é introduzido no meio ambiente por fontes naturais assim como através do Homem. A maior fonte do níquel no ambiente é a combustão de combustíveis fósseis, particularmente o carvão. Esse metal está presente no Homem normalmente nos tecidos. Níveis elevados de Ni causam problemas gastro-intestinais e vários efeitos na saúde humana. Por outro lado, o níquel complexado (cianeto de níquel) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce [21].

i) Zinco (Zn)

Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são muito conhecidos, assim como sobre as algas. A acção desse ião metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é semelhante à do níquel. Entretanto, é preciso ressaltar que o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a actividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. A deficiência do zinco nos animais pode conduzir ao atraso no crescimento.

A contaminação por zinco, provoca no ser humano, sensações como paladar adicionado e secura na garganta, tosse, fraqueza, vômitos. Ele é ainda cancerígeno, teratogénico e pode causar danos ao sistema reprodutivo [19].

8. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

O método usado para a determinação de Cr, Ni, Pb e Zn foi a Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por chama ("FAAS").

O fenómeno da absorção

Para a compreensão do fenómeno envolvido no mecanismo da absorção atômica considera-se a seguinte figura 3:

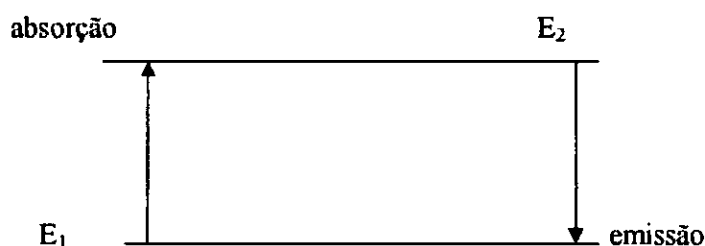


Figura 3: Absorção e emissão de radiação

Esta transição é produzida num átomo como resultado da absorção da radiação correspondente à frequência ν . O regresso do electrão do nível superior para o nível baixo é acompanhado de emissão de energia radiante, sendo:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1) \quad e \quad \nu = c/\lambda \quad (2)$$

onde:

c - velocidade da luz no vácuo

λ - comprimento de onda

E_1 - energia dos átomos no estado fundamental;

E_2 - energia dos átomos no estado excitado;

h - constante de Planck.

Na absorção, um feixe de luz de intensidade definida e de λ específico é emitido pela fonte e passa através do meio absorvente. Se não houver absorção toda a luz atingirá o detector do espectrofotômetro. Mas se houver alguns átomos neutros no estado fundamental que possam absorver uma parte da energia radiante, esta energia é usada para excitar os átomos pelo que a intensidade da luz transmitida é menor [18], [49].

Princípio básico do método

O método de absorção atômica tem como princípio básico a absorção da radiação por átomos neutros do anólito, estando a maioria dos átomos do vapor atômico na chama no estado fundamental.

A radiação é produzida por uma lâmpada, usualmente de cátodo - oco, que emite uma radiação específica do elemento que é depois absorvida pelos átomos do anólito. Com a ajuda de instrumentos mede-se o grau de absorção da radiação através da absorvância (A) que é depois relacionada com a concentração do anólito segundo a lei de Lambert-Beer [18], [40].

A absorção a radiação luminosa depende da população de átomos no estado fundamental, a qual é proporcional à concentração da solução. Esta proporcionalidade é descrita pela lei de Lambert-Beer:

$$\lg(I_0/I) = \lg(1/T) = abC \quad (3)$$

Considerando : $\lg(1/T) = A$ (4)

$$A = a.b.C \quad (5)$$

onde:

A = Absorvância do meio

T = Transmitância

I = Intensidade do feixe de luz transmitida

a = Absorptividade (valor característico para cada elemento e para cada conjunto de parâmetros instrumentais)

b = Percurso óptico da radiação na chama ou comprimento da trajetória absorvente

C = Concentração dos átomos na chama

Escolha do método chama ou forno de grafite

A escolha do uso da chama ou forno de grafite deve ser feita com base nos teores dos elementos de interesse na amostra e limite de detecção de cada método. O método "FAAS" é usado quando o elemento a determinar se encontra em concentração na ordem dos ppm e %. Quando o elemento a determinar aparece em quantidades reduzidas (na ordem dos ppb) é conveniente usar-se o método "GFAAS" que é mais sensível comparativamente com o de chama, para além de apresentar um baixo limite de detecção [40], [44].

O método "FAAS" tem algumas vantagens a destacar:

- ◇ Fácil aplicação experimental;
- ◇ Boa sensibilidade;
- ◇ Específico, selectivo, rápido;
- ◇ Relativamente barato.

Método normal de calibração

Nesta técnica calibra-se o instrumento usando uma série de soluções de concentração conhecida do elemento a determinar depois de acertar o zero do instrumento com o branco (para avaliar o nível de contaminação dos reagentes). Após a calibração lê-se as amostras interpolando-se os valores de absorvância lidos na curva de calibração.

Método de adição padrão

Quando se opera com uma solução problema de carácter complexo ou com uma solução cuja composição exacta é desconhecida, pode ser muito difícil preparar soluções-padrão com composição semelhante à da amostra.

No método de adição-padrão prepara-se uma série de soluções do seguinte modo:

Toma-se um certo número de balões volumétricos com a mesma capacidade;

Pipeta-se o mesmo volume da solução-amostra para cada um dos balões excepto para um;

Adicionam-se diferentes quantidades de uma solução-padrão do anólito. As soluções assim preparadas são diluídas ao mesmo volume final.

Faz-se a calibração do zero do instrumento com o branco e realiza-se a leitura das soluções por ordem crescente das adições do anólito e, a seguir, traça-se a curva de calibração.

A concentração do elemento a determinar é dada pelo valor absoluto da intersecção da recta com o eixo das abcissas [24], [63],[64].

8.2 Interferências

As interferências geralmente observadas em "AAS" são:

i) Interferências químicas

Este tipo de interferência é causado pela formação de qualquer composto que evita, pelo menos parcialmente, a atomização dum dado elemento. Elas devem-se fundamentalmente ao facto de:

Sensibilidade

A sensibilidade S é a relação entre a variação de absorvância (A) e a variação de concentração (C) de um elemento, descrita pela curva de calibração. Em qualquer ponto da curva a sensibilidade é definida como:

$$S = dA/dC \quad (6)$$

A sensibilidade depende geralmente da concentração do elemento presente. Quando a curva de calibração obedece à lei de Lambert-Beer, a sensibilidade é independente da concentração do elemento [18].

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 (3) [18].

$$L_D = 3s_{y/x} / b \quad (7)$$

Onde:

L_D - limite de detecção

$s_{y/x}$ - desvio padrão do resíduo

b - declive da linha de regressão

8.1 Métodos de calibração

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

Método normal de calibração.

Método de adição padrão.

- a) a conversão da amostra 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 espontâneamente com os outros átomos [18].

Em "FAAS" essas interferências químicas podem ser eliminadas pelo uso de chama com elevadas temperaturas.

ii) Interferências de ionização

Trata-se de um tipo de interferência em que se dá a ionização duma 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 [18].

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



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 alcalino.

ii) 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 [18].

Estas interferências podem ser moderadas diluindo as soluções ou optando pelo método complexo como por exemplo o método de adição padrão.

ii) 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 de "background" de deutério ou Zeeman [18],[44].

8.3 Aparelhagem

Um espectrofotómetro de absorção atómica é constituído pelos componentes ilustrados na figura 4.

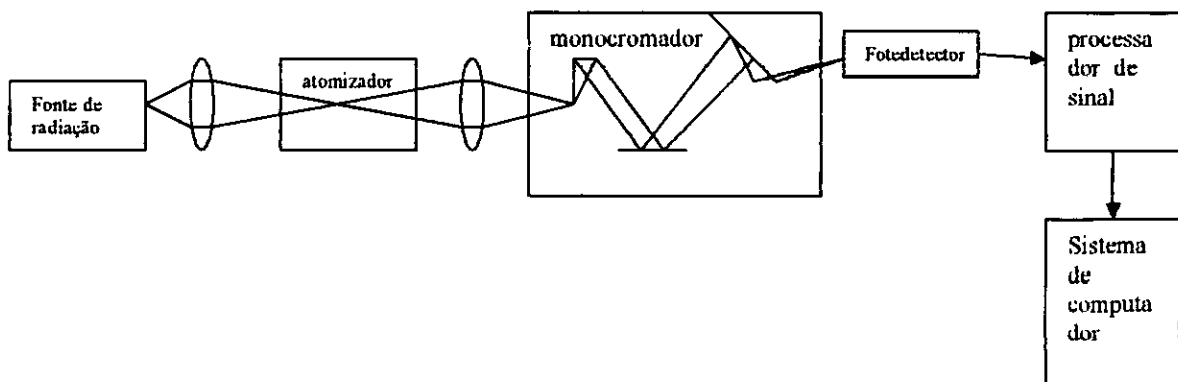


Figura 4:Esquema de espectrofotómetro de absorção atómica por chama [40]

a) Sistema de emissão ou fonte de radiação

Consiste basicamente 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 [18].

b) Sistema de absorção

O principal componente deste sistema é o vapor atômico 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 atômico, começando pelos meios de introdução da amostra [18].

c) Sistema de selecção

Este sistema inclui a parte óptica para a selecção espectral: filtros, monocromadores e acessórios mecânicos [18].

d) Sistema de detecção ou registo

O sistema de detecção e registo inclui o fotodetector que recebe e mede a intensidade da luz, 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 absorvâncias, as quais podem ser convertidas em unidades de concentração [18].

8.4 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 são progressivamente dissociadas 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 fonte externa, 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 espontâneamente por emissão da radiação [18].

Tipos de chama usados em absorção atómica

Na espectrofotometria de absorção atómica, a chama tem duas funções importantes a saber:

- ◊ 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 [40].

A tabela 1 mostra-nos os combustíveis comuns e os seus oxidantes usados em "FAAS" e os valores aproximados dos intervalos de temperatura.

Tabela 1: Principais chamas usadas em "FAAS" [40]

Combustível	Comburente	Temperatura (°C)
Gás	Ar	1700 – 1900
Gás	Oxigénio	2700 – 2800
Hidrogénio	Ar	2000 – 2100
Hidrogénio	Oxigénio	2500 – 2700
Acetileno	Ar	2100 – 2400
Acetileno	Oxigénio	3050 – 3150
Acetileno	Óxido Nitroso	2600 – 2800

É de notar que as temperaturas entre 1700 e 2400 °C são obtidas com vários combustíveis quando o ar serve de oxidante. A essas temperaturas, só as espécies facilmente excitáveis tais como metais alcalino e alcalinos-terrosos são atomizados.

Os metais pesados são facilmente excitados usando oxigénio ou óxido nitroso como oxidantes porque produzem temperaturas superiores a 2500 °C [40].

