

JULIE BARNES DE SOUZA COSTA

DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Pb e Zn POR VOLTAMETRIA
NO MÉDIO CURSO DO RIO PARAÍBA DO SUL – ITATIAIA – RJ.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM

Niterói

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

C837 Costa, Julie Barnes de Souza.

Determinação de As, Cd, Pb e Zn por voltametria no médio curso do Rio Paraíba do Sul – Itatiaia – RJ /Julie Barnes de Souza Costa. – Niterói, RJ: [s.n], 2009.

80f. : il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Geociências - Geoquímica Ambiental) -Universidade Federal Fluminense. Orientador: Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam.

1. Poluição da água – Rio Paraíba do Sul (RJ). 2. Elemento traço. 2. Voltametria. I. Título.

CDD 628.161

JULIE BARNES DE SOUZA COSTA

DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Pb e Zn POR VOLTAMETRIA
NO MÉDIO CURSO DO RIO PARAÍBA DO SUL – ITATIAIA – RJ.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em abril de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM – Orientador - UFF

Prof. Dr. ALFREDO VICTOR BELLIDO BERNEDO - UFF

Prof. Dr. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO - UFF

Dra. ZULEICA CARMEN CASTILHOS - CETEM

Niterói

2009

Se os homens são a história, os rios, não raro, são a trajetória dela.

(Enio Squeff)

AGRADECIMENTOS

- ◆ Antes de tudo a Deus, por sua energia suprema e vibrante que sempre dá forças para cumprir minha jornada.
- ◆ A meu pai (James), minha mãe (Tulia) e meu irmão (Marcos), obrigada, vocês são a base de tudo e sempre serão. Deram-me força para seguir em frente e conquistar cada vez mais meus objetivos.
- ◆ Ao meu marido (Toninho), que possui uma grandiosa maneira de amar e uma generosidade incrível. Pelo apoio e incentivo para mais uma melhoria em minha vida profissional.
- ◆ Ao prof. Sambasiva, pela orientação, paciência, oportunidade, credibilidade e amizade. “Sem Samba, *no tinha mestrado!*” Com sua competência e seriedade, sempre buscando o melhor para todos os seus alunos. Ele é tudo!
- ◆ Ao prof. José Antonio Pires Itabirano, exigente virginiano, um grande amigo, sem o qual este trabalho não seria possível de ser realizado. Por questões burocráticas não possui o título que merece neste trabalho, mas em meu coração agradeço muito ao meu co-orientador, pela sua dedicação, competência e amizade.
- ◆ Aos “meus São Marcos”, Marco Antonio e Marquinhos, pela colaboração com idéias e a participação direta no desenvolvimento deste trabalho, além da enorme paciência.
- ◆ Ao meu fiel escudeiro Leandro, sem o qual não haveria tempo de me ausentar da minha principal ocupação, professora de Química há 24 anos.
- ◆ Aos amigos da Hidrelétrica da Usina do Funil, Jorge Florentino, Walter Junior, Tania e José Marcio, pela gentileza e disponibilidade para realização das coletas.
- ◆ A professora Ana Luiza, pela suas excelentes aulas, disponibilidade, gentileza e pelo empréstimo de equipamentos para realização deste trabalho.
- ◆ A professora “Tia Cacilda”, exigente, compreensiva, amiga e solícita. Obrigada. A Universidade vai sentir sua falta.
- ◆ Aos amigos de “campo” Aline, Marcos (de novo), Thiago e Mestre Wilson. Pela disponibilidade, incentivo e espírito de curiosidade, pela ciência, pelo enriquecimento deste trabalho.
- ◆ Aos amigos Luis, Douglas e Fernada (*software*), por todos os esclarecimentos e atualizações em meus conhecimentos de informática.
- ◆ À amiga, Elaine Durão, sempre participando de alguma forma em meus momentos de vitória e de desespero, deixando meu “português” em excelentes condições.

- ◆ Às amigas Monica e Beth, pelas palavras de consolo nas horas de desespero.
- ◆ Aos amigos Mauro Pfeil e Guto pelas “dicas” e aulas que enriqueceram este trabalho.
- ◆ Aos meus amigos de turma e de copo, excelentes colabores, sem os quais não haveria momentos de relaxamento e energização para dar continuidade a vida de mestranda.
- ◆ Às meninas do laboratório 108 do IQ-UFF, Lili e Dayana, pelo apoio e bom humor nas horas de sufoco em busca de reagentes.
- ◆ A todos aqueles que, de forma direta ou indireta ajudaram na realização e elaboração deste trabalho.

MUITO OBRIGADA !!

SUMARIO

Agradecimentos

Lista de ilustrações

Lista de tabelas

Lista de símbolos

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA	17
1.2 ELEMENTOS TRAÇOS	18
1.3 TOXICOLOGIA DOS ELEMENTOS	19
1.3.1 Toxicidade do Arsênio	20
1.3.2 Toxicidade do Cádmio	21
1.3.3 Toxicidade do Chumbo	21
1.3.4 Toxicidade do Zinco	22
1.4 FORMAS DOS ELEMENTOS EM AMBIENTE AQUÁTICO	23
1.4.1 Arsênio em ambiente aquático	23
1.4.2 Cádmio em ambiente aquático	24
1.4.3 Chumbo em ambiente aquático	24
1.4.4 Zinco em ambiente aquático	25
1.4.5 Formas dos elementos em águas fluviais	25
1.5 ESPECIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM ÁGUAS FLUVIAIS	26
1.5.1 Forma total	27
1.5.2 Formas lábeis	27
1.5.3 Formas não lábeis	27

2. OBJETIVO	28
3. HIPÓTESE	29
4. JUSTIFICATIVA	30
5. ÁREA DE ESTUDO	32
5.1 DESCRIÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA	32
5.2 ORIGEM DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PARAÍBA DO SUL	34
6. MATERIAIS E METODOS	36
6.1 AMOSTRAGEM	36
6.1.1 Locais de amostragem	36
6.1.2 Coleta das amostras	39
6.2 MATERIAIS	39
6.2.1 Técnicas Limpas	39
6.2.2 Reagentes	40
6.2.3 Equipamentos	41
6.3 MÉTODOS	42
6.3.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos	42
6.3.2 Teoria básica para as análises voltamétricas	42
6.3.3 Análise voltamétrica para especiação	46
6.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
6.4.1 Fluxograma da especiação	46
6.4.2 Análise Voltamétrica para especiação de Cádmio, Chumbo e Zinco	47
6.4.3 Análise Voltamétrica para especiação de Arsênio	48
6.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DO METODO.....	49
6.6 PARAMETROS ANALÍTICOS DO MÈTODO	50

6.6.1 Sensibilidade	50
6.6.2 Precisão e Repetibilidade	50
6.6.3 Limite de Detecção	50
6.6.4 Exatidão ou validação	50
7. RESULTADO E DISCUSSÃO	52
7.1 PARAMETROS FISICO – QUIMICOS	52
7.1.1 Condutividade	53
7.1.2 Oxigênio Dissolvido	55
7.1.3 Potencial hidrogênioônico	58
7.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO	60
7.3 PARAMETROS ANALITICOS	60
7.4 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS	62
7.4.1 Apresentação dos resultados	62
7.4.2 Discussão dos resultados encontrados para arsênio	65
7.4.3 Discussão dos resultados encontrados para cádmio	66
7.4.4 Discussão dos resultados encontrados para chumbo	68
7.4.5 Discussão dos resultados encontrados para zinco	69
7.4.6 Significância dos resultados	70
7.4.7 Comparações com valores governamentais	70
8. CONCLUSÃO	74
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
10. REFERÊNCIAS	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estruturas químicas das espécies orgânicas de arsênio	20
Figura 2 -	Esquema representativo da distribuição do arsênio em águas naturais	23
Figura 3 -	Localização do rio Paraíba do Sul	33
Figura 4 -	Foto da barragem da Usina Hidrelétrica do Funil	34
Figura 5 -	Indicação dos pontos de coleta	38
Figura 6 -	Foto ilustrativa da cela eletrolítica	41
Figura 7 -	Ilustração de um voltamograma típico	43
Figura 8A	Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial	43
Figura 8B	Voltamograma típico para a determinação quantitativa de uma espécie.....	43
Figura 9A	Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando VRA – DP	45
Figura 9B	Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por VRA – DP	45
Figura 10 -	Fluxograma da especiação	47
Figura 11 -	Variação da condutividade durante o período de coleta de água no RPS.....	53
Figura 12 -	Variação da condutividade durante o período de coleta de água na represa do Funil – RPS	54
Figura 13 -	Variação da concentração de O.D. e temperatura durante o período de coleta de água no RPS	56
Figura 14 -	Variação da concentração de O.D. e temperatura durante o período de coleta de água na represa do Funil – RPS	57
Figura 15 -	Variação do pH durante o período de coleta de água no RPS	59
Figura 16 -	Variação do pH durante o período de coleta de água na represa do Funil – RPS	59
Figura 17 -	Curva de correlação de cádmio obtida por VRA, utilizando amostra certificada.....	61

Figura 18 - Curva de correlação de chumbo obtida por VRA, utilizando amostra certificada	61
Figura 19 - Curva de correlação de zinco obtida por VRA, utilizando amostra certificada.....	61
Figura 20 - Curva de correlação de arsênio obtida por VRA, utilizando amostra certificada	61
Figura 21 - Gráfico das concentrações médias de arsênio encontradas no RPS ...	72
Figura 22 - Gráfico das concentrações médias de chumbo encontradas no RPS ..	72
Figura 23 - Gráfico das concentrações médias de zinco encontradas no RPS.....	73
Figura 24 - Gráfico das concentrações médias de cádmio encontradas no RPS ...	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Coordenadas para localização dos pontos de coleta	37
Tabela 2 -	Descrição dos reagentes utilizados	40
Tabela 3 -	Parâmetros voltamétricos empregados nas determinações de Cd, Pb e Zn por VRA – DP	48
Tabela 4 -	Parâmetros voltamétricos empregados na determinação de As por VRC-DP.....	49
Tabela 5 -	Valores de concentração na amostra certificada SLRS – 4	51
Tabela 6 -	Resultados dos parâmetros físico-químicos relativos às amostragens no RPS	52
Tabela 7 -	Taxa de variação de O.D. relativa à amostragens no RPS	57
Tabela 8 -	Valores comparativos para a validação do método	60
Tabela 9 -	Resultados obtidos para os parâmetros analíticos	62
Tabela 10	Concentração de arsênio em águas do RPS	63
Tabela 11	Concentração de cádmio em águas do RPS	64
Tabela 12	Concentração de chumbo em águas do RPS	64
Tabela 13	Concentração de zinco em águas do RPS	65
Tabela 14	Limite de concentração dos elementos de acordo com órgãos governamentais.....	71
Tabela 15	Comparação entre as concentrações médias dos três meses de coleta e as concentrações máximas permitidas pelos órgãos governamentais.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

ADN	Ácido desoxiribonucléico
AGEVAP	Associação Pró-gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do RPS
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde
Å	Angstrom – unidade de comprimento
AOAC	do ingles <i>Official Methods of Analysis Chemistry</i>
As	Arsênio
atm	Atmosfera – unidade de pressão
ATSDR	do ingles <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BVS	Biblioteca Virtual de Saúde
CAF	Companhia Argentífera Furnas
Cd	Cádmio
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONOMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
EAA – FG	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
EPA	do ingles <i>United State Environmental Protection Agency - USEPA</i>
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
HDL	do ingles <i>High Density Lipoprotein</i>
HMDE	do ingles <i>Hanging Mercury Drop Electrode</i>
IUPAC	do ingles <i>International Union of pure and Applies Chemistry</i>
kg	Quilograma – unidade de massa
L	Litro – unidade de volume
LD	do inglês, <i>Limit of Detection</i>
m	Metro – unidade de comprimento
MDA	Ácido dimetilarsínico
µg.L ⁻¹	Micro grama por litro – unidade de concentração
µm	Micro metro – unidade de comprimento

mg.L ⁻¹	Mili grama por litro – unidade de concentração
min	Minuto – unidade de tempo
mL	Mili litro – unidade de volume
MMA	Ácido monometilarsônico
MS	Ministério da Saúde
mS.cm ⁻¹	Mili Siemens por centímetro – unidade de condutividade elétrica
MW	Mega Watt – unidade de potencia
nA	Nano Amper – unidade de intensidade de corrente elétrica
O.D.	Concentração de oxigênio dissolvido
°C	Grau Celsius – unidade de temperatura
OMS	Organização Mundial de Saúde
Pb	chumbo
ppm	Parte por milhão – unidade de concentração
RJ	Rio de Janeiro
RPS	Rio Paraíba do Sul
s	Segundo – unidade de tempo
SP	São Paulo
V	Volt – unidade de potencial elétrico
VA	do ingles – <i>Voltammetric Analysis</i>
VRA	Voltametria de redissolução anódica, do ingles <i>Anodic Stripping Voltammetry</i>
VRA - DP	Voltametria de redissolução anódica por Pulso Diferencial
VRC	Voltametria de redissolução catódica, do inglês <i>Cathodic Stripping Voltammetry</i>
VRC - DP	Voltametria de redissolução catódica por Pulso Diferencial
WHO	do ingles - <i>World Health Organization</i>
Zn	Zinco

RESUMO

Os elementos traços, As, Cd, Pb e Zn ocorrem na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. São oriundos tanto de fontes naturais quanto antrópicas. Em decorrência do risco de intoxicação crônica desses elementos, os limites máximos permitidos para esses elementos em água vêm diminuindo ao longo dos anos de acordo com a Organização Mundial de Saúde e pela Resolução 357/2005 do CONAMA. Atualmente, as concentrações máximas permitidas para águas superficiais são de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ para As, Cd, Pb e Zn respectivamente (Resolução 357/2005 CONAMA). Este trabalho teve como objetivos aplicar e validar um método eletro analítico empregando a voltametria de redissolução para determinação da concentração de As, Cd, Pb e Zn em águas fluviais no médio curso do rio Paraíba do Sul, na região da Usina Hidrelétrica do Funil em Itatiaia – RJ, assim como o de verificar a influencia da barragem da represa na variação da concentração dos elementos. O método voltamétrico desenvolvido apresentou sensibilidade e seletividade adequada, alcançando baixos limites de detecção: $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ de As, $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd, $0,006 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Pb e $0,095 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Zn. Os resultados obtidos demonstraram a possível influencia da barragem, atuando como barreira geoquímica, acumulando elementos como As, Cd e Pb em sua represa. Quando comparados aos máximos permitidos pelos órgãos governamentais forma significativamente inferiores para o As, Pb e Zn, e superiores para Cd, possivelmente justificado pela constituição rochosa alcalina da região.

Palavras – chave: voltametria, arsênio, cádmio, chumbo, zinco, Rio Paraíba do Sul.

ABSTRACT

The trace elements, As Cd Pb and Zn occur in nature in a variety of chemical forms, including organic and inorganic species. They come from natural sources and anthropogenic activities. Because of the risk of chronic poisoning of these elements, the maximum values allowed for them in water have decreased over years according to the World Health Organization and CONAMA Resolution 357/2005. Currently, the maximum permissible concentrations for drinking water are $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ for As, Cd, Pb and Zn respectively (resolution 357/CONOMA 2005). This study aimed to develop and validate an analytical method using the Stripping Voltammetry for determining the concentrations of As, Cd, Pb and Zn in water samples from the middle course of Paraíba do Sul river, at the Hydroelectric of Funil – Itatiaia – RJ, and check the influence of the dam's reservoir on water concentrations of these elements. The developed voltammetric method showed adequate sensitivity and selectivity, with low limits of detection: $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ for As, $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Cd, $0,006 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Pb and $0,095 \mu\text{g.L}^{-1}$ for Zn. The results demonstrate the possible influence of the dam, acting as a geochemical barrier, accumulating As, Cd and Pb. When compared to the maximum allowed by CONAMA this study found concentrations significantly lower for As, Pb and Zn and higher for Cd.

Keywords: stripping voltammetry, arsenic, cadmium, lead, zinc, Paraíba do Sul river

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA

Os processos de urbanização e industrialização têm provocado inúmeras alterações ambientais, sobretudo no que se refere à presença de elementos contaminantes em ambientes aquáticos. O aporte dos mesmos nesses sistemas pode promover mudanças significativas nos comportamentos físico, químico e biológico, tanto do corpo receptor como do próprio elemento, pois tais elementos participam de vários processos como precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, bioconcentração, entre outros.

A poluição e conseqüente contaminação de sistemas aquáticos ocorrem de maneira lenta e, por este motivo, pode-se considerar erroneamente que não traz efeitos graves. Dependendo das formas em que as espécies se encontram no ambiente, poderão ou não ser tóxicas. Dessa forma, a especiação torna-se extremamente importante.

Devido ao risco de intoxicação, os limites para elementos traços em água potável vêm diminuindo ao longo do tempo, requerendo métodos analíticos cada vez mais rápidos e sensíveis para sua detecção.

Apesar da variedade de métodos analíticos, optamos por técnicas voltamétricas, consideradas versáteis e relativamente rápidas, pois possibilitam determinações simultâneas de vários elementos com a varredura de potencial químico, ocasionando a eletrólise seletiva das espécies. Além disso, os métodos

voltamétricos são vantajosos com relação ao custo da análise, principalmente, no que se refere à aquisição e à manutenção do equipamento.

Neste trabalho, a voltametria foi utilizada na determinação da concentração de elementos traços tais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn), em amostras de água coletadas do rio Paraíba do Sul, em seu médio curso São Paulo – Rio de Janeiro, especificamente em três pontos: Queluz (SP), Itatiaia (RJ) na barragem da Usina Hidrelétrica do Funil e após a barragem. Essa área foi escolhida por se tratar de um reservatório que recebe águas de cidades como São José dos Campos e Taubaté, conhecidas por suas atividades industriais e que segue seu curso para o Rio de Janeiro, abastecendo, por meio do rio Guandu, parte desta região metropolitana. Além dos três pontos citados, optamos, para determinação dos mesmos elementos, por um quarto ponto localizado em um rio tributário do rio Paraíba do Sul, oriundo de Passa Quatro (MG), teoricamente sem impactos ambientais.

Publicações realizadas pela Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio de Janeiro, pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), referentes a pesquisas realizadas no rio Paraíba do Sul, já identificam altas concentrações de elementos traços, porém grande parte relata sobre a concentração total dessas espécies (FEEMA, 2007). Além disso, a maioria dos resultados é referenciada a partir do material particulado, existindo poucas publicações com relação ao material dissolvido, principalmente na área escolhida para este estudo.

