

### DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA ACOPLADA INDUTIVAMENTE APÓS DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Julio César Jose da Silva<sup>1,2</sup>, Judith Maria Matos<sup>2</sup>, Alex Campos Divino<sup>3</sup>, Taimara Polidoro Ferreira<sup>1</sup>, Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Grupo Baccan de Química Analítica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP: 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brasil.

<sup>2</sup>INCT-ACQUA (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais Água e Biodiversidade), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>3</sup>Laboratório de Invertebrados Bentônicos, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP: 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brasil.

<sup>4</sup>Núcleo de Inovação e Serviços – Novas, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

**Resumo:** A determinação de espécies químicas tóxicas em sedimentos em nível traço tem recebido especial atenção no campo da ecologia e química ambiental, devido ao potencial tóxico e capacidade de acumulação dessas espécies. No Estado de Minas Gerais, esse problema é especialmente crítico no Quadrilátero Ferrífero, uma das regiões de mineração mais conhecida mundialmente, devido às atividades de mineração predatória (garimpo) ou não, realizadas no Estado desde o século XVII. No presente trabalho, as amostras de sedimentos superficiais de rio foram coletadas na bacia hidrográfica do Rio São Francisco no Estado de Minas Gerais. As amostras de sedimentos foram decompostas empregando forno de micro-ondas com cavidade e frasco fechado e usando uma mistura ácida:  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . A exatidão do método foi determinada empregando um material de referência certificado (NIST 2780, *Hard Rock Mine Waste*) enquanto que o desvio padrão relativo (DPR) não ultrapassou a 20% para todas as amostras investigadas. A maioria dos resultados foi concordante dentro de um nível de confiança de 95%. Os limites de detecção e quantificação determinados variaram entre  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ , e  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Os níveis dos elementos investigados ficaram, na maioria dos casos, abaixo dos valores recomendados pela legislação Brasileira, exceto para Zn e Cr, que apresentaram valores maiores em algumas amostras.

**Palavras-chave:** sedimentos; metais pesados; espectrometria de massas; plasma; micro-ondas.

**DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SAMPLES OF BOTTOM SEDIMENTS FROM HYDROGRAPHIC BASIN OF SÃO FRANCISCO RIVER FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY AFTER ACID DECOMPOSITION ASSISTED BY RADIATION MICROWAVE**

**Abstract:** The determination of toxic chemical species at the trace level in sediments it has been receiving special attention in the field of the ecology and environmental Chemistry, due to the toxic potential and accumulation capacity of those species. In the State of Minas Gerais, that problem is especially critical in the Iron Quadrangle, one of the most well known mining areas worldwide, due to mining activities since the XVII century. In the present work, samples of river bottom sediments were collected in the hydrographic basins of San Francisco River in the State of Minas Gerais. The samples were decomposed using radiation microwaves in closed flask and using the acid mixture:  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . The accuracy of the method was determined using a certified reference material (NIST 2780, Hard Rock Mines Waste) while the relative standard deviation was inferior to 20% for all of the investigated samples. Most of the results obtained were concordant in a 95% confidence level. Limit of detection and limit of quantification varied between 0.02 to 0.18  $\mu\text{g L}^{-1}$ , and 0.06  $\mu\text{g L}^{-1}$  to 0.60  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. The levels of the investigated elements were, in most of the cases, below the values recommended by the Brazilian legislation, except for Zn and Cr, which were higher in the some samples.

