



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS CATALÃO

Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado

**Metodologias de preparo de amostras e quantificação
de metais pesados em sedimentos do Ribeirão
Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria
de Absorção Atômica**

Glenda Máris Mesquita

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

Catalão, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS CATALÃO

Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado

Glenda Máris Mesquita

**Metodologias de preparo de amostras e quantificação
de metais pesados em sedimentos do Ribeirão
Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria
de Absorção Atômica**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Melo Coelho

Catalão, 2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BSCAC/UFG**

M581m Mesquita, Glenda Máris.
Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica [manuscrito] / Glenda Máris Mesquita. - 2014.
120 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Melo Coelho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Departamento de Química, 2014.
Bibliografia.
Anexos.

1.Ribeirão Samambaia. 2.Metal Tóxico. 3. Microondas.
4. Sedimento. I.Título.

CDU: 502.51:551.3.051



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de
Dissertação de Mestrado do candidato **Glenda Máris Mesquita**, realizada em 27 de
janeiro de 2014.*

Prof. Dra. Luciana Melo Coelho

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

DEDICO

Aos meus queridos pais, Adelaide e Walter,
pela minha formação, pelo amor dedicado e
pelo auxílio nos momentos de dificuldade.

Ao meu amado filho, João Pedro, pela sua
existência e pela compreensão e paciência
com os meus momentos de estudo.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, por me proporcionar coragem para lutar pelos meus sonhos, força para superar as dificuldades e determinação para chegar até o final.

Aos meus pais Adelaide e Walter, ao meu irmão Lucas e ao meu filho João Pedro, que me fazem a pessoa mais amada e especial do mundo.

Aos meus familiares e amigos pelo carinho e apoio para a conclusão de mais esta etapa da minha vida.

À Professora Dra. Luciana Melo Coelho pela orientação, confiança, dedicação e profissionalismo durante a realização deste trabalho.

À Professora Dra. Nívia Maria Melo Coelho por deixar a infraestrutura do Laboratório de Espectroscopia Aplicada da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica a disposição para o desenvolvimento do projeto.

Aos amigos de graduação, Caroline e Thiago, pela amizade, pelo grande incentivo dado e por sempre estarem presentes mesmo estando distantes.

Aos colegas Cleumar, Bruno e Silas pela pronta disposição em ajudar com a pesquisa de campo, as análises das amostras e a organização dos mapas, respectivamente.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão pela oportunidade de desenvolvimento dos meus estudos.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite se dispondo a avaliar e contribuir com o trabalho.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram na realização e desenvolvimento deste projeto. Muito Obrigada!

RESUMO

Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica

A garantia de água com quantidade e qualidade para todos os seres humanos tem sido um assunto muito abordado na atualidade. O Ribeirão Samambaia, manancial que abastece a cidade de Catalão, vem sofrendo com as ações antrópicas e com as consequências dessa intervenção humana. Para avaliar a qualidade da água podem ser utilizados: água, materiais particulados e sedimentos. Os sedimentos podem estocar substâncias perigosas e, então, atuar como uma fonte secundária de poluição pela liberação de contaminantes no meio aquático. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de contaminação e a qualidade do Ribeirão Samambaia, localizado em Catalão-GO. Para isso, foram coletadas amostras de água e de sedimento em sete pontos de amostragem ao longo do ribeirão e os metais arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel, os quais são considerados tóxicos, foram quantificados. Também foi realizada, nos locais de amostragem, a análise dos seguintes parâmetros físico-químicos da água: pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura e salinidade. Para a extração dos metais fixados nas amostras de sedimento foi empregado três métodos de abertura: extração assistida por ultrassom, digestão em bloco digestor e digestão em forno de microondas. A quantificação dos metais foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica, por Chama ou por Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite. Os três métodos de abertura de amostras utilizados se mostraram eficientes, porém a digestão em forno de microondas se destacou em todos os casos. Dentre os parâmetros físico-químicos analisados, o pH apresentou valores fora do permitido pela legislação em todos os pontos de amostragem e o oxigênio dissolvido mostrou valor abaixo do permitido apenas no ponto 7. Nas quantificações dos metais nas amostras de água, cádmio, chumbo e cromo apresentaram concentrações acima do limite máximo permitido pelo CONAMA. Já para as quantificações dos metais nas amostras de sedimento apenas o cromo apresentou concentração acima do permitido. Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que as atividades antrópicas realizadas no ribeirão têm contribuído com efeitos negativos para biota local e aos seres humanos.

Palavras-chave: metal tóxico, água, sedimento, ultrassom, bloco digestor, microondas.

ABSTRACT

Methodologies for sample preparation and quantification of heavy metals in sediments of the River Samambaia, Catalão-GO, using Atomic Absorption Spectrometry.

Ensuring water quantity and quality for all human beings has been a very discussed topic nowadays. The River Samambaia, watershed that supplies the city of Catalão, has been suffering with anthropogenic actions and the consequences of human intervention. To evaluate the quality of water may be used: water, particulates and sludge. The sediments can store dangerous substances and then can act as a secondary source of pollution by releasing contaminants into the aquatic environment. Within this context, the aim of this study was to evaluate the potential for contamination and the quality of the River Samambaia, located in Catalão-GO. For this, samples of water and sediment were collected at seven sampling sites along the river and the metals arsenic, cadmium, lead, chromium, manganese and nickel, which are considered toxic, were quantified. Was also performed, on the sampling sites, the analysis of physico-chemical water parameters: pH, conductivity, dissolved oxygen, temperature and salinity. For the extraction of metals fixed in the sediment samples was employed three methods of opening: ultrasound assisted extraction, digestion in digester block and microwave digestion. The quantification of metals was done by Atomic Absorption Spectrometry, by Flame or by Electrothermal Atomization in Graphite Furnace. The three methods opening samples used were effective, but the microwave digestion excelled in all cases. Among the physico-chemical parameters analyzed, pH showed values outside those permitted by law in all sampling points and dissolved oxygen showed the value below allowed only in point 7. In measurements of metals in water samples, cadmium, lead and chromium showed concentrations above the maximum allow by CONAMA. Already for the quantification of metals in the sediment samples, only chromium showed a concentration above the permitted limits. The results presented here indicate that human activities carried out in the river have contributed to adverse effects on local biota and humans.

Keywords: toxic metal, water, sediment, ultrasound, block digester, microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Região de frequência do som	14
Figura 2.2 – Esquema de um banho de ultrassom: (1) piezocerâmica, (2) tanque	15
Figura 2.3 – Dinâmica temporal de uma bolha de cavitação	16
Figura 2.4 – Sistema de digestão em bloco digestor	17
Figura 2.5 – Representação de uma parte do espectro eletromagnético	18
Figura 2.6 – Esquema de um forno de microondas, com fracos de decomposição em um rotor, sob a ação da radiação microondas	20
Figura 2.7 – Processo de excitação e decaimento do elétron	21
Figura 2.8 – Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica	22
Figura 2.9 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica por chama	23
Figura 2.10 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite	24
Figura 4.1 – Mapa da localização da área de estudo: Ribeirão Samambaia, Catalão-GO	29
Figura 4.2 – Mapa aproximado dos pontos de coleta das amostras de sedimento e de água no Ribeirão Samambaia, Catalão-GO	30
Figura 4.3 – Região de maior intensidade de ondas ultrassônicas	34
Figura 5.1 – Curva de calibração obtida para o forno de microondas	42
Figura 8.1 – Curva de calibração de arsênio obtida na análise das amostras de água por GFAAS	61
Figura 8.2 – Curva de calibração de arsênio obtida na análise das amostras de sedimento por GFAAS	61
Figura 8.3 - Curva de calibração de cádmio obtida na análise das amostras de água por GFAAS	62
Figura 8.4 – Curva de calibração de cádmio obtida na análise das amostras de sedimento por GFAAS	62
Figura 8.5 – Curva de calibração de chumbo obtida na análise das amostras de água por FAAS	63
Figura 8.6 – Curva de calibração de chumbo obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS	63
Figura 8.7 – Curva de calibração de cromo obtida na análise das amostras de água por FAAS	64

Figura 8.8 – Curva de calibração de cromo obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS	64
Figura 8.9 – Curva de calibração de manganês obtida na análise das amostras de água por FAAS	65
Figura 8.10 – Curva de calibração de manganês obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS	65
Figura 8.11 – Curva de calibração de níquel obtida na análise das amostras de água por FAAS	66
Figura 8.12 – Curva de calibração de níquel obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Coordenadas geográficas, atitudes e referenciais de localização dos pontos de amostragem	31
Tabela 4.2 – Programa de digestão das amostras de sedimento no forno microondas	35
Tabela 4.3 – Programa de temperatura utilizado na modificação permanente da parede interna e da plataforma dos tubos de grafite	37
Tabela 4.4 – Parâmetros instrumentais FAAS: determinação de Pb, Cr, Mn e Ni	38
Tabela 4.5 – Parâmetros instrumentais GFAAS: determinação de As e Cd	38
Tabela 5.1 – Classificação granulométrica dos sedimentos	39
Tabela 5.2 – Parâmetros físico-químicas da água medidas no local da amostragem .	40
Tabela 5.3 – Níveis de potência do forno de microondas e potências reais obtidas ...	42
Tabela 5.4 – Quantificação de metais nas amostras de água	43
Tabela 5.5 – Níveis de concentração de metais	45
Tabela 5.6 – Quantificação de arsênio por GFAAS nas amostras de sedimento	46
Tabela 5.7 – Quantificação de cádmio por GFAAS nas amostras de sedimento	47
Tabela 5.8 – Quantificação de chumbo por FAAS nas amostras de sedimento	48
Tabela 5.9 – Quantificação de cromo por FAAS nas amostras de sedimento	49
Tabela 5.10 – Quantificação de manganês por FAAS nas amostras de sedimento	50
Tabela 5.11 – Quantificação de níquel por FAAS nas amostras de sedimento	51

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Associação Oficial de Química Analítica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio
EDL	Lâmpada de Descarga sem Eletrodo
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
GPS	Sistema de Posicionamento Global
HCL	Lâmpada de Catodo Oco
HGAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidreto
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
SAE	Superintendência Municipal de Água e Esgoto de Catalão
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Bacia Hidrográfica do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO	3
2.2 – Sedimentos	4
2.3 – Metais tóxicos	6
2.3.1 – <i>Arsênio</i>	7
2.3.2 – <i>Cádmio</i>	8
2.3.3 – <i>Chumbo</i>	9
2.3.4 – <i>Cromo</i>	10
2.3.5 – <i>Manganês</i>	11
2.3.6 – <i>Níquel</i>	12
2.4 – Preparo de amostras	13
2.4.1 – <i>Extração assistida por ultrassom</i>	14
2.4.2 – <i>Digestão em bloco digestor</i>	16
2.4.3 – <i>Digestão em forno de microondas</i>	18
2.5 – Espectrometria de absorção atômica	20
3 – OBJETIVOS	25
4 – PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1 – Equipamentos e acessórios	26
4.2 – Reagentes e soluções	26
4.3 – Localização da área de estudo e coleta das amostras de sedimento e de água	28
4.4 – Tratamento preliminar das amostras de sedimento	32
4.5 – Análise dos parâmetros físico-químicos da água	32
4.6 – Abertura das amostras de sedimento	33
4.6.1 – <i>Extração assistida por banho de ultrassom</i>	33
4.6.2 – <i>Digestão em bloco digestor</i>	34
4.6.3 – <i>Digestão e calibração em forno de microondas</i>	34
4.7 – Quantificação de metais nas amostras de sedimento e de água	36
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 – Tratamento preliminar das amostras de sedimento	39
5.2 – Análise dos parâmetros físico-químicos da água	40

5.3 – Calibração do forno de microondas	41
5.4 – Quantificação de metais nas amostras de sedimento e de água	43
5.4.1 – <i>Quantificação de metais nas amostras de água</i>	43
5.4.2 – <i>Quantificação de metais nas amostras de sedimento</i>	44
6 – CONCLUSÕES	53
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
8 – ANEXO I: CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS QUANTIFICAÇÕES DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E DE ÁGUA POR FAAS E GFAAS ..	60
9 – ANEXO II: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005	67
10 – ANEXO III: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA RESOLUCAO Nº 454, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012	98

1 – INTRODUÇÃO

Durante a última década do século XX ocorreram vários debates sobre a preservação e manutenção dos recursos naturais e, mais particularmente, as atenções voltaram-se aos recursos hídricos. A garantia de quantidade e qualidade de água a todos os seres humanos do planeta tornou-se eminente, sendo cada vez mais necessário o estudo e o monitoramento ambiental de Bacias Hidrográficas (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

A Bacia Hidrográfica do Ribeirão Samambaia, está inserida na cidade de Catalão, localizada no Sudeste Goiano. Toda a área de influência e o perímetro da bacia estão situados na porção norte/nordeste da cidade perfazendo também a divisa com o município de Goiandira a noroeste, desaguando então no Rio Veríssimo, contribuinte pela margem direita do Rio Paranaíba, inserido na Bacia do Paraná, que é a segunda maior bacia em extensão do Brasil (MOSCA, 2004).

Em Catalão, a Bacia do Ribeirão Samambaia destaca-se por ser a fonte hídrica que garante o abastecimento público da cidade (aproximadamente 90 mil habitantes) e por ser utilizada em outras atividades como a irrigação, garantindo a manutenção de diversas atividades agropecuárias ali praticadas. Devido à importância do ribeirão surge a grande necessidade de monitoramento do mesmo visando buscar soluções para o uso e manejo adequados da água.

O ribeirão se encontra com sérios problemas como a degradação de matas ciliares, o ressecamento de nascentes, a pressão pelo crescimento urbano, a construção de obras na área, o uso intensivo de defensivos agrícolas com aplicação e descarte de embalagens realizados de maneira irregular, entre outros. Dessa forma, o leito do Ribeirão Samambaia recebe cotidianamente, as consequências da intervenção humana (OLIVEIRA *et al.*, 2005; SANTOS & LIMA, 2002).

A ação antrópica é a principal responsável pela aceleração dos processos de modificação na natureza, determinando um estado variável nas paisagens em relação à estrutura primitiva da mesma (PERES, 2010). O impacto ambiental causado pela liberação antrópica de contaminantes nos diversos ambientes naturais, principalmente naqueles de maior interação com populações humanas, tem sido uma das grandes preocupações ecológicas atuais. São utilizados para avaliar esse impacto, águas, materiais particulados e sedimentos. (JESUS *et al.*, 2004).