Assim, nosso trabalho consiste na especiação de alguns desses elementos, na fração dissolvida, de acordo com suas biodisponibilidades nas formas lábil, não lábil e total.

1.2 ELEMENTOS TRAÇOS

Conceitualmente o termo elementos traços corresponde à definição atual para os chamados metais pesados, que vem sendo intensamente utilizada na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição, contaminação e toxicidade (Sobrinho, 1993). São definidos como elementos que possuem densidade superior a 6 g.cm^{-3} ou raio atômico maior que 20

Â. Essa definição é abrangente e inclui, inclusive, alguns ametais ou semi metais, como As (arsênio) e Se (selênio) (Alloway, 1996).

Alguns são micronutrientes essenciais aos seres vivos como, Zn (zinco), Mn (manganês), Co (cobalto), Mo (molibidênio), Se (selênio) e outros não essenciais como Pb (chumbo), Cd (cádmio), Hg (mercúrio), As (arsênio), Ti (titânio) e U (urânio). Para esses últimos, talvez o termo elementos tóxicos caísse melhor (Sobrinho, 1993).

Quase todos os metais ou semi metais presentes no ambiente são biogeoquimicamente ciclados desde a formação do planeta e, por isso, são de ocorrência natural. Entretanto, tem sido observados aportes desses elementos por origem antrópica. Muitas dessas entradas provêm do descarte de resíduos, deposição atmosférica, uso de agroquímicos, atividades mineradoras, ou mesmo reuso de resíduos urbanos e industriais. O crescente incremento de elementos traços nos diversos ecossistemas terrestres tem sido acompanhado pela preocupação com a disseminação dos mesmos, em concentrações que podem comprometer a qualidade dos ecossistemas.

O problema central associado à contaminação por elementos traços se deve a existências de formas biodisponíveis desses elementos. Os metais encontrados nas formas solúveis e trocáveis (iônicas) apresentam maior biodisponibilidade, sendo, portanto as formas mais preocupantes (Salomons e Forstner, 1984).

Desta forma, a determinação da concentração de elementos traços, tanto em sedimentos quanto na biota e em água, tem merecido destaque especial por parte dos pesquisadores de um modo geral.

1.3 TOXICOLOGIA DOS ELEMENTOS

Elementos traços podem agir de maneiras diferentes nos organismos, levando os seres vivos a disfunções mais simples, ou ocasionando graves danos, podendo levar à morte.

Como a toxicidade de um elemento depende, dentre outras coisas, do seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a especiação fornece informações mais amplas, quando comparada à análise da concentração total.

A seguir descrevemos, resumidamente, a toxicidade dos elementos deste trabalho.

1.3.1 Toxicidade do arsênio (As)

O arsênio ocorre na natureza em várias formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Dentre as inorgânicas, aparecem o arsênio trivalente ou arsenito, As(III) e o pentavalente, arsenato, As(V). Com relação às orgânicas, o arsênio se encontra, por exemplo, nas formas metiladas: Ácido Monometilarsônico (MMA) e Ácido Dimetilarsínico (MDA).

A Figura 1 exhibe as estruturas dos compostos orgânicos do arsênio.

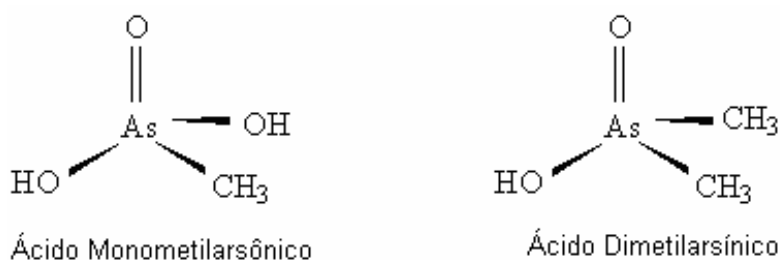


Figura 1. Estruturas químicas das espécies orgânicas de arsênio.

A toxicidade das espécies de arsênio está diretamente relacionada à sua especiação. Segundo USEPA (2000), os compostos inorgânicos são cem vezes mais tóxicos que as formas metiladas, MMA e MDA e, dentre as inorgânicas, acredita-se que o arsenito apresenta uma toxicidade cerca de sessenta vezes superior ao arsenato.

Após longa exposição oral ou por inalação, devido a sua toxicidade, os compostos de arsênio podem causar hálito e suor com odor de alho, desconforto físico, anemia, problemas digestivos (anorexia, náuseas, vômitos, constipação ou diarreia), circulatórios (vaso dilatação leve com aumento da permeabilidade capilar causando causar, nos casos mais graves, necrose de extremidades conhecida como a doença dos pés pretos), cardíacos (lesão do miocárdio), neurológicos (neuropatia periférica com formigamento e sensação de agulhadas em mãos e pés), musculares (cãibras e fraqueza em pernas e pés, podendo haver dificuldade para andar nos casos mais graves) e dermatológicos (hiperpigmentação, principalmente no

pescoço, pálpebras, mamilos e axilas; vitiligo, hiperqueratose, queda de cabelo, estrias nas unhas e câncer) (Klaassen, 2001).

Nos últimos anos, vários pesquisadores têm dado uma atenção cada vez maior à avaliação da dinâmica e da especiação do arsênio em ambientes aquáticos, devido aos riscos apresentados pela contaminação desse metalóide nesses ambientes (Feeney e Kounaves, 2002). Cabe destacar, ainda, que a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (U.S. EPA) e também a Organização Mundial de Saúde (OMS) reconhecem o arsênio como carcinogênico (U.S. EPA, 2000).

1.3.2 Toxicidade do cádmio (Cd)

O cádmio é um metal traço que produz efeitos tóxicos nos organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas. Alguns órgãos vitais, como pulmão, rim e fígado, são alvos da toxicidade do cádmio. Em organismos intensamente expostos, o cádmio ocasiona graves enfermidades ao atuar sobre estes órgãos (WHO, 1992).

A exposição ao cádmio nos humanos ocorre geralmente através de duas fontes principais: por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados), e por inalação.

Apesar de serem claras as evidências da toxicidade do cádmio, não foram realizados estudos formais acerca das consequências reais que tem a ação deste metal sobre os organismos vivos, especialmente no humano. É possível que alguns dos nossos males, tais como enfermidades renais, hepáticas, pulmonares e outras, estejam relacionados à exposição prolongada ao cádmio. A pesquisa ajudaria a aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos básicos que determinam os danos causados por este metal, permitindo um maior conhecimento da sua toxicidade e o seu possível tratamento (ATSDR, 1997)

1.3.3 Toxicidade do chumbo (Pb)

O chumbo está sendo usado pelos humanos há, pelo menos, 7000 anos, porque era (e continua sendo) muito difundido na natureza e de fácil extração.

Também, é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, dúctil e de baixo ponto de fusão (WHO, 1995).

A intoxicação por chumbo pode causar inicialmente falta de apetite, gosto metálico na boca, desconforto muscular, mal estar, dor de cabeça e cólicas abdominais fortes. Entretanto, na infância, muitas vezes, os sintomas relacionados à deposição de chumbo, no cérebro, são predominantes. As crianças apresentam uma absorção intestinal de chumbo maior que a dos adultos e os efeitos tóxicos desse elemento são mais importantes na criança, pois, uma vez acumulado, o chumbo pode ser libertado para a corrente sanguínea, atingindo também o sistema nervoso central e comprometendo o período de desenvolvimento cerebral da criança (WHO, 1995).

O chumbo não apresenta nenhuma função essencial conhecida no corpo humano. É extremamente tóxico quando absorvido pelo organismo através da comida, ar ou água.

O seu uso durante o Império Romano em encanamentos de água (e seu sal orgânico, acetato de chumbo, conhecido como “açúcar de chumbo”, usado como adoçante em vinhos) é considerado por alguns como causa da demência que afetou muitos dos imperadores romanos (Azevedo & Chasin, 2003).

Devido à elevada toxicidade do chumbo e dos seus compostos, ações para prevenir e reparar contaminações ambientais são comuns nos tempos atuais. Materiais e dispositivos que contêm chumbo não podem ser descartados no ambiente. Devem ser reciclados (WHO, 1995).

1.3.4 Toxicidade do zinco (Zn)

Considerado um elemento químico essencial para as pessoas, o zinco intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 metaloenzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, intervém nas percepções do sabor e olfato e na síntese do ADN. Tem, também, a função de manter a pele, cabelo e unhas saudáveis, assim como o desenvolvimento e funcionamento dos órgãos reprodutores (Klaassen, 2001).

Sendo classificado como um metal essencial, tanto a ausência quanto a exposição excessiva podem causar efeitos nocivos. Uma dieta com deficiência de zinco pode provocar dermatites, perda de cabelo, cegueira noturna, atrofia testicular, impotência, dificuldade de cicatrização de ferimentos e doenças renais. Por outro lado, ingerir altas concentrações de zinco por vários meses pode causar anemias, danos pancreáticos e diminuição de HDL (High Density Lipoprotein - colesterol) no sangue (ATSDR, 1994).

1.4 FORMAS DOS ELEMENTOS EM AMBIENTE AQUÁTICO

1.4.1 Arsênio em ambiente aquático

Em ambientes aquáticos naturais, o arsênio pode estar presente em uma ampla variedade de formas químicas que podem ser constantemente transformadas pela ação de microorganismos, por mudanças nas condições geoquímicas e também por outros processos ambientais como alterações de pH e reações redox (Cullen e Reimer, 1989; Melamed, 2004).

Devido a estes aspectos, a química aquática do arsênio é complexa e ainda não foi completamente compreendida (Sadiq, 1990). A Figura 2 apresenta, de maneira simplificada, as formas possíveis nas quais o arsênio pode ser encontrado em águas naturais.

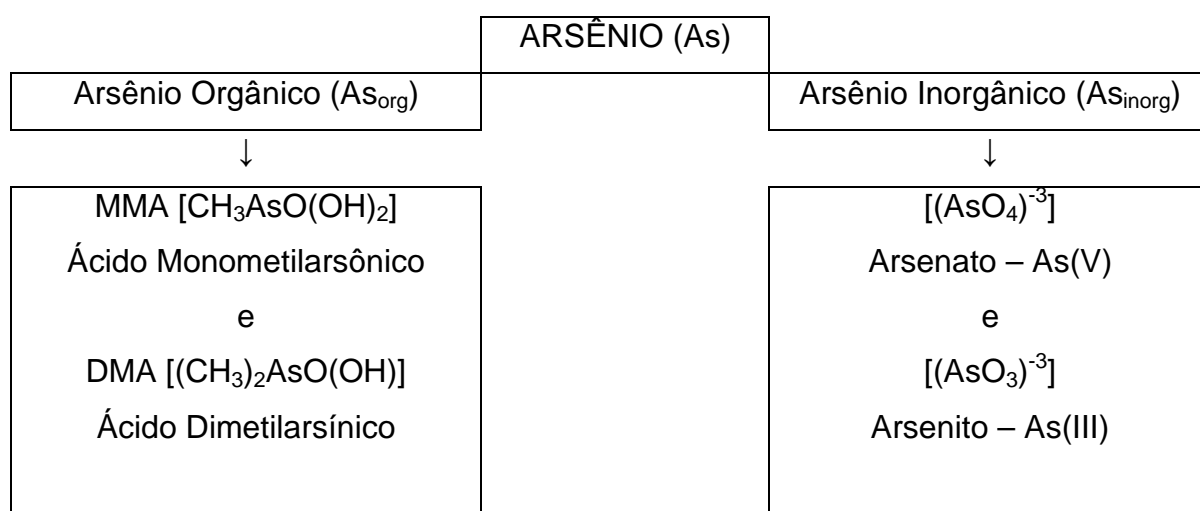


Figura 2. Esquema representativo da distribuição do arsênio em águas naturais.

Na fração dissolvida, o arsênio pode ser encontrado em vários estados de oxidação, sendo mais frequente nos estados +3 e +5. As principais formas inorgânicas (As_{inorg}) são o arsenato $[(AsO_4)^{3-}]$ que é a forma mais oxidada e o arsenito $[(AsO_3)^{3-}]$, a forma mais reduzida. Na forma orgânica (As_{org}), os principais compostos são o ácido dimetilarsínico – DMA $[(CH_3)_2AsO(OH)]$ e o ácido monometilarsônico – MMA $[CH_3AsO(OH)_2]$, estas espécies resultam de processos mediados biologicamente (Quináia e Rollemberg, 2001).

1.4.2 Cádmio em ambiente aquático

O cádmio pode ser encontrado nos sistemas aquáticos devido a inúmeros fatores, tais como: intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha fresca, aportes atmosféricos diretos devido a operações industriais, vazamento de aterros ou locais contaminados e pelo uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura. O cádmio proveniente de efluentes industriais, que contaminam água doce, pode ser rapidamente adsorvido a material particulado. Desta forma, passa a constituir um significativo depósito para o cádmio presente no meio aquático (WHO, 1992).

Em água doce, o cádmio está presente na forma de cádmio II (Cd^{+2}), hidróxido de cádmio ($Cd(OH)_2$) e complexos de carbonato de cádmio. Em águas com alto teor de material orgânico, mais da metade está sob a forma de complexos orgânicos. Alguns compostos de cádmio, tais como sulfeto (CdS), carbonato ($CdCO_3$) e óxido (CdO), são praticamente insolúveis em água, porém podem ser transformados em sais solúveis por interação com ácidos ou luz e oxigênio (Azevedo & Chasin, 2003).

1.4.3 Chumbo em ambiente aquático

O chumbo encontrado na água (lagos, rios e oceanos) é proveniente da atmosfera ou da lixiviação do solo de fontes naturais ou antrópicas. Nesse meio, o metal se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água e dos sais nela dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos. A maior parte do chumbo encontra-se em partículas coloidais ou em grandes partículas insolúveis, como óxido ou hidróxido de chumbo. A razão entre

chumbo em sólidos suspensos e aquele na forma dissolvida varia de 4:1 em correntes rurais, para 27:1 em correntes urbanas (Azevedo & Chasin, 2003).

O chumbo pode ser também encontrado na água potável por meio da corrosão de encanamentos de chumbo. Isso é comum de ocorrer quando a água é ligeiramente ácida. Esse é um dos motivos para os sistemas de tratamento de água ajustarem o pH para consumo doméstico (WHO, 1999).

Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 1999).

1.4.4 Zinco em ambiente aquático

O zinco na água é distribuído para sedimentos por adsorção sobre ferro e óxidos de manganês, argila mineral e materiais orgânicos. A eficiência desses materiais em remover o zinco de soluções varia de acordo com: pH, potencial redox, salinidade, natureza e concentração dos complexos ligantes, capacidade de troca de cátions e a concentração de zinco no meio. Geralmente, em valores baixos de pH, o zinco permanece íon livre. Este tende a ser adsorvido e transportado por sólidos suspensos em águas não contaminadas. Em águas contaminadas onde a concentração de zinco é alta, a remoção desse elemento por precipitação do hidróxido é possível. Em ambiente anaeróbico e na presença de íons sulfeto, a precipitação de sulfeto de zinco limita a mobilidade do metal (Azevedo & Chasin, 2003).

1.4.5 Formas dos elementos em águas fluviais

De acordo com *Salomons e Forstner* (1984), a percentagem para a distribuição de alguns cátions de metais em águas fluviais, em suas formas inorgânicas, é dividida percentualmente na forma iônica livre ou associado a ânions presentes no ambiente.

Com $\text{pH} = 6$, o cádmio (Cd^{+2}) encontra-se 96% livre, sendo o restante distribuído em 2% de cloretos (Cl^{-1}) e 2% de sulfatos [$(\text{SO}_4)^{-2}$]. Já para o chumbo

(Pb⁺²), 86% de sua distribuição está na forma iônica livre, 2% em hidróxidos (OH⁻¹), 1% em cloretos, 4% em sulfatos e 7% em carbonatos [(CO₃)⁻²] e, finalmente, para o zinco, temos a distribuição de 98% para a forma iônica livre e o restante (2%) na forma de sulfato.

1.5 ESPECIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM ÁGUAS FLUVIAIS

Nos sistemas aquáticos naturais, as espécies de elementos traços se encontram disseminadas em seus diferentes compartimentos: água (coluna d'água e intersticial), sedimentos (suspêndido e de fundo), material particulado em suspensão e nos diferentes componentes da biodiversidade. No entanto, esses componentes interagem de forma integrada entre si, por processo de adsorção/dessorção, precipitação, sedimentação e difusão (Salomons e Forstner, 1984); não só influenciando na assimilação dos elementos pela biota, como também afetando a qualidade da água no ambiente aquático.

Os meios de transferência desses elementos de um compartimento para outro têm grande importância no entendimento do processo dinâmico de transporte e redistribuição dos mesmos nas fases dissolvida e particulada. A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo ser depositada no leito do corpo hídrico, tendo aí seu destino final, ou pode ser ressuspêndida e voltar a ser mobilizada para a coluna d'água. A fase dissolvida circula no corpo hídrico, dependendo das condições de equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas por metais no leito do sedimento. Por fim é, transportada para a coluna d'água, tornando-se eventualmente tóxica, podendo ser potencialmente disponível para organismos vivos. O material particulado pode concentrar a maior parte de elementos-traço presente em água natural sendo importante no transporte desses elementos em um corpo hídrico (Oliveira *et al.*, 2005).

Sendo assim, a análise de água, do sedimento e do material particulado em suspensão fornece informações sobre o conteúdo e o transporte de elementos traços ao longo de um corpo hídrico. Neste trabalho, foi focada a análise da água para a especiação dos elementos As, Cd, Pb e Zn na fração dissolvida no meio

ambiente, identificando e quantificando as formas físico-químicas predominantes desses elementos.

As espécies químicas verificadas neste trabalho apresentam-se divididas de acordo com os critérios de biodisponibilidade dos elementos traços dissolvidos em água, em três formas químicas:

- forma total,
- formas lábeis,
- formas não lábeis

1.5.1 Forma total

Engloba todas as espécies naturalmente lábeis e as não lábeis.