**Keywords:** sediments; heavy metals; inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave-assisted digestion.

## **INTRODUÇÃO**

No Estado de Minas Gerais, o Rio São Francisco, entre a Represa de Três Marias e o Rio Abaeté é sujeito a múltiplos impactos: mudança do regime hidrológico, lançamento de esgotos domésticos, lançamento de efluentes industriais, assoreamento por uso inadequado do solo, contaminação por pesticidas, herbicidas e outras substâncias tóxicas. Embora esses impactos estejam sendo investigados há diversos anos, somente após 2005, em consequência de uma mortandade de peixes atípica, iniciaram-se pesquisas mais intensas na região. O Rio São Francisco também sofre influência da atividade minero-metalúrgica, que produz zinco e outros metais, na região desde 1969. O maior impacto dessa atividade na região tem origem em ações como disposição inadequada de resíduos e lançamento de efluentes contendo esses contaminantes nos corpos de água, contribuindo para alteração da qualidade das águas do Rio São Francisco e afluentes. Observa-se nos sedimentos dos leitos do rio e córregos a presença de diversos metais provenientes do processo de produção de zinco: Zn, Cd, Pb, Cu e Co. Na região há ainda outras atividades que também causam impacto na qualidade das águas do rio São Francisco, principalmente de naturezas agrícola e

florestal, além dos impactos ligados aos problemas de saneamento básico. O efeito acumulado de todas essas atividades contribui para a degradação da qualidade do Rio São Francisco e de sua biodiversidade [1].

A poluição do meio-ambiente é um dos fatores efetivos na destruição dos componentes da biosfera [2]. Além dos organismos/comunidades utilizados como indicadores de qualidade do ambiente aquático [3], espécies inorgânicas também são amplamente empregadas para esse fim, lembrando que ambos os tipos de indicadores ambientais estão intimamente interligados. Entre os contaminantes químicos inorgânicos, As e metais como, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V e Zn, são considerados de grande risco tóxico ao meio-ambiente e à saúde humana [2,4]. No estado de Minas Gerais, o problema associado a espécies inorgânicas tóxicas é especialmente crítico no Quadrilátero Ferrífero, uma região de mineração conhecida internacionalmente pela sua riqueza, produzindo ouro, gemas de topázio e vários tipos de minérios de ferro e manganês, desde o século XVII [5].

A análise de sedimentos pode fornecer importantes informações a respeito da qualidade do ambiente aquático, já que sedimentos agem como memória do ecossistema, fornecendo um retrato de sua evolução com o tempo, registrando as informações dos episódios de impactos ambientais e acumulando espécies químicas usadas ou produzidas pelas atividades humanas (industriais ou domésticas). A absorção de espécies metálicas é cumulativa e o sedimento pode agir como uma fonte potencial, já que o elemento acumulado pode ser convertido em outras espécies mais tóxicas ou mais solúveis na fase aquosa, afetando dessa forma as propriedades do ambiente aquático. Esses acontecimentos podem induzir mudanças significativas em sua qualidade [6,7]. O contaminante pode ainda ser transferido à atmosfera e transportado junto com materiais particulados, particulado para locais ainda não contaminados [7].

Entre as técnicas analíticas empregadas para a quantificação de elementos presentes em baixas concentrações, à espectrometria de massas com fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP-MS) é especialmente importante devido a diversas vantagens. Estas incluem capacidade multielementar, alta sensibilidade e possibilidade de calibração diretamente contra padrões aquosos [7,8]. A capacidade do ICP-MS em quantificar elementos presentes em concentrações traço faz dessa técnica a de escolha para a determinação de diversos elementos em diferentes tipos de matrizes [9,10].

Os maiores componentes dos sedimentos e solos são a argila, minerais carbonatados, óxidos e matéria orgânica. Para a determinação de elementos traços nesse tipo de matriz usando ICP-MS, uma etapa de dissolução ácida é usualmente necessária [11]. No caso de elementos ou compostos voláteis, o emprego de métodos de mineralização assistidos por aquecimento com radiação micro-ondas o uso de frascos fechados é pré-requisito para evitar perdas por volatilização [9,12]. Esse procedimento pode ainda evitar problemas normalmente observados nos procedimentos convencionais de dissolução, tais como a possibilidade de decomposição incompleta, etapas longas e exaustivas e riscos de contaminação [13]. As vantagens e benefícios da utilização da radiação micro-ondas para mineralização de amostras de solos e sedimentos têm sido exploradas em diversas publicações [14-16].