Os sedimentos são constituídos de partículas minerais (areia, silte e argila) e matéria orgânica que estão depositados no fundo dos cursos d'água (SILVA,

2009). Possuem função vital para manter o ecossistema aquático, porém, podem ser potencialmente perigosos para a vida aquática e humana, podendo atuar como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água. Os sedimentos possuem altas capacidades de sorção e acumulação associadas, onde as concentrações de poluentes fixados podem tornar-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes. Isto possibilita o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental (JESUS *et al.*, 2004; SILVA, 2009).

A importância na avaliação do nível de contaminação dos sedimentos não está apenas na capacidade que esses apresentam em acumular poluentes, mas também por serem reconhecidos como possíveis fontes de contaminação, já que pode ocorrer a liberação de espécies contaminantes. Tais espécies são geralmente liberadas do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando sua qualidade, levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (SILVA, 2009).

Dentre a classe de contaminantes, os metais, principalmente os metais pesados, merecem maior preocupação, devido à alta toxicidade, mesmo a baixas concentrações, características de acumulação e retenção no corpo humano, por não serem degradáveis a compostos menos tóxicos e a permanência por longos períodos no meio ambiente, principalmente nos sedimentos.

Os metais estão presentes nos sedimentos em quantidades traço, porém essa quantidade pode aumentar expressivamente devido a atividades antropogênicas, como por exemplo, descargas de efluentes industriais e de esgoto, mineração, aplicação de fertilizantes e pesticidas, entre outros. Existe a possibilidade do metal depositado no fundo do rio como sedimento voltar para a fase líquida por meio de processos químicos e bioquímicos. Em consequência, a contaminação de sedimentos é um importante problema ambiental em todo mundo (SILVA, 2009).

Foram quantificados arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel em amostras de sedimento do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO. Estes metais possuem alto índice de toxicidade e em grandes concentrações podem causar inúmeras doenças, podendo provocar até a morte. Para um trabalho mais completo estes metais também foram quantificados em amostras de água e, no local de amostragem, foi realizada a análise dos parâmetros físico-químicos da água.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Bacia Hidrográfica do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO

A cidade de Catalão localiza-se na Microrregião de Catalão, na Mesorregião do Sudeste Goiano, no estado de Goiás, na Região Centro-Oeste do Brasil. A cidade se encontra a uma altitude de 835 metros e o clima é tropical sub-quente úmido, caracterizado por um período seco durante o outono-inverno e um chuvoso correspondente à primavera-verão. A região onde está localizada se insere no Planalto Central brasileiro, assim a maior parte de sua área é plana. Os principais rios que cortam a cidade são os rios Veríssimo, Paranaíba, São Marcos e São Bento, além destes há vários cursos d'água, como os ribeirões Pirapitinga e Samambaia (SILVA, 2010).

Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), no ano de 2013 a população de Catalão foi estimada em 94.896 pessoas, em uma área urbana de 3.821,463 km², sendo que o grande crescimento desta área ocorreu nos últimos 30 anos. Este crescimento se deu em todas as direções, mas predominantemente em direção a Bacia Hidrográfica do Ribeirão Samambaia, mesmo porque a área da Bacia do Ribeirão Pirapitinga, que corta a cidade, já estava praticamente toda tomada. A economia da cidade está concentrada principalmente na indústria, serviços e agropecuária. (OLIVEIRA *et al.*, 2005; SILVA, 2010).

O Ribeirão Samambaia tem 17,03 Km de comprimento e pertence a Unidade Hidrográfica de Referência do Rio Veríssimo, situada na sub-bacia do Rio Paranaíba dentro da Bacia Hidrográfica do Paraná (PAULA *et al.*, 2011). A bacia do Ribeirão Samambaia drena uma área de 85,21 km² e se localiza ao norte/nordeste de Catalão, entre as coordenadas geográficas 18°08'46,67" S e 18°03'46,29" S, 48°02'14,74" O e 47°56'12,66" O, com altitude que varia entre 884 e 709 metros (SANTOS, 2004; SILVA, 2010). A área de drenagem da bacia tem como divisor de águas parte do Bairro Ipanema, que vai da Avenida Maria Marcelina em direção ao Morro do São João e continua margeando a GO-330 em direção à cidade de Ipameri-GO por um lado e, por outro, segue para a BR-050 (SILVA, 2010).

O Ribeirão Samambaia é formado por 323 nascentes sendo que a principal está localizada próximo a margem direita da BR-050. A água utilizada pela maior parte da população de Catalão é captada no ribeirão desde 1974 e atualmente é feita pela SAE (Superintendência Municipal de Água e Esgoto de Catalão). Além de

fornecer água para o abastecimento urbano existem, na bacia, diversas formas de uso e exploração (MOSCA, 2004). Até o momento, o ribeirão tem oferecido água em quantidade e qualidade, mas esse abastecimento pode estar comprometido devido aos vários tipos de degradação.

A área da bacia do Ribeirão Samambaia está ocupada por atividades agropastoris em cerca de 70 % do seu território, 20 % com culturas agrícolas, principalmente hortifrutigranjeiros que utilizam volumes consideráveis de agrotóxicos e os 10 % restantes são áreas que deveriam estar preservadas, mas não estão. Além destas atividades agropecuárias, a degradação do manancial tem como um dos fatores o avanço da construção de bairros residenciais em sua direção sem a infraestrutura necessária para a preservação dos recursos naturais (PEDROSA *et al.*, 2005; SILVA, 2010).

A manutenção e a melhoria da qualidade da água do Ribeirão Samambaia deve ser uma preocupação prioritária, visto que este tem grande significado para a cidade de Catalão e apresenta graves problemas como a poluição das águas, erosão dos solos, perda de fertilidade e perdas irreversíveis da diversidade biológica. Surgindo assim, a necessidade em se buscar soluções visando o uso e manejo adequados. (OLIVEIRA *et al.*, 2005, PEDROSA *et al.*, 2005). Na busca dessas soluções, a avaliação da qualidade de um manancial pode ser realizada a partir de análises com a utilização de amostras de água e também de sedimento (JESUS *et al.*, 2004).

2.2 – Sedimentos

O termo sedimento vem do latim e significa deposição ou aquilo que é passível de se depositar (CONCEIÇÃO, 2004). É todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, as quais podem ser transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e continua dos processos de intemperismo e erosão (FÁVARO *et al.*, 2008).

O sedimento é constituído basicamente por (FÁVARO *et al.*, 2008; SILVA, 2009):

- Material inorgânico: composto por uma mistura de minerais, sendo argilas, silte e areia que se origina da alteração das rochas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre;

- Material orgânico: proveniente da ação dos seres vivos, vegetais e animais, ele ocupa pequeno volume, mas é um componente importante por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes;
- Material de origem antrópica.

Eles desempenham importante papel nos ambientes aquáticos uma vez que são fonte de alimento e habitat para a fauna. São responsáveis também pela turbidez dos corpos hídricos, além de apresentar alta capacidade de reter e acumular espécies químicas orgânicas, como inseticidas e herbicidas, e inorgânicas, como os metais. Menos de 1% das substâncias que atingem o sistema aquático são dissolvidas em água, conseqüentemente, mais de 99% são estocadas no compartimento sedimentar (CRUVINEL & ROSOLEN, 2008).

Os sedimentos agem como carregadores e possíveis fontes de poluição dos sistemas aquáticos, pois os contaminantes não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de trocas ambientais ou mudanças nas condições físico-químicas tais como: pH, oxigênio dissolvido, ação de bactérias, potencial redox ou presença de quelantes orgânicos (CONCEIÇÃO, 2004). Esse fato pode afetar a qualidade da água originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica. Além disso, os constituintes do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, dando formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas (LIMA *et al.*, 2001).

A troca dos íons presentes na água com o sedimento aumenta em frações finas, com granulometrias inferiores a 0,062 mm. Isso ocorre não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo. Assim, a fração que corresponde ao material mais fino do sedimento, silte e argila, apresenta maior quantidade de metais que em outras frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo (LEMES *et al.*, 2003).

Os sedimentos de fundo possuem uma importante contribuição no esquema de poluição dos rios, por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não

permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais (FÁVARO *et al.*, 2008).

A ação química dos metais pesados vem despertando grande interesse ambiental. Isso se deve, em parte, ao fato desses metais não possuírem caráter de biodegradação, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução, podendo se acumular na biota aquática em níveis elevados. A concentração de metais em sedimentos pode variar de acordo com a taxa de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença de matéria orgânica (CRUVINEL & ROSOLEN, 2008). Os metais não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos. Assim sendo, a determinação de metais traço em sedimentos nos permite detectar o acréscimo de contaminação que a água está sujeita (LIMA *et al.*, 2001).

A investigação sobre a qualidade do sistema hídrico pode ser feita tomando como referência a análise da água ou do sedimento. Podem-se destacar três vantagens de se avaliar e monitorar quimicamente os sedimentos e não apenas a água: os sedimentos refletem as variações históricas da intensidade de poluição produzida na bacia; os sedimentos sustentam a vida e possuem valor ecológico, social e econômico e os sedimentos são considerados como fontes secundárias de poluição quando contaminantes estocados são liberados após ressuspensão natural ou artificial na água. Portanto, pode-se ter melhoria na qualidade atual das águas devido a políticas de controle e despoluição, porém os sedimentos podem se configurar como um remanescente do legado passado (COSTA & ROSOLEN, 2012).

2.3 – Metais tóxicos

As atividades humanas têm contribuído com o aumento dos níveis de íons metálicos em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais. Entre estas atividades pode-se destacar: mineração, efluentes domésticos e industriais, drenagens urbanas, agricultura, resíduos sólidos acondicionados de maneira inadequada, emissão de poluentes atmosféricos, entre outros. O uso de produtos agrícolas como fertilizantes e pesticidas, podem ser importantes fontes antrópicas de metais como cádmio, cromo, chumbo, zinco, cobre, arsênio, mercúrio e manganês (CONCEIÇÃO, 2004).

Muitos metais exercem uma ampla gama de efeitos tóxicos em seres humanos, na vida terrestre e aquática e em plantas. Vários deles têm o potencial de se

bioacumular, incluindo o cádmio, o cromo, o chumbo, o mercúrio e o zinco. Além disso, certas formas de cádmio e cromo têm propriedades carcinogênicas (CONCEIÇÃO, 2004).

Neste trabalho foram quantificados os metais arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel em amostras de água e de sedimento do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO. Estes metais possuem alto índice de toxicidade e podem provocar inúmeras doenças e causar até a morte, se introduzidos nos organismos em concentrações elevadas.

2.3.1 – Arsênio

O arsênio é um metal que ocorre naturalmente na crosta terrestre e está presente em mais de 200 minerais. É amplamente distribuído na biosfera e existe na natureza numa variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Em águas naturais pode ocorrer como arsenito, arseniato, íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsênico (DMA). O arsênio trivalente é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (BARRA *et al.*, 2000).

Pode ser obtido como subproduto do tratamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto e ouro. O arsênio metálico é utilizado na produção de ligas não-ferrosas e outros compostos para fabricação de semicondutores, incluindo diodos de emissão de luz, lasers, circuitos integrados e células solares. O ácido arsênico e o trióxido de arsênio são usados como descolorante, clareador e dispersante de bolhas de ar na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias (CETESB, 2012a).

O arsênio é liberado ao ambiente por fontes naturais (poeiras e vulcões) e antropogênicas, como mineração de metais não ferrosos e fundição, aplicação de agrotóxicos, herbicidas, inseticidas e desfolhantes, combustão de carvão e madeira e incineração de lixo. O transporte e distribuição do arsênio na água dependem da sua forma química e de interações com outros materiais presentes no meio. Ele é insolúvel em água, mas muitos compostos de arsênio são solúveis e podem contaminar a água subterrânea (CETESB, 2012a).

A exposição ao arsênio ocorre principalmente por ingestão de alimentos e água. A exposição ambiental por via inalatória é considerada mínima. O arsênio está

presente em quantidades-traço em todos os alimentos e as concentrações mais elevadas geralmente são encontradas em frutos do mar, carnes e grãos, com teores mais baixos em derivados do leite, vegetais e frutas. Porém, o arsênio não é um elemento essencial ao ser humano (CETESB, 2012a).

Uma longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio, através da ingestão de água potável, pode conduzir a várias doenças tais como: conjuntivite, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, gangrena nos membros e câncer de pele, pulmão, bexiga e rins (BARRA *et al.*, 2000).

2.3.2 – Cádmio

O cádmio é um metal que ocupa o 67º lugar em abundância na crosta terrestre. Na natureza ocorre geralmente associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. Seus principais minerais são o sulfeto de cádmio (CdS) e óxido de cádmio (CdO), associados a outros minerais. A forma mais comum no ambiente aquático é o cátion bivalente. Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água, já as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade. Porém, entre os metais bivalentes o cádmio é o que está mais fracamente ligado ao sedimento, apresentando uma maior mobilidade em ambientes aquáticos que outros metais (SILVA, 2009).

O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado; o sulfeto de cádmio e selenito como pigmentos em plásticos e os compostos de cádmio na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares. As fontes naturais de cádmio na atmosfera são a atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio). Os níveis de cádmio em fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas (CETESB, 2012b).

Esse metal se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos, em geral, os produtos vegetais contêm mais cádmio que os produtos de origem animal. O alimento contaminado é a principal fonte de exposição ao cádmio

para a população geral e não fumante. O hábito de fumar aumenta a exposição ao cádmio já que as folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades do metal (CETESB, 2012b).

Não apresenta função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. O efeito tóxico de uma longa exposição ao cádmio inclui danos no sistema gastrointestinal, respiratório, e também nos rins. Os danos renais mais comuns para a intoxicação por cádmio incluem proteinúria (excreção de proteínas de baixo peso molecular) e um decréscimo na taxa de filtração glomerular (diminuição na reabsorção de enzimas, aminoácidos, glicose, cálcio, cobre e fosfato inorgânico). Mesmo quando a exposição ao cádmio é interrompida, a proteinúria não diminui e a filtração glomerular reduzida piora (SILVA, 2009).

2.3.3 – *Chumbo*

O chumbo é um metal cinza-azulado abundante na crosta terrestre, sendo um constituinte essencial de muitos minerais, principalmente os que contêm zinco. O sulfeto de chumbo (galena) é o principal mineral de minério de chumbo, o qual representa a mais importante fonte primária e a principal fonte comercial (BOSSO & ENZWEILER, 2008). No ambiente a forma predominante é o íon bivalente, embora também seja encontrado, em menor escala, como íon tetravalente. Esse metal chega até o meio ambiente através de fontes naturais, deposição atmosférica, lixiviação do solo e atividades humanas. No sedimento, a adsorção do chumbo ocorre principalmente devido a quantidade de matéria orgânica e o tamanho das partículas. A maior parte do metal é retida nos sedimentos e é muito pouco transportado em água de superfície e subterrânea (SILVA, 2009).