1.5.2 Formas lábeis

Essas espécies consistem em íons metálicos livres, que reagem com materiais orgânico e inorgânico dissolvidos, formando, assim, complexos orgânicos e complexos inorgânicos cujas constantes de estabilidade são consideradas baixas. Além dessas espécies, existem, também, metais adsorvidos em partículas coloidais orgânicas e inorgânicas, trocáveis inclusive por cátions de hidrogênio (Florence e Batley, 1986)

1.5.3 Formas não lábeis

Estas espécies são principalmente metais participantes de complexos “fortes” adsorvidos em partículas coloidais orgânicas e inorgânicas, sendo comumente encontradas em locais, onde os valores de carbono orgânico dissolvido são elevados (Florence e Batley, 1986). Neste trabalho, a concentração destas espécies foi calculada por diferença entre a concentração da fração total e a de fração lábil.

2 OBJETIVO

Esta dissertação tem, como objetivo geral, a especiação e a determinação da concentração dos elementos arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn) de acordo com os critérios de bio disponibilidade em que os mesmos se encontram dissolvidos em águas fluviais no médio curso do rio Paraíba do Sul, utilizando a técnica eletro analítica da voltametria de redissolução, que apresenta alta sensibilidade, baixo custo e fácil implementação.

Neste sentido, o estudo teve os objetivos específicos de:

- Aplicar e validar o método eletro analítico da voltametria para especiação e determinação das concentrações dos elementos Arsênio, Cádmio, Chumbo e Zinco em águas fluviais, filtradas.
- Comparar os valores de concentração encontrados nas diferentes áreas de coleta, verificando a influencia da barragem da represa do Funil – Itatiaia – RJ, nos mesmos.
- Verificar a variedade espacial das espécies em função da profundidade e da variação dos parâmetros físico-químicos, analisando amostras em diferentes profundidades na represa do Funil – Itatiaia – RJ.

3 HIPÓTESE

Desta forma, o presente estudo testou a hipótese de que:

- A barragem da Represa do Funil – Itatiaia – RJ atua como uma “*barreira biogeoquímica*” com relação ao transporte de elementos (As, Cd, Pb e Zn) pelo rio Paraíba do Sul em seu médio curso São Paulo – Rio de Janeiro.

4 JUSTIFICATIVA

O rio Paraíba do Sul tem sido apontado, por meio de vários levantamentos, como sendo impactado por elementos traços, devido a seu curso passar quase completamente por regiões urbanas industrializadas, com a Mata Atlântica original restrita a parques florestais (AGEVAP, 2007).

Um desses levantamentos baseou-se na avaliação dos dados históricos no rio Paraíba do Sul, no trecho Queluz-Três Rios, desenvolvido pela FEEMA, com objetivo de caracterizar as variações espaço temporais na qualidade da água do principal rio de abastecimento público do Estado do Rio de Janeiro. Verificaram-se tendências de comportamento dos principais parâmetros físico-químicos, antes e após a construção do Reservatório do Funil, que se deu em 1970. A influência do reservatório na qualidade de água do rio Paraíba do Sul estende-se aproximadamente até a cidade de Resende. As contribuições laterais devido a atividades industriais e urbanas, no trecho Barra Mansa-Volta Redonda, tendem a elevar os níveis de contaminação, resultando uma gradativa deterioração na qualidade da água (BVS, 1982).

O rio tem seu curso marcado por sucessivas represas destinadas à provisão de água e de eletricidade para as populações da bacia e, também, da região metropolitana do Rio de Janeiro. Em razão disso, o rio encontra-se hoje em estado crítico, com margens assoreadas e 40% da vazão de seu médio curso desviada para o rio Guandu. Suas águas também são utilizadas para abastecimento industrial,

irrigação, consumo humano (sem pré-tratamento) e atividade pesqueira, sendo os dois últimos mais frequentes em populações de baixa renda (AGEVAP, 2007).

Diante da situação descrita, este trabalho adquire importância pelo fato de contribuir com dados para o monitoramento ambiental e servir de suporte para esclarecer sobre o comportamento de poluentes analisando a atual qualidade das águas neste ambiente, além de pesquisar, na represa do Funil, a possível acumulação e a concentração de elementos traços de interesse ambiental em particular, de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

5 ÁREA DE ESTUDO

5.1 DESCRIÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA

A bacia do rio Paraíba do Sul localiza-se na região Sudeste do Brasil, conforme Figura 3, percorrendo os estados de São Paulo (13.500 km²), Rio de Janeiro (21.000 km²) e Minas Gerais (20.900 km²). Conhecida como Bacia do Leste, ocupa uma área de aproximadamente 57.000 km², localizada em território metropolitano e rural, com a Mata Atlântica original restrita a parques e reservas florestais.

O rio, formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna, nasce na Serra da Bocaina, em São Paulo e percorre cerca de 1.150 km, até sua foz em Atafona, Norte Fluminense. Seu curso é marcado por sucessivas represas, destinadas ao abastecimento de água e de eletricidade para as populações vizinhas, incluindo as cidades do Vale do Paraíba e a região metropolitanas do Rio de Janeiro, que recebe águas do rio Paraíba do Sul desviadas para o rio Guandu.

Suprido por uma bacia de drenagem de 56.600 km², ao longo de três estados brasileiros (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro), esse rio foi represado primeiramente em 1950, com a criação da reserva de Santa Cecília, da qual águas do rio Paraíba do Sul eram bombeadas (atualmente 160 m³/s) para suprir a população da área metropolitana do Rio de Janeiro (FEEMA).

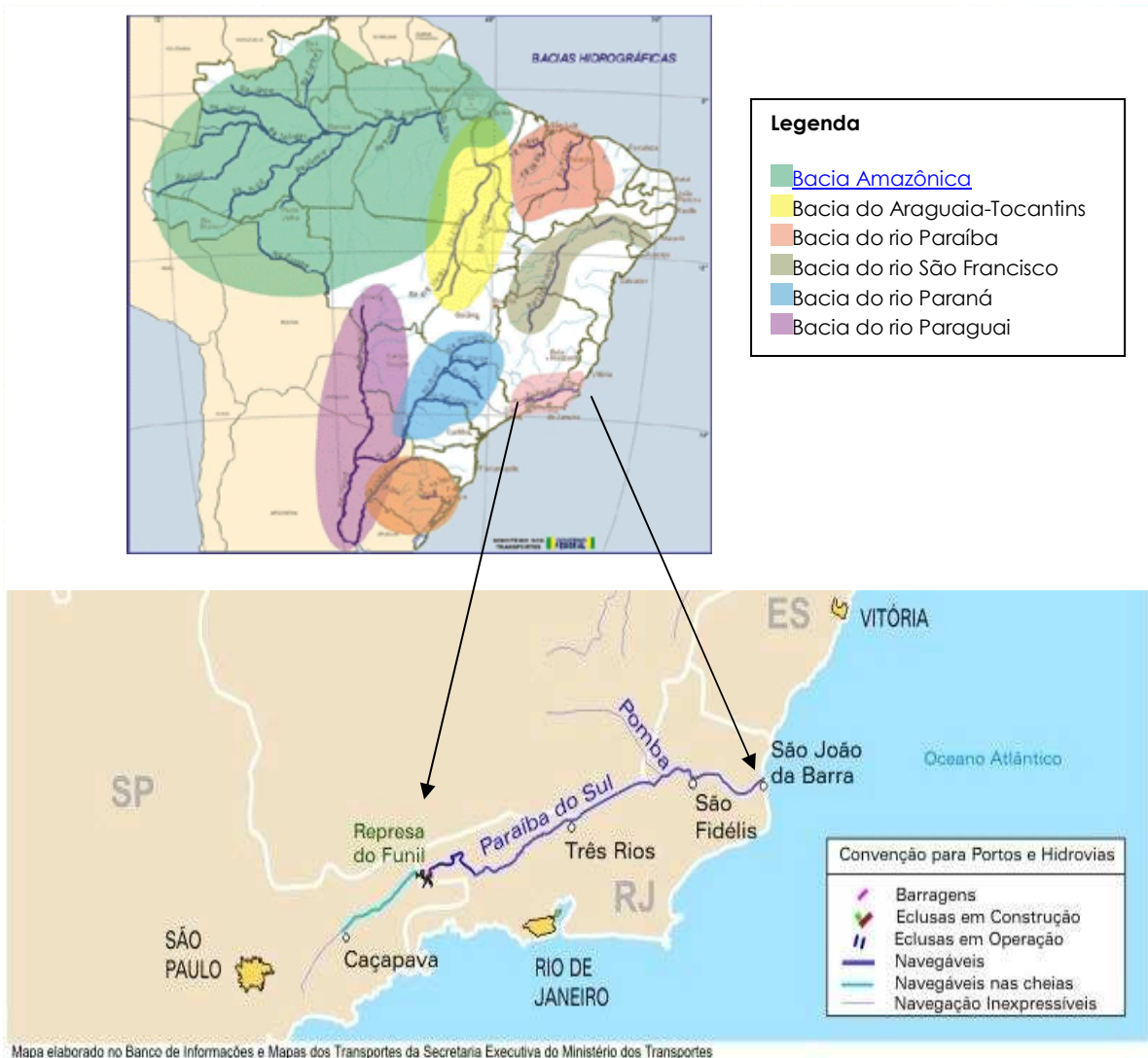


Figura 3 - Localização do rio Paraíba do Sul

Com essa transposição de águas, a população total suprida pela bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul excede 14 milhões, sendo os seus principais usos o doméstico, o industrial, o agrícola e a geração de energia elétrica.

Nessa bacia, estão localizados os sistemas hidro energéticos de Furnas Centrais Elétricas, representados pelo reservatório do Funil e da empresa *Light*, que, por sua vez, abrange cinco reservatórios: Santa Cecília, Vigários, Santana, Tocos e Lajes.

O reservatório da Usina Hidrelétrica do Funil, (Fig. 4) por onde passa o rio Paraíba do Sul, localizado em Itatiaia – RJ, foi a área destinada às análises deste trabalho, com amostras coletadas a montante, na barragem e a jusante da mesma, nos meses de agosto, setembro e outubro de 2008.



Figura 4. Foto da barragem da Usina Hidrelétrica do Funil

5.2 ORIGEM DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PARAÍBA DO SUL

Inúmeros eventos significativos assinalaram a evolução histórica do Brasil e influenciaram o desenvolvimento do Vale do Paraíba do Sul. Sua ocupação teve início no século XVII, com estabelecimento de povoados no trecho paulista (Vila de São Francisco das Chagas de Taubaté, São José dos Campos e Areal) e junto à foz do rio Paraíba do Sul, no Estado do Rio de Janeiro.

A criação da Capitania dos Campos dos Goytacases e a fundação da cidade de mesmo nome, em meados do século XVIII, marcaram a concretização da colônia e o desenvolvimento de diversos ciclos econômicos (cana-de-açúcar, extrativismo mineral e cafeicultura).

Às vésperas da independência do Brasil e, em virtude da decadência do extrativismo aurífero, renasceram as atividades agrícolas e, apesar da importância que a cultura canavieira ainda mantinha, uma nova cultura se transforma na força econômica da região e do País: o café. Foi com a cultura do café, a partir do final do

século XVIII e, intensificada no decorrer do século XIX, que a ocupação do Vale do Paraíba, excetuando a tradicional lavoura canavieira de Campos, tomou impulso.

Por sua vez, a decadência da cafeicultura fez surgir uma nova atividade econômica: a pecuária. Esta atividade ainda perdura nos dias de hoje, sobretudo com a criação do gado de leite em regime extensivo.

As primeiras décadas do século XX são marcadas pelo surgimento das atividades industriais, alavancadas pela política do Estado Novo, iniciado em 1937, e do intervencionismo estatal.

A implantação, em 1943, da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), no município de Volta Redonda – RJ e a expansão da atividade industrial em São Paulo desencadearam um processo que resultou na formação de um eixo industrial entre essa cidade e o Rio de Janeiro, sem respeito às restrições ambientais e dos recursos hídricos.

Neste trecho, São Paulo - Rio de Janeiro, encontra-se a Usina Hidrelétrica do Funil, que teve seu funcionamento iniciado em 1969 e um ano e meio depois, fornecia ao sistema de FURNAS sua capacidade total de 216 MW.

Desde então, a região do Funil recebe águas de cidades paulistas, como São José dos Campos e Taubaté, conhecidas pelas suas atividades industriais.

São José dos Campos é um importante tecnopólo de material bélico, metalúrgico e sede do maior complexo aeroespacial da América Latina. Além disso, estão instaladas na cidade importantes indústrias como *Johnson&Johnson*, *General Motors*, *Petrobras*, *Ericsson* e a sede da *Embraer*, entre outras.

Da mesma forma, o município de Taubaté é um grande pólo industrial e comercial, abrigando empresas como *Volkswagen*, *Ford*, *LG*, *Alstom*, *Usiminas*, dentre outras.

O aporte de substâncias tóxicas oriundas de atividades industriais e farmacêuticas é a principal causa de elevados níveis de elementos traços encontrada no médio curso do rio Paraíba do Sul. A contribuição desta carga de efluentes líquidos das indústrias, que são despejados nos corpos d'água da região, chega ao reservatório do Funil e passa a interagir com o sistema aquático, causando um possível impacto ambiental.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 AMOSTRAGEM

6.1.1 Locais de amostragem

A Figura 5, representada a seguir, mostra os pontos de coleta das amostras realizadas para este estudo, sendo:

***P₁**: a montante da barragem, na cidade de Queluz, divisa São Paulo - Rio de Janeiro. Escolhido com o objetivo de coletar uma amostra representativa das águas oriundas de São Paulo, no curso principal do rio, ou seja, sem influências de rios tributários ou da topografia da região. A coleta foi realizada dentro da cidade, em cima da a ponte principal que atravessa perpendicularmente o curso do rio.

***P₂**: próximo à barragem, dentro do lago correspondente a Usina Hidrelétrica do Funil – Itatiaia – RJ. É uma região de águas estacionárias, quando comparada aos demais pontos de coleta. As coletas foram realizadas de barco legalmente autorizado pela equipe responsável por visitas à Usina.

***P₃**: a jusante da barragem, aproximadamente 2 km após a barragem da represa do Funil – Itatiaia – RJ, com coletas realizadas em barco da população “ribeirinha” local.

*P₄: ponto de referência. Rio tributário do rio Paraíba do Sul, com águas oriundas de nascentes em Passa Quatro (MG), sem influências dos aportes de efluentes oriundos de São Paulo. É utilizado como ponto de referência para uma região não impactada. A coleta foi realizada de cima de uma ponte que atravessa perpendicularmente o curso do rio.

As localizações dos pontos de coleta foram verificadas por leitura cartográfica, seguidas das informações por satélite através do *Google Earth*. Tais coordenadas encontram-se na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1. Coordenadas para localização dos pontos de coleta:

Ponto de coleta	S (Latitude)	W (Longitude)
P₁ – a montante	22° 32' 23,7''	44° 46' 16,6''
P₂ – na barragem	22° 31' 57,7''	44° 33' 51,6''
P₃ – a jusante	22° 30' 50,0''	44° 41' 58,4''
P₄ – referência	22° 30' 21,3''	44° 33' 47,2''

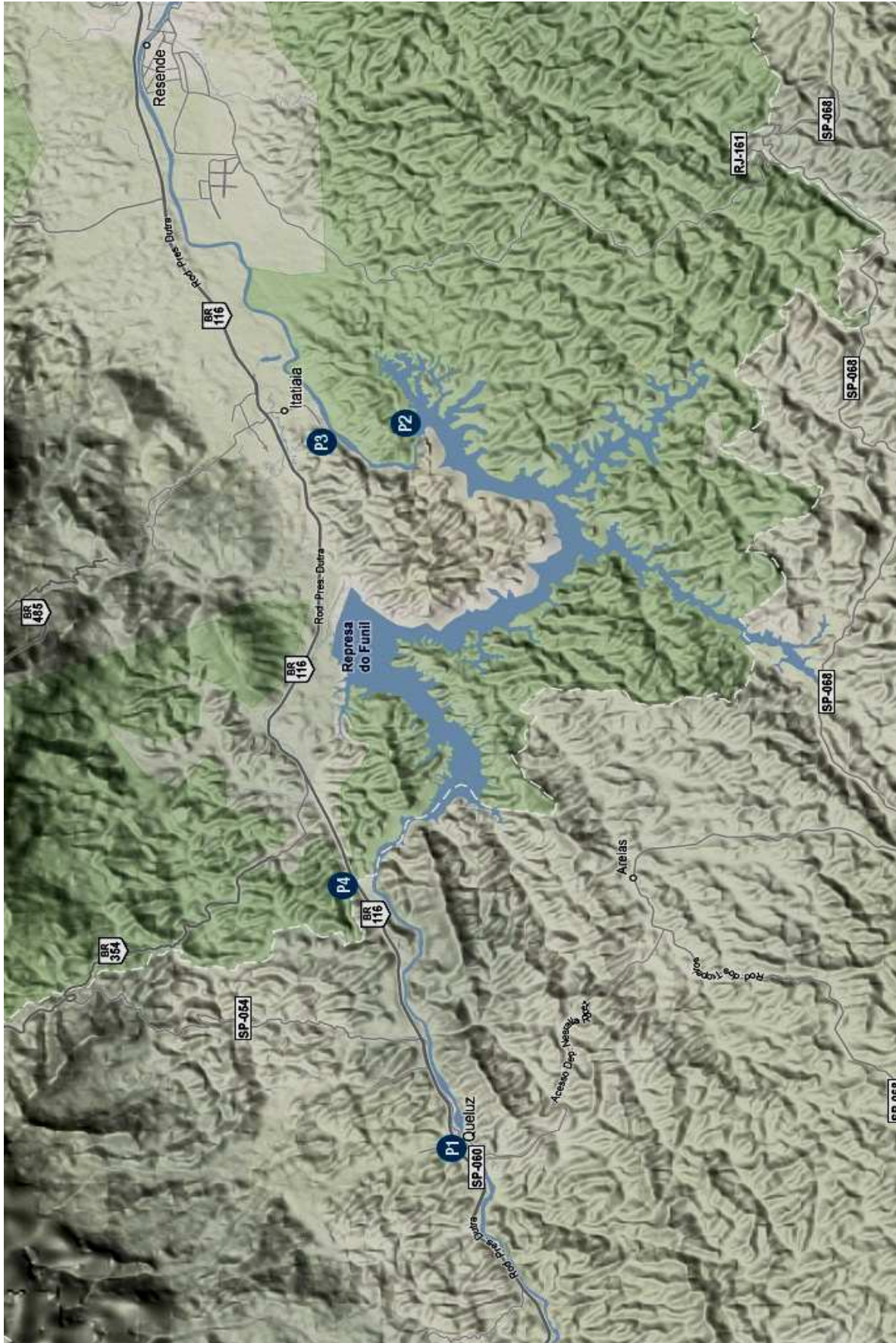


Figura 5 - Indicação dos pontos de coleta

6.1.2 Coleta das amostras

Foram realizadas as coletas nos meses de agosto, setembro e outubro de 2008 em todos os pontos representados na Figura 5, excetuando no ponto de referência P₄, em que ocorreu somente no mês de agosto.