Neste trabalho foram determinados As, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, V e Zn em amostras de sedimentos por ICP-MS. As amostras foram decompostas usando-se um forno de micro-ondas com cavidade e frasco

fechado. Figuras de mérito, tais como, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão foram criticamente investigadas.

## **EXPERIMENTAL**

### **Caracterização geral da região foco do projeto**

A região selecionada integra a bacia do Rio São Francisco que drena uma área de cerca de 18.710km<sup>2</sup>, abrangendo 15 municípios, quais sejam: Abaeté, Arapurá, Biquinhas, Cedro do Abaeté, Felixlândia, Matutina, Morada Nova de Minas, Paineiras, Pompeu, Santa Rosa da Serra, São Gonçalo do Abaeté, São Gotardo, Tiros, Três Marias, Varjão de Minas. O município de Três Marias engloba uma área de aproximadamente 2.681,61 Km<sup>2</sup>, com uma população de 24.927 habitantes. Na economia, são relevantes os setores agropecuários, extração vegetal e pesca industrial e de serviços, sendo este último o que envolve a maioria da população. No ramo industrial, destacam-se as indústrias alimentícias, de confecção de artigos para vestuário, fabricação de máquinas e equipamentos, de produtos químicos e metalurgia [17].

### **Levantamento dos pontos de amostragem**

As amostragens e análises foram realizadas pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais com o apoio do Projeto Águas de Minas do Instituto Águas de Minas (IGAM). A rede de monitoramento investigada consistiu de quatro (04) pontos de amostragem localizados no entorno da Represa de Três Marias (bacia do Rio São Francisco) como mostrado na Figura I. As estações de amostragem foram definidas a partir da avaliação crítica de séries históricas do projeto Águas de Minas, onde foram identificadas áreas sensíveis e críticas com relação à contaminação de amostras de água por espécies metálicas, especialmente relacionadas às atividades minero-metalúrgicas [17]. As localizações geográficas das estações de amostragem investigadas são as seguintes: Ponto SF011: -18° 40 41 -45° 33 56. Altitude: 600m. Rio Indaiá a montante do Reservatório de Três Marias; Ponto SF013: -18° 27 56 -45° 38 50. Altitude: 720m. Rio Borrachudo a montante do Reservatório de Três Marias; Ponto SF015: -18° 09 16 -45° 13 31. Altitude: 500m. Rio São Francisco a jusante do Reservatório de Três Marias; Ponto SF017: -18° 06 35 -45° 27 48. Altitude: 600m. Rio Abaeté próximo de sua foz no rio São Francisco, este a jusante do rio São Francisco. Amostras superficiais de sedimentos (0-5 cm) foram coletadas durante o período de chuva (Janeiro, Fevereiro, Março) de 2006 (n=3).

Figura I

### **Instrumentação**

Foi usado um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan 9000 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) equipado com uma fonte de rádio-frequência de 40 MHz, tubo injetor da tocha com 2,0 mm de diâmetro interno, um nebulizador de fluxo cruzado (*cross-flow*) acoplado com uma câmara de nebulização duplo-passo tipo *Scott*. As condições de operação do ICP-MS foram

potência de radiofrequência de 1,0 kW, razões dos gases do plasma, auxiliar e nebulização foram 15, 1,2 e 0,85 L min<sup>-1</sup>, respectivamente. As leituras foram realizadas empregando o modo de leitura em altura de pico (*peak jumping*), número de varreduras (*sweeps*) igual a sete, uma leitura por replicata, tempo de residência (*dwel time*) de 100 ms. Todas as leituras foram feitas em triplicatas, com exceção das leituras para determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) (n=10).