Processo de atomização

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

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

i) Nebulização

Quase todos os espectrofotómetros de atomização por chama usam uma nebulização (produção de vapores atómicos) pneumática da amostra líquida, o aerossol, que é enviado em fluxo constante, para a chama, onde se realiza 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 [18], [40].

ii) 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) Natureza 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 [18].

iii) Fusão e vaporização

Após a evaporação da solução, as partículas sólidas são calcinadas e posteriormente são fundidas e vaporizadas (ou volatilizadas). Durante este processo demorado, 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 [18].

iv) Dissociação térmica

Em absorção atómica com chama, esta fornece a energia necessária para a dissociação de moléculas em átomos livres [18]. O processo de dissociação pode ser representado pela equação:



onde:

MA – composto molecular

M^+ – íon metálico

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:

- a) O anião com o qual o átomo do metal está associado
- b) A temperatura da chama
- c) A composição dos produtos de combustão, reacções secundárias e ionização

9. PARTE EXPERIMENTAL

9.1 Equipamento, material e reagentes

i) Equipamentos

Espectrofotómetro de absorção atómica por chama (Varian, Modelo Spectr AA 200, Plus)

Estufa

Placa de aquecimento

Balança analítica (Mettler AE 200, e: 0.0001 g)

Busca fundo de Van Veen

Máquina de Moagem (FRITSCH – Poloerisette)

ii) Materiais

Excicador

Peneiro de 53 μm

Balões volumétricos de vidro e de polietileno

Cadinhos de teflon

Copos de precipitação

Frascos plásticos

Luvas

Papel de alumínio

Provetas de plástico e de vidro

Pipetas

Varetas de plástico e de vidro.

iii) Reagentes

HNO₃ 65% AR da Rochelle chemicals

HClO₄ 70% AAR da SMM chemicals

HF 48% AAR da SMM chemicals

Soluções de 1000 ppm de Cr, Ni, Pb e Zn da SMM chemicals para "AAS"

Água ultra – pura, desionizada e destilada

Todo o material foi lavado seguindo as seguintes etapas (adaptado de [45]) :

1. Com água destilada;
2. Mergulhado em HNO₃ a 20% durante um dia e depois lavado com água destilada;
3. Mergulhado em água desionizada, seco na estufa a 50^o C e guardado no excicador

9.2 Materiais de referência

Foram utilizados os seguintes materiais de referência:

Sedimento de rio **SARM 46** do MINTEK (África do Sul) [11]

Sedimento de rio **SARM 52** do MINTEK (África do Sul) [12]

A tabela 2 mostra o teor dos elementos em estudo nos materiais de referência

Tabela 2: Teor dos elementos a analisar nos materiais de referência [11], [12]

	Cr	Ni (µg/g)	Pb (%)	Zn
SARM 46	559µg/g	125*	1,3*	0,59 %
SARM 52	0,19 % ^a	182	0,12	264 µg/g

*- valores não certificados/propostos

^a- valor do Cr₂O₃

9.3 Amostragem

No mês de Março de 2007 foram colhidas amostras de sedimentos na barragem de Massingir em 5 estações. Os pontos de colheita das amostras foram localizados por GPS (Global Position System) com auxílio do busca-fundo Van Veen. Os pontos de amostragem são ilustrados na figura 5, com as seguintes profundidades aquáticas (as amostra foram colhidas na parte superficial dos sedimentos): estação 2 (20m), estação 4 (12m), estação 5 (6m), estação 8 (4m) e estação 10 (8m). Depois de colhidas guardou-se em sacos plásticos e conservou-se no congelador a cerca de 0°C. Nas estações 5, 8 e 10 foram colhidas réplicas.

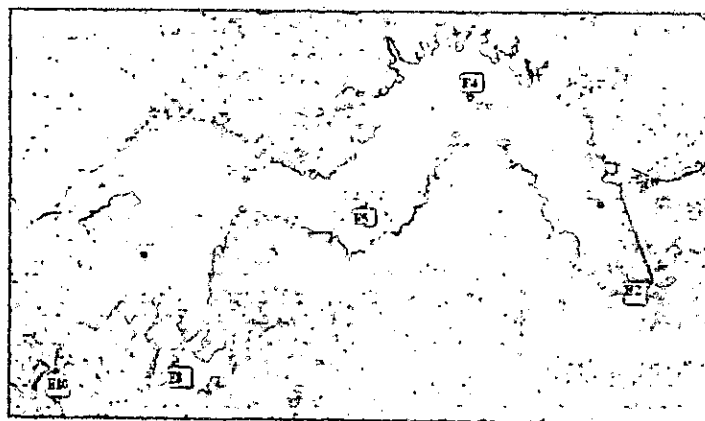


Figura 5: Mapa de localização das estações da barragem de Massingir [27]

a) Pré -tratamento

As amostras foram retiradas do congelador e introduzidas na estufa a 60°C até à secura. Depois da secagem foram moídas a uma fracção fina, separada com um peneiro de 53µm de granulometria.

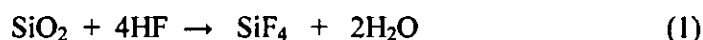
9.4 Procedimentos laboratoriais

a) Solubilização das amostras e materiais de referência SARM 46 e SARM 52 [16]

1- Pesaram-se cerca de 500mg da amostra em papel de alumínio numa balança analítica e transferiu-se para um cadinho de teflon.

2- Humedeceu-se com algumas gotas de água desionizada e adicionou-se 5ml de HNO₃ concentrado, tapou-se o copo com um vidro de relógio de polietileno e aqueceu-se suavemente numa placa de aquecimento durante 30 minutos

3- Retirou-se o cadinho e arrefeceu-se. Depois adicionou-se 2ml de HClO₄ concentrado, 5ml de HNO₃ concentrado e 5ml de HF concentrado. O HF serve para eliminar a sílica sob a forma de SiF₄ segundo a equação de reacção (1)



4- Aquece-se a mistura na placa até à secura

5- Repetiu-se os procedimentos (2-, 3- e 4-) três vezes

6- Arrefeceu-se e adicionou-se 1ml de HNO₃ concentrado para dissolver os sais e adicionou-se água desionizada e fez-se o volume de 50ml num balão volumétrico de vidro.

Os materiais de referência SARM 46 e SARM 52 foram atacados seguindo o mesmo procedimento. Todas as soluções foram depois conservadas em frascos de polietileno.

A tabela 3 mostra as massas tomadas dos materiais de referência e das amostras com as respectivas réplicas.

Com os valores certificados dos materiais de referências calcula-se o erro relativo com o objectivo de validar o método de análise.

Tabela 3: Massas tomadas dos materiais de referência

Material de referência	Massa (m ₁) em gramas	Massa (m ₂) em gramas
SARM46	0,5018	0,5005
SARM52	0,5011	0,5020
Amostras	---	---
Sed.2	0,5015	0,5005
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	0,5005	0,5017

1 e 2: réplicas

b) Preparação das soluções – padrão

A partir de soluções stock de 1000ppm prepararam-se soluções-padrão de Cr, Ni, Pb e Zn.

Prepararam-se soluções intermédias de 10ppm para Ni, Pb e Zn, tomando 1,0ml da solução stock de 1000ppm para um balão volumétrico de 100ml. Para o Cr preparou-se um padrão de 100ppm, tendo-se tomado 10ml da solução stock de 1000ppm para um balão de 100ml.

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

As tabelas 4,5, 6 e 7 mostram os volumes tomados para preparar as soluções-padrão.

Tabela 4: Resumo da preparação das soluções-padrão de Cr

Padrões de Cr	C _{Final} (ppm)	V Padrão de 100 ppm (mL)	VHNO ₃ con. (mL)	Volume final (ml)
Branco	0	0	1	50
Padrão1	4	2,0	1	50
Padrão2	8	4,0	1	50
Padrão3	12	6,0	1	50

Tabela 5: Resumo da preparação das soluções-padrão de Ni

Padrões de Ni	C _{Final} (ppm)	V Padrão de 10 ppm (mL)	VHNO ₃ con. (mL)	Volume final (ml)
Branco	0	0	1	50
Padrão1	1	5,0	1	50
Padrão2	2	10,0	1	50
Padrão3	3	15,0	1	50

Tabela 6: Resumo da preparação das soluções-padrão de Pb

Padrões de Pb	C _{Final} (ppm)	V Padrão de 10 ppm (ml)	VHNO ₃ con. (ml)	Volume final (ml)
Branco	0	0	1	50
Padrão1	0,5	2,5	1	50
Padrão2	1	5,0	1	50
Padrão3	2	10,0	1	50

Tabela 7: Resumo da preparação das soluções-padrão de Zn

Padrões de Cr	C _{Final} (ppm)	V Padrão de 10 ppm (mL)	VHNO ₃ con. (mL)	Volume final (ml)
Branco	0	0	1	50
Padrão1	0,5	2,5	1	50
Padrão2	0,8	4,0	1	50
Padrão3	1,0	5,0	1	50
Padrão4	1,5	7,5	1	50

c) Preparação das soluções dos materiais de referência e amostras para leitura no espectrofotómetro

Para fazer leituras no aparelho de "FAAS" é necessário adequar a concentração das soluções e materiais de referência de modo a estar dentro do intervalo de trabalho, para o que se deve fazer diluições se necessário.

Determinação de Cr

O material de referência usado para otimizar foi o SARM 52, tendo-se feito uma diluição de 25/10. As amostras foram lidas directamente das soluções originais, o SARM 46 foi lido como amostra e não sofreu nenhuma diluição.

Determinação de Ni

O material de referência usado para otimizar foi o SARM 52, tendo-se feito a leitura directamente da solução original. As amostras foram lidas directamente das soluções originais, o SARM 46 foi lido como amostra e não sofreu nenhuma diluição.

Determinação de Pb

O material de referência usado para otimizar foi o SARM 52, tendo-se feito uma diluição de 50/5. As amostras foram lidas directamente das soluções originais, o SARM 46 foi lido como amostra após uma diluição de 50/0,5.

Determinação de Zn

O material de referência usado para otimizar foi o SARM 46, tendo-se feito uma diluição de 50/1. As amostras foram lidas directamente das soluções originais, o SARM 52 foi lido como amostra após uma diluição de 25/10.

A tabela 8 mostra os valores das condições instrumentais e analíticas para a determinação dos elementos em estudo.

Tabela 8: Condições analíticas e instrumentais experimentais dos elementos analisados [46]

	Cr	Ni	Pb	Zn
Intervalo de trabalho (ppm)	0,06-15,0	0,1-20,0	0,1-30,0	0,01-2
Corrente da lâmpada (mA)	7,0	4,0	5,0	8,0
Fluxo do acetileno (L/min.)	6,63	2,0	2,0	2,0
Fluxo do óxido nitroso (L/min.)	11,0	---	---	---
Fluxo de ar (L/min.)	---	13,5	13,5	11,0
Comprimento de onda (nm)	357,9	232,0	217,0	213,9
Abertura da fenda (nm)	0,2	0,2	1,0	1,0
Altura do queimador (mm)	14,5	17	10,0	14,0
Velocidade de aspiração (mL/min.)	6,0	6,0	6,0	6,0
Lâmpada de deutério	---	---	---	ligada

As tabelas 9, 10, 11 e 12 mostram os valores de absorvâncias lidas no aparelho das soluções-padrão. As figuras 6, 7, 8 e 9 ilustram as curvas de calibração normal dos elementos determinados.