Em cada um desses períodos, foram coletadas as amostras na lâmina d'água, sendo para os pontos P₁, P₃ e P₄ a 0,5 m de profundidade e, no ponto P₂, dentro da represa, junto à barragem, coletas a 0,5m (P_{2A}), 10m (P_{2B}), 20m (P_{2C}) e 30m (P_{2D}) para que pudéssemos verificar a variedade espacial das espécies em função da profundidade e da variação dos parâmetros físico- químicos.

As campanhas de amostragem foram realizadas através de coletas com o auxílio do amostrador de água van Dorn.

As amostras foram transferidas para dois frascos de polipropileno, de capacidade de meio litro cada, limpos e previamente ambientados (U.S.EPA, 1996). Alíquotas das amostras foram imediatamente filtradas no local, com filtro de porosidade 0,2 µm, obtendo-se soluções verdadeiras de acordo com *Stumm & Morgan* (1996), ou seja, soluções compostas por íons metálicos livres, pequenos complexos orgânicos e inorgânicos presentes na fração dissolvida.

Após a filtração, o filtrado (solução verdadeira) foi acidificado com ácido clorídrico (HCl) ultrapuro até pH < 2 e, em seguida, todos os frascos foram acondicionados em sacos plásticos duplos e armazenados em caixas de isopor preenchidas com gelo (*Campos et al.*, 2002).

6.2 MATERIAIS

6.2.1 Técnicas Limpas

Como este trabalho envolve o estudo de elementos em concentrações traço em águas fluviais, foram adotados procedimentos baseados em técnicas limpas validados internacionalmente (U.S.EPA e *Campos et al.*, 2002). Tais procedimentos visam diminuir possíveis contaminações durante todas as etapas de processamento das amostras, desde a amostragem até o momento final de análise. (*Sodré*, 2005)

Os materiais utilizados nas análises deste estudo foram previamente lavados com água corrente, detergente comercial e escova. Em seguida foram enxaguados e deixados por uma semana em banho de *Extran* (detergente 5%) preparado em recipiente plástico com tampa. Posteriormente, os frascos foram enxaguados exaustivamente com água corrente e três vezes com água destilada. Os frascos foram deixados imersos durante uma semana em banho de ácido nítrico (HNO_3) 10%. A próxima etapa consistiu em enxaguá-los com água Milli-Q por cinco vezes e em preenchê-los completamente com uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} (U.S.EPA). Finalmente, os frascos secos foram colocados em uso ou armazenados em sacos plásticos duplos. (Sodré, 2005)

6.2.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

No preparo de todas as soluções, foi utilizado água ultra-pura, tipo Milli-Q (Millipore).

As soluções de zinco, cádmio, chumbo e arsênio foram preparadas pela diluição das respectivas soluções padrão de 1000 mg.L^{-1} (1000 ppm). As soluções auxiliares como soluções de tampão, eletrólitos e oxidantes seguiram o mesmo padrão de pureza, conforme é representado na Tabela 2. Uma vez preparadas, as soluções foram preservadas em refrigeração.

Tabela 2. Descrição dos reagentes utilizados

SOLUÇÃO	Reagente(s) utilizado(s)
▪ Arsênio (As III)	Padrão Merck – 1000 ppm
▪ Cádmio (Cd II)	Padrão Merck – 1000 ppm
▪ Chumbo (Pb II)	Padrão Merck – 1000 ppm
▪ Zinco (Zn II)	Padrão Merck – 1000 ppm
▪ Cloreto de potássio (KCl - 3,0 mol. L^{-1})	Merck – PA
▪ Ácido Clorídrico (HCl – 2,0 mol. L^{-1})	Vetek – PA, $d=1,19 \text{ kg.L}^{-1}$
▪ Solução Tampão (Acido Acético/ Acetato)	Acido Acético – Vetek Acetato de Sódio – Merck
▪ Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	Vetek – PA

6.2.3 Equipamentos

Na determinação dos parâmetros físico-químicos da água - pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura - foi utilizada uma sonda multi paramétrica – HIDROLAB – *Modelo Quanta*, equipada com quatro eletrodos sensores responsáveis pela medição dos respectivos parâmetros.

As medidas voltamétricas, envolvendo a determinação das concentrações dos elementos traços deste trabalho, foram realizadas utilizando-se um polarógrafo, que consiste basicamente em um potenciômetro e um galvanômetro, acoplado a um *Stand* para eletrodos METROHM, modelo 797 VA (Fig. 6), com uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos:

- o eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl 3 mol.L⁻¹;
- o eletrodo auxiliar de platina (Pt);
- o eletrodo de trabalho, de gota pendente de mercúrio (HMDE).

O aparelho foi interligado a um microcomputador com sistema operacional *Windows*.

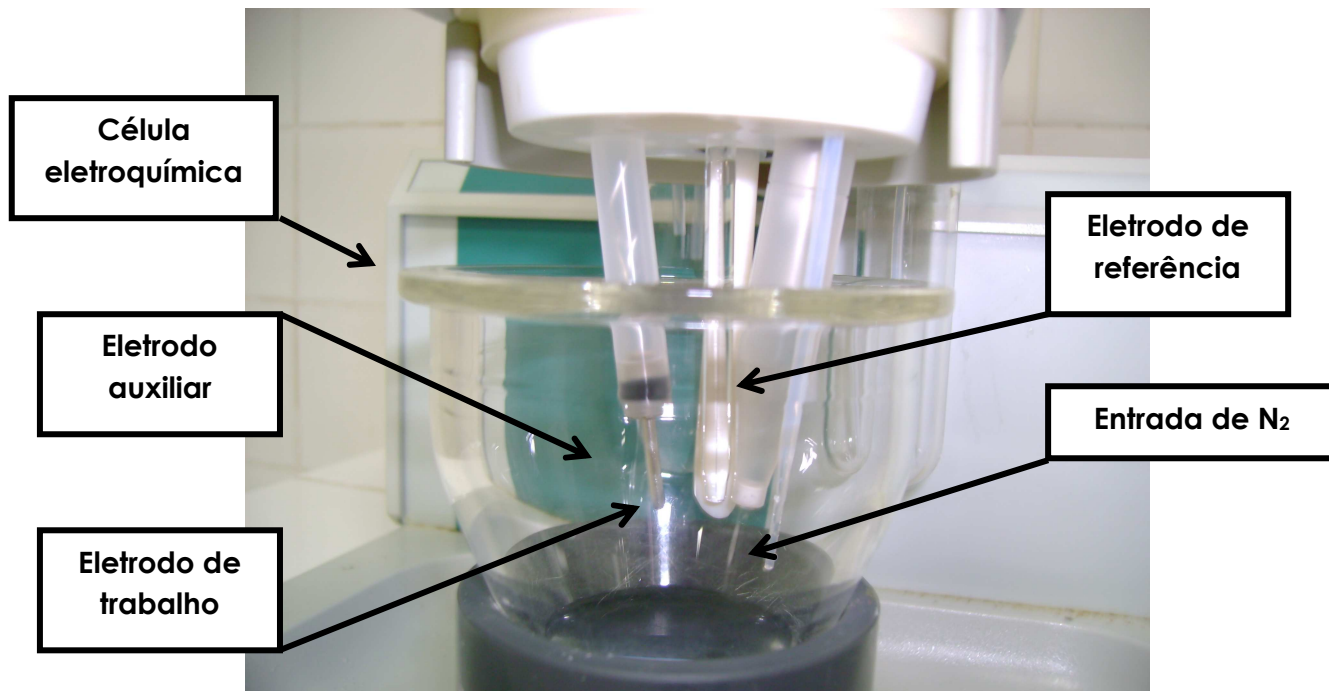


Figura 6 - Foto ilustrativa da cela eletrolítica

6.3 MÉTODOS:

6.3.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os fatores físico-químicos - pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura das amostras coletadas - foram verificados *in situ*, para cada amostra e em cada período de coleta por meio da sonda multi-paramétrica – HIDROLAB – *Modelo Quanta*, previamente calibrada.

6.3.2 Teoria básica para as análises voltamétricas

A escolha do procedimento a ser empregado na análise de elementos traço depende não só do tipo de informação a ser obtida, mas também dos recursos logísticos e operacionais disponíveis. Neste estudo, foi dado o enfoque à voltametria, uma das abordagens possíveis para a determinação da concentração dos elementos em questão.

Diversos métodos voltamétricos têm sido amplamente empregados na análise de metais e metalóides e apresentam algumas vantagens devido ao baixo custo, à simplicidade e aos baixos limites de detecção (van den Berg, 1984; Aleixo, 2003). A voltametria compreende uma série de métodos eletro analíticos nos quais as informações sobre o analito são obtidas pela medida da corrente em função de um potencial aplicado, que possibilita a polarização do eletrodo de trabalho, geralmente um eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE). Nesse caso, a corrente do eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial, proporcionando uma curva de registro de corrente em função do potencial, chamada de voltamograma (Figura 7). A magnitude da corrente é proporcional à concentração do analito possibilitando uma determinação analítica precisa e representativa (Harris, 2001).

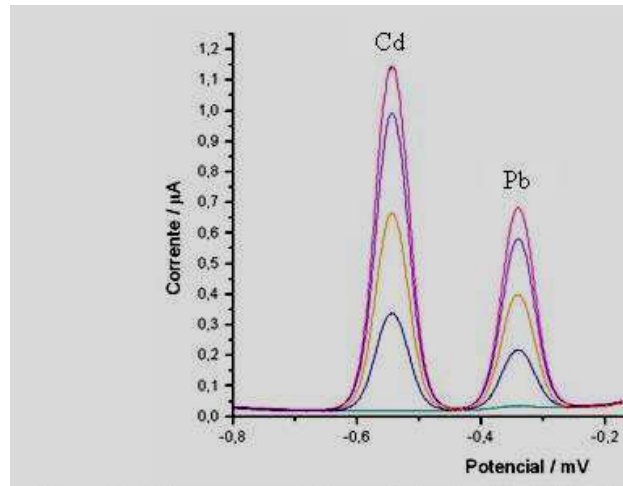


Figura 7 - Ilustração de um voltamograma típico (Andrade *et al.*, 2006)

A seletividade da voltametria é assegurada por uma reação eletroquímica em que um potencial é aplicado para reduzir ou oxidar a espécie de interesse e, assim, depositar o analito no eletrodo de trabalho (Aleixo, 2003).

Neste estudo, foram empregadas duas técnicas voltamétricas a voltametria de redissolução anódica (VRA) e a de redissolução catódica (VRC), através da aplicação de corrente por pulso diferencial.

Para a voltametria de pulso diferencial, aplicam-se pulsos de potencial de amplitude definida, sobre uma rampa de potencial linearmente crescente (Figura 8A). A corrente é amostrada em dois tempos durante o tempo de vida dos pulsos. Um voltamograma típico para voltametria de pulso está na Figura 8B, em que a corrente de pico ou limite é proporcional à concentração da espécie eletroativa do meio.

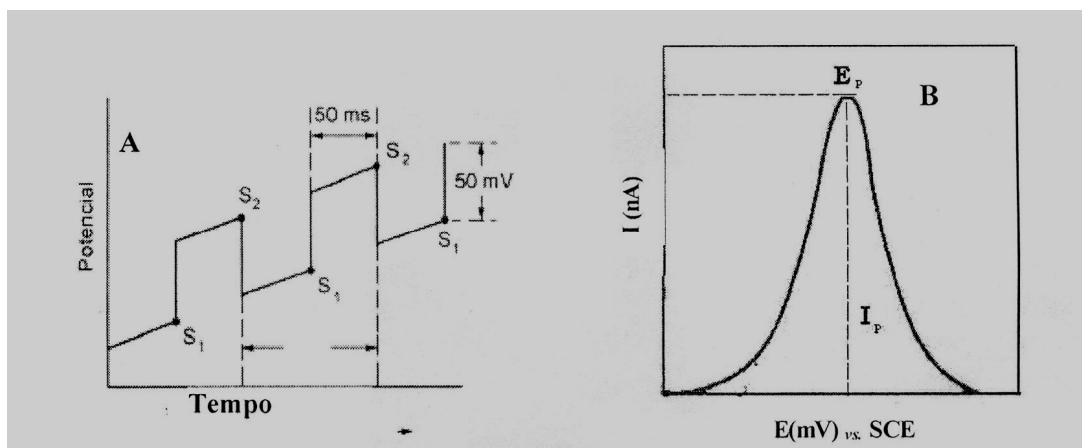


Figura 8 - (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial (Wang, 1985). (B) Voltamograma típico para a determinação quantitativa de uma espécie eletroativa empregando a técnica de pulso diferencial. (E_p) = potencial de pico; (I_p) = corrente de pico (Christie *et al.*, 1977).

Uma possibilidade de melhorar os limites de detecção é a utilização de processos de pré-concentração do elemento a ser determinado. Uma das técnicas que utiliza processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA).

Nessa técnica, a etapa de pré-concentração consiste na deposição feita eletroliticamente na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição pré-estabelecido, durante um determinado tempo. O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa e de sua concentração, ficando geralmente entre 30 e 300 segundos (Wang, 1985).

Durante a eletrólise, a corrente que flui (I) é descrita pela equação de Levich:

Equação 1:
$$I(t) = 0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} C_{A(t)}$$

em que, n é o número de elétrons transferidos durante a reação, F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, ω é a velocidade de agitação, ν é a viscosidade cinemática e $C_{A(t)}$ é a concentração do analito (Wang, 1985).

Na etapa de deposição, ocorre a redução da espécie eletroativa, genericamente o metal M^{+n} , formando um amálgama $M(Hg)$, no eletrodo de mercúrio. (Eq. 2).



Após a deposição do metal, a solução permanece em repouso, por alguns segundos, para atingir o equilíbrio entre a concentração do metal depositado e a superfície do eletrodo.

Na etapa de redissolução, faz-se a varredura de potencial na direção anódica, ou seja, no sentido da oxidação do metal em um potencial definido. Na Equação 3, observamos a re-oxidação do metal M para a sua forma original M^{+n} .



Ao promover a redissolução da espécie, registra-se um voltamograma, cuja corrente de pico (I_p) é proporcional à concentração da espécie previamente depositada na superfície do eletrodo. Na Figura 9, pode-se observar um esquema ilustrando: (A) a etapa de deposição e redissolução e (B) um voltamograma típico

para a determinação simultânea de dois metais. A VRA, empregando eletrodo gotejante de mercúrio, apesar de ser uma técnica muito sensível e conveniente para a análise de elementos traços, é restrita a metais que apresenta solubilidade no mercúrio, sendo aplicável, segundo Wang (1985), a cerca de 30 elementos.

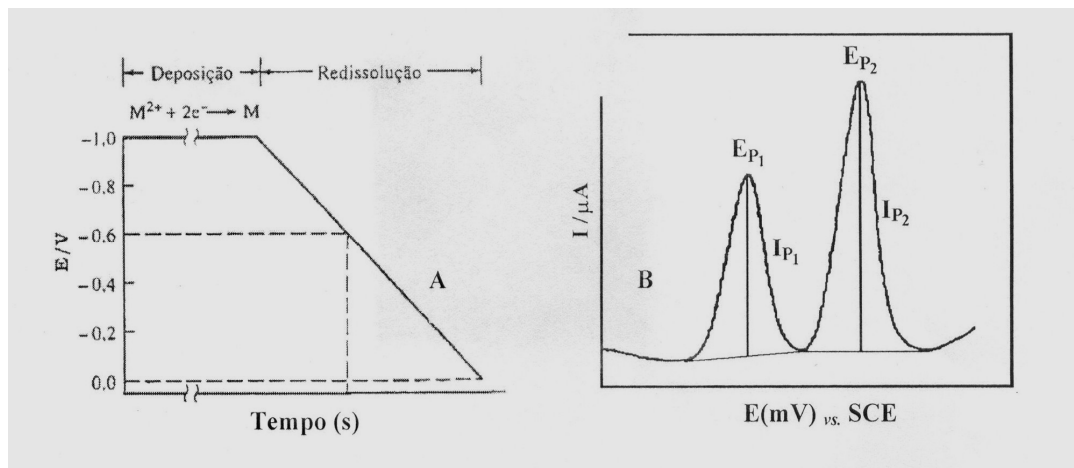
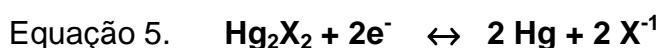
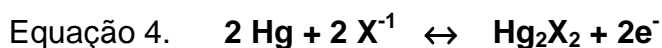


Figura 9: (A) Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando (VRA-DP) Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por VRA – DP (Wang, 1985).

A voltametria de redissolução catódica (VRC) é usada para a determinação de substâncias que formam sais pouco solúveis no mercúrio do eletrodo de trabalho. A técnica consiste na polarização anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada de um composto pouco solúvel, formando ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada por meio da varredura de potencial no sentido catódico. Entre as espécies que podem ser determinadas por essa técnica, em nível traço, destacam-se arsênio (As), selênio (Se), cloreto (Cl^{-1}), brometo (Br^{-1}), iodeto (I^{-1}), cianeto (CN^{-1}), entre outros (Wang, 1985).

No eletrodo de mercúrio (Hg), as etapas de deposição e redissolução para um ânion (X^{-1}) podem ser descritas, segundo Pereira (2005), pelas seguintes equações:



Os eletrodos de mercúrio acabam sendo mais vantajosos para a determinação de metais pesados, pois muitos deles formam amálgamas, produzindo sinais mais repetíveis do que depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos (Pereira, 2005).

Outros aspectos experimentais também são relevantes para a análise voltamétrica: o eletrólito suporte, que evita o transporte da espécie a ser analisada por migração (efeito do campo elétrico), garantindo a difusão da espécie até o eletrodo e; o tempo de purga por meio da aplicação de gás nitrogênio (N₂), inerte, que expulsa o oxigênio atmosférico evitando sua interferência nas reações de oxidação-redução, conhecido como desaeração da amostra.