Pode ser utilizado na forma de metal puro ou ligado a outros metais e compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está presente em várias ligas. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha (CETESB, 2012c).

O chumbo é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. A concentração deste metal

no solo geralmente é baixa, porém maior nas camadas superficiais devido à precipitação atmosférica. A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas. O chumbo pode estar presente na água de torneira como resultado de sua dissolução a partir de fontes naturais, principalmente por tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo presentes em construções antigas (CETESB, 2012c).

As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são oral e inalatória, sendo que a principal fonte no organismo é a alimentação. O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo e a sua toxicidade gera desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Os efeitos críticos incluem distúrbios no sistema nervoso, anemia, doença cardiovascular, além de distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

2.3.4 – Cromo

O cromo, metal acinzentado muito resistente à corrosão, é o 7º elemento mais abundante na crosta terrestre. Em águas superficiais, se encontra na forma solúvel de íon hexavalente, a qual pode ser estável o suficiente para ser transportada no meio aquático. Eventualmente, o íon hexavalente é convertido em íon trivalente, esta forma é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. O metal chega ao sedimento principalmente através das indústrias, fertilizantes, atividades de mineração e lixos urbanos e industriais. A forma metálica não é encontrada livre na natureza, mas obtida após o processamento industrial do minério de cromo (SILVA, 2009).

É utilizado principalmente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, pois confere resistência à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Os compostos de cromo possuem diversos usos industriais, como tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservantes de madeira e galvanoplastia (CETESB, 2012d).

O cromo e seus compostos são encontrados naturalmente em rochas, solo, poeiras, névoas vulcânicas, água, animais e plantas. Ocorre no ecossistema como resultado da intemperização do material de origem dos solos bem como pode ser introduzido através de deposições de resíduos de origem industrial. A disposição desses

materiais no solo pode causar poluição de aquíferos e do próprio solo quando os efluentes dessas indústrias são depositados ou utilizados na irrigação e/ou como insumo agrícola (CASTILHOS *et al.*, 2001).

A exposição ao cromo ocorre por inalação de ar contaminado com partículas de poeira, principalmente em atividades de mineração, soldagem, galvanização e fabricação de cimento. O cromo, especialmente na forma hexavalente, é um importante agente causador de dermatites de contato em trabalhadores, além de ser classificado como carcinógeno. Por ser corrosivo, pode causar ulcerações crônicas na pele e perfurações no septo nasal. A ingestão acidental de altas doses de compostos de cromo hexavalente pode causar falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. A forma trivalente do metal é um nutriente essencial para o ser humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, e a deficiência do cátion acarreta prejuízo na ação da insulina, no entanto, doses muito altas podem ser prejudiciais (CETESB, 2012d).

2.3.5 – Manganês

O manganês é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e se encontra largamente distribuído em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos. É um metal cinza claro que não aparece na forma elementar, mas como componente de uma grande variedade de minerais, incluindo óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos (REMIÃO, 2005).

Tanto os processos naturais quanto as atividades humanas são capazes de modificar compostos de manganês. O manganês inorgânico é utilizado na fabricação de ligas metálicas, especialmente aços, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil, e como fertilizante. O permanganato de potássio é usado como oxidante, branqueador e no tratamento de doenças da pele. As formas orgânicas são usadas em fungicidas e inibidores de fumaça, entre outros usos (CETESB, 2012e).

O manganês e seus compostos podem existir na atmosfera na forma de partículas em suspensão, resultantes da erosão do solo e emissões industriais e vulcânicas. Na água, ocorre nas formas dissolvida e suspensa, que variam conforme pH e potencial redox. Em rios, o metal é transportado adsorvido a partículas suspensas dos sedimentos (CETESB, 2012e).

Quando ingerido através do consumo de alimentos ou suplementos nutricionais, o manganês é absorvido ao longo do intestino delgado, no entanto, apresenta baixa toxicidade após ingestão. A exposição ao metal também ocorre através dos fumos e poeiras do manganês, sendo o trato respiratório a principal via de introdução e absorção. No sangue, se encontra principalmente nos eritrócitos, porém em níveis mais elevados é possível encontrá-lo no fígado, conjugado aos sais biliares (REMIÃO, 2005).

O manganês, em pequenas quantidades, é um nutriente essencial para os seres vivos, desempenhando um papel importante na função do sistema nervoso, mineralização dos ossos, no metabolismo energético e de proteínas, regulação metabólica e proteção celular. Entretanto, a exposição crônica a este metal, principalmente durante estágios embrionários ou pós-natais, pode induzir diversos eventos tóxicos, onde o sistema nervoso central é o alvo principal. Alta exposição ao manganês tem sido associada a doenças tais como Alzheimer's, esclerose lateral amiotrófica, Parkinson's, esquizofrenia e autismo (HERNÁNDEZ & PINTO, 2010).

2.3.6 – *Níquel*

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre e suas principais fontes são os minérios na forma de sulfeto de níquel (DUARTE & PASQUAL, 2000). É um metal prateado, brilhante, muito dúctil e maleável, razoavelmente duro, que pode ser facilmente forjado e soldado, com boa condutividade térmica e elétrica (NASCIMENTO, 2008). Combina-se naturalmente com outros elementos, formando compostos inorgânicos solúveis, como os hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e insolúveis, como os óxidos e sulfetos. O níquel possui diferentes estados de oxidação e o mais frequente é o íon bivalente, que tem a capacidade de formar vários complexos (CETESB, 2012f).

Os principais usos do níquel são na fabricação de aço inoxidável, na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, na fabricação de baterias (baterias de níquel-cádmio), produtos de petróleo, placas elétricas, pigmentos inorgânicos e catalizadores (DUARTE & PASQUAL, 2000). Pode ser combinado com outros metais para formar ligas altamente resistentes à alta temperatura e à corrosão que podem ser utilizadas na cunhagem de moedas e fabricação de jóias (NASCIMENTO, 2008).

O níquel é emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas. Entre as fontes antropogênicas, que contribuem para a elevação da concentração de níquel, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis fósseis e óleos, a incineração do lixo, a combustão de carvão, a mineração, a aplicação de lodos de esgoto no solo e a liberação dos resíduos das indústrias que utilizam níquel, ligas e compostos, no seu processo de fabricação ou fundição (DUARTE & PASQUAL, 2000).

A exposição da população ao níquel pode ocorrer por inalação de ar, ingestão de água e alimentos ou contato com a pele. A exposição dérmica pode causar dermatite de contato, muito comum no uso de bijuterias e adereços de roupas contendo o metal. Outra importante via de exposição ao níquel é o tabaco. A principal via de exposição ocupacional é a respiratória e o metal é inalado principalmente na forma de poeiras de compostos insolúveis, de aerossóis formados a partir das soluções dos compostos solúveis e de vapores de carbonila de níquel (CETESB, 2012f). O níquel é um elemento carcinógeno às vias respiratórias e a sua exposição ocupacional pode levar ao câncer de pulmão, laringe e nasal (DUARTE & PASQUAL, 2000).

2.4 – Preparo de amostras

Em laboratório, a primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado visando sua preparação para os passos subsequentes. Esses procedimentos de tratamento da amostra para a análise dependem da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. Dentre todas as operações analíticas, esta etapa é a mais crítica e, em geral, é onde se cometem mais erros, que se consome mais tempo e de maior custo. Idealmente, o procedimento de tratamento da amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. Nos métodos convencionais as amostras são analisadas na forma de solução aquosa. Assim, o tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse em uma forma apropriada, para a aplicação do método de determinação escolhido (DUTRA *et al.*, 2004; ARRUDA & SANTELLI,

1997). Dentre os procedimentos de tratamento preliminar das amostras estão, a extração assistida por ultrassom, a digestão em bloco digestor e a digestão em microondas.

2.4.1 – Extração assistida por ultrassom

Os ultrassons são ondas mecânicas com frequência maior que 16 KHz, que se propagam em ciclos sucessivos de compressão e rarefação através de qualquer meio material e que não podem ser sentidas pelo homem (KORN *et al.*, 2003). A sensibilidade do ouvido humano está na faixa de 16 Hz a 16 KHz, a frequência característica de ultrassom, em geral, está no intervalo de 16 KHz a 1 MHz. Sendo que frequências de 1 a 10 MHz correspondem à região de alta frequência (MARTINES *et al.*, 2000). Na Figura 2.1 está demonstrada a região de frequência do som.

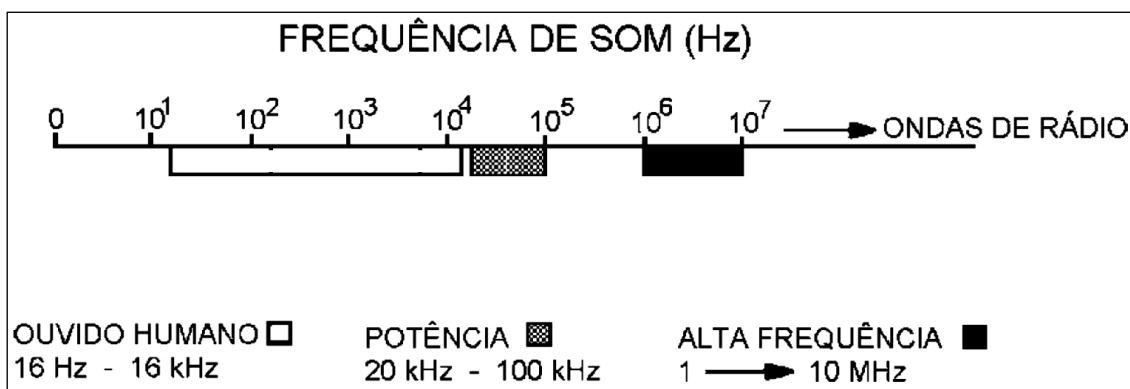


Figura 2.1 – Região de frequência do som (MARTINES *et al.*, 2000).

Os banhos de ultrassom podem ser caracterizados como recipientes metálicos, no fundo dos quais são acoplados transdutores piezelétricos (normalmente cerâmicas), os quais são responsáveis por gerar os ultrassons. Ao ser aplicada uma corrente alternada no transdutor, este sofre deformações eletroelastomecânicas, resultando na produção de ondas ultrassônicas. Essas ondas, normalmente com frequências de 20 KHz ou 40 KHz, são transferidas para o banho e, conseqüentemente, para tudo que nele estiver contido (KORN *et al.*, 2003). Um esquema para um banho de ultrassom é apresentado na Figura 2.2.

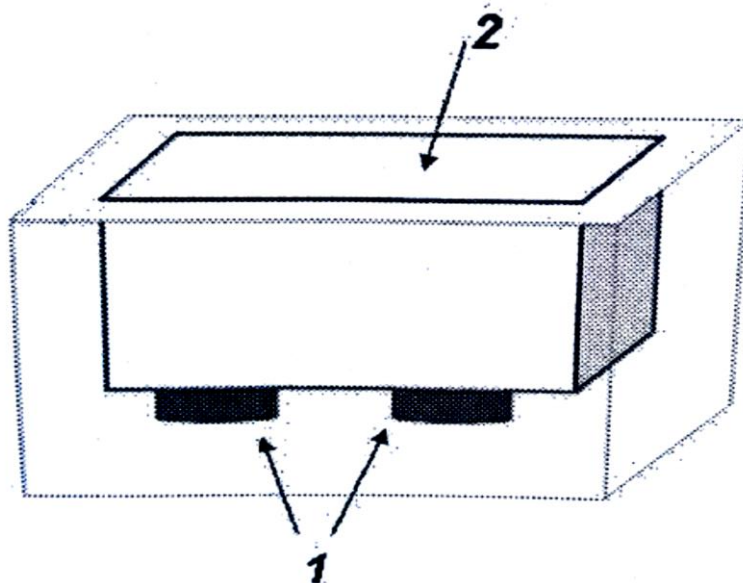


Figura 2.2 – Esquema de um banho de ultrassom:
(1) piezocerâmica, (2) tanque (KRUG, 2010).

A cavitação é um fenômeno que ocorre quando líquidos são expostos às ondas ultrassônicas, o que leva à produção de bolhas de dimensões micrométricas no meio do líquido irradiado devido ao estresse induzido durante a passagem da onda. As dimensões das bolhas aumentam e diminuem nas consecutivas fases de rarefação e compressão das ondas que se propagam no meio. Na fase de rarefação, as cavidades estão vazias para as quais migram poucas moléculas dos gases dissolvidos no meio e vapores do solvente, levando à nucleação de bolhas no seio do líquido. Na fase de compressão, uma fração de moléculas de gases e/ou vapores migrará da bolha para o meio líquido, resultando na diminuição das dimensões das bolhas. As sucessões desses ciclos levam ao aumento do diâmetro destas bolhas nas fases seguintes de rarefação, até que atinja sua dimensão crítica e, durante a fase seguinte de compressão, a pressão externa é maior que a pressão interna na bolha, levando à implosão da mesma, como está representado na Figura 2.3 (KORN *et al.*, 2003; KRUG, 2010).

A implosão de uma bolha de cavitação eleva, pontualmente, a temperatura e a pressão para valores extremos. Dessa forma, cada bolha de cavitação comporta-se como um reator de dimensões micrométricas gerando o rompimento de ligações químicas das moléculas que penetraram na bolha. Este rompimento de ligações é o promotor da produção de radicais livres no meio irradiado e, sendo estas espécies muito instáveis, assumem a responsabilidade pelo incremento da reatividade química. Este fenômeno é predominantemente evidenciado para ultrassons de baixa frequência,

uma vez que o período de propagação da onda é suficientemente longo para permitir a formação das bolhas de cavitação (KORN *et al.*, 2003; KRUG, 2010).