Tabela 9: Valores das absorvâncias para o Cr das soluções -padrão

soluções	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância *
Branco	0,0000	26,6	0,0038
Padrão1	4,0000	0,9	0,1497
Padrão2	8,0000	1,8	0,3017
Padrão3	12,0000	2,2	0,4370

* valores médios de três leituras
RSD- Desvio padrão relativo

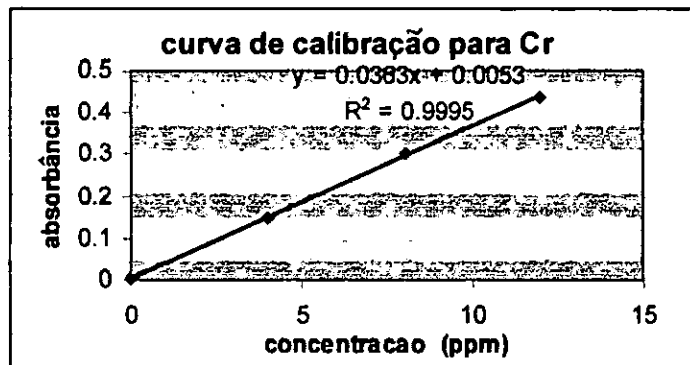


Figura 6: Curva de calibração para o Cr

Tabela 10: Valores das absorvâncias para o Ni das soluções-padrão

soluções	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância *
Branco	0,0000	2,4	0,0084
Padrão1	1,0000	4,6	0,067
Padrão2	2,0000	0,8	0,1275
Padrão3	3,0000	0,7	0,1831

* valores médios de três leituras

RSD- Desvio padrão relativo

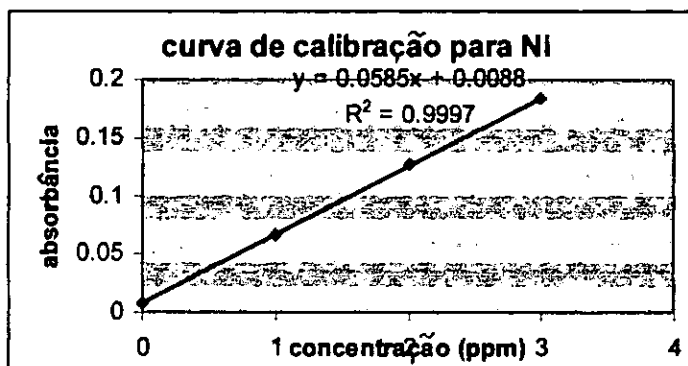


Figura 7: Curva de calibração para o Ni

Tabela 11: Valores das absorvâncias para o Pb das soluções-padrão

soluções	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância *
Branco	0,0000	8,6	0,0076
Padrão1	0,5000	3,5	0,0171
Padrão2	1,0000	2,7	0,0310
Padrão3	2,0000	2,1	0,0619

* valores médios de três leituras

RSD- Desvio padrão relativo

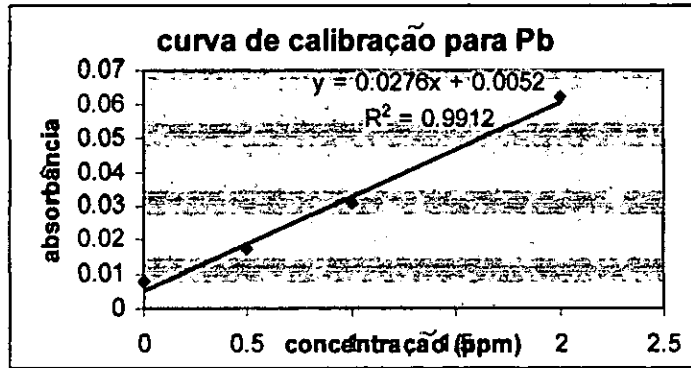


Figura 8: Curva de calibração para o Pb

Tabela 12: Valores das absorvâncias para o Zn das soluções-padrão

soluções	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância *	Absorvância B.G
Branco	0,0000	10,1	0,0066	0,0142
Padrão 1	0,5000	3,5	0,1973	-0,0005
Padrão 2	0,8000	0,5	0,2943	0,0035
Padrão 3	1,0000	3,8	0,3666	0,0037
Padrão 4	1,5000	1,6	0,4910	0,0070

* valores médios de três leituras

RSD- Desvio padrão relativo

BG- " Background"

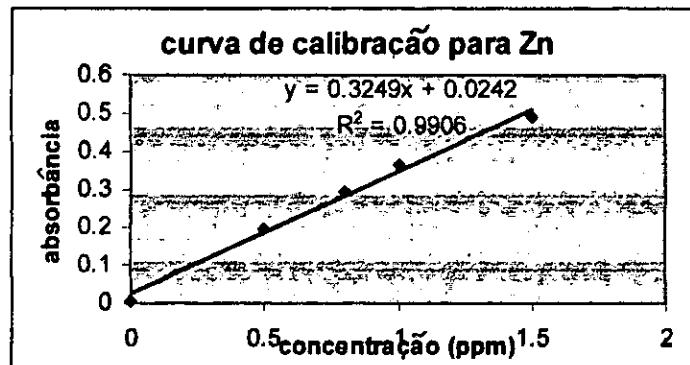


Figura 9: Curva de calibração para o Zn

As tabelas 13, 14, 15 e 16 mostram os valores de absorvâncias dos materiais de referência e das amostras de sedimentos e as suas respectivas réplicas.

Tabela 13: Resultados das absorvâncias das soluções dos materiais de referência e das amostras para Cr

Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 52	I	5,2052	2,2	0,1962
	II	5,1949	0,6	0,1958
SARM 46	I	6,4886	2,2	0,2439
	II	6,3521	2,2	0,2359
SED. 2	I	4,2533	2,4	0,1604
	II	4,5067	0,8	0,1700
SED. 4	I	4,4013	1,0	0,1660
	II	4,5975	1,1	0,1734
SED. 5-1	I	5,0111	2,0	0,1889
	II	5,3324	0,8	0,2010
SED. 5-2	I	5,6901	0,7	0,2144
	II	5,7745	3,1	0,2175
SED. 8-1	I	5,5365	5,3	0,2086
	II	5,3912	1,0	0,2033
SED. 8-2	I	5,5178	4,0	0,2079
	II	5,3801	2,8	0,2028
SED. 10-1	I	3,6872	1,1	0,1391
	II	3,9215	4,1	0,1479
SED. 10-2	I	4,1177	2,6	0,1553
	II	4,0235	1,0	0,1518

RSD- Desvio padrão relativo

Tabela 14: Resultados das absorvâncias soluções dos materiais de referência e das amostras para Ni

Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 52	I	1,7353	1,3	0,1081
	II	1,7735	2,1	0,1105
SARM 46	I	1,2455	6,1	0,0776
	II	1,2899	6,3	0,0804
SED. 2	I	1,7066	3,6	0,0862
	II	1,7530	2,3	0,0885
SED. 4	I	1,7249	2,4	0,1074
	II	1,7471	2,6	0,1088
SED. 5-1	I	1,6572	0,8	0,1032
	II	1,7161	3,6	0,1069
SED. 5-2	I	2,0498	5,2	0,1277
	II	1,9201	2,8	0,1196
SED. 8-1	I	1,6357	0,2	0,1019
	II	1,5526	1,3	0,0967
SED. 8-2	I	1,7176	3,1	0,1070
	II	1,6563	1,2	0,1038
SED. 10-1	I	1,5256	2,5	0,0950
	II	1,5056	0,7	0,0938
SED. 10-2	I	1,5631	0,5	0,0974
	II	1,5938	4,1	0,0993

RSD- Desvio padrão relativo

Tabela 15: Resultados das absorvâncias soluções dos materiais de referência e das amostras para Pb

Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média
SARM 52	I	1,1992	0,6	0,0383
	II	1,2176	1,3	0,0388
SARM 46	I	1,4395	1,2	0,0448
	II	1,4134	4,7	0,0440
SED. 2	I	0,7365	6,1	0,0229
	II	0,7760	1,3	0,0241
SED. 4	I	0,6383	1,0	0,0199
	II	0,6830	3,4	0,0212
SED. 5-1	I	0,7934	5,0	0,0241
	II	0,5957	2,2	0,0185
SED. 5-2	I	0,4707	5,4	0,0116
	II	0,4937	3,7	0,0154
SED. 8-1	I	0,5882	5,7	0,0183
	II	0,6220	5,0	0,0193
SED. 8-2	I	0,6266	3,3	0,0198
	II	0,5851	13,1	0,0182
SED. 10-1	I	0,7909	1,9	0,0246
	II	0,6302	4,4	0,0196
SED. 10-2	I	0,6013	3,8	0,0187
	II	0,5948	3,0	0,0185

RSD- Desvio padrão relativo

Tabela 17 : Resultados das absorvâncias das soluções e material de referência para Zn

Amostras	Réplicas	Concentração (mg/L)	%RSD	Absorvância média	Absorvância. B.G
SARM 46	I	1,1835	3,3	0,4143	-0,0253
	II	1,1853	3,3	0,4148	-0,0266
SARM 52	I	1,1055	4,0	0,3931	-0,0103
	II	1,1123	2,0	0,3856	-0,0056
SED. 2	I	0,9666	0,2	0,3382	-0,0118
	II	1,0082	0,8	0,3518	-0,0184
SED. 4	I	1,0846	0,8	0,3766	-0,0176
	II	1,1547	0,7	0,3994	-0,0170
SED. 5-1	I	1,0128	0,7	0,3665	-0,0181
	II	1,1006	3,4	0,3917	-0,0157
SED. 5-2	I	0,8407	2,8	0,3135	-0,0138
	II	0,9319	4,9	0,3422	-0,0156
SED. 8-1	I	1,0516	1,3	0,3659	-0,0123
	II	1,0971	1,9	0,3806	-0,0110
SED. 8-2	I	1,0072	0,7	0,3649	-0,0107
	II	0,9066	1,9	0,3344	-0,0117
SED. 10-1	I	0,7657	0,3	0,2889	-0,0021
	II	0,7521	0,5	0,2843	-0,0121
SED. 10-2	I	0,9484	1,7	0,3472	-0,0094
	II	0,9099	0,6	0,3354	-0,0080

RSD- Desvio padrão relativo
BG- " Background"

10. TRATAMENTO ESTATÍSTICO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os teores dos elementos nas amostras e nos materiais de referência foram obtidos usando as fórmulas que são apresentadas a seguir:

$$Teor (\mu\text{g/g}) = C_i (\mu\text{g/mL}) \times f_{di} \times V_{amostra}(\text{mL}) / m \quad (8)$$

onde:

C_i – é a concentração do elemento na solução final;

V – volume da solução preparada;

f_{di} : é o factor de diluição;

m : massa da amostra ou material de referência;

10.1 Exactidão e Precisão

A exactidão está relacionada com a veracidade do valor ou, por outra, com a proximidade dos valores medidos com o valor verdadeiro, enquanto que a precisão esta relacionada com a reprodutividade dos valores medidos.

Para controlar a exactidão faz-se a comparação entre os valores obtidos experimentalmente com os valores certificados dos materiais de referência.