6.3.3 Análise voltamétrica para especiação

Empregando-se a voltametria de redissolução por pulso diferencial, podem ser obtidas as informações importantes sobre a especiação química dos elementos, no que concerne ao seu estado de oxidação e a sua disponibilidade para interações químicas e físico-químicas com o meio ambiente.

Os elementos nas formas lábeis compreendem íons dos metais livres que podem dissociar-se na dupla camada elétrica dos complexos ou partículas coloidais, portanto depositam-se no eletrodo de mercúrio (Florence & Batley, 1986).

Alguns parâmetros que afetam a determinação da concentração das formas lábeis são: o potencial de deposição, a velocidade de rotação do eletrodo, diâmetro da gota de mercúrio ou a área da superfície do eletrodo, a frequência do pulso, pH, temperatura e composição do tampão.

Além disso, através da decomposição da matéria orgânica, a voltametria permite a determinação da concentração total do metal na amostra. Em seguida, por diferença entre os valores da concentração total e da concentração da fração lábil, é possível calcular a concentração da fração não lábil.

6.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.4.1 Fluxograma da especiação

Resumidamente, a sequência experimental realizada para determinação das concentrações das espécies neste trabalho está representada pelo fluxograma da Figura 10.

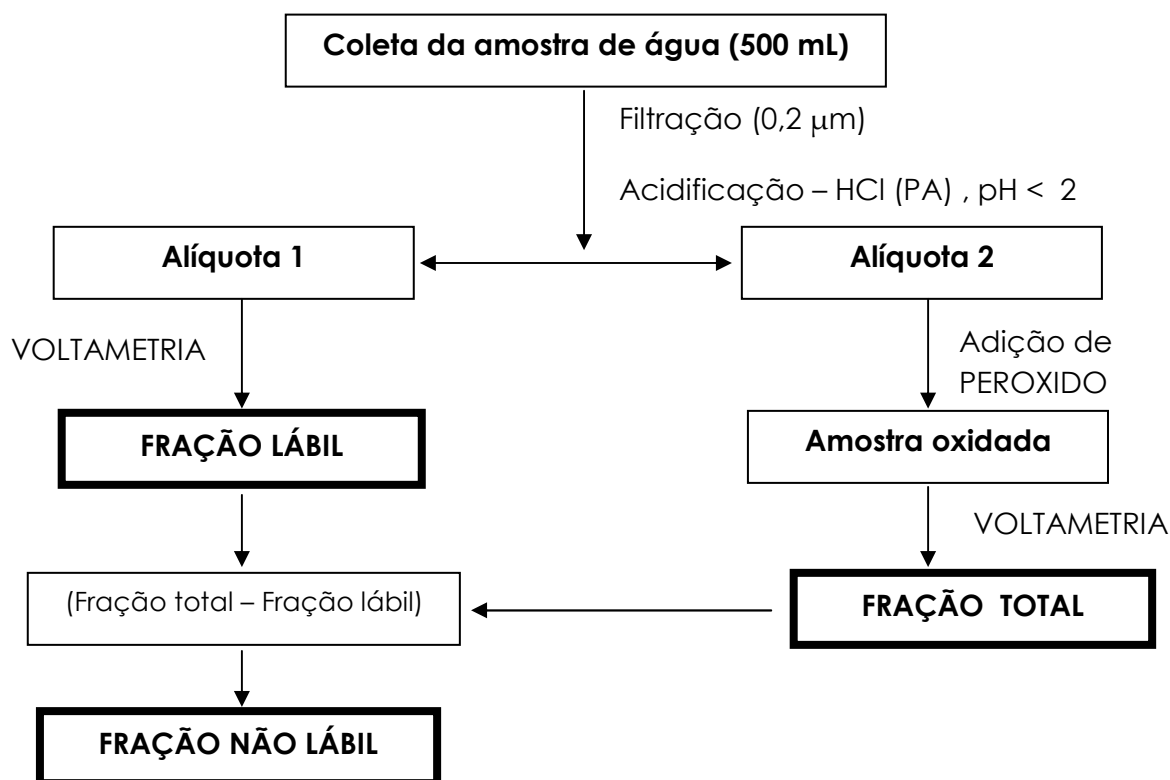


Figura 10. Fluxograma da especiação.

6.4.2 Análise Voltamétrica para especiação de Cádmio, Chumbo e Zinco

Para a determinação das frações dissolvidas de cádmio, chumbo e zinco, foram utilizadas as alíquotas das amostras filtradas e acidificadas no local de coleta.

Uma alíquota (1) de 1,0 mL da amostra foi transferida para um cela voltamétrica contendo 10 mL de água Milli-Q. O pH da mesma foi ajustado pela adição de 0,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato, pH = 4,6.

A concentração dos elementos foi determinada pelo método de adição de padrão, em que utilizamos um “coquetel de padrões” para que os três elementos fossem verificados numa mesma análise. Os parâmetros voltamétricos utilizados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros voltamétricos empregados nas determinações de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) por VRA - DP

Parâmetros	Valores
Tempo de purga inicial com N ₂	300 s
Modulo de pulso	Diferencial (DP)
Velocidade de varredura	0,05 V. s ⁻¹
Amplitude	0,05 V
Potencial de deposição	(*)
Potencial inicial de varredura	- 1,20 V
Potencial final de varredura	- 0,10 V
Tempo de deposição	180 s
Tempo de equilíbrio	15 s

(*) característico para cada elemento: - 1,15 V (Zn) , -0,55 V (Cd), -0,35 V (Pb)

Para as determinações das frações totais, foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio concentrado a alíquotas (2) das mesmas amostras, para oxidação da matéria orgânica. Após 20 min, foram determinadas as concentrações totais dos elementos, ajustando a solução padrão para concentrações superiores.

6.4.3 Análise Voltamétrica para especificação de Arsênio

Para a determinação da fração lábil de arsênio, foram utilizadas as alíquotas das amostras filtradas e acidificadas no local.

Uma alíquota (1) de 1,0 mL da amostra foi transferida para uma cela voltamétrica contendo 10 mL de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹.

A concentração do elemento foi determinada pelo método de adição de padrão. Os parâmetros voltamétricos utilizados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros voltamétricos empregados na determinação de As(III) por VRC-DP

Parâmetros	Valores
Tempo de purga inicial com N ₂	300 s
Módulo de pulso	Diferencial (DP)
Velocidade de varredura	0,05 V. s ⁻¹
Amplitude	0,05 V
Potencial de deposição	- 0,50 V
Potencial inicial de varredura	- 0.80 V
Potencial final de varredura	- 0,30 V
Tempo de deposição	180 s
Tempo de equilíbrio	15 s

Para a determinação das frações totais foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio concentrado a alíquotas (2) das mesmas amostras, com objetivo de oxidar a matéria orgânica. Após 20 min, foi determinada a concentração total de arsênio, ajustando a solução padrão para concentrações superiores.

6.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DO MÉTODO

O método utilizado para o tratamento estatístico dos dados, a partir das curvas analíticas obtidas, consiste na regressão linear, determinada pelo programa de *software do Windows* interligado ao polarógrafo a partir de leituras da amostra matriz e da adição de padrão, conhecido como Método da Adição de Padrão.

Utiliza-se a matriz, verifica-se a corrente correspondente (i_{matriz}) e, em seguida, repete-se a análise adicionando à matriz microlitros da solução padrão, obtendo-se uma nova leitura de corrente (i); onde $i = i_{matriz} + i_{padrão}$

A adição sequencial de solução padrão deverá nos fornecer valores proporcionais de corrente, i , $2i$, $3i$, $4i$ e, assim, sucessivamente. Esses valores, junto ao valor da corrente obtida na análise da matriz (i_{matriz}), representarão a melhor reta, ajustada pelo *software* interligado ao polarógrafo, resultando na estimativa do desvio padrão, ou erro da análise. Neste estudo, foram considerados resultados com desvio padrão máximo de 5% para cada análise.

6.6 PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO:

O estudo das características analíticas de um método é realizado utilizando-se estudos laboratoriais com o objetivo de garantir a seletividade, precisão, exatidão e robustez do método dentro de uma faixa específica na qual a espécie é determinada. Os principais parâmetros avaliados neste trabalho foram: sensibilidade, precisão, limite de detecção (LD) e exatidão ou validação.

6.6.1 Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que descreve a forma pela qual a resposta obtida para a intensidade de corrente no potencial de pico, varia em função da concentração dos analitos. Pode ser expressa pelo coeficiente angular da reta obtida a partir da regressão linear da curva analítica (Miller & Miller, 1993).

6.6.2 Precisão e Repetibilidade

A precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra. Para as determinações efetuadas neste trabalho, como construção de curvas analíticas e análise de amostras de água, os resultados foram obtidos em triplicatas e a estimativa do desvio padrão foi então calculada.

A repetibilidade ou reprodutibilidade ocorre quando resultados independentes são obtidos utilizando o mesmo método, para análise da mesma amostra, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, em um curto espaço de tempo (Pereira, 2005).

6.6.3 Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) é calculado segundo a definição da IUPAC, a partir da equação:

Equação 6.
$$LD = \frac{k DP}{m}$$

onde **m** é o coeficiente angular da reta obtida da curva, **DP**, a estimativa do desvio padrão da curva e **k**, uma constante estatística. O uso de $k = 3$ permite um nível de confiança de 99,8%, para uma medida, assumindo distribuição normal (Pereira, 2005).

O LD pode ser calculado por meio das retas obtidas de curvas analíticas. (Miller & Miller, 1993) Os valores obtidos para o LD neste trabalho serão apresentados junto aos resultados (Título 7.3).

6.6.4 Exatidão ou Validação

A exatidão expressa como os resultados obtidos se aproximam do valor verdadeiro. De acordo com Miller & Miller (1993), pode ser determinada por:

- comparação dos resultados obtidos pelo método com os obtidos por um método diferente;
- análise de referência certificada;
- ou teste de recuperação.

Neste trabalho, a exatidão do método proposto foi verificada por meio da análise utilizando uma amostra de referência certificada de água de rio – SLRS-4 (*National Research Council – Canadá*), contendo concentrações indicadas na Tabela 5:

Tabela 5. Valores de concentração na amostra certificada SLRS-4

Espécie	Concentração
Arsênio	$0,68 \pm 0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$
Cádmio	$0,012 \pm 0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$
Chumbo	$0,086 \pm 0,007 \mu\text{g.L}^{-1}$
Zinco	$0,93 \pm 0,10 \mu\text{g.L}^{-1}$

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS

De acordo com os dados físico-químicos das amostras de água representados na Tabela 6, foi possível fazer os seguintes comentários em relação ao rio Paraíba do Sul durante as amostragens de agosto, setembro e outubro de 2008.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros físico-químicos relativos às amostragens de água no RPS

Coleta	Prof. (a)	Condut. ^c ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)			Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			O.D. ^d ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			pH		
		AGO	SET	OUT	AGO	SET	OUT	AGO	SET	OUT	AGO	SET	OUT
P ₁	0,5 m	136	114	131	22,3	20,8	23,1	8,52	8,30	8,63	7,27	7,88	6,56
P _{2A}	0,5 m	97	103	105	21,3	22,1	25,3	9,59	9,57	12,37	7,35	8,38	10,09
P _{2B}	10 m	97	104	102	20,2	21,5	22,2	6,71	6,99	8,43	7,20	7,75	8,79
P _{2C}	20 m	99	104	103	20,0	21,5	21,2	5,41	6,98	5,25	6,95	7,70	7,51
P _{2D}	30 m	100	104	104	19,7	21,4	21,2	6,03	6,42	4,98	6,91	7,56	7,31
P ₃	0,5 m	106	107	109	19,5	21,5	21,5	6,75	6,80	6,90	6,87	7,67	6,47
P ₄	0,5 m	95	-----	-----	21,0	-----	-----	7,25	-----	-----	6,40	-----	-----

- (a) profundidade
(c) condutividade
(d) oxigênio dissolvido

7.1.1 Condutividade

A condutividade é um valor numérico que expressa a mobilidade iônica e, conseqüentemente, a capacidade de conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações de íons e da temperatura para indicar a quantidade de sais dissolvidos existentes na coluna d'água. Portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados (CETESB).

Pelo gráfico da Figura 11, podemos observar que existe uma variação nos valores de condutividade na parte superficial da lâmina d'água, ou seja, a 0,5 m, ao longo do trecho analisado. Quando comparado aos demais, os maiores valores encontrados nessa profundidade foram sempre para a estação P₁.

De acordo com o limite sugerido pela CETESB, P₁ encontra-se impactada. Isto se deve possivelmente, a localização mais próxima de São Paulo, ocasionando uma maior concentração de poluentes nesse ponto. Além disso, ao longo do percurso, esses poluentes vêm se diluindo, justificando as menores concentrações em P₂ e P₃.

No ponto de coleta (P₃), após a represa, a condutividade aumenta levemente em relação a P₂, provavelmente, pelo material oriundo do represamento e decantação na barragem do Funil.

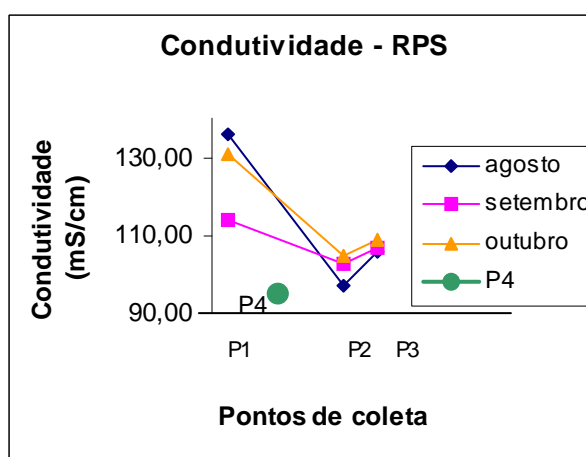


Figura 11: Variação da condutividade durante o período de coleta de água no RPS

Considerando nosso ponto de referência (P₄) para uma região não impactada, observamos que os demais, estudados ao longo do curso do RPS, apresentam

condutividade superior. Segundo os critérios da CETESB, as regiões verificadas no RPS são mais poluídas do que P_4 .

Na represa do Funil (P_2), duas observações parecem relevantes: a primeira com relação aos valores da condutividade menores, quando comparados a P_1 e P_3 (Fig. 11) e, a segunda com relação à variação devido ao aumento da profundidade (Fig. 12).

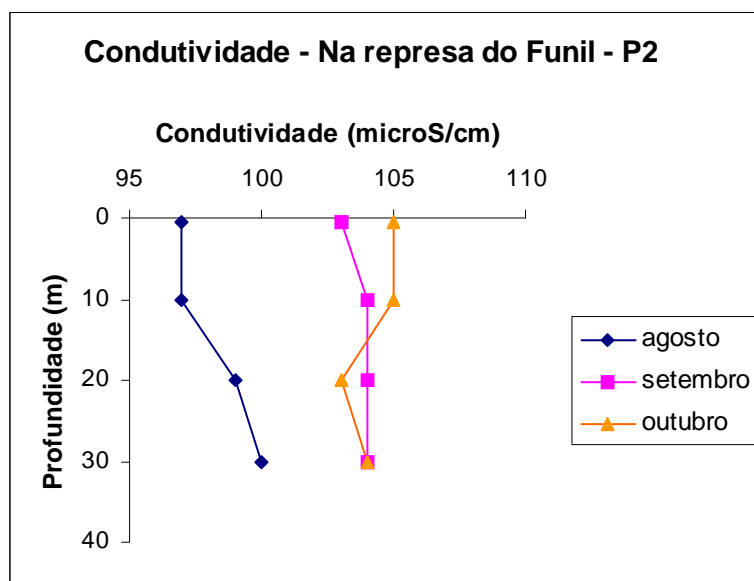


Figura 12: Variação da condutividade durante o período de coleta de água na represa do Funil – RPS

A primeira observação pode ser justificada devido à presença de algas clorofíceas existentes na camada superficial da lâmina d'água (zona eufótica), verificada durante nossas coletas. A presença dessas algas pode acarretar uma diminuição de íons, pois estes seriam incorporados pelo metabolismo das mesmas.

A segunda observação, com relação à variação da condutividade com a profundidade, (Fig. 12) nos meses de agosto e setembro, ocorre provavelmente por se tratar de uma região de água estacionária (reservatório) em que, inicialmente, as algas presentes se proliferam (produtividade primária elevada). Com a morte e decomposição dessas algas em ausência de luz, os íons previamente incorporados são devolvidos à água aumentando a condutividade.

Já no mês de outubro, com o aumento da profundidade, a condutividade sofre uma diminuição e, em seguida, um leve crescimento. Esse fato descreve um comportamento diferente, quando comparado ao ocorrido nos meses de agosto e setembro. Possivelmente, essa ocorrência se deve à elevação da temperatura no

mês de outubro, devido à maior incidência da radiação solar e consequente atividade fotossintética, aumentando assim, a incorporação de íons e diminuindo a condutividade até a profundidade de 10 m. Em seguida, nas profundidades de 20m e 30m a condutividade torna-se maior pelo aumento de íons livres, como ocorrido nos meses anteriores.

7.1.2 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio proveniente da atmosfera se dissolve nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de Henry, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura:

Equação 7 : $C_{SAT} = \alpha \cdot p_{gás}$

onde *alfa* (α) é uma constante que varia inversamente proporcional à temperatura e $p_{gás}$ é a pressão exercida pelo gás sobre a superfície do líquido. No caso do oxigênio, considerando-se como constituinte de 21% da atmosfera, pela lei de Dalton, exerce uma pressão de 0,21 atm. Para 20°C, por exemplo, alfa é igual a 43,9 e, portanto, a concentração de saturação de oxigênio em uma água superficial é igual a $43,9 \times 0,21 = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

A taxa de reintrodução de oxigênio dissolvido em águas naturais através da superfície depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade, sendo que a taxa de trocas gasosas superficiais em uma cascata é maior do que a de um rio de velocidade normal que, por sua vez, apresenta-se superior à de uma represa, em que a velocidade normalmente é bastante baixa.

Outro fator que pode, também, reintroduzir oxigênio dissolvido em águas é explicado pela atividade fotossintética de organismos aeróbicos.

Comparando a quantidade de oxigênio dissolvido em P_1 , P_3 e P_4 , observamos integralmente a influência das características hidráulicas (Fig.13). Nesses pontos, a velocidade do rio é maior do que na represa (P_2), demonstrando provavelmente uma maior liberação de oxigênio dissolvido em função da turbulência da água.