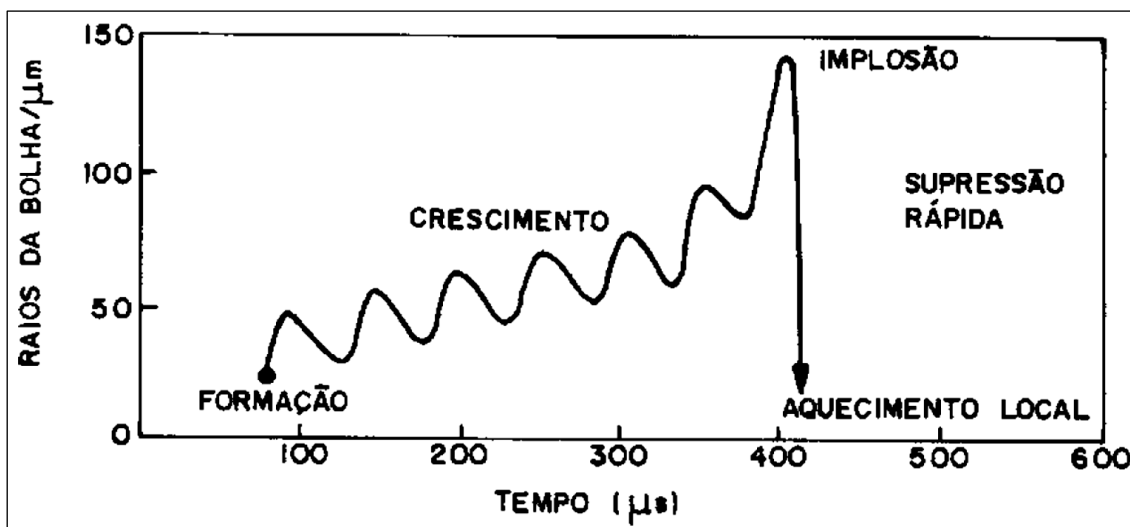


Figura 2.3 – Dinâmica temporal de uma bolha de cavitação (MARTINES *et al.*, 2000).

Nos laboratórios de análise química os banhos de ultrassom são comumente empregados para limpeza de materiais, especialmente vidrarias e vasilhames de amostragem. Estes sistemas geradores de ondas ultrassônicas também são largamente empregados na etapa de preparo de amostras, seja em processos de extração de espécies químicas ou de dissolução de amostras sólidas. Os fundamentos para aplicação do ultrassom nesses processos estão relacionados com as ondas de choque resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, aumentando, na solução, a concentração das espécies presentes no material sob investigação. A vibração causada pelos ultrassons minimiza o gradiente de concentração na vizinhança da superfície do sólido presente no meio exposto e possibilita o arraste para a solução de espécies químicas da superfície do sólido (KORN *et al.*, 2003).

2.4.2 – Digestão em bloco digestor

Os laboratórios analíticos de todo o mundo estão sempre em busca de maneiras simples e rápidas para digestão de amostras na análise de traços de metais. Ao longo dos anos, e com vários graus de sucesso, novas técnicas foram desenvolvidas e adotadas para acelerar o processo de preparação de amostras. Com isso os blocos

digestores surgiram como uma excelente opção para digerir um grande número de amostras, na presença de um ou mais ácidos e em condições estritamente controladas. Este sistema de digestão aquece as amostras até a temperatura requerida, utilizando a pressão ambiente e velocidade controlada. O sistema, em seguida, mantém as amostras na temperatura máxima de reação até que a digestão seja completa. Sob estas condições, o ácido digere as amostras para libertar os elementos químicos componentes para análise subsequente (QUESTRON, 2009). A Figura 2.4 mostra um sistema de digestão em bloco digestor.



Figura 2.4 – Sistema de digestão em bloco digestor.

Especialmente no setor de análise ambiental, existem procedimentos padronizados (como USEPA 3030, 3050 e outros) para a digestão em bloco digestor. A digestão em bloco é uma versão multi-amostra da digestão em placa. Ele permite o preparo de múltiplas amostras em modo simultâneo com peso elevado de amostras e, portanto, é ideal para soluções heterogêneas. O controle preciso da temperatura permite a otimização das condições de digestão, proporcionando assim resultados reprodutíveis (QUESTRON, 2009).

2.4.3 – Digestão em forno de microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas localizadas entre a radiação do infravermelho e a radiação das ondas de radiofrequência. Cobrem uma faixa de frequência do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz (comprimentos de onda de 1 a 10^{-3} m), como pode ser visto na Figura 2.5 (KRUG, 2010; COELHO, 2000).

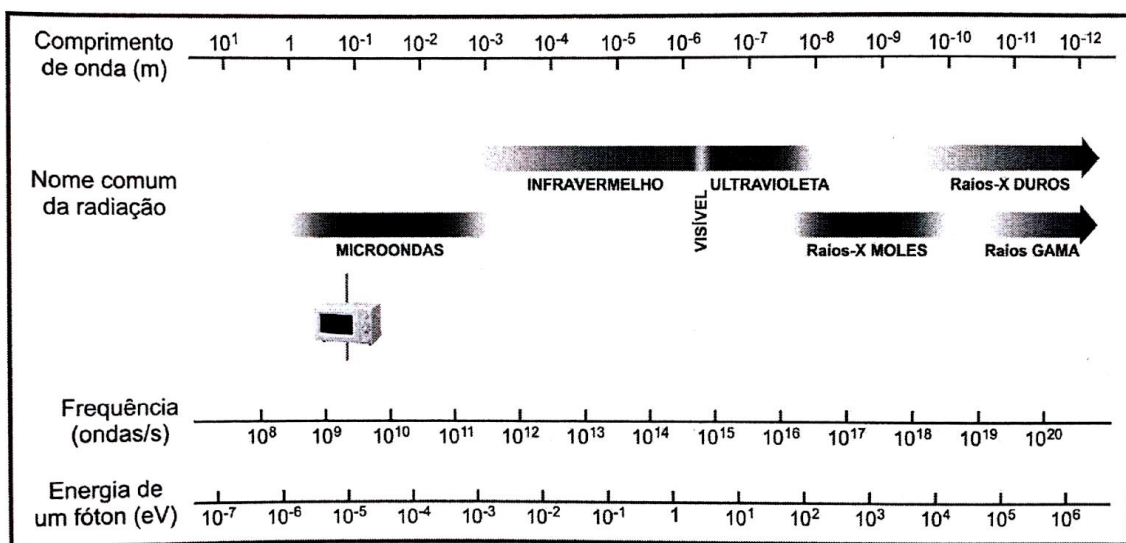


Figura 2.5 – Representação de uma parte do espectro eletromagnético (KRUG, 2010).

A radiação microondas é uma radiação não ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo ocorre o aquecimento, sendo que este não é produzido por fonte externa, mas sim pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra (COELHO, 2000).

A digestão empregando microondas é uma opção interessante para o procedimento de abertura de amostras. Quando um material não transparente às microondas absorve este tipo de radiação ele pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura devido, principalmente, à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente. Esse processo ocorre quando a radiação microondas interage com a solução ácida usada para a decomposição da amostra de interesse e

resulta em um movimento molecular no material, que contribui para o seu aquecimento (KRUG, 2010).

Existem dois tipos de fornos de microondas que são empregados em laboratórios para o preparo de amostras: os que utilizam frascos fechados a pressões elevadas, no qual a energia das microondas é dispersa por toda a cavidade; e os que operam com a energia das microondas em um sistema focalizado a pressão atmosférica, emitindo radiação focalizada na parte do frasco de decomposição contendo a amostra (SILVA, 2009).

A decomposição assistida por radiação microondas que utiliza frascos fechados apresenta algumas vantagens quando comparadas com os sistemas abertos, como banho de ultrassom e bloco digestor (KRUG, 2010; SILVA, 2009):

- Maior eficiência na decomposição em altas temperaturas;
- Risco reduzido de perdas de analitos por volatilização;
- Risco reduzido de contaminações da amostra;
- Menor consumo de reagentes;
- Decomposição de um número considerável de amostras;
- Redução do tempo de digestão;
- Risco reduzido ao operador.

O preparo de amostras por microondas através do sistema focalizado também oferece várias vantagens (COELHO, 2000; SILVA, 2009):

- Operação a pressão atmosférica;
- Possibilidade de automação;
- Adição de reagentes em fase de digestão;
- Possibilidade de uso de uma variedade de reagentes;
- Uso de maiores volumes e massas;
- Risco reduzido ao operador.

Um forno de microondas para fins analíticos (Figura 2.6) é constituído, fundamentalmente, por seis componentes: magnetron (gerador de microondas), guia de

ondas, distribuidor de ondas (refletor rotatório), cavidade do forno, frasco de decomposição, rotor (KRUG, 2010).

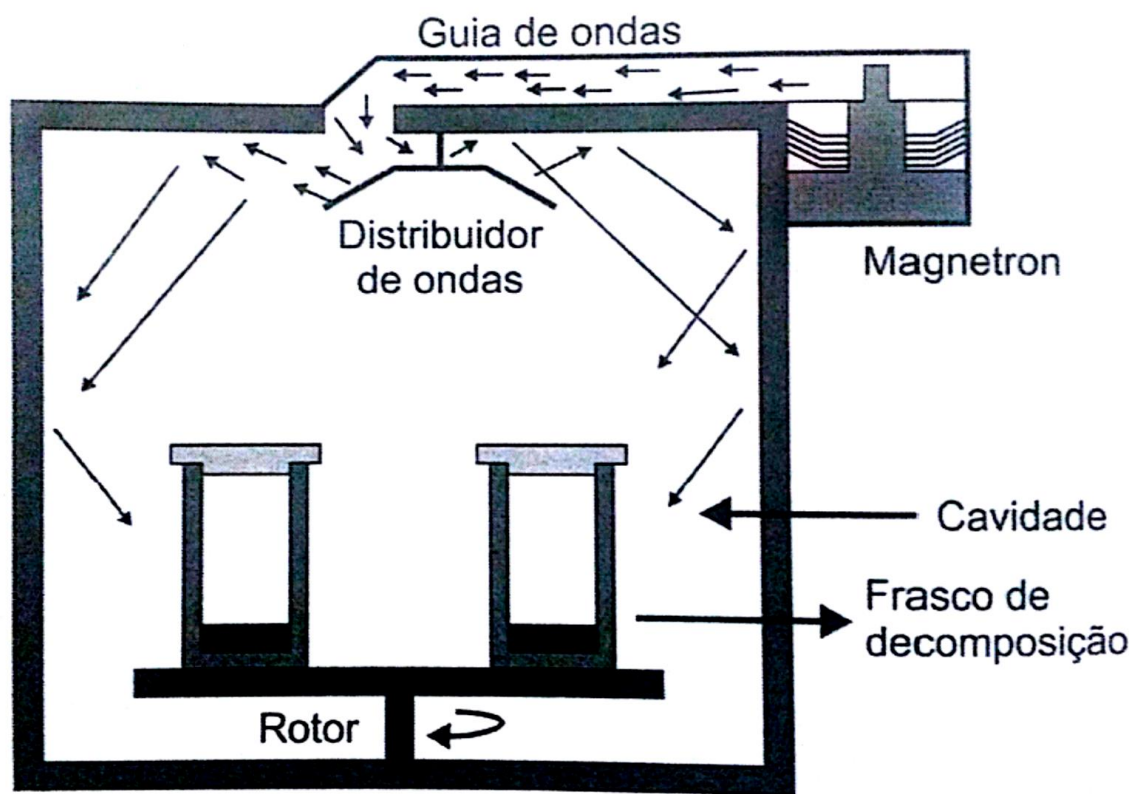


Figura 2.6 – Esquema de um forno de microondas, com frascos de decomposição em um rotor, sob a ação da radiação microondas (KRUG, 2010).

A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia de ondas e inserida diretamente na cavidade do forno, onde é dispersada pelo distribuidor em várias direções, sendo, então, absorvidas pelas moléculas das amostras e dos solventes. A bandeja rotatória permite expor a amostra a uma radiação homogênea e reprodutível (KRUG, 2010; SILVA, 2009).

2.5 – Espectrometria de absorção atômica

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) tem como princípio fundamental a medida da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária por átomos gasosos no estado fundamental (KRUG *et al.*, 2004). Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de raias estreitas características, devido às transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos (COSTA, 2013).

Cada átomo tem um número específico de elétrons, os quais estão associados ao núcleo atômico e organizados em uma estrutura orbital característica de cada elemento. O estado de energia mais baixo de um átomo, ou seja, a configuração eletrônica mais estável é conhecida como estado fundamental. Quando uma determinada quantidade de energia é transmitida ao átomo, o átomo absorve a energia e um elétron da camada externa é promovido para uma orbital de energia superior, originando uma configuração eletrônica menos estável, o chamado estado excitado. Devido à instabilidade desta configuração, o átomo irá regressar ao seu estado fundamental imediata e espontaneamente. O elétron ao regressar à sua posição estável no orbital, irá emitir radiação com energia equivalente à inicialmente absorvida no processo de excitação (FARIA, 2012; MUSTRA, 2009). A Figura 2.7 ilustra o processo de excitação, devido ao fornecimento de energia, e de decaimento espontâneo.

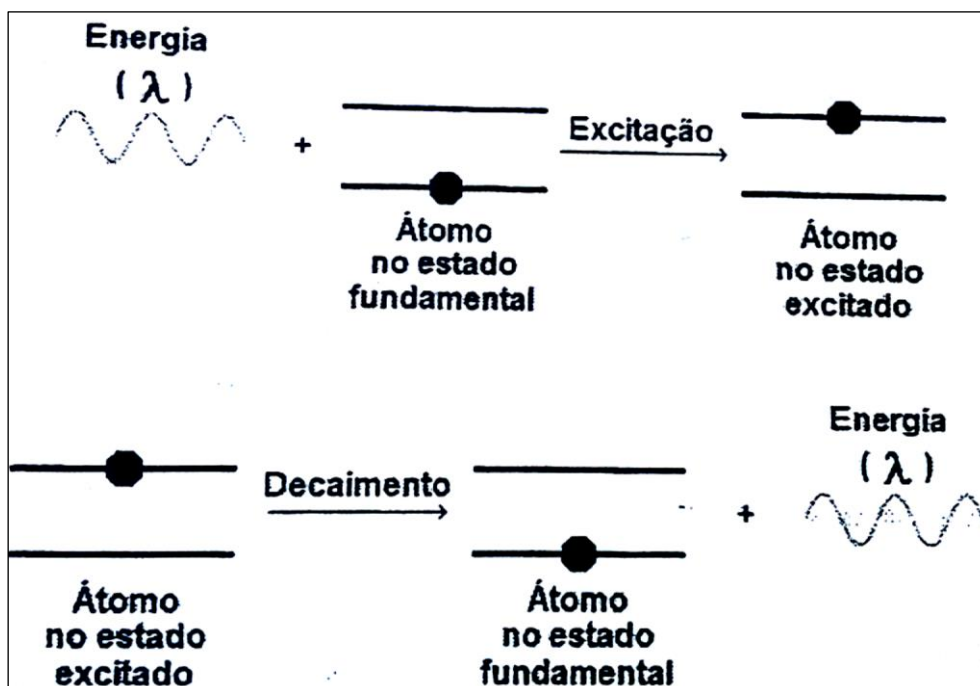


Figura 2.7 – Processo de excitação e decaimento do elétron (FARIA, 2012).