Para se ter uma boa reprodutividade em absorção atômica é necessário controlar todos os parâmetros instrumentais sujeitos a variabilidade [23].

Ter uma boa precisão não implica necessariamente exactidão porque os valores podem ser concordantes entre si mas serem muito afastados do valor verdadeiro.

10.2 Estatística para a curva de calibração

Os valores obtidos no material de referência são comparados com os valores recomendados e é calculado o erro relativo.

São também calculados os intervalos de confiança para as amostras e materiais de referência, usando a fórmula (9) [23], [25].

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

Calculou-se o erro relativo para controlar a exactidão do método na determinação de cada um dos elementos analisados nos materiais de referência, com a fórmula (10).

$$Er = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (10)$$

Considerou-se em todo o tratamento estatístico um nível de confiança 95%, e em função do número de graus de liberdade (ν), tirou-se o t_{crit} a partir da tabela de distribuição "t de student". O t_{cal} foi obtido através da fórmula (11).

$$t_{\text{cal}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{n}} \quad (11)$$

Para o cálculo do desvio padrão e média experimental usou-se as fórmulas (12) e (13) respectivamente.

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (12)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_i^n x_i}{n} \quad (13)$$

onde:

\bar{x} : média do valor experimental

x_i : valor individual experimental

μ : valor recomendado (VR)

s : desvio-padrão.

n : número de determinações (número de réplicas)

t_{cal} : t calculado

As tabelas 17, 18, 19 e 20 mostram os resultados dos teores dos materiais de referência e das amostras, erro relativo e intervalos de confiança.

Tabela 17: Resultados experimentais do Cr nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança

Material de referência	Réplicas	Teor de Cr em µg/g	$\bar{x} \pm t.s/n^{1/2}$	VR em µg/g	Er (%)
SARM 52	I	1298,4434	1296 ± 31	1300	0,30
	II	1293,5508			
SARM 46	I	646,5325	641 ± 75	559	13,4
	II	634,5754			
Amostras/Cr					
SED. 2	I	424,0578	437 ± 165		
	II	450,0399			
SED. 4	I	438,9010	449 ± 131		
	II	459,4743			
SED. 5-1	I	500,0098	516 ± 205		
	II	532,2819			
SED. 5-2	I	567,4212	571 ± 49		
	II	575,1494			
SED. 8-1	I	553,5393	546 ± 78		
	II	538,4738			
SED. 8-2	I	549,0348	544 ± 70		
	II	538,0100			
SED. 10-1	I	368,4189	380 ± 150		
	II	392,0716			
SED. 10-2	I	411,3586	406 ± 66		
	II	400,9866			

VR- Valor recomendado

Tabela 18: Resultados experimentais do Ni nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança

Material de referência	Réplicas	Teor de Ni em µg/g	$\bar{x} \pm t.s/n^{1/2}$	VR em µg/g	Er (%)
SARM 52	I	173,1490	175 ± 22	182	3,85
	II	176,6434			
SARM 46	I	124,1032	126 ± 30	125	0,8
	II	128,8611			
Amostras/Ni					
SED. 2	I	170,1516	173 ± 31		
	II	175,0514			
SED. 4	I	172,0084	173 ± 17		
	II	174,6052			
SED. 5-1	I	165,6869	169 ± 36		
	II	171,3017			
SED. 5-2	I	204,4077	198 ± 79		
	II	191,9716			
SED. 8-1	I	163,5373	159 ± 10		
	II	155,0739			
SED. 8-2	I	170,9055	169 ± 27		
	II	166,6300			
SED. 10-1	I	152,4685	151 ± 12		
	II	150,5299			
SED. 10-2	I	150,1538	154 ± 55		
	II	158,8399			

VR- Valor recomendado

Tabela 19: Resultados experimentais do Pb nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança

Material de referência	Réplicas	Teor de Pb em µg/g	$\bar{x} \pm t.s/n^{1/2}$	VR em µg/g	Er (%)
SARM 52	I	1196,5680	1205 ± 103	1200	0,4
	II	1212,7490			
SARM 46	I	14343,3639	14232 ± 1420	13000	9,5
	II	14119,8801			
Amostras/Pb					
SED. 2	I	73,4297	75 ± 26		
	II	77,4915			
SED. 4	I	63,6518	66 ± 29		
	II	68,2590			
SED. 5-1	I	65,1020	69 ± 55		
	II	73,6852			
SED. 5-2	I	46,9386	48 ± 15		
	II	49,3503			
SED. 8-1	I	58,8082	60 ± 20		
	II	61,9225			
SED. 8-2	I	62,3483	60 ± 24		
	II	58,5100			
SED. 10-1	I	68,0426	71 ± 8		
	II	74,0074			
SED. 10-2	I	60,0070	60 ± 35		
	II	59,2785			

VR- Valor recomendado

Tabela 20: Resultados experimentais do Zn nos materiais de referência e nas amostras, erro relativo e intervalos de confiança

Material de referência	Réplicas	Teor de Zn em µg/g	$\bar{x} \pm t.s/n^{1/2}$	VR em µg/g	Er (%)
SARM 52	I	5896,2734	5908 ± 103	5900	0,14
	II	5920,5794			
SARM 46	I	275,7683	276 ± 4	264	4,5
	II	276,3678			
Amostras/Zn					
SED. 2	I	96,3715	99 ± 46		
	II	100,6871			
SED. 4	I	108,1613	112 ± 46		
	II	115,4067			
SED. 5-1	I	101,2597	106 ± 55		
	II	109,8622			
SED. 5-2	I	83,8353	89 ± 60		
	II	93,1527			
SED. 8-1	I	105,1368	107 ± 23		
	II	109,6054			
SED. 8-2	I	100,2189	95 ± 60		
	II	90,6600			
SED. 10-1	I	76,5241	76 ± 8		
	II	75,1950			
SED. 10-2	I	94,7453	93 ± 35		
	II	90,6817			

VR- Valor recomendado

10.3 Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "XRF" usando o teste t-emparelhado

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

O valor de *t* é calculado usando a fórmula (14).

Considerou-se em todo o tratamento estatístico um nível de confiança 95%, e em função de número de graus de liberdade ($\nu = n-1$), tirou-se o t_{crit} a partir da tabela de distribuição "t de student" [23], [25].

$$t_{cal} = X_d * n^{1/2} / S_d \quad (14)$$

onde:

t_{cal} : t calculado

X_d : média das diferenças

n : número de determinações (número de réplicas)

s_d : desvio padrão das diferenças

Na tabela 21 são mostrados valores da concentração dos elementos em estudo determinados pelo método "XRF" pelos laboratórios SET POINT da África do Sul.

Tabela 21: Teor dos elementos analisados por "XRF"

Amostras	"XRF"			
	Cr	Ni	Pb	Zn
Sed. 2	263	163	16	85
Sed. 4	357	163	17	82
Sed. 5	332	162	15	83
Sed. 8	322	167	7	73
Sed. 10	264	138	14	74

A partir do cálculo do os valor de t_{cal} comparam-se os valores obtidos pelos métodos "XRF" e "FAAS", aplicando o teste t -emparelhado. Os valores de t_{cal} estão mostrados na tabela 22. Os diagramas ilustrados nas figuras 10, 11, 12 e 13 mostram a variação do teor dos elementos em estudo nas 5 estações.

Tabela 22: Comparação dos valores obtidos por “FAAS” e “XRF” por teste *t*-emparelhado para Cr, Ni e Zn

“FAAS” (µg/g) Cr	“XRF” (µg/g)	Diferenças	$t_{cal} = X_d * n^{1/2} / S_d$	t_{crit}
437	263	174	7,46	12,71
449	357	92		
516	332	184		
544	322	222		
406	264	142		
Ni				
173	163	-10	3,96	12,71
173	163	-10		
169	162	-7		
169	167	-2		
154	138	-16		
Zn				
99	85	14	4,54	12,71
112	82	30		
89	83	6		
96	73	23		
93	74	19		

Analisando a tabela 22 observa-se que $t_{crit} > t_{cal}$ logo, ao nível de confiança de 95% não existe diferença significativa entre o teor de Cr, Ni e Zn encontrado pelos dois métodos.

Os dados para o Pb nas tabelas 15 e 21 mostram claramente que os valores obtidos pelos dois métodos são diferentes pelo que não se efectuaram os cálculos estatísticos.

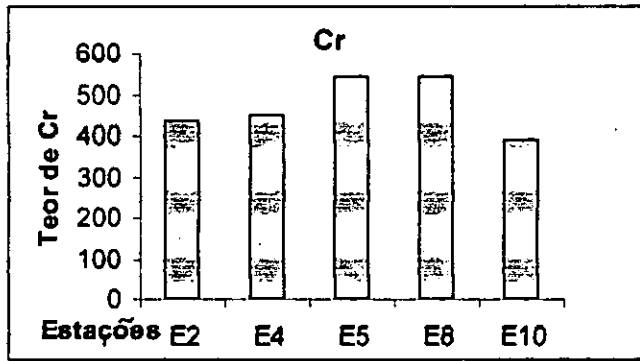


Figura 10: Diagrama do teor de Cr

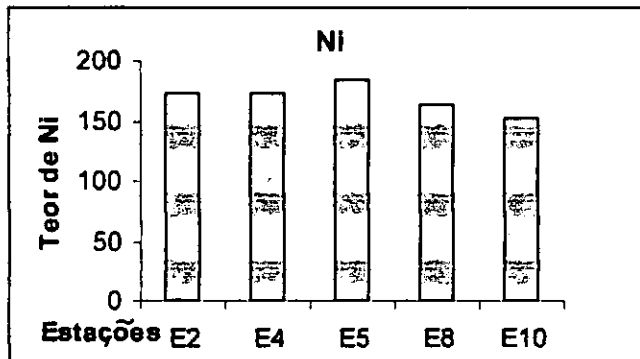


Figura 11: Diagrama do teor de Ni

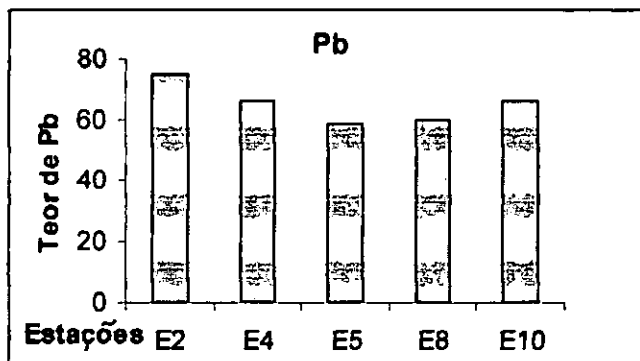


Figura 12: Diagrama do teor de Pb

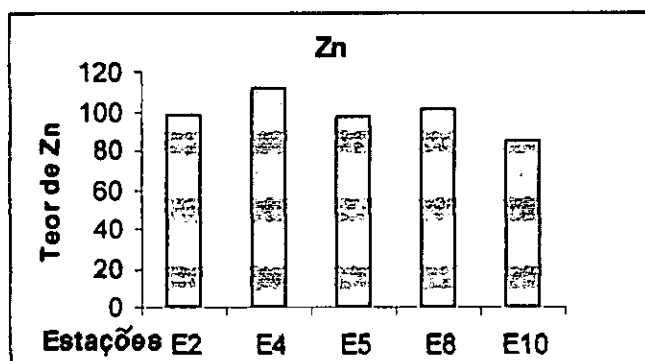


Figura 13: Diagrama do teor de Zn

Os diagramas das figuras 10, 11, 12 e 13 mostram que não há grande variação do teor de Cr, Ni, Pb e Zn nos sedimentos da barragem de Massingir nas diferentes estações.