Além disso, a concentração de oxigênio dissolvido ao longo dos meses varia proporcionalmente à variação da temperatura. Em temperaturas mais elevadas, em que a radiação solar é mais intensa, ocorre uma elevação na taxa fotossintética, aumentando a concentração de oxigênio dissolvido no meio.

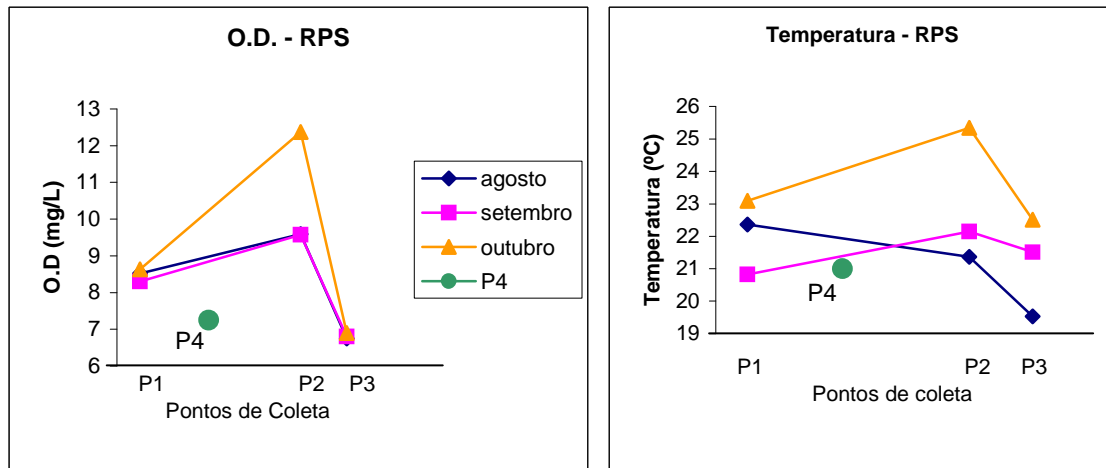


Figura 13: Variação da concentração de O.D. e temperatura durante o período de coleta de água no RPS

Na represa do Funil, na faixa de profundidade de 0,5 m (faixa eufótica), as concentrações de oxigênio dissolvido encontram-se elevadas, quando comparadas aos demais pontos (Fig. 13) e às demais profundidades (Fig.14). Esse fenômeno, também, pode ser justificado devido ao crescimento da atividade fotossintética. A região estava visivelmente ocupada por algas. No mês de outubro, com maior incidência de raios solares, a produção primária aumenta mais ainda.

Observa-se ainda, pelos gráficos da Figura 14 que, com o aumento da profundidade, a temperatura diminui e a quantidade de oxigênio dissolvido também. Esse fenômeno é explicado, provavelmente, pela ausência de radiação solar e atividade fotossintética, já que, com a diminuição da temperatura, reduz a energia cinética do sistema e a quantidade de oxigênio dissolvido deveria ser maior.

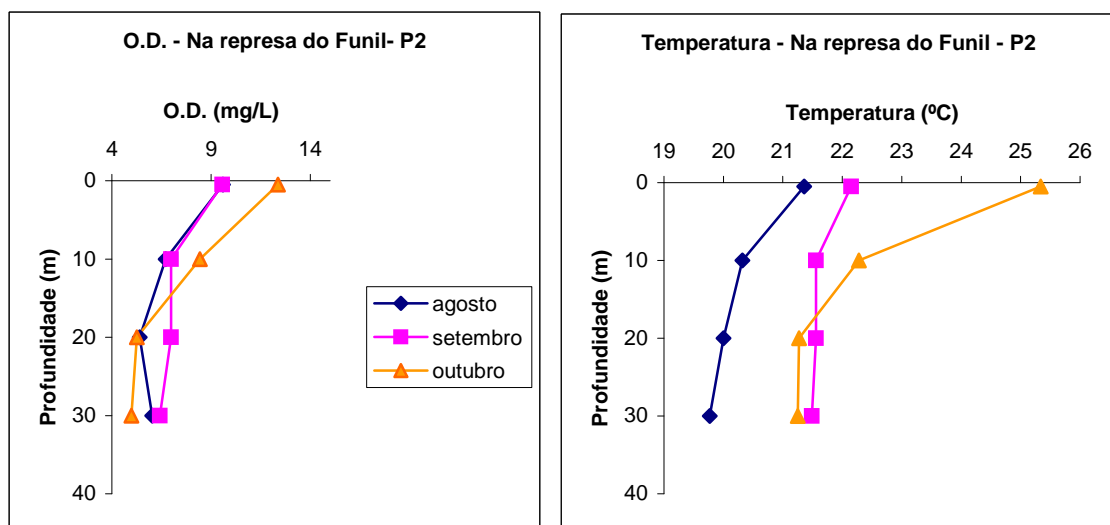
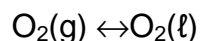


Fig. 14 Variação da concentração de O.D. e temperatura durante o período de coleta de água na represa do Funil – RPS

Se analisarmos a taxa de variação de oxigênio dissolvido (ΔO_2), comparando-se o valor medido com o valor esperado para uma situação de equilíbrio:



para as condições de temperatura e pressão locais, representados na Tabela 7, observamos, de através de outro parâmetro, os mesmos resultados.

Tabela 7. Taxa de variação de O.D. relativa às amostragens no RPS

- AGOSTO -							
Coleta	Profundidade (m)	Altitude (m)	Pressão (atm)	Temperatura da água (°C)	O ₂ medido (mg.L ⁻¹)	O ₂ equilíbrio (mg.L ⁻¹)	ΔO_2 (%)
P ₁	0,5 m	400	0,95	22,0	8,52	8,33	2
P _{2A}	0,5 m	400	0,95	21,0	9,59	8,49	13
P _{2B}	10 m	400	0,95	20,0	6,71	8,66	- 23
P _{2C}	20 m	400	0,95	20,0	5,41	8,66	- 38
P ₃	0,5 m	400	0,95	20,0	6,03	8,66	- 30
P ₄	0,5 m	400	0,95	20,0	6,75	8,66	- 22
- SETEMBRO -							
Coleta	Profundidade (m)	Altitude (m)	Pressão (atm)	Temperatura da água (°C)	O ₂ medido (mg.L ⁻¹)	O ₂ equilíbrio (mg.L ⁻¹)	ΔO_2 (%)
P ₁	0,5 m	400	0,95	21,0	8,30	8,49	- 2
P _{2A}	0,5 m	400	0,95	22,0	9,57	8,33	15
P _{2B}	10 m	400	0,95	22,0	6,99	8,33	- 16
P _{2C}	20 m	400	0,95	22,0	6,98	8,33	- 16
P ₃	0,5 m	400	0,95	21,0	6,42	8,49	- 24
P ₄	0,5 m	400	0,95	22,0	6,80	8,33	- 18
- OUTUBRO -							
Coleta	Profundidade (m)	Altitude (m)	Pressão (atm)	Temperatura da água (°C)	O ₂ medido (mg.L ⁻¹)	O ₂ equilíbrio (mg.L ⁻¹)	ΔO_2 (%)
P ₁	0,5 m	400	0,95	23,0	8,63	8,17	6
P _{2A}	0,5 m	400	0,95	25,0	12,37	7,87	57
P _{2B}	10 m	400	0,95	22,0	8,43	8,33	1
P _{2C}	20 m	400	0,95	21,0	5,25	8,49	- 38
P ₃	0,5 m	400	0,95	21,0	4,98	8,49	- 41
P ₄	0,5 m	400	0,95	22,0	6,90	8,33	- 17

7.1.3 Potencial hidrogênio

Por influenciar em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de água, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo ambiental.

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante, podendo, determinadas condições de pH contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados. Outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Dessa forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais. De acordo com a Legislação Federal (Resolução nº 20 do CONAMA, de junho de 1986), os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9.

O pH é padrão de potabilidade, devendo as águas para abastecimento público apresentar valores entre 6,0 e 8,5, de acordo com a Portaria 1469 do Ministério da Saúde.

A Figura 15 apresenta o gráfico com variação do pH durante o período de coleta. Observamos valores mais altos em P₂, na represa do Funil, possivelmente, como já foi dito, devido ao fato de a região possuir águas estacionárias e a presença de algas, que realizam atividade fotossintética consumindo o CO₂ dissolvido na água que, em equilíbrio, formaria ácido carbônico (H₂CO₃). Porém sendo o gás carbônico consumido, diminui a formação do ácido, reduzindo a acidez do meio. Além disso, no curso do rio, ocorre uma variação mais intensa no mês de outubro. Essa mudança pode ser atribuída ao aumento da temperatura e da radiação solar, que elevam a taxa de fotossíntese, facilitando a respiração celular, o que acarreta em maior consumo de CO₂ e, conseqüente aumento no pH.

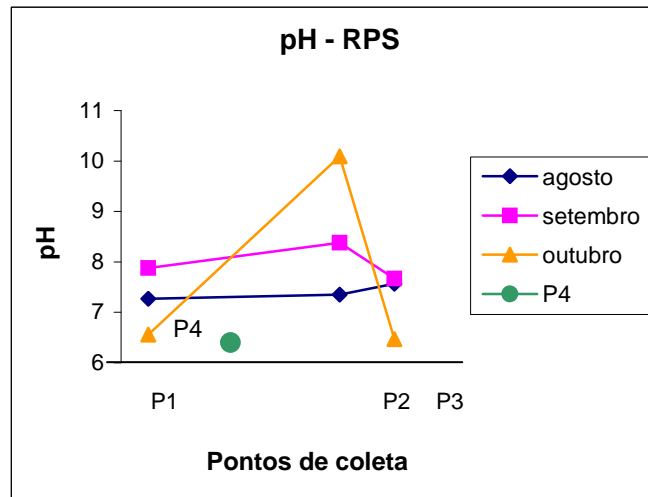


Fig. 15 Variação do pH durante o período de coleta de água no RPS

Em P₄, de acordo com os critérios do CONAMA e do MS, confirma-se uma boa qualidade de água na região, tomando como referência o valor de pH encontrado igual a 6,4.

Pelo gráfico da Figura 16, correspondente à variação do pH com a profundidade, observa-se, na camada superficial (0,5 m de profundidade), maior alcalinidade. O pH diminui à medida que a profundidade aumenta, provavelmente, por se tratar de regiões com baixa atividade fotossintética e mais anóxicas, o que acarretaria no aumento de ácido carbônico no meio, diminuindo o pH. Além disso, a presença de ácidos orgânicos, oriundos da decomposição da matéria orgânica, como por exemplo, ácido fúlvico e húmico, justificaria também um leve aumento da acidez, ou seja, uma diminuição nos valores de pH.

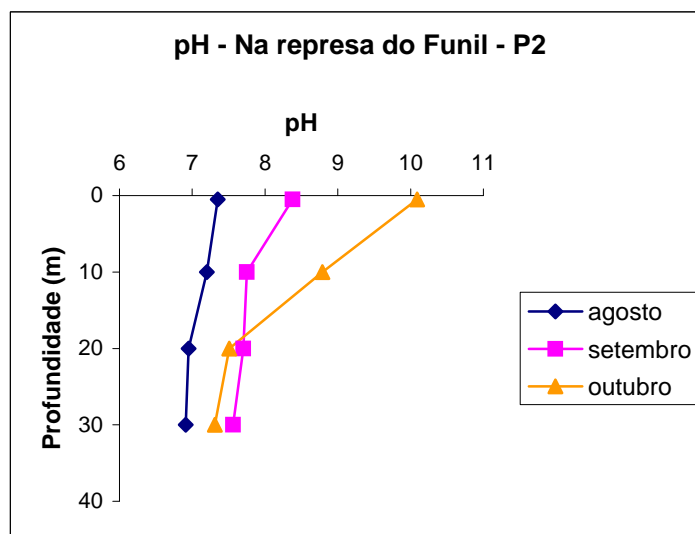


Fig.16: Variação do pH durante o período de coleta de água na represa do Funil - RPS

7.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO

O método empregado para determinar a concentração dos elementos traços por voltametria de redissolução foi validado por meio da determinação da concentração de uma amostra de água de rio com referência certificada SLRS-4 (*National Research Council – Canadá*). Em seguida, foram comparados os valores de certificação com os determinados pelo método como é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Valores comparativos para validação do método

Elemento	Concentração Certificada	Concentração Encontrada (n=3)	Acurácia(*) (%)
Arsênio	0,68 ± 0,06 µg.L ⁻¹	0,60 ± 0,05 µg.L ⁻¹	88%
Cádmio	0,012 ± 0,002 µg.L ⁻¹	0,011 ± 0,003 µg.L ⁻¹	91%
Chumbo	0,086 ± 0,007 µg.L ⁻¹	0,080 ± 0,005 µg.L ⁻¹	93%
Zinco	0,93 ± 0,10 µg.L ⁻¹	0,89 ± 0,07 µg.L ⁻¹	95%

(*) porcentagem de itens corretos = concentração encontrada/concentração certificada

O método demonstrou ser adequado para a determinação dos elementos propostos.

7.3 PARAMETROS ANALÍTICOS

Para a determinação da sensibilidade e dos limites de detecção, a amostra certificada foi analisada por VRA para Cd, Pb e Zn isoladamente. As curvas de correlação entre as concentrações (µg.L⁻¹) e as intensidades de corrente (nA) para essas análises apresentaram coeficientes de correlação lineares respectivamente iguais a: $r_{Cd} = 0,997$, $r_{Pb} = 0,998$ e $r_{Zn} = 0,998$. O mesmo foi verificado para o As utilizando a VRC e se obtendo um coeficiente de correlação linear $r_{As} = 0,968$.

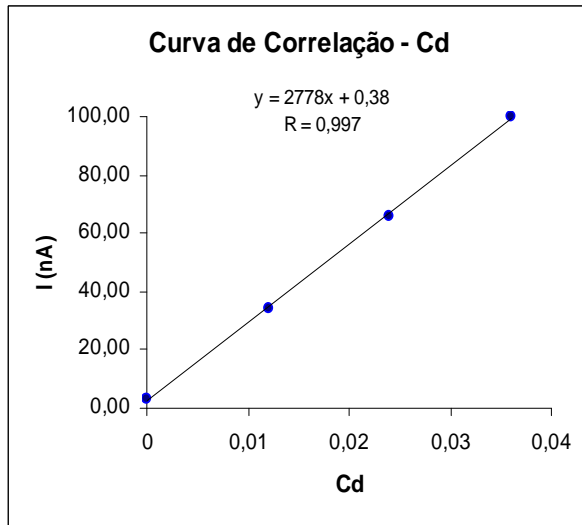


Figura 17: Curva de correlação de cádmio obtida por VRA, utilizando amostra certificada.

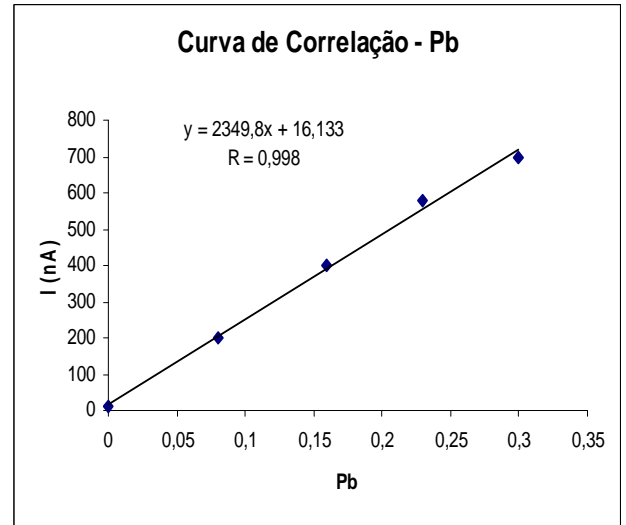


Figura 18: Curva de correlação de chumbo obtida por VRA, utilizando amostra certificada.

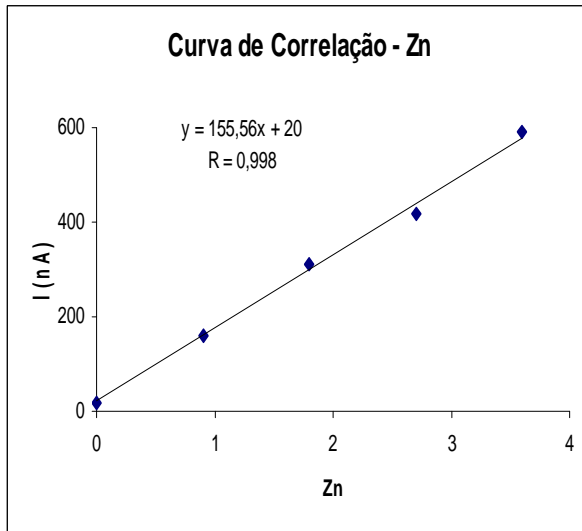


Figura 19: Curva de correlação de zinco obtida por VRA, utilizando amostra certificada.

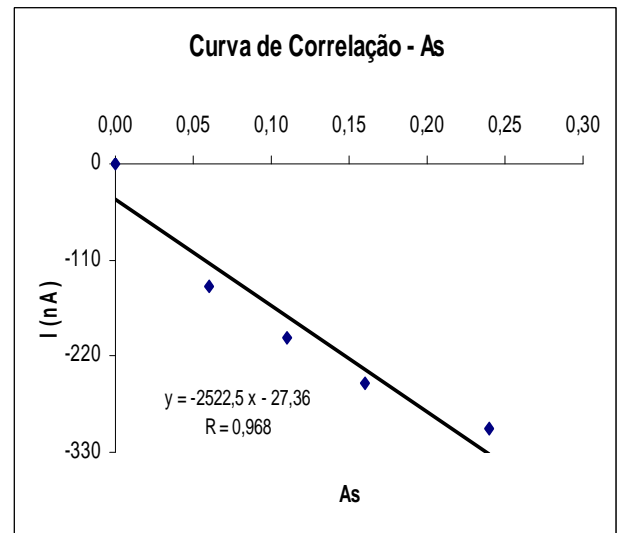


Figura 20: Curva de calibração de arsênio obtida por VRC, utilizando amostra certificada.