O comprimento de onda da radiação emitida está diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorre. Como cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, o comprimento de onda emitido é característico de cada um. Quanto mais complexa é a configuração orbital de um átomo mais transições eletrônicas poderão ocorrer e cada transição resulta na emissão de luz ou radiação com comprimento de onda característico (MUSTRA, 2009).

Essa capacidade que o átomo tem de absorver luz a um determinado comprimento de onda é usada na técnica de AAS. O elemento a ser determinado é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, denominado atomização, através da qual se faz passar o feixe de radiação proveniente de uma fonte apropriada (COSTA, 2013). Através da medida da quantidade de radiação absorvida, torna-se possível a determinação quantitativa de elementos químicos em uma ampla variedade de amostras (KRUG *et al.*, 2004).

Os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica incluem: fonte de radiação, que emite o espectro do elemento de interesse; célula de atomização, na qual os átomos da amostra são produzidos; monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado; detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica; e um display (ou registrador) que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado (JUNIOR *et al.*, 2012). A Figura 2.8 mostra um diagrama para um espectrômetro de absorção atômica.

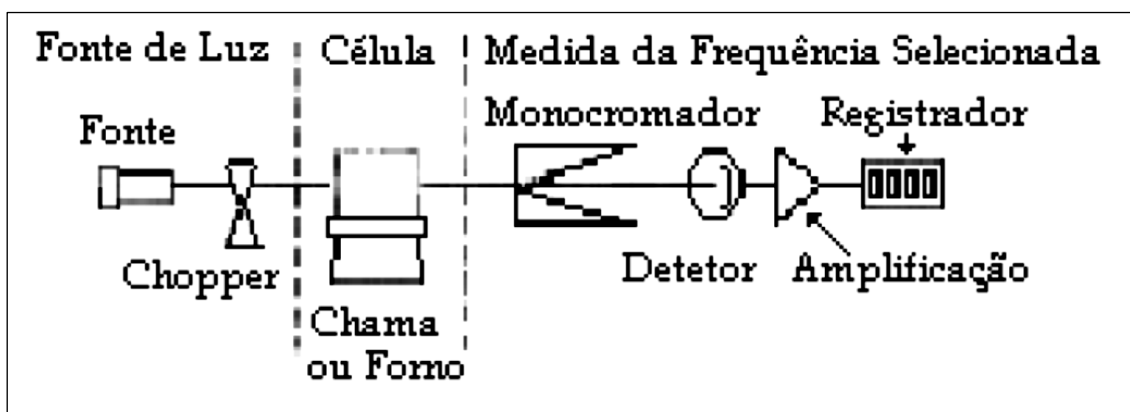


Figura 2.8 – Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica (JUNIOR *et al.*, 2012).

As três principais fontes de radiação nas quais se promove a excitação de elementos capazes de emitir radiação eletromagnética são as seguintes: lâmpadas de cátodo oco (HCL), fontes de espectros contínuos e lâmpadas de descargas sem eletrodo (EDL). Os dois tipos de atomizadores mais utilizados em AAS são o chama e o forno de grafite. A Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) é mais utilizada para análises elementares em níveis de mg L^{-1} , enquanto que a Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) é utilizada para determinações de

baixas concentrações, em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ e para quantificar elementos refratários (KRUG *et al.*, 2004).

Em um espectrômetro de absorção atômica por chama a solução da amostra é aspirada e nebulizada na forma de aerossol em uma câmara de nebulização. Esse aerossol é formado por pequenas gotículas dispersas em gás que entram na câmara de nebulização e chegam ao queimador arrastado pelos gases combustível e oxidante. Sob a elevada temperatura do ambiente da chama as partículas são volatilizadas e, em seguida, atomizadas (conversão da espécie volatilizada em átomos livres). Assim, a finalidade da chama é transformar íons e moléculas em átomos no estado fundamental. O tipo de chama mais utilizado em FAAS é a mistura ar-acetileno, numa proporção relativamente alta de oxidante em relação ao combustível (chama azul), porém também se utiliza chama de óxido nitroso-acetileno (KRUG *et al.*, 2004). Um esquema do espectrômetro de absorção atômica por chama e seus principais componentes são demonstrados pela Figura 2.9.

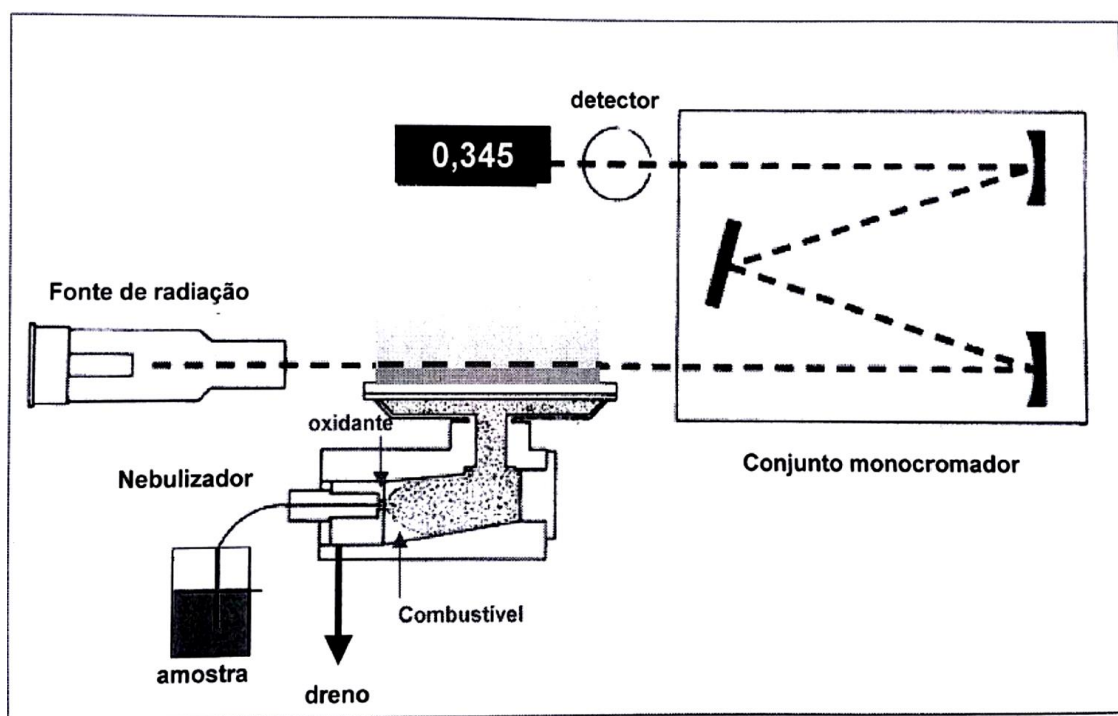


Figura 2.9 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica por chama (KRUG *et al.*, 2004).

A técnica de GFAAS é muito utilizada para determinações elementares. A sua instrumentação convencional consiste no acoplamento de um tubo cilíndrico oco de grafite no interior do forno, aquecido eletricamente por resistividade. O tubo de

grafite se ajusta aos eletrodos localizados na extremidade do sistema atomizador onde são resfriados à água. Um fluxo de gás interno, geralmente argônio, flui das extremidades para a parte central evitando a entrada do ar e eliminando os vapores gerados pela matriz (COSTA, 2013). Após a introdução de uma pequena quantidade de amostra no interior do tubo de grafite, postado no caminho ótico do equipamento, são programados estágios de aquecimentos que promovem a remoção do solvente, da matriz da amostra e por último a vaporização dos compostos contendo as espécies de interesse. É possível programar além da temperatura, a velocidade de aquecimento e o tempo em que o forno permanecerá em uma dada temperatura (FARIA, 2012). A Figura 2.10 mostra um esquema de um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite.

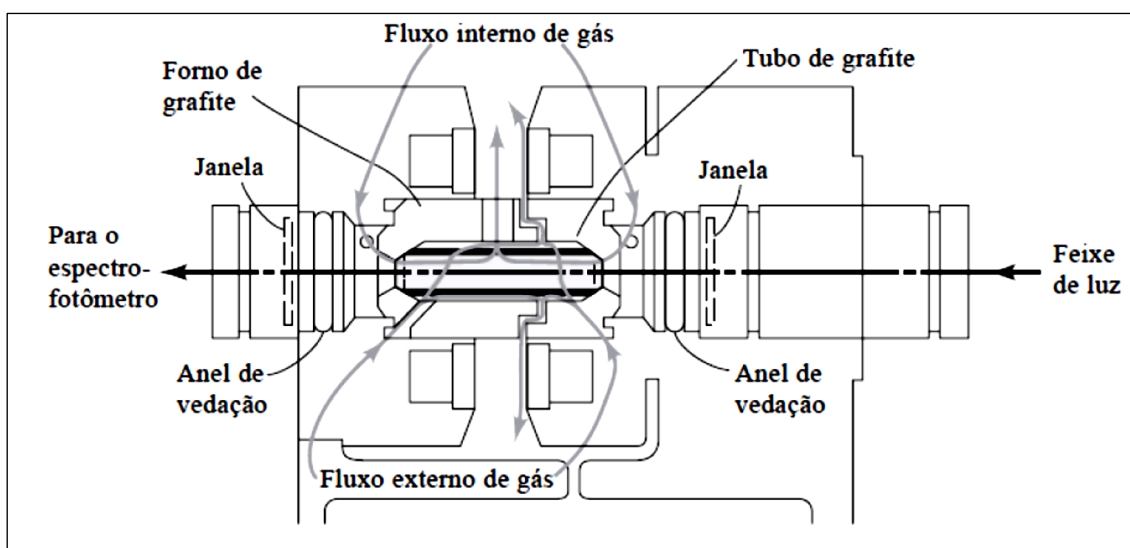


Figura 2.10 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (COSTA, 2013).

Se comparada com a FAAS, a GFAAS é substancialmente mais sensível e versátil, face à configuração do tubo de grafite e ao seu caráter dual: reator químico e atomizador. A técnica de GFAAS também é susceptível a alterações instrumentais e operacionais. As variações na temperatura e taxa de aquecimento do tubo de grafite, o volume injetado de amostra, a radiação emitida da fonte, as diluições, a estrutura do atomizador, são alguns exemplos de parâmetros que podem afetar o desempenho analítico (FERNANDES *et al.*, 2003).

3 – OBJETIVOS

Dentre os objetivos gerais deste trabalho estão: avaliar o potencial de contaminação por metais pesados dos sedimentos de fundo do Ribeirão Samambaia, localizado em Catalão-GO, para isso a abertura das amostras de sedimentos foi feita empregando extração assistida por ultrassom, digestão em bloco digestor e digestão em forno de microondas; realizar a comparação dos métodos de abertura e a quantificação de metais fixados em amostras de sedimentos e também em amostras de água e, no local da amostragem, proceder à análise de parâmetros físico-químicos.

Como objetivos específicos têm-se:

- Avaliar a qualidade do Ribeirão Samambaia através da análise físico-química da água e da quantificação de metais em amostras de sedimento e em amostras de água;
- Determinar as concentrações de arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel presentes nos sedimentos e na água, com a utilização de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) ou Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS);
- Conhecer a natureza dos sedimentos, caracterizando-os do ponto de vista granulométrico;
- Avaliar o risco ambiental por meio da análise de metais pesados;
- Implementar metodologia analítica que permita extrair e quantificar metais em amostras de sedimentos.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Equipamentos e acessórios

Para o desenvolvimento e execução deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e acessórios:

- Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400;
- Espectrômetro de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite, marca Varian, modelo AA 240Z;
- Lâmpadas de catodo oco de chumbo, cromo, manganês e níquel, marca Perkin Elmer e lâmpadas de catodo oco de arsênio e cádmio, marca Varian;
- Sonda multiparâmetros, marca Horiba, modelo Water Quality Checker U-10;
- Banho de ultrassom, marca Branson, modelo MTH-2510;
- Bloco digestor, marca Hach, modelo DRB 200;
- Forno de microondas, marca Provecto, modelo DGT 100 plus;
- Agitador de peneiras eletromagnético, marca Bertel;
- Peneira granulométrica de malha 0,062 mm, marca Bertel;
- Chapa de aquecimento, marca Vertex, modelo DB-IV;
- Balança analítica, marca Mettler Toledo, modelo AB204;
- Desionizador de água, marca Gehaka, modelo CG-200;
- Vidrarias e outros materiais comuns em um laboratório de química.

Todos os frascos, vidrarias e outros materiais utilizados nos experimentos foram descontaminados em banho de ácido nítrico (Synth) 10 % (v/v) por um período de 24 h, lavados várias vezes com água desionizada e secos à temperatura ambiente.

4.2 – Reagentes e soluções

Foram utilizados reagentes de grau analítico para o desenvolvimento deste trabalho, os quais estão listados a seguir:

- Ácido nítrico 65 %, marca Synth;
- Ácido clorídrico 37 %, marca Vetec;

- Soluções padrão 1000 mg L⁻¹ de chumbo, cromo, manganês e níquel, marca Vetec;
- Soluções padrão 1000 mg L⁻¹ de arsênio, cádmio, irídio e ródio, marca Fluka;
- Material de Referência Certificada de sedimento, RTC-CRM016, Trace Metals Fresh Water Sediment 3, marca Sigma-Aldrich.

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada. A relação das soluções e a descrição de preparação encontram-se a seguir:

- Soluções estoque 100 mg L⁻¹ de arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel: preparadas por diluição das soluções padrão 1000 mg L⁻¹. Foram transferidos 5 mL das soluções padrão 1000 mg L⁻¹ para balões de 50 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Solução trabalho 0,5 mg L⁻¹ de arsênio: preparada por diluição da solução estoque 100 mg L⁻¹ de arsênio. Transferiu-se 0,5 mL da solução estoque 100 mg L⁻¹ para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Solução trabalho 0,1 mg L⁻¹ de cádmio: preparada por diluição da solução estoque 100 mg L⁻¹ de cádmio. Transferiu-se 0,1 mL da solução estoque 100 mg L⁻¹ para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Soluções padrão 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹, utilizadas para a construção das curvas de calibração de chumbo, cromo, manganês e níquel: preparadas por diluição das soluções estoque 100 mg L⁻¹. Foram transferidos, respectivamente, 1, 2, 3, 4 e 5 mL de cada solução estoque 100 mg L⁻¹ para balões de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Solução padrão 50 µg L⁻¹ de arsênio, utilizada como mãe para a construção da curva de calibração: preparada por diluição da solução estoque 0,5 mg L⁻¹ de arsênio. Foi transferido 1 mL da solução estoque 0,5 mg L⁻¹ de arsênio para um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Solução padrão 1 µg L⁻¹ de cádmio utilizada como mãe para a construção da curva de calibração: preparada por diluição da solução estoque 0,1 mg L⁻¹ de cádmio. Foi transferido 0,1 mL da solução estoque 0,1 mg L⁻¹ de cádmio para um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Água régia: preparada pela mistura de uma parte de ácido nítrico 65 % com três partes de ácido clorídrico 37 %, em volume.