10.4 Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "XRF" usando o teste de regressão linear

A tabela 23 mostra os valores dos teores dos metais determinados por "FAAS" e "ICP" ("ICP-MS" para Pb). Os teores determinados por "FAAS" são quase o dobro dos determinados por "ICP", pelo que não se efectuou o tratamento estatístico respectivo. A análise dos sedimentos por "ICP" foi realizada nos laboratórios SET POINT da África do Sul e de acordo com a informação por eles fornecida não se conseguiu solubilizar por completo as amostras, facto este reflectido nos resultados.

Tabela 23: Valores obtidos por "FAAS" e "ICP"

Amostra	"ICP"				"FAAS"			
	Cr	Ni	Pb	Zn	Cr	Ni	Pb	Zn
Sed 2	209	105	7.6	80	437	173	75	99
Sed 4	200	100	<1	62	449	173	66	112
Sed 5	249	110	<1	58	516	169	69	106
Sed 8	204	94	<1	50	544	169	60	95
Sed 10	185	94	<1	50	406	154	60	93

Portanto, o tratamento estatístico é aplicado apenas para comparação dos métodos "FAAS" e "XRF".

Os valores usados para a construção das rectas de regressão linear encontram-se na tabela 22. As figuras 14, 15 e 16 ilustram a comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e os por "XRF" (considerado como método de referência).

A partir da função estatística "LINEST" na aplicação "excel" tirou-se os valores de intersecção "a", declive "b", desvio padrão do declive "s_b", desvio padrão da intersecção "s_a", coeficiente de correlação r² e o desvio padrão dos resíduos "s_{y/x}". Os valores dos parâmetros mencionados estão apresentados na tabela 24.

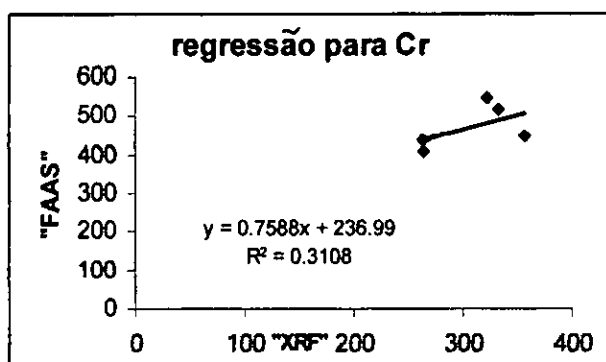


Figura 14: Comparação dos resultados de Cr obtidos por "FAAS" e "XRF"

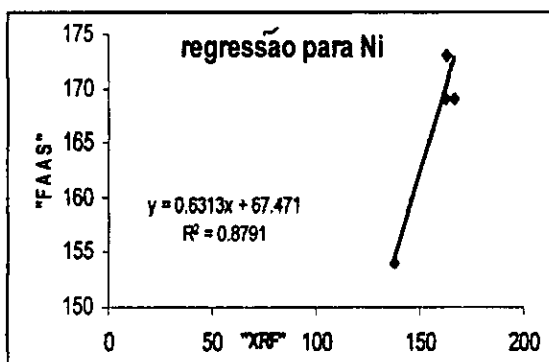


Figura 15: Comparação dos resultados de Ni obtidos por "FAAS" e "XRF"

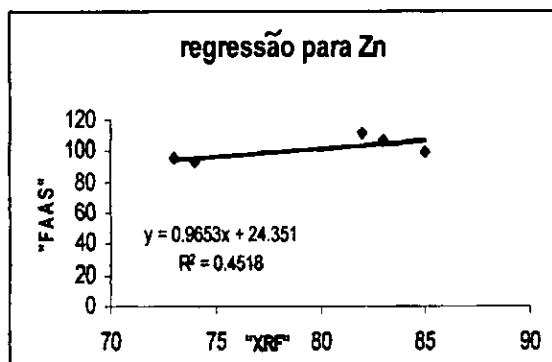


Figura 16: Comparação dos resultados de Zn obtidos por "FAAS" e "XRF"

Tabela 24: Dados estatísticos de calibração para Cr, Ni e Zn.

elemento	a	b	s_a	s_b	r^2	$s_{y/x}$
Cr	226.3713	0.79008	202.2992	0.652765	0.328102	55.13156
Ni	67.47139	0.631328	21.48905	0.135199	0.879058	3.15684
Zn	24.35149	0.965347	4.84144	0.613952	0.451782	6.759055

Analisando a figura 15 vê-se que os pontos estão próximos da linha de regressão e o valor de " r^2 " é próximo de 1 para Ni, o que significa haver uma boa correlação linear entre os valores obtidos pelos dois métodos. Nas figuras 14 e 16, o valor de " r^2 " está muito afastado de 1, não permitindo tirar uma conclusão sobre a diferença entre os métodos (Cr e Zn).

Os limites de confiança de "a" e de "b" foram calculados com base nas fórmulas (15) e (16), a um nível de confiança de 95% [23], [25].

$$a \pm t \times s_a \quad (15)$$

$$b \pm t \times s_b \quad (16)$$

A tabela 25 mostra que para Cr e Ni 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 pelos dois métodos.

Para o Zn os limites de "a" não incluem o valor zero, porém os limites de "b" incluem o valor um o que significa haver desvio translacional significativo na determinação deste elemento.

Tabela 25: Limites de confiança de "a" e de "b"

Elemento	$a \pm t \times s_a$	$b \pm t \times s_b$	t_{crit}	n
Cr	226.37± 643.31	0.79± 2.07	3.18	5
Ni	67.47± 68.34	0.64± 0.45	3.18	5
Zn	24.35 ± 15.39	0.97 ± 1.91	3.18	5

t_{crit} – t crítico (valor tabelado)

v – número de graus de liberdade (n-2)

11. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A tabela 26 apresenta teores de metais pesados em amostras de sedimentos determinados por "FAAS" (indicam-se também os teores nas águas da barragem de Massingir colhidas a metade da profundidade máxima na mesma data que as amostras em estudo e analisadas por "GFAAS", "ICP" e ICP-MS").

Tabela 26: Teor médio de metais por estações da barragem de Massingir em sedimentos (em µg/g excepto para Al e Fe em%) e águas (em µg/L)

Est	Prof. máx.(m)	Amost	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2	10	Água	330	<10	<10	0.20	3.54	<10	130	3.54	<10	3.17	<100
	20	Sedim.	9.98	<1	<1	437	85	<1	7.17	959	173	75	99
4	6	Água	230	<10	<10	0.37	6.65	<10	110	5.76	<10	nd	<100
	12	Sedim.	9.58	<1	<1	449	71	<1	7.23	708	173	66	112
5	3	Água	330	<10	<10	0.44	1.95	<10	70	8.10	<10	2.72	<100
	6	Sedim.	8.78	<1	<1	544	73	<1	6.44	924	184	59	98
8	2	Água	290	<10	<10	0.30	39.95	<10	80	24.0	<10	2.80	<100
	4	Sedim.	8.89	<1	<1	545	68	<1	5.84	759	164	60	101
10	4	Água	ND	<10	<10	nd	nd	<10	ND	2.22	<10	4.90	<100
	8	Sedim.	8.50	<1	<1	393	70	<1	5.47	560	153	66	85

nd- não detectado

ND- não determinado

* O teor de As, Cd, Hg, Ni e Zn nas águas e As, Cd e Hg nos sedimentos foram determinados por ICP e ICP-MS nos laboratórios da SETPOINT na África do Sul.

* O teor de Al, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb nas águas foram determinados por "GFAAS" em [51] e Al, Cu, Fe e Mn nos sedimentos foram determinados em [52]

Em Moçambique ainda não há uma legislação que regula os teores máximos permitidos 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 27 mostra alguns valores de teores máximos permitidos de metais em alguns países.

Tabela 27: Teor máximo dos elementos em sedimentos de rios segundo normas de alguns países

Norma	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
EPA-Canadá ^a	---	---	2	40
PSAG-África do Sul ^a	---	---	500	750
Queensland-Austrália ^b	---	---	15	160
Holanda ^c	100	---	50	180
Canadá ^d	90,0	---	91,5	315,0
Alemanha ^e	---	---	---	200
Reino Unido ^e	---	---	---	300
Suíça ^e	---	---	---	200
USA ^e	---	---	---	150

EPA- **Canadian** Environment Protection Authority Guidelines

PSAG- **Proposed South African** Guidelines

--- - Não disponível na literatura consultada

^a- Citado em [16]

^b- Citado em [35]

^c- Citado em [42]

^d- Citado em [20]

^e- Citado em [50]

Vários estudos em várias partes do mundo são realizados visando a determinação dos metais pesados em sedimentos de rios para a avaliação do grau de contaminação. A tabela 28 mostra os teores Cr, Ni, Pb e Zn encontrados em sedimentos de vários rios. Informacoes mais especificas encontram-se na tabela A-1 do Anexo.

Tabela 28: Teores médios encontrados em vários rios de diversos países

Cr (µg/g)	Ni(µg/g)	Pb(µg/g)	Zn(µg/g)
14,77[32]	9-47[26]	8,26[32]	1,05[32]
64,20[32]	9-76[26]	8,80[32]	47,80[32]
57,10[32]	2.0-43,8 [34]	12,60[32]	44,95[32]
295-544[20]	5.5-35,4 [34]	58.59-186 [20]	40-160[20]
60.05-72.20 [2]	15.0-95.0 [34]	12-42 [26]	53-160 [26]
7.52-28.67[2]	22.5-232 [34]	21-80 [26]	40-160 [26]
34.97- 136.99[28]	20.0-154.0 [34]	1.0-16.3[34]	36.2-107.0[34]
46.8[1]	33.49- 76[28]	1.8-20.0[34]	10.2-145[34]
30.5-33 [1]	58[1]	13.6-20,5[34]	95.0-133.0[34]
52.4[1]	31.4[1]	1.5-10.4[34]	25.0-82.5[34]
225.4[42]	39.1-44.1[1]	1.0-6.5[34]	50.0-126.0[34]
11.9[7]	54.1[1]	30[14]	0.2078-75.100[48]
7.8-38.8[7]	0.689-24.980 [48]	9.6-35.6[7]	7.0-72.2[7]
5.6-20.1[7]	0.401-0.981 [5]	4.1-27.9[7]	9-173.9[7]
9.384-36.156[48]	23.2[6]	0.04-0.067[5]	0.08-0491[5]
15.8[6]	25.9[6]	14.6[9]	0.05[9]
25.8 [6]	7..90-30.92[33]	19.3[47]	68.2[6]
27.98-57.25[33]	—	23.9 [6]	71.1 [6]
225.4[42]	—	18.86-25.18[33]	55[7]
105-360 [3]	—	27.0[42]	299[7]
218-532[3]	—	15.10-29.45[28]	26.1-332.0[16]
37[7]	—	34-62[47]	18.8-126[16]
122[7]	—	8.10[7]	28.36[9]
—	—	9.0-61.9 [16]	2.18[9]
—	—	3.2-84.2[16]	0.05[9]
—	—	19.3[6]	0.08-0491 [5]
—	—	23.9[6]	244[47]
—	—	14.0[9]	836.8[47]
—	—	1.40[9]	231[1]
—	—	14.6[9]	108[1]
—	—	4.634-12.050 [48]	96.8-131.3[1]
—	—	0.04-0.067[5]	124[1]
—	—	25-54 [35]	174.5[50]
—	—	1.44[47]	33.7[50]
—	—	5.62[47]	48.6[50]
—	—	25[7]	33.7[50]
—	—	160[7]	300-900[2]

—	—	21.35 -33.12[3]	10-300[3]
—	—	18.73[3]	2-30[3]
—	—	18.86-25.18[51]	9.6-10.1[3]
—	—	27.0[62]	112-446[3]
—	—	—	40-160[26]
—	—	—	107.0[62]

11.1 Discussão sobre o método

A análise química dos elementos pesados estudados no presente trabalho mostra que a concentração de Cr, nos pontos de amostragem está entre 393-545 µg/g, de Ni no intervalo de 153-184 µg/g, de Pb entre 59-75 µg/g e de Zn entre 76-112 µg/g.