O limite de detecção (**LD**) é calculado segundo a definição da IUPAC utilizando-se o coeficiente angular **m** da reta obtida de cada curva citada acima, seus respectivos valores do desvio padrão **DP** e **k**, uma constante estatística, cujo valor de **k=3** permite um nível de confiança de 99,8% para uma medida considerando-a numa distribuição normal,

Equação 6
$$LD = \frac{k \cdot DP}{m}$$

Os resultados obtidos para os parâmetros analíticos foram, assim, calculados e encontram representados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos para os parâmetros analíticos.

Elemento	DP	m (sensibilidade)	LD
Arsênio (As)	1,52	2522,5	0,002 µg.L ⁻¹
Cádmio (Cd)	1,89	2777,0	0,002 µg.L ⁻¹
Chumbo (Pb)	5,15	2349,8	0,006 µg.L ⁻¹
Zinco (Zn)	4,95	155,56	0,095 µg.L ⁻¹

7.4 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS

A seguir encontram-se tabelas de resultados e discussão a respeito das concentrações de elementos em água do rio Paraíba do Sul correspondentes à amostragem realizadas em agosto, setembro e outubro de 2008.

Optamos inicialmente por apresentar os resultados isoladamente para cada elemento e, em seguida, discuti-los. Ao final, verificamos as possíveis correlações entre as frações determinadas e a comparação de nossos resultados com os valores governamentais.

7.4.1 Apresentação dos resultados

Os resultados a seguir serão apresentados levando em consideração três fatores: a variação ao longo do período de coleta (agosto, setembro e outubro), a variação ao longo do curso do rio na mesma profundidade (P₁, P₂ e P₃), a variação na represa da Usina Hidrelétrica do Funil, com a profundidade (P_{2A}, P_{2B}, P_{2C}, P_{2D}) e os valores encontrados para as concentrações no ponto de referência P₄.

Tabela 10: Concentrações de arsênio em águas do RPS

	Prof. (a)	AGOSTO			SETEMBRO			OUTUBRO		
		As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*		
		Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total
P ₁	0,5 m	0,003 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	0,007 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,009 \pm 0,0	<LD	0,003 \pm 0,0	0,003 \pm 0,0
P _{2A}	0,5 m	< LD	< LD	< LD	0,005 \pm 0,0	0,003 \pm 0,0	0,008 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,001 \pm 0,0	0,006 \pm 0,0
P _{2B}	10 m	< LD	< LD	< LD	0,004 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	0,008 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,001 \pm 0,0	0,006 \pm 0,0
P _{2C}	20 m	0,003 \pm 0,0	0,002 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	0,003 \pm 0,0	0,007 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,001 \pm 0,0	0,006 \pm 0,0
P _{2D}	30 m	0,003 \pm 0,0	0,002 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,005 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	0,009 \pm 0,0	0,006 \pm 0,0	0,001 \pm 0,0	0,006 \pm 0,0
P ₃	0,5 m	< LD	0,004 \pm 0,0	0,004 \pm 0,0	< LOD	0,003 \pm 0,0	0,003 \pm 0,0	< LD	0,001 \pm 0,0	0,003 \pm 0,0
P ₄	0,5m	< LD	< LD	< LD	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(*) Valor médio (n = 3), dp: estimativa do desvio padrão absoluto

(a) profundidade

(**) Calculado pela diferença: (Total – Lábil)

LD: Limite de detecção

Ao longo dos três meses de coleta, as concentrações de arsênio apresentam pequena variação, sendo, na maioria das vezes, menor em outubro. Ao longo do curso do rio, as concentrações aumentam no sentido de Queluz (P₁) ao Funil (P₂) e em seguida, diminuem após a represa (P₃). Com a profundidade, a fração total torna-se maior ou se mantém. (Tabela 10).

Com relação ao cádmio (Tabela 11), verificamos um leve aumento na concentração ao longo dos meses de coleta, sendo outubro o período de valores maiores.

Com relação ao curso do rio, em P₁ (Queluz), encontramos os maiores valores de concentração, diminuindo levemente em relação a P₂ (Na represa do Funil) e, bastante, em relação a P₃. Na represa do Funil, com o aumento da profundidade, não foi possível determinar a concentração de cádmio pelo método utilizado.

Tabela 11: Concentrações de cádmio em águas do RPS

	Prof. (a)	AGOSTO Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$) média \pm dp*			SETEMBRO Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$) média \pm dp*			OUTUBRO Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$) média \pm dp*		
		Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total
P ₁	0,5 m	1,75 \pm 0,09	3,42 \pm 0,17	5,17 \pm 0,26	1,88 \pm 0,09	3,68 \pm 0,18	5,56 \pm 0,28	2,88 \pm 0,14	4,86 \pm 0,24	7,74 \pm 0,39
P _{2A}	0,5 m	1,44 \pm 0,06	2,58 \pm 0,17	4,02 \pm 0,20	1,66 \pm 0,08	3,20 \pm 0,16	4,86 \pm 0,10	2,63 \pm 0,13	4,20 \pm 0,21	6,83 \pm 0,34
P _{2B}	10 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P _{2C}	20 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P _{2D}	30 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P ₃	0,5 m	< LD	2,68 \pm 0,18	2,68 \pm 0,18	< LD	3,50 \pm 0,18	3,50 \pm 0,18	< LOD	3,50 \pm 0,18	3,50 \pm 0,18
P ₄	0,5 m	< LD	1,30 \pm 0,02	1,30 \pm 0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(*) Valor médio (n = 3), dp: estimativa do desvio padrão absoluto

(a) profundidade

(**) Calculado pela diferença: (Total – Lábil)

LD: Limite de detecção

Para o chumbo (Tabela 12), os resultados obtidos nos levam às seguintes observações: um leve aumento da concentração ao longo dos meses, uma maior concentração em P₁ e ligeira diminuição da concentração em P₂ e P₃.

Tabela 12: Concentrações de chumbo em águas do RPS

	Prof. (a)	AGOSTO Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			SETEMBRO Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			OUTUBRO Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*		
		Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total
P ₁	0,5 m	2,53 \pm 0,090	2,90 \pm 0,16	5,43 \pm 0,27	2,93 \pm 0,15	3,20 \pm 0,16	6,13 \pm 0,31	2,84 \pm 0,09	3,40 \pm 0,17	6,24 \pm 0,31
P _{2A}	0,5 m	2,35 \pm 0,005	2,43 \pm 0,12	4,78 \pm 0,23	2,56 \pm 0,13	3,15 \pm 0,16	5,71 \pm 0,29	2,58 \pm 0,01	3,23 \pm 0,19	5,81 \pm 0,29
P _{2B}	10 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P _{2C}	20 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P _{2D}	30 m	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
P ₃	0,5 m	2,26 \pm 0,04	2,36 \pm 0,12	4,62 \pm 0,23	2,46 \pm 0,12	3,00 \pm 0,15	5,46 \pm 0,31	2,45 \pm 0,043	3,22 \pm 0,16	5,67 \pm 0,28
P ₄	0,5 m	< LD	< LD	< LD	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(*) Valor médio (n = 3), dp: estimativa do desvio padrão absoluto

(a) profundidade

(**) Calculado pela diferença: (Total – Lábil)

LD: Limite de detecção

Finalmente os resultados obtidos para o zinco (Tabela 13) nos indicam um aumento da concentração ao longo dos meses, com os maiores valores em outubro. Observam-se maiores concentrações em P₁ na divisa São Paulo – Rio de Janeiro, diminuindo gradativamente ao longo do curso.

Na represa, em P₂, com o aumento da profundidade, verificamos uma diminuição na concentração.

Tabela 13: Concentrações de zinco em águas do RPS

	Prof. (a)	AGOSTO Zn ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			SETEMBRO Zn ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*			OUTUBRO Zn ($\mu\text{g.L}^{-1}$) - média \pm dp*		
		Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total	Lábil	**Não Lábil	Total
P ₁	0,5 m	6,41 \pm 0,32	12,32 \pm 0,62	18,73 \pm 0,94	7,41 \pm 0,37	13,38 \pm 0,67	20,79 \pm 1,04	8,34 \pm 0,42	15,56 \pm 0,78	23,90 \pm 1,20
P _{2A}	0,5 m	5,83 \pm 0,29	10,48 \pm 0,52	16,31 \pm 0,82	6,21 \pm 0,31	11,50 \pm 0,58	17,71 \pm 0,89	7,28 \pm 0,36	14,60 \pm 0,73	21,88 \pm 1,10
P _{2B}	10 m	4,33 \pm 0,22	9,10 \pm 0,45	13,43 \pm 0,67	5,42 \pm 0,27	9,40 \pm 0,47	14,82 \pm 0,74	6,42 \pm 0,32	11,50 \pm 0,58	17,92 \pm 0,90
P _{2C}	20 m	3,51 \pm 0,18	7,32 \pm 0,36	10,83 \pm 0,54	4,54 \pm 0,23	8,28 \pm 0,42	12,82 \pm 0,64	5,54 \pm 0,28	9,28 \pm 0,46	14,82 \pm 0,74
P _{2D}	30 m	< LD	3,22 \pm 0,16	3,22 \pm 0,16	< LD	3,68 \pm 0,18	3,68 \pm 0,18	< LD	4,55 \pm 0,23	4,55 \pm 0,23
P ₃	0,5 m	5,67 \pm 0,28	10,38 \pm 0,52	16,05 \pm 0,80	6,67 \pm 0,33	11,42 \pm 0,68	18,90 \pm 0,90	7,73 \pm 0,39	12,38 \pm 0,62	20,11 \pm 1,00
P ₄	0,5 m	2,41 \pm 0,13	5,54 \pm 0,56	7,95 \pm 0,80	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(*) Valor médio (n = 3), dp: estimativa do desvio padrão absoluto

(a) profundidade

(**) Calculado pela diferença: (Total – Lábil)

LD: Limite de detecção

7.4.2 Discussão dos resultados encontrados para arsênio

Nossos resultados mostraram uma pequena variação na concentração de arsênio ao longo dos meses de coleta e diminuição dos valores de concentração ao longo do trecho estudado. Em setembro, por exemplo, em Queluz (P₁), a fração total de arsênio foi de 0,009 $\mu\text{g.L}^{-1}$; na represa (P₂), 0,008 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e, em (P₃) 0,003 $\mu\text{g.L}^{-1}$, indicando uma possível acumulação de arsênio na represa, ou seja, a barragem da represa do Funil atuando como uma barreira geoquímica.

Notamos que, com a profundidade, a concentração de arsênio sofre pouca variação. Em setembro, 0,008 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a 0,5 m e a 10 m, 0,007 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a 20 m e 0,009

$\mu\text{g.L}^{-1}$ a 30 m; em outubro, $0,006 \mu\text{g.L}^{-1}$ em todas as profundidades verificadas, indicando provavelmente que o arsênio encontra-se ciclado nas águas da represa.

Além disso, a presença de arsênio total em águas mais profundas (P_{2C} e P_{2D}) ou anóxicas nos causa preocupação, pois provavelmente o arsênio encontra-se em sua forma mais reduzida (As III) considerada uma das mais tóxicas.

Comparando os valores de arsênio encontrados no rio Paraíba do Sul (P_1 , P_2 e P_3) com o rio tributário de nossa referência (P_4), observamos que o rio Paraíba do Sul apresenta arsênio enquanto, no tributário, não foi possível detectar. Confirma-se, assim, que mesmo em concentrações baixas, o rio Paraíba do Sul apresenta arsênio proveniente provavelmente de indústrias farmacêuticas paulistas em São José dos Campos.

Águas de rios e lagos, geralmente, apresentam teores de arsênio menores que $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, se não ocorrerem contaminações antropogênicas, tais como fabricação de agrotóxicos arseniais, fundição e atividades de mineração.

No Brasil, em estudos realizados pela CETESB, em 1996, no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, encontraram-se níveis elevados de arsênio de $0,03$ e $0,02 \text{mg.L}^{-1}$ em águas empoçadas junto a rejeitos de mineração da Companhia Argentífera Furnas (CAF) e nos efluentes do ribeirão Furnas, respectivamente. (CETESB, 1996).

Também em São Paulo, no rio Jundiaí, foram encontradas concentrações de $0,4 \text{ng.L}^{-1}$ a $2,5 \text{ng.L}^{-1}$ de arsênio total em água, pelo método de Geração de Hidretos. (CETESB, 1996).

Comparando ainda com outros estudos de águas de rios e lagos, como por exemplo, o Lago Moira (Ontário – Canadá), onde foram encontrados de 4 a $94 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o rio Yangtze (China) que apresentou cerca de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ de arsênio (Zhang et al., 2001), confirmamos que, na área de estudo, a quantidade de arsênio ainda é muito baixa.

7.4.3 Discussão dos resultados encontrados para cádmio

Durante os meses de coleta, a concentração de cádmio foi aumentando, com maior incidência em de outubro. Como já foi relatado na discussão dos parâmetros físico químicos, no mês de outubro, com o aumento da temperatura e da produção primária (fotossíntese), mais íons são incorporados à matéria orgânica, o que pode

ser confirmado pelo aumento da concentração do metal na forma não lábil (4,86 $\mu\text{g.L}^{-1}$) quando comparada à lábil (2,88 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Ao longo do médio curso do rio Paraíba do Sul, verificamos variações relevantes nos valores de concentração para qualquer uma das espécies (lábil, não lábil e total), sendo superiores em P₁, diluindo-se ou sendo incorporadas ao longo do rio, chegando ao Funil (P₂) com concentrações menores. Após a represa (P₃) a concentração diminui mais ainda, confirmando, mais uma vez, o possível efeito da barragem estar atuando como uma barreira geoquímica.

Com a profundidade a concentração de cádmio não foi possível ser detectada, indicando um valor abaixo do LD, ou demonstrando possivelmente, que o cádmio encontrava-se retido no material particulado, o que não foi analisado neste trabalho.

Todos os valores encontrados para o cádmio ao longo do médio curso do rio Paraíba do Sul são superiores ao obtido em P₄, confirmando novamente que o rio encontra-se mais impactado que o nosso ponto de referência.

Estudos realizados em 1986, no baixo curso do rio Paraíba do Sul, próximo a Resende e Volta Redonda, já relatavam sobre a concentração média de cádmio dissolvido na água no valor de 0,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$, determinada por EAA (Azcue, 1987). Mesmo não se tratando exatamente dos pontos de nossas coletas, utilizamos esta informação como referência, pois o valor era bem menor do que os encontrados atualmente, exceto quando comparado a cádmio lábil em P₄. Esse aspecto corrobora com a escolha de nosso ponto supostamente não impactado.

Além disso, o cádmio, em águas superficiais e subterrâneas, apresenta concentração usualmente menor que 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$. (ATSDR, 1997). Diante desse quadro, as concentrações de cádmio lábil, não lábil e total encontradas neste trabalho são relativamente superiores à concentração usual dessa espécie em águas superficiais.

A presença de cádmio na área deste estudo é justificada possivelmente pelos efluentes industriais oriundos de Taubaté e São José dos Campos, como já foi descrito anteriormente.

7.4.4 Discussão dos resultados encontrados para chumbo

Verificando os valores de concentração de chumbo durante os meses de coleta, observamos haver um leve aumento; sendo os menores, em agosto e os maiores, em outubro. Esse fato pode estar relacionado com o período de limpeza do lodo acumulado no fundo da barragem. Mensalmente, deveria ser aberta uma comporta lateral à barragem para despejo do lodo acumulado. Porém, como neste ano, houve um grande período de seca, a comporta foi aberta apenas em agosto, antes de nossas coletas e, em novembro, após as fazermos. Observa-se, com isso, que a concentração de todos os metais aumenta ao longo dos meses, principalmente em P₂, em que ficaram represados. Mais uma vez, verifica-se o efeito da barragem da represa atuando como uma barreira geoquímica.

Ao longo do curso d'água São Paulo – Rio de Janeiro, à profundidade de 0,5 m as concentrações de chumbo maiores são em P₁ e vão diminuindo em P₂ e em P₃. Por exemplo, durante o mês de agosto, verificamos 5,43 µg.L⁻¹ de chumbo total em P₁, 4,78 µg.L⁻¹ em P₂ e 4,62 µg.L⁻¹ em P₃. Em outubro, verificamos 6,24 µg.L⁻¹ de chumbo em P₁, 5,81 µg.L⁻¹ em P₂ e 5,67 µg.L⁻¹ em P₃. Esses valores nos indicam que o chumbo provavelmente está retido na represa, a qual atua como barragem geoquímica, pelo acúmulo de matéria orgânica, mais uma vez confirmada pela relação entre chumbo lábil e não lábil.

Quando consideramos os valores orientadores para a concentração de chumbo, baseados em amostras ambientais, sugeridos pela CETESB para águas subterrâneas, teremos como referência de qualidade para efetuar a proteção dessas águas o valor de 1 mg.L⁻¹ e, para sua intervenção, o valor igual a 10 ng.L⁻¹ (CETESB, 2001). Portanto, deve-se ter atenção com relação à área de nosso estudo, pois as concentrações médias de chumbo estão acima do limite de intervenção sugerido.

Flegal e col. (1987), *apud* WHO, estimaram em cerca de 0,02 µg.L⁻¹ a concentração natural de chumbo em águas fluviais superficiais. *Allard* (1995) apresenta níveis de chumbo encontrados em águas subterrâneas por diferentes autores que variam consideravelmente entre 0,02 a 124 µg.L⁻¹, indicando possivelmente uma relação com a composição do solo e da rocha inalterada.

Acrescentando essas informações com estudos recentes realizados por *Domingos et al.* (2006) na Bacia Amazônica, precisamente no Iguapé 40 (rio que corta o distrito industrial de Manaus) e no Rio Negro, onde foram detectados respectivamente, por Difusão de filmes finos, $18 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de chumbo total; com estudos mais antigos realizados por *Azcue* (1987) que encontrou, por EAA, uma concentração média de chumbo total dissolvido igual $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas do rio Paraíba do Sul no trecho entre Resende e Volta Redonda; em nossa área de estudo, observamos que as concentrações médias de chumbo total dissolvido estão superiores à estimativa natural ($0,02\mu\text{g.L}^{-1}$) e às concentrações encontradas no Rio Negro. Por outro lado, os valores encontrados neste trabalho estão na faixa de variação proposta por *Allard* (0,02 a $124 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Cabe ressaltar a preocupação já mencionada com relação ao aumento da concentração de chumbo quando comparada a trabalhos mais antigos no rio Paraíba do Sul, mesmo não coincidindo exatamente com nossos pontos de coleta.