### Soluções e reagentes

O equipamento de ICP-MS foi calibrado usando soluções multielementares na faixa de 0,01 - 50 µg L<sup>-1</sup> em frascos graduados de fundo cônico tipo falcon de 50 mL a partir de uma solução estoque multielementar (*Multi-element Calibration Standard 3*, Perkin Elmer) contendo 10 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5% v/v. todas as soluções analíticas foram preparadas em HNO<sub>3</sub> 0,1% v/v. Para a calibração do ICP-MS foi usada uma solução multielementar de 10 µg L<sup>-1</sup> (Elan 6100 Setup, Perkin Elmer) em HNO<sub>3</sub> 1% v/v. As soluções das amostras de sedimentos e material de referência certificado (NIST 2780 – *Hard Rock Mine Waste*) foram diluídas com água 1 + 10, 1 + 50 ou 1 + 100 v/v antes das análises de acordo com as concentrações dos elementos de interesse. Todas as soluções foram preparadas usando água purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA). Foi usado nos experimentos HNO<sub>3</sub> (67% v/v, Merck Suprapur), HF (40% v/c, Merck) e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99,5% m/m, Sigma-Aldrich). Todo material utilizado foi previamente limpo em banho ácido contendo HNO<sub>3</sub> 10% v/v por, no mínimo, 24 horas.

### Procedimento

As amostras de sedimentos (cerca de 1 Kg) foram coletadas em uma profundidade de 0-5 cm em um recipiente cilíndrico de aço. As amostras coletadas foram acondicionadas em recipientes de vidro previamente lavados com água deionizada. Após a coleta, as amostras foram preservadas em gelo e transportadas para o laboratório. Após o descarte do excesso de água, as amostras foram secas a temperatura ambiente até massa constante. Após a secagem, os materiais indesejados, tais como, rochas, galhos, folhas e outros foram retirados, bem como partículas maiores que 2 mm (peneiramento), pois são consideradas pouco reativas [18].

Após a etapa de preparo descrita acima, a amostra foi desaglomerada (separação da fração grosseira) através de pressão manual usando um rolo de madeira. Nessa etapa tomou-se o cuidado para que não houvesse a quebra de rochas ou concreções [18]. A amostragem foi feita em duas etapas (i) redução da massa inicial para aproximadamente 50 g através de um quarteador do tipo “*Jones*” e (ii) redução de massa até aproximadamente 5 g usando um amostrador rotativo de Rifles [19-21]. Após a amostragem, a amostra foi pulverizada em almofariz de ágata até uma granulometria menor que 200 µm [20,21].

As amostras de sedimentos foram decompostas empregando forno de micro-ondas com cavidade (Milestone 1200 MEGA) e frascos fechados (TFM<sup>®</sup>), e uma mistura ácida contendo HNO<sub>3</sub>/HF/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. O método usado foi adaptado do procedimento proposto por Ivanova *et al.* [23] e Pantuzzo *et al.* [24]. Amostras, de aproximadamente 100 mg, foram colocadas nos frascos de Teflon de alta pressão, às quais foram adicionados 2 mL de HNO<sub>3</sub> 65 % v/v e 2 mL de HF 48 % v/v. A seguir, um ciclo de aquecimento de

40 min foi aplicado no forno de micro-ondas. Após resfriamento dos frascos a temperatura ambiente por cerca de 30 min em um sistema de resfriamento baseado no fluxo contínuo de água (*Standard Cooling System*, Milestone), 1 mL de HF foi adicionado aos frascos e um novo ciclo de aquecimento foi aplicado. Finalmente, 10 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5 % m/v foram adicionados aos frascos e um novo ciclo de aquecimento foi aplicado de forma a obter a completa solubilização das amostras. As condições de operação empregadas para a digestão das amostras no forno de micro-ondas foram 250 W (5 min), 400 W (5 min), 500 W (5 min), 600 W (10 min), 300 W (5 min) e 10 minutos de ventilação.