Crômio

Na calibração e otimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e usando padrões contendo apenas o anólito, verificou-se um erro relativo de apenas 0,30% referente ao material de referência SARM 52. Nesta análise variou-se a altura do queimador (14.5mm) e manteve-se os fluxos dos gases das condições do manual do aparelho. A chama usada foi óxido nitroso (11.0 L/min)/acetileno (6.63L/min) para eliminar algumas interferências. Pois com a chama ar/acetileno o erro relativo era da ordem de 15-20%.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 0,6 - 2,2% e 0,7 - 5,3% respectivamente.

Aplicando o teste *t*-emparelhado para a comparação dos valores obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF", ao nível de confiança de 95% verificou-se que $t_{crit} > t_{cal}$ o que significa que não existe diferença significativa entre o teor de Cr encontrado pelos dois métodos.

As concentrações mais elevadas de Cr (544 e 545 $\mu\text{g/g}$) foram encontradas na estações 5 e 8, a mais baixa (393 $\mu\text{g/g}$) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 474 $\mu\text{g/g}$.

Níquel

Na calibração e otimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e usando padrões contendo apenas o anólito, verificou-se um erro relativo de 3,8% referente ao material de referência SARM 52. Nesta análise variou-se a altura do queimador (17.0mm) e manteve-se os fluxos dos gases ar (13.5L/mi) acetileno (2.0 L/min) das condições do manual do aparelho. O método é pois considerado válido para a determinação do Ni.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 1,3 – 6,3% e 0,8 – 5,2% respectivamente.

Aplicando o teste *t*-emparelhado para a comparação dos valores obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF", ao nível de confiança de 95% verificou-se que $t_{\text{crit}} > t_{\text{cal}}$ o que significa que não existe diferença significativa entre o teor de Ni encontrado pelos dois métodos.

A concentração mais elevada de Ni (184 $\mu\text{g/g}$) foi encontrada na estação 5, a mais baixa (153 $\mu\text{g/g}$) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 169 $\mu\text{g/g}$.

Chumbo

Na calibração e otimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e usando padrões contendo apenas o anólito, verificou-se um erro relativo de apenas 0,40% (SARM 52) o que significa que para determinação do Pb em sedimentos, as interferências comuns em "FAAS" não são relevantes. Nesta análise variou-se a altura do queimador (10.0mm) e manteve-se os fluxos dos gases ar (13.5L/min) e acetileno (2.0 L/min) das condições do manual do aparelho.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 0,6 - 4,9% e 1,0 - 6,1% respectivamente.

Para o Pb os resultados obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF" são claramente diferentes.

A concentração mais elevada de Pb (75 µg/g) foi encontrada na estação 2, a mais baixa (59 e 60 µg/g) nas estações 5 e 8 e a concentração média para todas as estações foi de 65 µg/g.

Zinco

Na calibração e otimização das condições experimentais de análise usando o método de calibração normal e usando padrões contendo apenas o anólito, verificou-se um erro relativo de apenas 0,14% (SARM 46) o que significa que para a determinação do Zn em sedimentos, as interferências comuns em "FAAS" não são relevantes. Nesta análise variou-se a altura do queimador (14,0mm) e os fluxos dos gases ar (11,0 L/min) e acetileno (2,0 L/min) das condições do manual do aparelho. O método é considerado válido para determinação do Zn.

A precisão na determinação do elemento no material de referência e nas amostras foi muito boa, com % RSD variando nos intervalos de 2,0 - 4,0% e 0,2 - 4,9% respectivamente.

Aplicando o teste *t*-emparelhado para a comparação dos valores obtidos pelos métodos "FAAS" e "XRF", ao nível de confiança de 95% verificou-se que $t_{crit} > t_{cal}$ o que significa que não existe diferença significativa entre o teor de Zn encontrado pelos dois métodos.

A concentração mais elevada de Zn (112 µg/g) foi encontrada na estação 4, a mais baixa (85 µg/g) na estação 10 e a concentração média para todas as estações foi de 99 µg/g.

11.2 Impacto ambiental

Crómio

O crómio é um metal pesado cuja concentração nos sedimentos aquáticos tem sido objecto de vários estudos para avaliação do seu impacto no ecossistema aquático bem como na biota e conseqüentemente na saúde humana.

No presente trabalho o teor médio é de 474 $\mu\text{g/g}$ em sedimentos de Massingir e em águas é de 0,26 $\mu\text{g/L}$. O teor de Cr é mais elevado nas estações 5 e 8 (544 $\mu\text{g/g}$ e 545 $\mu\text{g/g}$), e nas águas também as estações 4 e 5 apresentam concentrações mais elevadas (0,37 $\mu\text{g/L}$ e 0,44 $\mu\text{g/L}$).

A concentração média de Cr na barragem de Massingir é, de acordo com as tabelas 28 e A-1, mais elevada que no rio Sauípe [32], rio Paraguaçu [32], rio dos Elefantes (Barragem Witbank) [28], rio dos Elefantes (Balule) [3], rio dos Elefantes (Mamba) [3], estuário de Swartkops [7], riachos do rio Swartkops [7], rio Itanhém [2], lago Kariba (Kassesses bay) [6], lago Kariba (Cages) [6], costa oeste das Maurícias [42], rio Louèka [48], baía Galveston [7], rio Hudson-Raritan [7], rio Imbé [1], lago Cima [1], canal de Ururá [1], rio Swatrkops [7], rio Jucipe [32], estuário de rio Minho [26] e no sepal de Caminha [26] em mais de duas a quatro vezes e é da mesma ordem de grandeza que no rio Ribéria de Iguape [20] .

A concentração média de Cr na barragem de Massingir, de acordo com a tabela 27, supera todos os valores das normas de Canadá (90,0 $\mu\text{g/g}$) [20] e da Holanda (100 $\mu\text{g/g}$) [42] em cerca de quatro vezes, sugerindo-se a realização de análises específicas (como por exemplo análise do Cr na fauna aquática e na população local) para a comprovação da contaminação ou não deste metal nos sedimentos.

Níquel

O teor de níquel em sedimentos de rios tem sido também objecto de estudo de muitas investigações dada a sua toxicidade para o ecossistema aquático. No presente estudo o teor médio de níquel é de 169µg/g tendo sido mais elevado nos sedimentos da estação 5 (184µg/g) e mais baixo na estação 10 (153 µg/g).

A concentração média de Ni em sedimentos da barragem de Massingir é, de acordo com as tabelas 28 e A-1, mais elevada que no rio Minho [26], lago Kariba (Kassesses bay) [6], lago Kariba (Cages) [6], rio Louëka [48], rio Tyume [5], no sepal de Caminha [26], rio dos Elefantes (Baragem Witbank) [28], rio Imbé [1], lago Cima [1], rio Urubu [1], canal de Ururai [1], estuário do canal de acesso à baía de Antonina [33], lago Kerkini [34], rio Strimon [34] e rio Axios [34], da mesma ordem de grandeza que no rio Pinios [34] e menor que no rio Aliakmon [34].

Não foram encontrados limites de outros países para o Ni na bibliografia revista.

Chumbo

As descargas de grandes quantidades de resíduos industriais bem como várias actividades desportivas nas águas dos rios são algumas das razões de contaminação pelo chumbo. Este metal é muito tóxico e, por essa razão, deve-se fazer o seu monitoramento periodicamente. A presença de Pb, em sedimentos pode ser um bom indicativo de poluição.

Neste estudo o teor médio encontrado de Pb é de 65µg/g, sendo mais elevado nos sedimentos da estação 2 (75µg/g) e mais baixo nas estações 5 e 8. Nas águas a concentração mais elevada foi encontrada na estação 10 (4,29 µg/L) e a mais baixa na estação 5 (1,89 µg/L), o que significa que na estação 2 o chumbo está mais retido na fase fixa (sedimento) e na estação 10 na fase móvel (água).

A concentração média de Pb em sedimentos da barragem de Massingir é, de acordo com as tabelas 28 e A-1, mais elevada que no rio Minho [26], no sepal de Caminha [26], lago Kerkini [34], rio dos Elefantes (Baragem Witbank) [28], rio Mooi [47], estuário

Swatkops (1997) [7], rio Strimon [34], rio Axios [34], rio Pinios [34], rio Aliakmon [34], rio Sauípe [32], rio Paraguaçu [32], rio Jucipe [32], estuário de Swatkops [7], riachos do rio Swatkops [7], lago Kariba (Kassesses bay) [6], lago Kariba (Cages) [6], lago Tanganyka [9], lago Malawi [9], rio Tyume[5], rio Po [47], rio Kromme Rijn [47], baía Galveston [7], rio Machopo [35], rio Itanhém [2], estuário do canal de acesso à baía de Antonina [33], porto Port Elizabeth [16] e mais baixa em relação ao rio Ribéria de Iguape [20] e rio Hudson-Raritan [7].

A concentração média de Pb na barragem de Massingir, de acordo com a tabela 27 é mais elevada que as normas EPA do Canadá (2 µg/g) [16], Holanda (50 µg/g) [42] e Queenslan- Austrália (15 µg/g) [35] e é menor que as normas PSAG da África do Sul (500 µg/g) [16] e Canadá do (91,5 µg/g) [20].

Considerando as normas da África do Sul (PSAG) país vizinho, o teor de chumbo está abaixo do valor máximo permitido em sedimentos de rios em cerca de dez vezes, não devendo constituir um perigo de contaminação.

Zinco

O zinco é um metal essencial para vários metabolismos em seres vivos, mas em quantidades elevadas é tóxico e pode provocar muitas complicações na vida da biota assim como no Homem.

Neste trabalho o teor médio de zinco encontrado nos sedimentos de Massingir é de 99 (µg/g). A estação com teor mais elevado é a estação 4 (112 µg/g) e com teor mais baixo é a estação 10 (85 µg/g).