7.4.5 Discussão dos resultados encontrados para zinco

Durante os meses de coleta verificaram-se em P_1 , região mais próxima a São Paulo, valores de Zn total iguais a $18,73 \mu\text{g.L}^{-1}$ em agosto, $20,79 \mu\text{g.L}^{-1}$, em setembro e $23,90 \mu\text{g.L}^{-1}$, em outubro.

Seguindo o curso do rio Paraíba do Sul, confirmamos que em P_1 , região mais próxima de São Paulo, há os maiores valores de concentração quando comparados a P_2 e P_3 . Já quando comparamos P_2 a P_3 , a variação nos valores da concentração não foi tão significativa, indicando provavelmente que o zinco encontra-se retido na represa. Esse fato poderia ser justificado por um equilíbrio entre a liberação e a incorporação desse metal na matéria orgânica, tendo em vista os valores encontrados para as concentrações das frações não lábeis terem sido praticamente o dobro dos encontrados nas frações lábeis.

Na represa (P_2), com a variação da profundidade, o zinco continua presente, diminuindo sua concentração com a profundidade, confirmando mais uma vez nossa hipótese de incorporação na matéria orgânica resultante da decomposição de algas.

No ponto de coleta P₄, rio tributário, a concentração de zinco é a menor de todas, indicando mais uma vez que o local escolhido para nossa referência encontra-se praticamente sem impacto quando comparado ao rio Paraíba do Sul.

Se compararmos ainda com estudos anteriores, onde foi encontrado o valor médio de zinco total dissolvido em águas do rio Paraíba do Sul, no trecho entre Resende e Volta Redonda, igual a 9 µg.L⁻¹ (Ezcue, 1987), observamos novamente um aumento na concentração do metal ao longo do tempo no rio Paraíba do Sul.

Por outro lado, estudos efetuados na bacia do Rio Sapucaí-Mirim, na região nordeste do Estado de São Paulo, onde há predominância de indústrias de couro, de borracha, de calçados e de fundição, foram detectados níveis máximos de zinco nas águas de 330 µg.L⁻¹ (Weng e Cheng, 2000), bem superiores aos valores encontrados neste trabalho.

7.4.6 Significância dos resultados

A significância estatística de um resultado é uma medida estimada do grau em que um resultado é “verdadeiro”. O valor é expresso através de um índice percentual. Quanto mais alto esse índice, menos se pode acreditar no resultado. Em outras palavras, o índice representa a probabilidade de erro envolvida em aceitar o resultado observado como válido.

Neste trabalho, como em muitas áreas de pesquisa, consideremos uma significância de 5% como um limite aceitável para o erro do valor encontrado.

7.4.7 Comparações com valores governamentais

Em decorrência do risco de intoxicação crônica (exposição a baixas concentrações por tempo prolongado), o limite máximo permitido, em água potável, de elementos traços potencialmente tóxicos, vem diminuindo ao longo do tempo. Dessa forma, a Organização Mundial de Saúde (OMS) e o Ministério da Saúde (MS), através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, Brasil (ANVISA), vêm diminuindo os valores de concentração dos elementos traços permitidos para água potável. Recentemente, a partir de 2005, o Conselho Nacional

do Meio Ambiente (CONAMA), através de sua Portaria 357/2005, também mostrou a mesma preocupação.

A Tabela 14 mostra os valores máximos permitidos, para os elementos deste trabalho, de acordo com o respectivo órgão governamental.

Tabela 14: Limites de concentração dos elementos de acordo com órgãos governamentais

Referência	As	Cd	Pb	Zn
OMS – 1958	0,20 mg.L ⁻¹	s/refer.	0,10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
OMS – 1963	0,05 mg.L ⁻¹	0,010 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
OMS – 1984	0,05 mg.L ⁻¹	0,005 mg.L ⁻¹	0,05 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹
OMS – 1993	0,01 mg.L ⁻¹	0,003 mg.L ⁻¹	0,01 mg.L ⁻¹	3 mg.L ⁻¹
OMS – 2003	0,01 mg.L ⁻¹	0,003 mg.L ⁻¹	0,01 mg.L ⁻¹	3 mg.L ⁻¹
CONAMA - 357/2005 (Classe 1 – salinidade<0,5)	0,01 mg.L ⁻¹	0,001 mg.L ⁻¹	0,01 mg.L ⁻¹	0,18 mg.L ⁻¹
MS – Portaria 1469	0,01 mg.L ⁻¹	0,005 mg.L ⁻¹	0,01 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹

Quando comparamos esses valores de concentração máxima permitida com a média dos valores das concentrações encontradas nas águas do rio Paraíba do Sul, ao longo dos três meses de coleta, observamos que os valores encontrados são inferiores com relação ao arsênio, chumbo e zinco e, superiores com relação ao cádmio.

Tabela 15: Comparação entre as concentrações médias ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dos três meses de coleta e as concentrações máximas ($\mu\text{g.L}^{-1}$) permitidas por órgãos governamentais.

Referência	As	Cd	Pb	Zn
P ₁	6,0x10 ⁻³	6,2	5,9	21
P _{2A}	7,0x10 ⁻³	5,2	5,4	29
P _{2B}	7,0x10 ⁻³	< LOD	< LOD	15
P _{2C}	6,0x10 ⁻³	< LOD	< LOD	13
P _{2D}	7,0x10 ⁻³	< LOD	< LOD	3,8
P ₃	3,0x10 ⁻³	3,0	5,3	18
P ₄				
OMS	1,0 x 10 ¹	3,0	10	3000
CONAMA	1,0 x 10¹	1,0	10	180
MS	1,0 x 10 ¹	5,0	10	5000

Cabe ressaltar que as quantidades representadas pelos órgãos governamentais referem-se à concentração total dos elementos estudados: fração dissolvida e material particulado, enquanto, neste trabalho, analisamos apenas a concentração na fração dissolvida e filtrada.

Nos gráficos a seguir, de forma ilustrativa podemos verificar o descrito na Tabela 15.

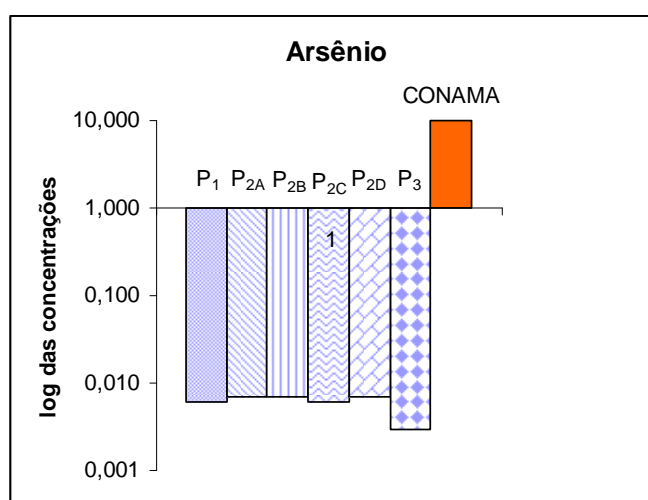


Figura 21 – Gráfico das concentrações médias de arsênio encontradas no RPS.

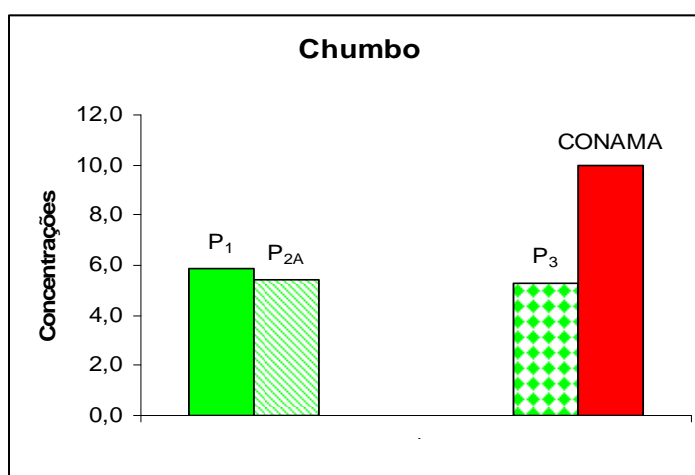


Figura 22 – Gráfico das concentrações médias de chumbo encontradas no RPS.

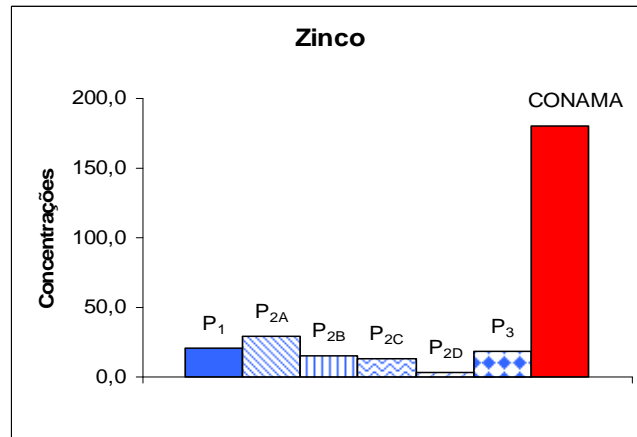


Figura 23 – Gráfico das concentrações médias de zinco encontradas no RPS.

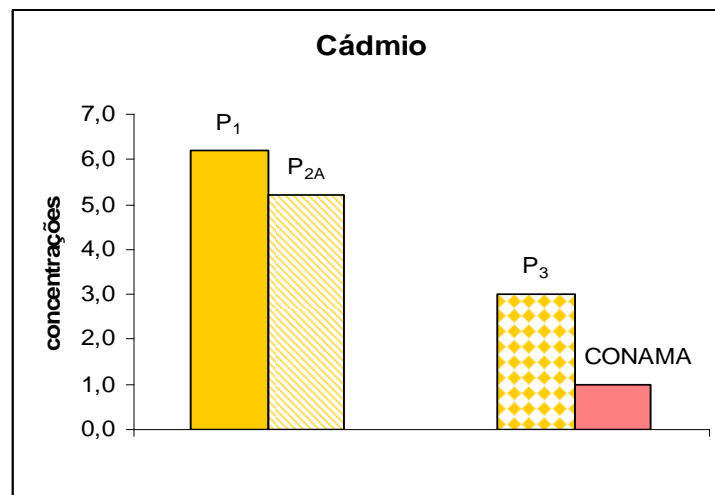


Figura 24 – Gráfico das concentrações médias de cádmio encontradas no RPS.

Na última figura (Fig. 22), verificamos uma concentração elevada de cádmio que pode ser justificada pela geologia da região, constituída por rochas alcalinas.

8 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados e dos resultados obtidos, neste trabalho chegamos às seguintes conclusões:

- **Quanto ao método voltamétrico:**

Ainda que o método empregado neste trabalho não seja uma inovação na determinação de elementos traços, verificamos que apresentou sensibilidade, repetibilidade e limite de detecção adequado para a determinação da concentração de elementos traços: As, Cd, Pb e Zn nas amostras de águas fluviais.

- **Quanto às concentrações encontradas:**

As amostras analisadas, coletadas no rio Paraíba do Sul, na região da Usina Hidrelétrica do Funil em Itatiaia, apresentaram concentrações abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação vigentes de As, Pb e Zn, e superiores para Cd, tendo como referência a resolução 357/2005 do CONAMA, embora a concentração maior para cádmio seja justificada pela geologia da região (rochas alcalinas).

- **Quanto ao impacto ambiental:**

Embora as águas fluviais analisadas pertençam a uma vasta bacia hidrográfica que percorre áreas metropolitanas, industriais e rurais, a região de Itatiaia no Rio de Janeiro ainda não sofre contaminação relevante pelos elementos estudados. Porém, por meio dos resultados obtidos neste trabalho, confirmamos a hipótese da barragem da Usina Hidrelétrica do Funil atuar como barreira geoquímica.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A voltametria mostra-se um método eficiente para a determinação da concentração de elementos traços, tendo sido eficaz para a especiação proposta neste trabalho.

Porém, é recomendado, para um estudo mais apurado, a determinação da concentração de outros cátions e ânions característicos de águas fluviais, a determinação da quantidade de carbono orgânico, a caracterização dos tipos de complexos orgânicos formados e a forma de sequestro dos elementos pelas algas. Isso forneceria uma especiação mais completa, que não foi possível ser concretizado.

10 REFERÊNCIAS

- AGENCIA DA BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL. Associação pró-gestão das águas da Bacia Hidrográfica do RPS. **Esgoto doméstico é o grande vilão da poluição no rio Paraíba do Sul**. 2007. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br>>. Acesso em dez de 2008.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1997. 347 p.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta: ATSDR, 1994. 243 p.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 1999. 243 p.
- ALEIXO, L. M. **Voltametria**: conceitos e técnicas. *Chemkes*. Disponível em <<http://www.chemkeys.com>>. Acesso em março de 2007.
- ALLARD, B. **Groundwater**. *Trace elements in natural waters*. London: CRC Press-Boca Raton Ann Arbor. Cap. 7, p. 151-176, 1995.
- ALLOWAY, L. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in Sediments. **Estuarine Cost and Shelf Science**. Elsevier. 1996.
- ANDRADE, J.C.; BARBOSA, A.F.; CESAR, J.; DIAS, C.R. **Determinação de cobre em álcool hidratado por voltametria de onda quadrada**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br>>. Acesso em jan de 2008.
- AZCUE, J. M. P. **Possíveis vias de acesso de metais pesados provenientes do sistema hídrico do rio Paraíba do Sul – rio Guandú – RJ**. (Tese de mestrado). Departamento de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, RJ, Brasil, 1987.

- AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo. Editora Atheneu, 2003.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res>>. Acesso em ago. de 2007.
- BRASIL. Conselho Nacional do meio Ambiente. Resolução nº 20 de 10 de junho de 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res>>. Acesso em ago de 2007.
- BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, da Secretaria de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde. Diário Oficial da União, Brasília.
- BIBLIOTECA VIRTUAL EM SAUDE. **Avaliação dos dados históricos do rio Paraíba do Sul** – FEEMA. Disponível em <<http://www.bvs.qualidadedaagua.com>>. Acesso em fevereiro de 2009.
- CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v.25 n.5, p.808-813, 2002.
- CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**. v.27, p.261-269, 2004.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis químicas da água**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em jan. de 2009.
- CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square-wave voltammetry at dropping Mercury-electrode: **Journal of Analytical Chemistry**, v.49, p. 1899, 1977.
- CULLEN, W. R., REIMER, K. J. Arsenic speciation in the environmental. **Chemical Reviews**, v. 89, p.713-764, 1989.
- DOMINGOS, R.N.; SILVA, M. L. DA; BROSSIGARCIA, A. L.; SILVA, M. S. R. DA; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; BRINGEL, S. R. B. **Estudos preliminares sobre o uso da técnica Gradientes de Difusão em filmes finos (DGT) para especificação de metais em rios da Bacia Amazônica**. UNESP, SP, Brasil, 2006.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **Rio Paraíba do Sul**. Disponível em:<<http://www.depdiag@feema.rj.gov.br>>. Acesso em ago de 2007.
- FEENEY, R., KOUNAVES, S. P. **Voltammetric measurement of arsenic in natural waters**. Talanta. Elsevier. 2002.

- FLORENCE, T.M. and BATLEY, G. E. Chemical speciation in natural waters, CRC Crit. Rev. **Analytical Chemistry**, v.9, p. 219, 1980.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª ed.. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.
- KLAASSEN, C. D.. **Casarett & Doull's Toxicology**. Mc Graw Hill, 2001.
- MELAMED, D.. **Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies for field measurements and sensors**. U.S. Environmental Protection Agency Washington, U.S.EPA, 2004.
- MILLER, J. C., MILLER, J. N. **Estatística para Química Analítica**. 2ª ed., Wilmington. Addison-Wesley Iberoamericana, 1993.
- OLIVEIRA, J.D.; GOMES, D. R. C. S.; CARDOSO, M. M. C.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. **Avaliação das espécies metálicas Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn e Cr em amostras de sedimentos e material particulado em suspensão**. 2005. Disponível em: <[http://www. metais pesados.](http://www.metais-pesados.com.br)> Acesso em dez. de 2008.
- PEREIRA, Maria do Socorro Silva. **Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução catódica e processos oxidativos avançados**. 2005. (Tese de doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, M. C. E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation – atomic absorption spectrometry. Part 2, sample, storage and arsenic determination in natural waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.12, p. 37-41, 2001.
- SADIQ, M. Arsenic chemistry in marine environments: a comparison between theoretical and field observations. **Marine Chemistry**, v. 31, p. 285-297, 1990.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag. Berlin, 1984, p.349.
- SOBRINHO, A. **Poluição do Solo por metais pesados**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E SOLO, 24, Goiânia, 1993.
- SODRÉ, F. F. **Especiação de cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. (Tese de doutoramento) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR, PR, Brasil, 2005.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry** – Chemical equilibrium and rates in natural waters. 3rd ed. 1996.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Monitoring arsenic in the environment**: a review of science and technologies for field measurements and sensors. 2000. Disponível em <<http://www.epa.gov/tio>>. Acesso em junho de 2007.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories**. 2000. Disponível em: < <http://www.epa.gov> > . Acesso em janeiro de 2009.
- VAN DEN BERG, C. M. G.; KRAMER, J. R. Determination of complexing capacities of ligand in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. **Analytica Chimica Acta**, 106:113-120, 1979.
- WANG, J. **Stripping analysis – principles, instrumentation and applications**. Florida. VCH Publishers Inc. 1985.
- WENG, H.; CHEN, X. Impact of polluted canal water on adjacent soil and groundwater systems. **Environ. Geology**, v.39, n.8, p. 945-50. Springer-Verlag, 2000.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria - Arsenic**. Geneva: WHO, 1992. Disponível em: < <http://www.who> >. Acesso em julho de 2007.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria - Cadmium**. Geneva: WHO, 1992. Disponível em: <<http://www.who>>. Acesso em janeiro de 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria – Inorganic lead**. Geneva: WHO, 1995. Disponível em:< <http://www.who> >. Acesso em janeiro de 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking water**. Vol. 1, 3ª ed., cap. 8 e 18. Geneva: WHO, 1999. Disponível em: <<http://www.who>.> Acesso em janeiro de 2009.
- ZHANG, Q.; MINAMI, H.; IMOUE, S.; ATSUKA, I. Pre concentration by co precipitation of arsenic and tin in natural waters with Ni-pyrrolidine dithiocarbamate complex and their direct determination by solid-sampling atomic-absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n.7, p. 860-864, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)