A otimização dos parâmetros instrumentais do ICP-MS foi realizada com o objetivo de se obter o melhor desempenho analítico do instrumento, reduzindo dessa forma, possíveis efeitos de matriz de origem espectral ou não. Os parâmetros otimizados foram: vazão do gás de nebulização, voltagem da lente iônica e calibração do recurso *Autolens*. O procedimento foi realizado de acordo com instruções do fabricante. As razões massa-carga (m/z) empregadas nos experimentos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são mostrados os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e exatidão (2780 *Hard Rock Mine Waste*) para As, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, V e Zn em amostras de sedimentos. Os LD's e LQ's foram determinados multiplicando-se o desvio padrão de 10 leituras do branco das amostras por três (3 $\sigma$ ) e dez (10 $\sigma$ ), respectivamente. A Tabela 2 mostra que os LD's variaram entre 0,02 e 0,18  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Co e As, respectivamente, enquanto que os valores de LQ ficaram na faixa de 0,06 - 0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Considerando a legislação brasileira [24], os valores obtidos de LD e LQ foram significativamente menores do que os valores recomendados (Tabela 2). Esses resultados atestam a alta sensibilidade da técnica de ICP-MS com nebulização convencional para a determinação de elementos traço nas amostras de sedimentos de rio investigadas.

A exatidão foi determinada empregando-se o material de referência certificado (MRC) de sedimentos (NIST 2780 – *Hard Rock Mine Waste*). As concentrações de vários elementos determinadas no MRC usando o método proposto são mostradas na Tabela 3. Para comparar os valores de concentração obtidos com o método proposto com os valores de referência do MRC foi usado o *Teste t de Student* dentro de um limite de confiança de 95% ( $P = 0,05$ ) [25]. De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, os valores determinados não diferiram significativamente dos valores de referência para a maioria dos analitos investigados. Esses resultados indicam que as determinações realizadas não foram suscetíveis a interferências espectrais, tais como das espécies  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  sobre  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$  e  $^{52}\text{Cr}^+$  (Tabela 1), e interferências não espectrais como aquelas esperadas devido à diferença de viscosidade das soluções de calibração e das amostras inseridas no plasma. A precisão foi atestada pelo desvio padrão relativo (DPR) que não ultrapassou a 20% para todas as amostras investigadas.

Na Tabela 3, são apresentados os valores de concentração de As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, V e Zn determinados em amostras de sedimentos coletados na bacia do Rio São Francisco usando a técnica de ICP-MS. Todos os valores de concentração determinados ficaram acima dos valores de LD e LQ (Tabela 2). Os valores determinados nas amostras investigadas foram comparados com os limites Nível 1 (limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 (limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota) estabelecidos pela Resolução CONAMA 344 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [25].

Os dados apresentados mostram que na maioria dos casos, as concentrações dos analitos ficaram abaixo dos valores Nível 2 (Tabela 3). Para arsênio e chumbo as concentrações determinadas nos sedimentos ficaram abaixo, tanto dos valores Nível 1 quanto Nível 2. No caso da amostra SF 017, os valores determinados para Cu, Ni e Zn ficaram abaixo dos valores Nível 1, o mesmo ocorrendo para as amostras SF 015 (Cu e Ni) e SF 011 (Zn). Os valores mais críticos foram observados para os elementos Cr e Zn. Para o primeiro, os valores ultrapassaram em cerca de 7 e 12 % o valor Nível 2 ( $37,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) para as amostras SF 013 ( $96,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e SF 017 ( $100,6 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), respectivamente. No caso do zinco foi observada uma contaminação severa para a amostra SF 015 ( $741,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). Esse valor superou em mais de 130 % o valor limite Nível 2 ( $315 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) estabelecido pelo CONAMA 344 [25], indicando uma grande deposição de zinco ao longo dos anos, ou pontual, no leito do rio São Francisco. Esse comportamento era esperado de acordo com os resultados apresentados pelo Instituto de Gestão das Águas do Estado de Minas Gerais (IGAM) [17] para amostras de água superficial, no trecho a jusante do reservatório de Três Marias (SF 015). Segundo o IGAM, os altos valores de zinco nas amostras de água de rio na estação SF 015 podem estar relacionados com despejos urbanos e industriais, sem tratamentos prévios, oriundos das atividades hidrometalúrgicas, fabricação de produtos químicos, alimentícios e de bebidas da cidade de Três Marias. Valores significativos de Co e V também foram encontrados nas amostras investigadas, porém, para esses analitos a legislação não determinou valores limites nas amostras de sedimentos.