A concentração média de Zn em sedimentos da barragem de Massingir é, de acordo com as tabelas 28 e A-1, mais elevada que no rio Sauípe [32], rio Paraguaçu [32], rio Jucipe [32], lago Kerkini [34], rio Strimon [34], rio Pinios [34], rio Aliakmon [34], rio Selati [50], rio dos Elefantes (Mamba Weir)[6], rio dos Elefantes (Balule) [50], rio Mooi [47], estuário Swatkops (1997) [7], porto Port Elizabeth [16] (em alguns pontos), estuário de Swatkops [7], riachos do rio Swatkops [7], porto East London [16] , lago Kariba

(Kassesses bay) [6], lago Kariba (Cages) [6], lago Tanganyka [9], lago Malawi [9], rio Louëka [48], rio Tyume[5], baía Galveston [7], rio Itanhém [2], rio Minho [26], é da mesma ordem de grandeza que nos rios: Ribéria de Iguape [18], rio Urubu [1], lago Cima [1] (em alguns pontos), rio Axios [34], porto Port Elizabeth [16] (em alguns pontos), costa oeste das Maurícias [42] e no sepal de Caminha [26] e é menor que no rio dos Elefantes [50], riachos do rio Swartkops [7],porto East London [16], rio Kromme Rijn [47], rio Po [47], rio Hudson-Raritan [7], rio Machopo [35], rio Imbé [1], canal de Ururai [1], lago Cima [1] (em alguns pontos) e rio Itanhém [2].

A concentração média de Zn na barragem de Massingir, de acordo com a tabela 27 é mais elevada que as normas EPA- Canadá (40 µg/g) [16] e é menor que as normas PSAG da África do Sul (750 µg/g) [16], Holanda (180 µg/g) [42], Queensland-Austrália (160 µg/g) [35], Canadá (315,0 µg/g) [20], Alemanha (200 µg/g) [50], USA (150 µg/g) [50], Reino Unido (300 µg/g) [50] e Suíça (200 µg/g) [50].

O teor de zinco é cerca de dez vezes menor que as normas Sul Africanas (PSAG) [16] e não deve constituir perigo de contaminação para o ecossistema aquático.

Mercurio e Arsénio

Uma das grandes preocupações de monitoramento dos sedimentos de rios é a de se saber se há mercúrio e arsénio devido à elevada taxa de toxicidade destes metais. No presente trabalho a sua concertação, de acordo com valores fornecidos pelo laboratório SET POINT da África do Sul, é inferior a 1µg/g. Esta quantidade é pequena, mas devem-se fazer mais estudos para avaliar com maior precisão o seu impacto e até que ponto podem afectar a vida da biota aquática e a população que usa as águas da barragem para diversos fins.

A concentração de As em sedimentos da barragem de Massingir é, de acordo com a tabela.A-1 mais baixa que no estuário do canal de acesso à baía de Antonina [51]. Para o Hg é da mesma ordem de grandeza que no estuário do canal de acesso à baía de Antonina [33] e rio Louëka [48].

Não foram encontrados limites de outros países para o As e Hg na bibliografia revista.

12. Conclusões e Recomendações

12.1 Conclusões

Foram obtidos os objectivos deste trabalho.

Deste trabalho tirou-se as conclusões seguintes:

◇ A determinação de Cr, Ni, Pb e Zn por "FAAS" em sedimentos de rios é possível com resultados muito bons sem variar muito as condições instrumentais do manual do aparelho.

◇ Em todas as análises foram usados materiais de referência para otimizar e validar os resultados obtidos. Os erros relativos encontrados na determinação de Cr, Ni, Pb e Zn foram, respectivamente 0.30%, 3.8%, 0.40% e 0.14%.

◇ A precisão para os materiais de referência e as soluções-padrão foi de 0.6 a 4.6%.

◇ Os valores de %RSD para a determinação de todos os elementos foram muito baixos e variam de 0.2-5.3% para o Cr, Ni e Zn, e para o Pb entre 1.0 e 6.1%.

◇ Para a determinação de Cr deve-se usar a chama óxido nitroso/acetileno em vez da chama ar/acetileno, porque conduz a um erro relativo mais baixo.

◇ Os resultados obtidos por "FAAS" comparados com os obtidos por "XRF" não mostraram ter uma diferença significativa para o Cr, Ni e Zn.

◇ O teor de Cr é mais elevado nas estações 5 e 8 e mais baixo na estação 10, o de Ni é mais elevado na estação 5 e mais baixo na estação 10, do Pb é mais elevado na estação 2 e mais baixo nas estações 5 e 8 e para o Zn é mais elevado na estação 4 e mais baixo na estação 10.

◇ Verifica-se que na maioria dos sedimentos de rios de outros países o teor de Cr é inferior que em sedimentos da barragem de Massingir. O teor de Cr é o mais preocupante

pois ultrapassa os valores limites das normas do Canadá e Holanda em cerca de 4 a 5 vezes.

◊ Não foram encontrados limites de outros países para o Ni na bibliografia revista. O teor de Ni em sedimentos de outros rios na sua maioria é inferior em cerca de duas vezes que os encontrados nos sedimentos em estudo.

◊ O teor de Pb em sedimentos de Massingir é mais elevado que na maioria dos rios usados para comparação neste estudo, mas é cerca de dez vezes menor que o teor máximo permitido nas normas Sul Africanas.

◊ O teor de Zn em sedimentos de Massingir é maior ou da mesma ordem de grandeza que na maioria dos rios dos outros países, mas é cerca de dez vezes menor que o teor máximo permitido nas normas Sul Africanas.

◊ Para Pb e Zn pode-se considerar que os teores destes elementos nos sedimentos da barragem de Massingir não são alarmantes pois são inferiores aos valores da maioria das normas. Deve haver mais estudos específicos envolvendo várias áreas científicas para se avaliar melhor o impacto destes elementos, sobre o ecossistema aquático e na saúde das populações circunvizinhas.

12.2 Recomendações

◊ Recomenda-se que sejam feitas análises específicas para Cr

◊ Recomenda-se também às instâncias competentes para que sejam feitos periodicamente análises de monitoramento e inspeção ao longo da barragem de Massingir para que a saúde das populações esteja segura de possíveis contaminações e poluições por sedimentos e águas.

◊ Deve-se fazer estudos dos metais pesados também na época seca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Almeida, M. G., Souza, C. M. M., 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 de V Congresso de 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] Avila- Cammpos, M. J. (2007). Metais peasados e seus efeitos, 41-58, (www.mundodoquimico.hpg.com.br, acesso em Março de 2007)
- [5] Awofolu, O. R., Mbolokwa, Z., Mtshemla, V. e Fatoki, O. S. (2005). Levels of trace metals in water and sediment from Tyume River and its affects on an irrigated farmland, Water SA, Vol. 31, nº1, 87-94
- [6] Berg, H., Kiiibus, M. and Kautsky, N. (1995). Heavy metals in tropical lake Kariba, Zimbabwe, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 83, 237 - 252.
- [7] Binning K. and Baird D. (2001). Survey of heavy metals in the sediments of the Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa, Water SA, Vol.27, 461-465
- [8] Cabon, J. Y., Le Bihan, A. (1999). Determination of lead in seawater by electrothermal atomic spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers, Spectrochimica Acta, Vol , 1245-1251

- [9] Chale, F. M. M. (2002). Trace metal concentration in water, sediment and fish tissues from Lake Tanganyika, the Science of the total Environment, Vol.299, 115-121
- [10] 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
- [11] Council For Mineral Technology, South Africa (MINTEK). Certificate of Analysis-STREAM SEDIMENT SARM 46, SA Bureau of Standards, Republic of South Africa
- [12] Council For Mineral Technology, South Africa (MINTEK). Certificate of Analysis-STREAM SEDIMENT SARM 52, SA Bureau of Standards, Republic of South Africa
- [13] Cruces A., Freitas M. C., Andrade C., Araújo M. F. e Jouanneau J. M. (2005). Caracterização geoquímica dos sedimentos da lagoa de albufeira (Portugal) e utilização de radionuclídeos (^{210}Pb e ^{137}Cs) na determinação de taxa de sedimentação, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 607-610
- [14] 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, 1º Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa, Resumos, São Paulo-Brasil, Vol.1, 304-306
- [15] Donells, L. M. A. (1997). Metais pesados nos sedimentos superficiais do fundo e particulado em suspensão: Bafa de Sepetiba, IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga – Portugal, 435-438.
- [16] Fatoki, O. e Mathabatha, S. (2001). An Assessment of Heavy Metal Pollution in East London and Port Elizabeth harbors, Water SA, Vol.27, 233-240.

- [17] Ferreira S. E., Patinha, C., Morreno, F., Reis, A. P. e Cardoso, F. E. (1997). Adsorção / Dessorção do Zn, Ni e Cr em sedimentos de corrente com carga poluítiva elevada (Águeda- Centro de Portugal), IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga – Portugal, 443
- [18] Gonçalves, M. L. (1996). Métodos instrumentais para análise de soluções, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 60-61 e 96-130.
- [19] Guilherme, L. R. G. , Marques, J. J., Pierangeli, M. A. P., Zuliani, D. Q. e Campos, M. L (2007). ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS, SEDIMENTOS E ÁGUAS, Brasil, 48p (www.cemac-ufpa.com.br acesso em Março de 2007)
- [20] Guimarães V. e Sigolo J. B. (2005). Metais pesados em sedimentos aluvionares e em moluscos Asiáticos (Corbicula Fluminea)- Rio Ribeira do Iguape – Brasil, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 509-512
- [21] International Programme on Chemical Safety (IPCS) (1991). Environment Health, Criteria-108, Nickel, World Health Organization, Geneva, pp. 53
- [22] International Programme on Chemical Safety (IPCS) (1988). Environment Health, Criteria-61, Chromium, World Health Organization, Geneva, pp. 41
- [23] Kin, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp. 14-57.
- [24] Laforte, L. F. (1969). Ambientes antigos de sedimentação. São Paulo, Editora: Edgard Blucher, pp. 20 – 27
- [25] Miller, J. C. e Miller, J. N. (2005). Statistics for analytical chemistry, 4th edition, Ellis Horwood limited, England, pp. 271.