4.3 – Localização da área de estudo e coleta das amostras de sedimento e de água

A cidade de Catalão está situada no sudeste goiano e se localiza a 248 km de Goiânia e 305 km de Brasília, é cortada pelas rodovias GO-210 (Catalão-Goiandira), GO-330 (Ouvidor-Catalão-Goiânia) e BR-050 (Uberlândia-Catalão-Brasília). A Bacia Hidrográfica do Ribeirão Samambaia localiza-se ao norte/nordeste de Catalão na área delimitada pela BR-050 e pela GO-330, a Figura 4.1 mostra a localização da área de estudo no ribeirão.

Na área da bacia são desenvolvidas atividades agropecuárias, como monocultura de grãos e cultivo de pastagens, atividades de produção de hortifrutigranjeiros, além de fornecer água para o abastecimento urbano (SILVA, 2010). Assim, a escolha do Ribeirão Samambaia para a realização do trabalho deve-se ao fato de sua grande importância para a população de Catalão, fazendo-se necessário o seu monitoramento. Uma das formas de conduzir este monitoramento é avaliar e quantificar os possíveis metais que podem estar presentes na água ou fixados nos sedimentos.

As amostras de sedimentos e de água foram coletadas nos períodos matutino e vespertino, às margens do Ribeirão Samambaia em sete pontos de amostragem, os quais são demonstrados pela Figura 4.2. Estes pontos foram determinados de modo a serem representativos da influência de cada atividade antrópica que é desenvolvida ao longo do ribeirão, como atividades de pastagem, agricultura, captação de água e urbanização:

- Ponto 1: Está localizado próximo à ponte da GO-330 e ele é o representativo de exutório de toda área da bacia;
- Ponto 2: Está localizado no trecho de captação de água pela Superintendência Municipal de Água e Esgoto de Catalão (SAE) e objetiva avaliar a qualidade da água bruta destinada ao abastecimento;
- Pontos 3 e 4: Estão localizados em áreas destinadas a pastagens, buscando-se representar as influências dessa atividade na qualidade da água do manancial;
- Ponto 5: Está localizado em um afluente do Ribeirão Samambaia em uma área onde há presença de atividades urbanas. No local foi observado o desenvolvimento de atividades agrícolas com cultura irrigada e é o ponto que representa o trecho mais próximo à cidade, abrangendo a área urbana;

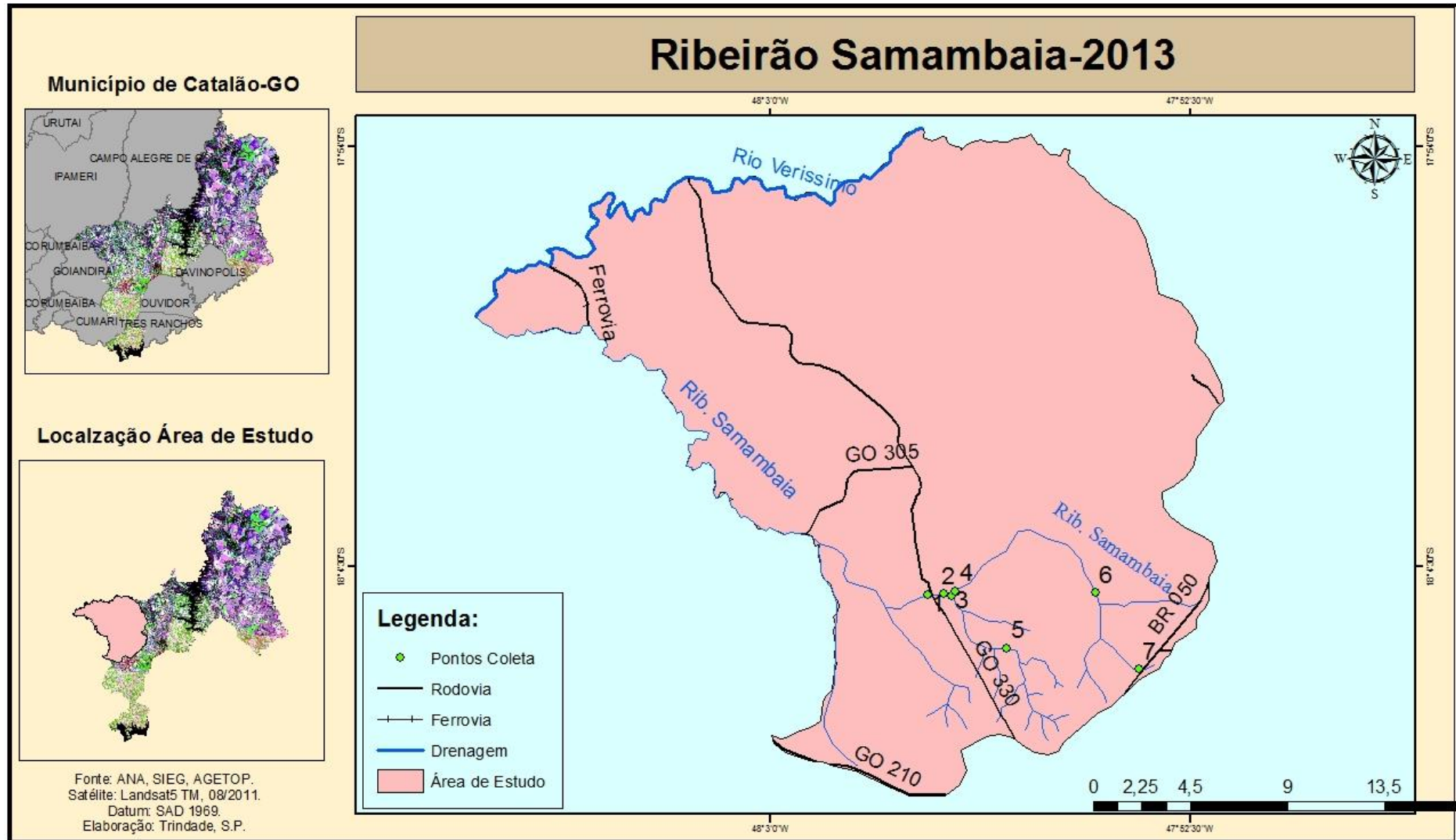


Figura 4.1 – Mapa da localização da área de estudo: Ribeirão Samambaia, Catalão-GO.

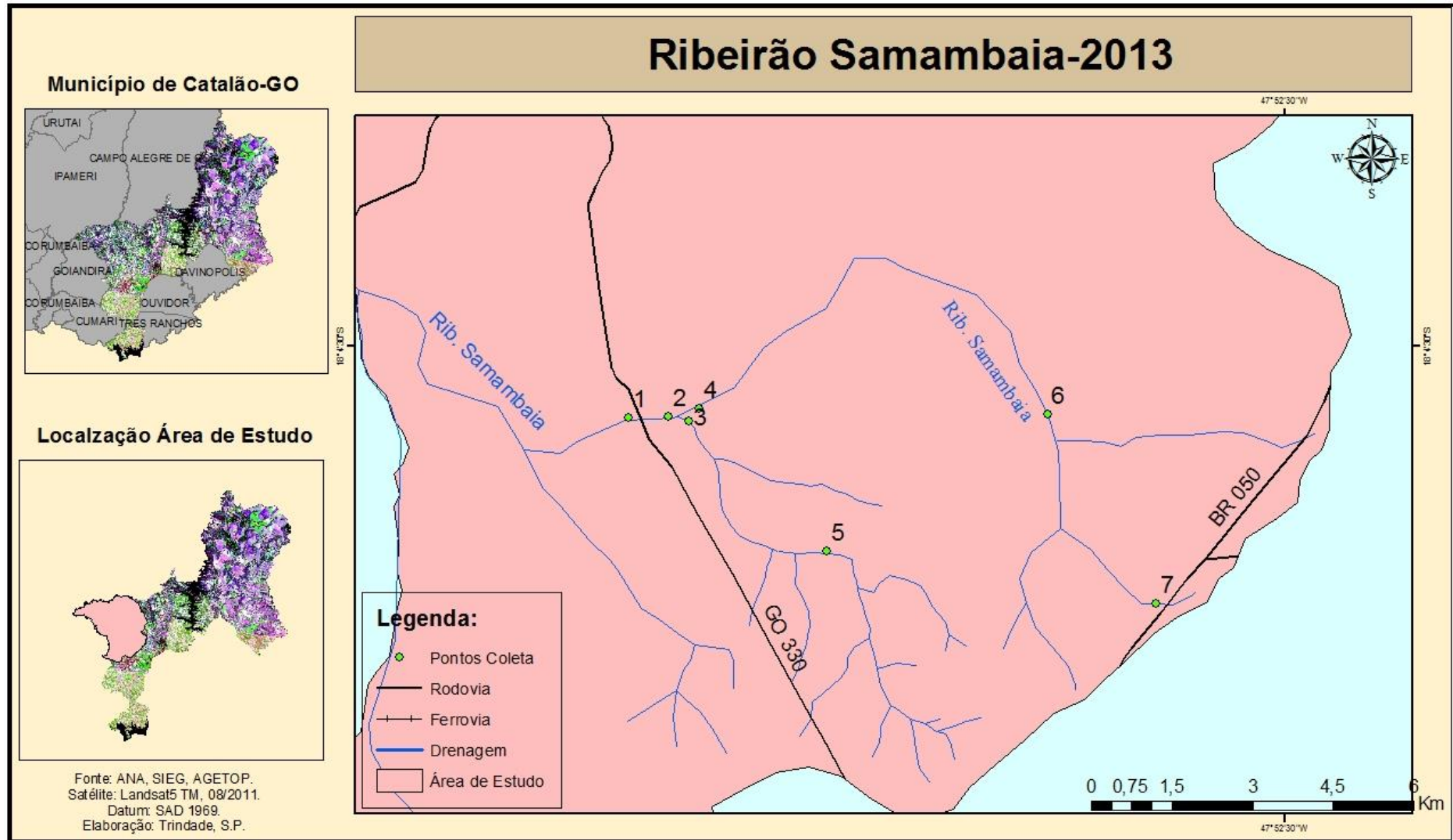


Figura 4.2 – Mapa aproximado dos pontos de coleta das amostras de sedimento e de água no Ribeirão Samambaia, Catalão-GO.

- Ponto 6: Está localizado em área ocupada pela agricultura (com presença de cultura irrigada) e pela criação de animais granjeiros apresentando um maior número dessas atividades nas imediações;
- Ponto 7: Está localizado na margem da BR-050 e representa o ponto mais próximo da cabeceira do Ribeirão Samambaia.

Os pontos de coleta das amostras foram localizados por Sistema de Posicionamento Global (GPS – Garmim MAP 60CS) para futuras coletas e comparações de resultados. A Tabela 4.1 apresenta os pontos de coleta identificando suas coordenadas geográficas, altitudes e referenciais de localização.

Tabela 4.1 – Coordenadas geográficas, altitudes e referenciais de localização dos pontos de amostragem.

Pontos de amostragem	Coordenadas geográficas	Altitude (metro)	Referenciais de localização
Ponto 1	18°05'13,4" S 47°59'04,7" O	740	Ribeirão Samambaia, ponte da GO-330
Ponto 2	18°05'12,8" S 47°58'40,8" O	747	Ribeirão Samambaia, captação de água pela SAE
Ponto 3	18°05'15,6" S 47°58'28,5" O	745	Afluente do Ribeirão Samambaia
Ponto 4	18°05'08,1" S 47°58'22,7" O	745	Ribeirão Samambaia
Ponto 5	18°06'34,1" S 47°57'05,3" O	812	Afluente do Ribeirão Samambaia
Ponto 6	18°05'10,8" S 47°54'53,2" O	814	Ribeirão Samambaia
Ponto 7	18°07'08,2" S 47°53'47,1" O	847	Cabeceira do Ribeirão Samambaia, próximo à margem da BR-050

Foram coletadas amostras de sedimento apenas nos primeiros 10 cm da coluna sedimentar. Esta profundidade foi escolhida, pois se acredita que, caso exista contaminação, ela é relativamente recente que corresponde à história de ocupação da área (MOSCA, 2004). A coleta dos sedimentos foi realizada manualmente, utilizando um pegador de plástico. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e transportadas até o laboratório. Coletou-se cerca de 2 Kg de sedimento por ponto de amostragem. Realizou-se a coleta e acondicionamento das amostras de acordo com Nogueira & Souza (2005).

As amostras de água foram coletadas em garrafas plásticas transparentes de 2 litros descontaminadas em banho de ácido nítrico 10 % (v/v) por um período de 24 horas e lavados várias vezes com água desionizada. No local de coleta a tampa foi retirada e a garrafa mergulhada a aproximadamente 15 a 30 cm, com a boca do frasco contra a corrente, enchendo-a até aproximadamente a metade. Essa água foi utilizada para enxágue e depois foi dispensada. Após essa operação, mergulhou-se o frasco, completando-o por inteiro, deixando apenas um pequeno espaço vazio para a homogeneização da amostra. No laboratório as amostras de água foram refrigeradas à aproximadamente 4 °C até o momento da análise. A coleta, acondicionamento e preservação das amostras foram feitas de acordo com Nogueira & Souza (2005).

4.4 – Tratamento preliminar das amostras de sedimento

No laboratório os sedimentos foram homogeneizados, secos em estufa a 40 °C até massa constante e pulverizados com a utilização de almofariz e pistilo de porcelana. Na sequência, as amostras foram peneiradas com a utilização de um agitador de peneiras eletromagnético e peneira granulométrica de malha 0,062 mm, as fases de maior granulometria como cascalhos e areia foram descartadas. As amostras de sedimento peneirado foram acondicionadas em sacos plásticos até o momento da extração dos metais. O tratamento preliminar e acondicionamento das amostras foram realizados seguindo os procedimentos citados por Nogueira & Souza (2005).