Tabela 2

Tabela 3

## CONCLUSÕES

A utilização do método de decomposição de amostras usando radiação micro-ondas e frasco fechado demonstrou ser uma estratégia adequada para o rápido preparo de amostras de sedimentos. As determinações usando a técnica de ICP-MS demonstraram boas exatidão e precisão. Os níveis dos elementos investigados ficaram, na maioria dos casos, abaixo dos valores recomendados pela legislação, exceto para zinco e cromo que apresentaram valores altos nas amostras SF 015 e SF 017, respectivamente, indicando um alto nível de contaminação e provável risco à biota local.



## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação Apoio a Pesquisa do Estado Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro à pesquisa.

## Referências

- [1] Oliveira, M. R., Horn, A. H., *Geonomos* 14 (2006) 55.
- [2] Florian, D., Barnes, R.M., Knapp, G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 558.
- [3] Rosenberg, D. M., Resh, V. H., *Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates*. New York: Chapman & Hall, 1993. 504 p.
- [4] Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T., Lange, F. T., Matschullat, J., Raue, B., Schmidt, H., *J. Soils Sediments*, 2 (2002) 216.
- [5] Pimentel, H. S., De Lena, J. C., Nalini, H. A., *Environ. Geology* 43 (2003) 725.
- [6] Guardia, M., Garrides, S., *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 263.
- [7] Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Dias, L. F., Curtius, A., *J. Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 643.
- [8] Passariello, B., Barbaro, M., Quaresima, S., Casciello, A., Marabini, A., *Microchem. J.* 54 (1996) 348.
- [9] Jian, L., Goessler, W., Irgolic, K., *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 48.
- [10] Schramel, P., Wendler, I., Angerer, J., *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 69 (1997) 219.
- [11] Yoshinaga, J., Morita, M., *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 417.
- [12] Collasiol, A., Pozebon, D., Maia, S. M., *Anal. Chim. Acta*, 518 (2004) 157.
- [13] Silva, J. C. J., Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [14] Tuzen, M., Sari, H., Soylak, M., *Anal. Letters*, 37 (2004) 1925.
- [15] Bettinelli, M., Beone, G. M., Baffi, C., Spezia, S., Nassisi, A., *Atom. Spectrosc.* 24 (2003) 159.
- [16] Chatterje, A., Banerjee, R. N., *Sci. Total Environ.* 227 (1999) 175.
- [17] Instituto Mineiro De Gestão Das Águas (IGAM). Belo Horizonte, IGAM, 2005. 131 p.
- [18] Paula, J. L., Duarte, M. N.. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2ª Ed. Rev., Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa-CNPs), 1997. 212 p.
- [19] Junior, R.A.M.. Informe de iniciação científica. UFMG, 2008. 37 p.
- [20] Silva, J. C. J., Ciminelli, V. S. T., Tratamiento de las muestras de agua, suelos y sedimentos para determinación de arsênico. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Cytel, 1st Ed., 2009, cap. 2. 29 p.
- [21] Manual técnico da área de geoquímica. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Minas e Metalurgia. Serviço geológico do Brasil (CPRM). versão 5.0. <http://intra.cprm.gov.br/prata/manualgeoq.pdf>. Acessado em junho de 2009.
- [22] Agudo, E.G., Sanchez, P.S., Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, CETESB, v.1, 1988. 150 p.
- [23] Ivanova, J., Djingova, R., Korhammer, S., Markert, B., *Talanta*, 54 (2001) 567.