- [26] 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
- [27] Norplan (1993). Massingir Dan And Smallholder Agricultural Rehabilitation Project, Mozambique, final report, pp. 20, 24, 33 – 34
- [28] 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, 271-284.
- [29] Patchineelan, S. R., Queiroz, A. F. S. e Filho, E. V. S. (1991). Geoquímica de metais traços nos sedimentos costeiros e ao lago do Amazonas; Resultados preliminares, 1º Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa, Resumos, São Paulo, Brasil, Vol.1, 318-322
- [30] Pinheiro, C. H. R. e Sigolo, J. B. (2005). Metais pesados (Cu, Zn, Cr, Ni, Mo e Mn) em interacção com fitolactôn de sedimentos de ambientes lacustre, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 557 – 559
- [31] Prudêncio, M. I. G., Braga, M. A. S. e Gouveia, M. A. R. (2005). Geoquímica e mineralogia de sedimentos do depósito de Prado- Bacia de drenagem do Rio Cávado (NW de Portugal), VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 671-672
- [32] 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 saúpe river estuary, north seashore of the bahia state, Brasil, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Portugal, Vol.2, 501-504

- [33] Sá, F., Machado, E. C. e Ângulo, J. R. (2003). Arsénio em sedimentos estuarinos do canal de acesso à Baía de Antonina, Paraná, CEM-UFPR, (www.cprm.gov.br/publique/media/Painel02.pdf, acesso em 6 de Julho de 2007)
- [34] Sawidis, T., Chettri, M. K., Zachariads, G. A. and Startis, J. A. (1995). Heavy Metal aquatic plants and Sediment from water Systems in Macedonia, Greece, Ecotoxicology and Environment, Vol. 32, 73-80
- [35] 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 – 80.
- [36] Silva M. C. R. (2005). Impacto ambiental da actividade agrícola e industrial na Várzea de Loures: Pedosfera, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 571-572
- [37] Silva M. C. R. (2005). Impacto ambiental da actividade agrícola e industrial na Várzea de Loures: hidrosfera, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 575-577
- [38] 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
- [39] 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.
- [40] Skoog, D., West, D. M., Holler, F. J. e Crouch, S. R. (2004). Fundamentals of Analytical Chemistry, Editora Brooks/ Cole, 8th Edition , USA, pp. 275
- [41] Ramos D. G. B., Mendossa Filho, J. G. e Polivanov H. (2005). Caracterização de contaminantes orgânicos e metais pesados em solos de mangue e suas relações

com matéria orgânica, VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro-Portugal, Vol.2, 523-526

[42] Ramessur, R. T. (2004). Statistical Comparison and Correlation of Zinc and Lead in estuarine sediment a long the western coast of Mauritius, Environment International, Vol. 30, 1039-1442

[43] Uaila, E. D. (2006). Determinação de Co, Cr, Ni e V em granitóides por "GFAAS". Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 20-24

[44] Varian, Analytical Methods (1989). Flame Atomic Absorption Spectrometry, Varian Australia Pty Ltd, pp. 14, 37 e 104

[45] Varian (1991). Analytical methods for Graphite Tube Atomizers, Varian Pty Ltd, pp. 65

[46] Varian (1995). Operation Manual SpectrAA Windows Series, Varian Australia Pty Ltd, pp. 1-12.

[47] Van Aardt, W. J. e Erdmann, R. (2004). Heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in levels fish and sediments from three hard – water dams of the Mooi River catchment, South Africa, Water SA, Vol.30, nº 2, 211 – 218

[48] Vitek, T., Spurný P., Mareš, J., Ziková, A. (2007). Heavy Metal Contamination of the Loučka River Water Ecosystem, Acta Vet, Vol.76, 149-152

[49] Vogel, A. (1992). Análise química quantitativa. 5ª edição, editora Guanabara Koogan S. A., Londres, pp. 629-632.

[50] Wepener, V., van Vuren, J. H. J., 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 S.A., Vol.26, nº 1, 97- 104

[51] Nhamundo, L. P (2007). Determinação de metais pesados em águas da barragem de Masingir e seus efeitos ambientais. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 35, 43.

[52] Guambe, M. (2007). Determinação de Al, Cu, Fe e Mn em sedimentos da barragem de Masingir por "FAAS". Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, pp. 42

ANEXO

Tabela A-1: Teores de metais em sedimentos de rios de vários países

Rio/Lago	País	%		µg/g									Referência
		Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
Rio dos Elefantes	África do Sul	—	—	—	—	—	39.5	—	—	—	—	174.5	[50]
Rio dos Elefantes (Mamba Weir) *	África do Sul	—	—	—	—	—	24.7	—	—	—	—	33.7	[50]
Rio dos Elefantes (Balule) *	África do Sul	—	—	—	—	—	25.3	—	—	—	—	48.6	[50]
Rio Selati *	África do Sul	—	—	—	—	—	138.8	—	—	—	—	33.7	[50]
Rio dos Elefantes (Baragem Witbank)	África do Sul	—	—	—	—	34.97-136.99	—	—	176.97-298.17	33.49-76.54	15.10-29.45	—	[28]
Rio dos Elefantes (Balule)	África do Sul	—	3.45-7.67	—	—	105-360	10-209	—	—	—	—	—	[3]
Rio dos Elefantes (Mamba)	África do Sul	—	3.32-6.25	—	—	218-532	4-49	—	—	—	—	—	[3]
Rio Mooi (3 baragem)	África do Sul	—	—	—	66-107	—	14-23	—	—	—	34-62	11.5-59.3	[47]
Porto Port Elizabeth	África do Sul	—	0.42-1.52	—	0.1-1.4	—	8.6-82.3	—	103.0-499.0	—	9.0-61.9	18.8-126	[16]
East London	África de Sul	—	0.105-1.81	—	0.12-1.63	—	12.7-183	—	87.4-549.0	—	3.2-84.2	26.1-332.0	[16]
Estuário Swartkops (1979) ^b	África do Sul	—	—	—	—	10.8	3.1	—	39	—	8.10	15	[7]
Estuário de Swartkops	África de Sul	—	—	—	—	7.8-38.8	1.0-15.2	—	33.4-296.1	—	9.6-35.6	7.072.2	[7]

Cont.

Rio/Lago	País	%		µg/g									Referência
		Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
Riachos do rio Swartkops	África de Sul	—	—	—	—	5.6-20.1	4.3-21.1	—	36.8-252.6	—	4.1-27.9	9-173.9	[7]
Rio Tyume	África de Sul	—	—	—	0.008-0.017	—	0.082-0.496	—	—	0.401-0.981	0.040-0.067	0.080-0.491	[5]
Lago Kariba (Kassesses bay)	Zimbabwe	—	—	—	0.69	15.8	16.1	—	326.9	23.2	19.3	68.2	[6]
Lago Kariba (Cages)	Zimbabwe	—	—	—	0.72	25.8	12.4	—	238.7	25.9	23.9	71.1	[6]
Costa oeste das Maurícias	Maurícias	—	—	—	—	225.4	—	—	—	—	27.0	107.0	[42]
Lago Tanganyka (Inshore)	Tanzânia	—	—	—	0.20	—	20.81	—	73.40	—	14.0	28.36	[9]
Lago Tanganyka (Offshore)	Tanzânia	—	—	—	<0.01	—	3.64	—	75.35	—	1.40	2.18	[10]
Lago Malawi ^c	Malawi	—	0.005	—	—	—	37.3	—	1000	—	14.6	0.05	[9]
Rio Louëka	República Checa	—	—	—	0.0760-0.3030	9.3840-36.1560	6.1620-80.2000	0.0448-0.2078	—	0.689-24.980	4.634-12.050	0.2078-75.100	[50]
Rio Po ^d	Itália	—	—	—	0.2-1.44	—	—	—	—	—	1.44	244	[47]
Rio Kromme Rijn ^d	Holanda	—	—	—	5.62	—	93.3	—	—	—	5.62	836.8	[47]
Rio Odiel ^d	Espanha	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	[47]

Cont.

Rio/Lago	País	%	%	$\mu\text{g/g}$									Referência
		Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
Bafa Galveston ^b	U.S.A. (Texas)	—	—	—	—	37	8	—	605	—	25	55	[7]
Rio Hudson-Raritan ^b	U.S.A. (Nova York)	—	—	—	—	122	142	—	—	—	160	299	[7]
Lago Kerkini	Grécia	—	—	—	0.2-3.1	—	3.6-21.5	—	244-6395	5.5-35,4	1.0-16.3	36.2-107.0	[34]
Rio Strimon	Grécia	—	—	—	0.3-2.6	—	3.9-25.0	—	1006-6750	2.0-43,8	1.8-20.0	10.2-145	[34]
Rio Axios	Grécia	—	—	—	3.3-5.9	—	10.2-27.3	—	553-5338	15.0-95.0	13.6-20,5	95.0-133.0	[34]
Rio Aliakmon	Grécia	—	—	—	0.8-2.7	—	8.0-19.5	—	425-4925	22.5-232	1.5-10.4	25.0-82.5	[34]
Rio Pinios	Grécia	—	—	—	1.7-2.7	—	10.2-27.6	—	337-627	20.0-154.0	1.0-6.5	50.0-126.0	[34]
Rio Machopo	Chile	—	—	—	0.2-0.5	—	1208-1457	—	—	—	25-54	455-1033	[35]
Rio Imbé	Brazil	—	8.25	—	—	46.8	15.7	—	1717	58	—	231	[1]
Rio Urubu	Brazil	—	2.87	—	—	—	14.4	—	105	31.4	—	108	[1]
Lago Cima	Brazil	—	4.26-11.71	—	—	30.5-33	15.2-18.9	—	267-446	39.1-44.1	—	96.8-131.3	[1]
Canal de Ururai	Brazil	—	10.05	—	—	52.4	32.3	—	1804	54.1	—	124	[1]
Rio Itanhém (Alcobaca 1999)	Brazil	3.02-4.27	3.99-4.47	—	< 0.60	60.05-72.20	7.53-10.22	—	300-900	—	21.35-33.12	4.84-5.98	[2]
Rio Itanhém (Joanes 1997) ^e	Brazil	0.01-0.03	—	—	0.2-0.4	7.52-28.67	11.8	—	10-300	—	18.73	23.57	[2]
Rio Itanhém (Patí 1996) ^e	Brazil	—	0.025	—	—	—	1.52-2.64	—	2-30	—	—	3.96	[2]

cont.

Rio/Lago	País	%		µg/g									Referência
		Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	
Rio Itanhém (Marcurí 1996) ^e	Brazil	—	—	—	1.2- 1.7	0.238	—	—	—	9.6- 10.1	70- 200	—	[2]
Rio Itanhém (Kumarakan 1996) ^e	Brazil	—	—	71.0	19- 92	1.33- 6.12	—	—	—	112- 466	300- 600	—	[2]
Rio Sauípe	Brazil	—	—	14,77	14.15	—	—	—	8,26	1,05	—	—	[32]
Rio Paraguaçu ^f	Brazil	—	—	64,20	13.6	—	—	—	8,80	47,80	—	—	[32]
Rio Jucipe ^f	Brazil	—	—	57,10	15.20	—	—	—	12,60	44,95	—	—	[32]
Estuário de Rio Minho	Portugal	4.19- 7.66	—	20-62	9-36	1.00- 3.45	—	—	12-42	32- 157	124- 500	9-47	[26]
Sepal de Caminha	Portugal	4.55- 8.12	—	26- 116	13- 91	1.77- 7.53	—	—	21-80	53- 160	216- 3600	9-76	[26]
Rio Ribéria de Iguape	Brazil	—	—	295- 544	—	—	—	—	58.59- 186	40- 160	—	—	[20]
Estuário do canal de acesso a baía de Antonia	Brazil	—	1.894- 2.714	27.98- 57.25	4.48- 15.78	-----	7.9- 30.9	0.047- 0.990	18.86- 25.18	-----	—	7.90- 30.92	[33]

^a-citado em [50]

^b- citado em [7]

^c- citado em [9]

^d- citado em [47]

^e-citado em [2]

^f-citado em [32]