4.5 – Análise dos parâmetros físico-químicos da água

Oportunamente foi realizada, nos locais da amostragem, para todos os pontos de coleta, a avaliação de parâmetros físico-químicos da água. Esta análise foi feita nos períodos matutino e vespertino, com a utilização de uma sonda

multiparâmetros previamente calibrada. Foram medidos os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura, e salinidade.

4.6 – Abertura das amostras de sedimento

Para que uma espécie química seja determinada deve-se converter a amostra em uma forma adequada, de acordo com a técnica de quantificação. As técnicas utilizadas, FAAS e GFAAS, exigem a introdução das amostras na forma de soluções aquosas, assim procedeu-se a aberturas das amostras de sedimento. Foram avaliadas e comparadas entre si três metodologias de abertura: extração assistida por ultrassom, digestão em bloco digestor e digestão em forno de microondas. Os procedimentos de abertura foram aplicados para todas as amostras de sedimento e para o Material de Referência Certificada de sedimento (RTC-CRM016). Os brancos das três metodologias utilizadas foram feitos seguindo os mesmos procedimentos e todas as aberturas foram realizadas em triplicata. As soluções resultantes foram armazenadas em tubos plásticos (Corning) e refrigeradas à aproximadamente 4 °C até o momento da análise.

4.6.1 – Extração assistida por banho de ultrassom

A extração assistida por banho de ultrassom foi realizada adicionando-se 200 mg da amostra e 5 mL de água régia a um béquer de 50 mL, deixou-se em repouso por 20 minutos e em seguida colocou-se, um béquer por vez, no banho de ultrassom operando em 40 KHz, a 60 °C por 50 minutos. Após a extração, a solução foi filtrada com a utilização de papel filtro (QUANTY – faixa branca), o béquer foi lavado com água desionizada e o volume foi completado para 20 mL. Esta metodologia foi baseada no procedimento de extração descrito por Kazi *et al.* (2009).

A fim de delimitar a região de maior incidência das ondas ultrassônicas, antes da realização da extração, foi feito um mapeamento do banho de ultrassom através de um simples teste utilizando uma folha de alumínio, de acordo com Krug (2010). O banho foi completado com aproximadamente 2,5 litros de água então a folha de alumínio foi colocada em seu interior para sonicar durante 1 minuto. A folha de alumínio foi perfurada extensivamente pela implosão das bolhas de cavitação durante a irradiação. A região de maior perfuração (Figura 4.3) serviu como indicativo daquela onde a intensidade dos ultrassons é maior, onde foram posicionados os fracos de reação.



Figura 4.3 – Região de maior intensidade de ondas ultrassônicas.

4.6.2 – Digestão em bloco digestor

A digestão em bloco digestor foi realizada adicionando-se 200 mg da amostra e 5 mL de água régia a um tubo de digestão de 10 mL. O tubo foi colocado no bloco digestor a 80 °C por 4 horas, em seguida a solução foi transferida para um béquer de 50 mL e este foi colocado em chapa de aquecimento até quase secura. Então, a solução foi filtrada com a utilização de papel filtro (QUANTY – faixa branca), os béqueres foram lavados com água desionizada e o volume foi completado para 20 mL. O bloco digestor utilizado suporta até 15 tubos de digestão. Este procedimento baseou-se na metodologia descrita por Kazi *et al.* (2009).

4.6.3 – Digestão e calibração em forno de microondas

A digestão em forno de microondas foi realizada adicionando-se 200 mg da amostra e 5 mL de água régia a um frasco de hostafon de 100 mL. O frasco foi levado ao forno de microondas sendo submetido ao programa de digestão descrito na Tabela 4.2. Após a digestão, a solução foi filtrada com a utilização de papel filtro (QUANTY – faixa branca), os frascos de decomposição foram lavados com água desionizada e o volume foi completado para 20 mL. O forno de microondas utilizado

suporta até 12 frascos de hostaflon. A digestão foi procedida tendo como base a metodologia utilizada por Güven & Akinci (2011).

Tabela 4.2 – Programa de digestão das amostras de sedimento no forno microondas.

Etapas	Potência (W)	Tempo (minutos)
1	200,0	8,0
2	400,0	7,0
3	600,0	1,0
4	0,0	20,0

Antes da realização da digestão das amostras no forno de microondas, este foi calibrado relacionando a potência disponível (potência real) com a potência nominal (unidades arbitrárias do equipamento). A calibração foi procedida de acordo com o recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2007), através da medida da variação da temperatura de 1000 g de água expostos a radiação de microondas por um período fixo de tempo. O forno de microondas utilizado possui níveis variáveis de potência de 0 a 999 W e sua calibração foi realizada aquecendo 1000 g de água por 120 segundos, com intervalo de potência de 100 W. As temperaturas iniciais e finais foram medidas depois de cada degrau de aquecimento.

A equação a seguir foi utilizada para o cálculo da potência disponível no forno de microondas para cada potência nominal aplicada (USEPA, 2007):

$$\text{Potência (W)} = \frac{K \cdot cp \cdot m \cdot \Delta T}{t}$$

onde:

K = fator de conversão de calorías s⁻¹ para watts (K = 4,184 W cal⁻¹ s)

cp = calor específico da água (cal g⁻¹ °C⁻¹)

m = massa da amostra de água em gramas

ΔT = temperatura final menos a temperatura inicial

t = tempo de aquecimento em segundos

Considerando as condições experimentais de 120 segundos e de 1000 g de água o calor específico da água a 25 °C é de 0,9997 cal g⁻¹ °C⁻¹. Com isso, a equação de calibração pode ser simplificada para:

$$\text{Potência (W)} = \Delta T \cdot 34,86$$

4.7 – Quantificação de metais nas amostras de sedimento e de água

Neste trabalho foram quantificados os metais arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel, os quais foram selecionados para análise por se tratar de metais com toxicidade elevada e que, se introduzidos no organismo humano podem causar diversos efeitos danosos. Também foi levada em consideração a disponibilidade das lâmpadas de catodo oco para as análises por FAAS e por GFAAS.

A quantificação dos metais nas amostras de água foi feita respeitando o tempo de armazenagem citado por Nogueira & Souza (2005). Para as amostras de sedimento e para RTC-CRM016 a quantificação foi feita logo após a realização das aberturas. A quantificação dos metais chumbo, cromo, manganês e níquel foi procedida empregando a técnica de FAAS e dos metais arsênio e cádmio empregando a técnica de GFAAS. Esta última técnica foi utilizada para quantificar arsênio e cádmio por ser uma técnica com maior detectabilidade. Soluções padrão dos metais foram diluídas em água desionizada a fim de construir as curvas de calibração.

Antes da quantificação de arsênio e cádmio por GFAAS, os tubos de grafite utilizados foram modificados quimicamente com a utilização de modificadores permanentes. Os modificadores utilizados foram solução padrão de irídio, para o arsênio e solução padrão de ródio, para o cádmio. A modificação química é uma prática muito comum em determinações por GFAAS e tem a função de aumentar a estabilidade térmica do analito e/ou a eficiência da etapa de pirólise por aumento na volatilização da matriz, eliminando interferências provocadas pela matriz ou concomitantes presentes na amostra (FROES *et al.*, 2006). O revestimento da parede interna e da plataforma dos tubos de grafite com os modificadores permanentes foi feita segundo os procedimentos propostos por Giacomelli *et al.* (2002) citado por Costa (2013) utilizando um programa de temperatura específico, o qual está demonstrado na Tabela 4.3.

O tubo de grafite com plataforma foi inserido no atomizador e então injetou-se um volume adequado da solução padrão do modificador. O tubo foi submetido ao programa de aquecimento e este foi repetido sucessivamente por 20 vezes, obtendo deposição de 500 µg do modificador. Repetiu-se o procedimento para obtenção de tubos de grafite modificados com cada um dos modificadores citados anteriormente.

Tabela 4.3 – Programa de temperatura utilizado na modificação permanente da parede interna e da plataforma dos tubos de grafite.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo de ar (mL min⁻¹)
1	95	5,0	300,0
2	120	20,0	300,0
3	1000	15,0	300,0
4	1000	3,5	300,0
5	1000	3,0	0,0
6*	2000	1,5	0,0
7*	2000	3,0	0,0
8	2000	3,0	300,0
9	40	20,0	300,0

*Etapas que constituem aquisição do sinal (leitura)

O limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração da espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica de quantificação, enquanto que o limite de quantificação (LQ) é definido como a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método analítico durante as operações de rotina do laboratório, em condições usuais (RIBEIRO *et al.*, 2008). O LD e o LQ das análises foram calculados respectivamente como 3 vezes e 10 vezes o desvio padrão dos brancos, divididos pelo coeficiente angular (inclinação) da curva de calibração de cada metal (BRITO *et al.*, 2003). Para isso, realizou-se 15 medidas de brancos, as quais foram submetidas a esta metodologia.

A eficiência da extração dos metais foi calculada pela razão entre a concentração de metal encontrado no RTC-CRM016 e a concentração de metal certificada do RTC-CRM016, multiplicada por 100. Os valores das concentrações dos metais quantificados nas amostras de sedimento e RTC-CRM016 foram calculados por regra de três, levando em conta a massa de sedimento pesado, de acordo com os cálculos a seguir:

- Cálculo da massa de metal (em mg) contida nos 20 mL da solução de sedimento a partir da concentração (em mg L⁻¹) obtida pela leitura no equipamento:

Concentração (mg L⁻¹) ----- 1000 mL

W (mg) ----- 20 mL (volume da solução)

$$W = X \text{ mg (nos 20 mL)}$$

- Cálculo da concentração de metal (em mg Kg⁻¹) contida na amostra de sedimento.
Nos 20 mL da solução temos uma massa total de 200 mg (0,2 g) de sedimento:

X mg (nos 20 mL) ----- 0,2 g

Y(mg) ----- 1000 g

$$Y = Z \text{ mg kg}^{-1}$$

Os parâmetros instrumentais utilizados para cada metal analisado nas determinações por FAAS e por GFAAS seguiram as recomendações do fabricante e estão demonstrados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Parâmetros instrumentais FAAS: determinação de Pb, Cr, Mn e Ni.

PARÂMETRO	Chumbo	Cromo	Manganês	Níquel
Comprimento onda (nm)	217,0	357,9	279,5	232,0
Chama (gás)	Ar-acetileno	Ar-acetileno	Ar-acetileno	Ar-acetileno
Corrente da lâmpada (mA)	10,0	30,0	30,0	30,0
Slit Width (mm)	2,7	2,7	1,8	1,8
Vazão ar/acetileno (L min ⁻¹)	10,0/2,5	10,0/3,3	10,0/2,5	10,0/2,5

Tabela 4.5 – Parâmetros instrumentais GFAAS: determinação de As e Cd.

PARÂMETRO	Arsênio	Cádmio
Comprimento onda (nm)	197,2	228,8
Gás inerte	Argônio	Argônio
Corrente da lâmpada (mA)	10,0	4,0
Slit Width (nm)	0,5	0,5
Vazão de ar (mL min ⁻¹)	300,0	300,0
Volume de amostra injetada (µL)	20	20
Modificador permanente	Ir	Rh
Temperatura pirólise (°C)	835	400
Temperatura atomização (°C)	2106	1100

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Tratamento preliminar das amostras de sedimento

Para realizar a abertura das amostras foi utilizado sedimento com granulometria $\leq 0,062$ mm. De acordo com o descrito na Resolução CONAMA 454/12 (Anexo III) sedimentos com esta granulometria são constituídos por uma mistura de silte e argila, como demonstrado na Tabela 5.1. Esta fração foi utilizada no procedimento de abertura das amostras por ser a mais adequada para a realização da extração dos metais. Segundo Lemes *et al.* (2003) quanto mais fina a textura do sedimento maior a concentração de metais nele encontrado, assim frações com diâmetro menor que 0,062 mm têm maior tendência em adsorver metais devido a maior razão área superficial/tamanho do grão.

Tabela 5.1 - Classificação granulométrica dos sedimentos.

Classificação	Tamanho da partícula (mm)
Areia muito grossa	2 – 1
Areia grossa	1 – 0,5
Areia média	0,5 – 0,25
Areia fina	0,25 – 0,125
Areia muito fina	0,125 – 0,062
Silte	0,062 – 0,00394
Argila	0,00394 – 0,0002

Escala Granulométrica de Wentworth, 1922 (CONAMA 454/12)

A análise granulométrica do sedimento foi realizada para definir a percentagem em peso que a fração granulométrica possui em relação à massa total da amostra em análise (NASCIMENTO, 2008). Os resultados para a classificação granulométrica das amostras de sedimento estão descritos a seguir:

- Amostra coletada no Ponto 1: 4 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 2: 8 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 3: 6 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 4: 8 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 5: 9 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 6: 7 % de silte e argila;
- Amostra coletada no Ponto 7: 16 % de silte e argila.

Estes resultados mostram que nenhuma das amostras de sedimento coletadas é composta exclusivamente por silte e argila, que é a fração de interesse na extração dos metais, e sim por uma mistura desta fração com granulometrias maiores como areia e pedregulhos, as quais foram descartadas.

5.2 – Análise dos parâmetros físico-químicos da água

Considerando o uso das águas do Ribeirão Samambaia elas se enquadram na classe 2 de acordo com os critérios estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (Anexo II). Para águas doces de classe 2 os limites estabelecidos por essa resolução para as variáveis físico-químicos analisados são:

- pH: entre 6,0 e 9,0;
- Oxigênio dissolvido: $\geq 5 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 ;
- Salinidade: $\leq 0,5 \%$.

A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece limites para condutividade e temperatura, porém segundo a CETESB (2009) níveis de condutividade superiores a $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados e a temperatura dos ambientes aquáticos deve estar entre 0 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados da análise dos parâmetros físico-químicos das amostras de água estão demonstrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros físico-químicas da água medidas no local da amostragem.

PONTOS	pH	Condutividade (mS cm^{-1})	Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1})	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Salinidade (%)
Legislação	(6,0-9,0)*	($\leq 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$)**	($\geq 5 \text{ mg L}^{-1}$)*	(0-30 $^\circ\text{C}$)**	($\leq 0,5 \%$)*
Ponto 1	5,30	0,017	9,05	19,2	0,0
Ponto 2	5,20	0,088	9,20	19,1	0,0
Ponto 3	5,10	0,015	9,76	19,5	0,0
Ponto 4	5,30	0,014	9,64	19,4	0,0
Ponto 5	4,90	0,017	8,23	20,6	0,0
Ponto 6	5,50	0,011	8,90	20,6	0,0
Ponto 7	4,10	0,010	4,69	20,1	0,0

*CONAMA 357/05 **CETESB (2009)

A análise de parâmetros físico-químicos da água como pH, condutividade, oxigênio dissolvido e temperatura é muito importante pois estes fatores influenciam fortemente no teor de metais adsorvidos nos sedimentos (NASCIMENTO, 2008).