[24] Pantuzzo, F.L., Silva, J.C.J., Ciminelli, V.S.T., *J. Haz. Mat.* 168 (2009) 1636.

[25] Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução no. 344 de março de 2004.

[25] Miller, J.C., Miller, J. N., *Estadística para química analítica*, 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley, Iberoamerican, Delaware, 1993. 211 p.

**Tabela 1.** Isótopos usados para a quantificação dos analitos de interesse nas amostras de sedimentos por ICP-MS

Analitos	m/z	Interferências
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ , $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2$ , $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$ , $^{12}\text{C}^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$
Co	59	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$
Cr	52	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ , $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
Cu	65	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^2$ , $^1\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$ , $^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ , $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$
Ni	60	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Pb	206	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
V	51	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ , $^{36}\text{S}^{15}\text{N}^+$ , $^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^+$
Zn	64	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ , $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , $^{32}\text{S}_2^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$

**Tabela 2.** Valores determinados e certificados de espécies inorgânicas em uma amostra de referência certificada (CRM NIST 2780) após decomposição ácida usando forno de micro-ondas com cavidade quantificação via ICP-MS. Valores médios. Nível de confiança 95%.  $n = 3$ .

Analitos	Figuras de Mérito ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Material de Referência Certificado ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) <sup>a</sup>		Valores Guias ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	
	LD	LQ	Determinado	Certificado	Nível 1	Nível 2
As	0,18	0,60	$51,9 \pm 7,5$	$48,8 \pm 3,3$	5,9	17
Co	0,02	0,07	$1,7 \pm 0,3$	2,2	-	-
Cr	0,06	0,20	$42,5 \pm 0,46$	44 <sup>b</sup>	37,3	90
Cu	0,11	0,35	$185,9 \pm 14,4$	$215,5 \pm 7,8$	35,7	197
Pb	0,03	0,11	$0,540 \pm 0,02$ (%)	$0,577 \pm 0,02$ (%)	35	91,3
Ni	0,08	0,26	$15,0 \pm 1,6$	12 <sup>b</sup>	18	35,9
V	0,02	0,08	$264,1 \pm 2,0$	$268 \pm 13$	-	-
Zn	0,15	0,51	$0,246 \pm 0,05$ (%)	$0,257 \pm 0,02$ (%)	123	315

<sup>a</sup>Nist 2780: *Hard Rock Mine Waste*

<sup>b</sup>Valores apenas de referência

<sup>c</sup>Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco) – CONAMA 344, nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; nível 2: limiar cima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

**Tabela 3.** Determinação de espécies inorgânicas em amostras de sedimentos por ICP-MS. Valores em parênteses: RSD (%)

Analitos	Amostras (mg Kg <sup>-1</sup> )				Valores guias (mg Kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	
	SF 011	SF 013	SF 015	SF 017	Nível 1	Nível 2
As	4,4 (4,2)	3,8 (5,4)	3,4 (8,0)	1,1 (5,8)	5,9	17
Co	16,1 (1,4)	13,1 (0,7)	6,3 (1,6)	7,6 (10,2)	-	-
Cr	80,3 (1,3)	96,3 (2,0)	38,0 (2,0)	100,6 (5,1)	37,3	90
Cu	62,7 (3,5)	40,5 (4,3)	34,5 (4,2)	16,4 (6,2)	35,7	197
Pb	16,8 (1,1)	16,8 (1,9)	32,2 (1,9)	9,2 (3,1)	35	91,3
Ni	23,9 (2,1)	26,0 (1,6)	11,4 (1,0)	15,6 (7,7)	18	35,9
V	90,6 (1,3)	103,9 (2,1)	52,8 (1,7)	31,9 (3,3)	-	-
Zn	116,0 (3,5)	126,8 (1,7)	741,2 (1,5)	70,1 (0,6)	123	315

<sup>a</sup> Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco) – CONAMA 344, nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; nível 2: limiar cima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

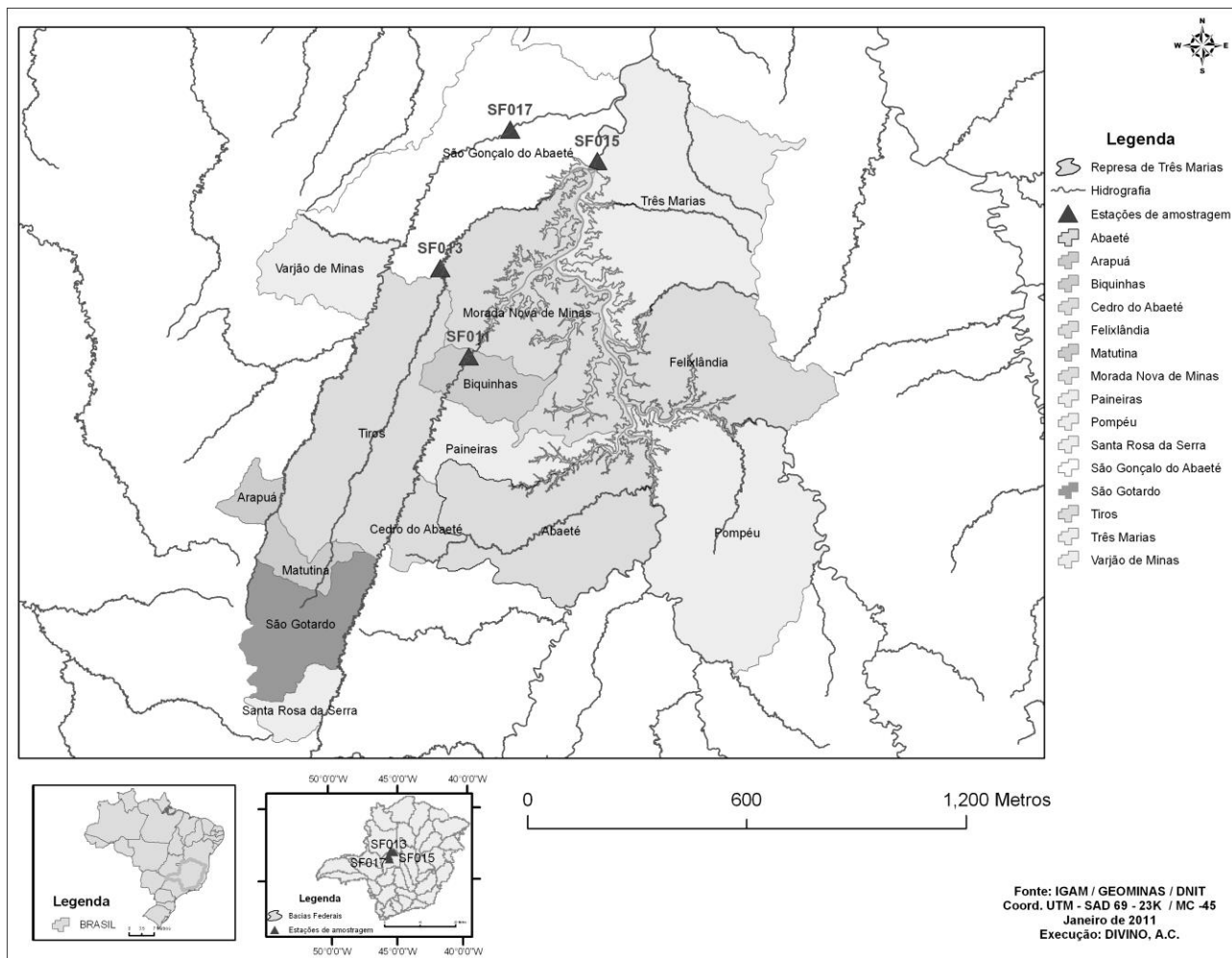


Figura I. Localização da represa de Três Marias e das estações de amostragem.