Foram realizadas observações visuais nos locais de amostragem, em todos os pontos a água se apresentava límpida sem nenhuma contaminação aparente por esgoto ou despejos industriais. Porém, pela Tabela 5.2 observa-se que o pH apresentou valores fora dos níveis aceitáveis pelo CONAMA 357/05, este resultado não foi pontual, sendo observado para todos os locais de análise. Não se notou nenhum motivo aparente para estes valores de pH, assim acredita-se que seja uma característica local. Para um estudo mais completo sobre as das variáveis físico-químicas da água, esta análise deveria ser realizada periodicamente durante períodos secos e chuvosos, porém o objetivo principal deste trabalho foi a análise de metais em amostras de sedimentos.

O oxigênio dissolvido apresentou apenas um valor fora dos níveis aceitáveis pelo CONAMA 357/05 (4,69 mg L⁻¹, ponto 7). O ponto 7 está situado em um local onde há presença de muita matéria orgânica, acredita-se que este resultado de oxigênio dissolvido é devido ao seu maior consumo para degradação da matéria orgânica. Os outros parâmetros estão de acordo com os níveis aceitáveis e estabelecidos pelos órgãos competentes.

5.3 – Calibração do forno de microondas

A calibração do forno de microondas foi realizada a fim de se relacionar a potência disponível com a potência nominal, isso porque à medida que o magnetron vai sendo utilizado ele vai perdendo potência. O forno utilizado permite a seleção de vários níveis distintos de potência, de 0 a 999 W. A cada variação da potência arbitrária do equipamento foi feita a relação com a potência efetivamente aplicada.

Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores para a avaliação da potência real em cada variação de potência nominal no intervalo de 100 a 900 W e a Figura 5.1 mostra o gráfico da curva de calibração obtida pelos valores de potência nominal versus potência real do forno de microondas.

Observando a Tabela 5.3 e a Figura 5.1 pode-se verificar que a potência real está abaixo da potência nominal em média 60 % do valor total. Segundo Kingston & Jessie (1988) citado por Silva (2009) essa diferença entre a potência nominal e a

potência real pode ser devida à variação da corrente elétrica durante a calibração do forno e também pela perda de calor no próprio magnetron, já que são perdidos dessa forma aproximadamente 400 W.

Tabela 5.3 – Níveis de potência do forno de microondas e potências reais obtidas.

Etapa de aquecimento	Potência nominal (W)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Variação de temperatura (°C)	Potência real (W)	Potência efetiva* (%)
1	100	26,0	28,0	2,0	69,72	69,72
2	200	28,0	31,0	3,0	104,58	52,29
3	300	31,0	37,0	6,0	209,16	69,72
4	400	37,0	43,5	6,5	226,59	56,65
5	500	43,5	51,0	7,5	261,45	52,29
6	600	29,0	38,0	9,0	313,74	52,29
7	700	38,0	52,0	14,0	488,04	69,72
8	800	52,0	66,0	14,0	488,04	69,72
9	900	54,0	67,0	13,0	453,18	50,35

*Potência efetiva = (Potencia real/Potência nominal).100

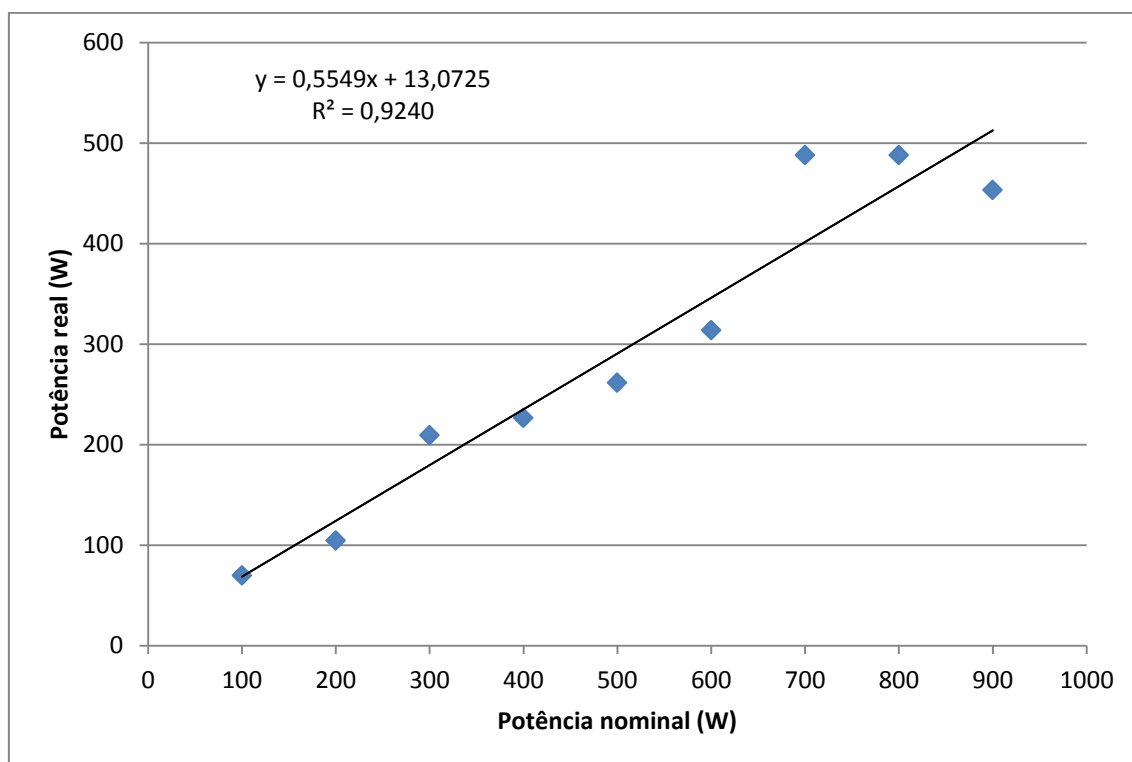


Figura 5.1 – Curva de calibração obtida para o forno de microondas.

5.4 – Quantificação de metais nas amostras de sedimento e de água

5.4.1 – Quantificação de metais nas amostras de água

Os padrões de qualidade da água doce de classe 2 definidos pela Resolução CONAMA 357/05 (Anexo II) estabelece o valor máximo para os parâmetros inorgânicos analisados, os quais estão relacionados a seguir:

- Arsênio: $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$;
- Cádmi: $\leq 0,001 \text{ mg L}^{-1}$;
- Chumbo: $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$;
- Cromo: $\leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$;
- Manganês: $\leq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$;
- Níquel: $\leq 0,025 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados obtidos para a quantificação destes metais nas amostras de água, o LD, o LQ, a faixa linear de trabalho e o coeficiente de correlação da curva de calibração (R^2) estão indicados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Quantificação de metais nas amostras de água.

METAIS		Arsênio	Cádmi	Chumbo	Cromo	Manganês	Níquel
Legislação*(mg L^{-1})		$\leq 0,01$	$\leq 0,001$	$\leq 0,01$	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	$\leq 0,025$
PONTOS COLETA Concentração (mg L^{-1})	Ponto 1	< LQ	0,0147	0,3003	0,7120	< LQ	< LQ
	Ponto 2	< LQ	0,0116	0,3444	0,7370	< LQ	< LQ
	Ponto 3	< LQ	0,0100	0,3113	0,8640	< LQ	< LQ
	Ponto 4	< LQ	0,0100	0,3664	0,5310	< LQ	< LQ
	Ponto 5	< LQ	0,0086	0,3829	0,8960	< LQ	< LQ
	Ponto 6	< LQ	0,0174	0,3802	0,7290	< LQ	< LQ
	Ponto 7	< LQ	0,0260	0,3719	0,6250	< LQ	< LQ
LD (mg L^{-1})		0,0004	0,0001	0,0037	0,0025	0,0028	0,0023
LQ (mg L^{-1})		0,0012	0,0002	0,0082	0,0085	0,0095	0,0061
Faixa linear de trabalho (mg L^{-1})		0,0 – 0,1	0,0 – 1,2	0,0 – 12,0	0,0 – 5,0	0,0 – 4,0	0,0 – 4,0
R^2		0,9992	0,9998	0,9975	0,9914	0,9999	0,9988

*CONAMA 357/05

Os valores do LD e do LQ alcançados para as análises dos metais na água apresentaram valores entre 0,0001-0,0037 mg L⁻¹ e 0,0002-0,0095 mg L⁻¹, respectivamente. Tais valores permitem a quantificação dos metais em concentrações baixas e de acordo com o necessário para a comparação com limites máximos estabelecidos pelo CONAMA 357/05. As curvas de calibração obtidas (Figuras 8.1, 8.3, 8.5, 8.7, 8.9 e 8.11 – Anexo I) cobriram uma faixa linear de trabalho suficiente para quantificação dos metais de acordo com as concentrações encontradas. Os coeficientes de correlação apresentaram valores entre 0,9914 e 0,9999, os quais estão dentro do critério mínimo aceitável pela Resolução ANVISA 899/03.

Os metais arsênio, manganês e níquel apresentaram concentrações abaixo do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 e abaixo do LQ do método, assim não se espera que estes metais causem nenhum efeito danoso à biota. Já os metais cádmio, chumbo e cromo apresentaram valores, em todos os pontos de amostragem, acima do permitido pela legislação. Espera-se que essas concentrações possam ocasionalmente causar efeitos danosos ao ambiente e aos organismos vivos que fazem uso desta água. Segundo Conceição (2004) o uso de produtos agrícolas, como os agrotóxicos, pode ser considerado como fontes antrópicas destes metais.

Porém, por se tratar de amostra de água, como no caso dos parâmetros físico-químicos, para uma avaliação mais completa sobre a presença de metais e os possíveis efeitos adversos causados por eles, a análise deveria ser repetida periodicamente respeitando períodos de seca e de chuva e durante uma longa temporada. Essa análise não foi realizada desta maneira por não se tratar do objetivo principal do trabalho.

5.4.2 – Quantificação de metais nas amostras de sedimento

Segundo a Resolução CONAMA 454/12 (Anexo III) as quantidades de metais no meio ambiente podem ou não trazer efeitos adversos à biota. Esta resolução define, a partir de dois níveis, os limites para as quantidades de metais que possam estar presentes no sedimento:

- Nível 1: limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;
- Nível 2: limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Na faixa acima do nível 2 situam-se os valores onde se espera tais efeitos adversos. A seguir, na Tabela 5.5, são demonstrados os valores orientadores do nível 1 e do nível 2 estabelecidos por tal resolução para os metais analisados. A adoção desses valores teve caráter meramente orientador na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota.

Tabela 5.5 – Níveis de concentração de metais.

Metais	Concentração (mg Kg ⁻¹)	
	Nível 1	Nível 2
Arsênio	5,9	17,0
Cádmio	0,6	3,5
Chumbo	35,0	91,3
Cromo	37,3	90,0
Manganês	ND*	ND*
Níquel	18,0	35,9

* Não Definido pela Resolução CONAMA 454/12

O modificador permanente de irídio utilizado para quantificação de arsênio e o modificador de ródio utilizado para quantificação de cádmio foram selecionados para a análise por GFAAS porque em estudos realizados por Costa (2013) e Froes *et al.* (2006) estes apresentaram respostas satisfatórias de acordo com a função dos modificadores.

As metodologias utilizadas para a realização da abertura das amostras de sedimento foram baseadas em estudos já realizados por Kazi *et al.* (2009) no caso da extração assistida por banho de ultrassom e da digestão em bloco digestor e por Güven & Akinci (2011) no caso da digestão em forno de microondas. Estes estudos serviram como fonte de orientação na aplicação da metodologia de abertura, porém foram modificados para adequação com os equipamentos disponíveis, com a sensibilidade de detecção e com os objetivos de comparação dos métodos.

Na realização dos procedimentos de abertura manteve-se a massa da amostra (200 mg), a composição da mistura ácida (água régia), o volume da mistura ácida (5 mL) e o volume final da solução de abertura (20 mL). A água régia foi utilizada porque de acordo com Krug (2010) o ácido nítrico oxida o ácido clorídrico, dando origem a vários produtos de oxidação, como cloro molecular e cloreto de nitrosila (NOCl). Estes produtos têm alto poder oxidante e são intensamente reativos. Esta

propriedade, associada à presença do íon cloreto (complexante), faz desta mistura de dissolução altamente eficiente para os metais. Utilizou-se estas três metodologias diferentes para efeito de comparação e para seleção do melhor método de acordo com a eficiência, praticidade e rapidez.

A certificação do RTC-CRM016 foi feita após digestão com água régia de acordo com padrões europeus e outras normas, incluindo USEPA 3052. A análise foi feita por espectrometria de absorção atômica (FAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (RTC, 2011).

Os resultados da quantificação de metais nas amostras de sedimento refletem o nível de contaminação de maneira pontual e não pode ser considerado como representativo do manancial por completo. As quantidades de metais extraídos, a eficiência da extração, o LD, o LQ, a faixa linear de trabalho e o coeficiente de correlação da curva de calibração (R^2), para os três métodos de abertura utilizados estão indicados nas Tabelas 5.6-5.11.

Tabela 5.6 – Quantificação de arsênio por GFAAS nas amostras de sedimento.

ARSÊNIO (Legislação* 5,9 – 17,0 mg Kg⁻¹)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	1,0029 ± 0,0239	1,4282 ± 0,0406	2,3011 ± 0,0035
	Ponto 2	1,1619 ± 0,0314	1,6559 ± 0,0082	2,2391 ± 0,0163
	Ponto 3	1,1999 ± 0,0060	1,5931 ± 0,0389	2,1217 ± 0,0029
	Ponto 4	1,0584 ± 0,0015	1,3151 ± 0,0061	2,2019 ± 0,0053
	Ponto 5	1,0415 ± 0,0099	2,2535 ± 0,0241	2,4486 ± 0,0307
	Ponto 6	0,9116 ± 0,0060	1,3608 ± 0,0185	2,0630 ± 0,0031
	Ponto 7	1,7842 ± 0,0011	3,5387 ± 0,0083	3,8202 ± 0,0105
	RTC-CRM016**	3,1543 ± 0,0022	3,3913 ± 0,0082	3,4577 ± 0,0062
Eficiência da extração (%)		40,65	43,70	44,56
LD (mg L⁻¹)		0,0003	0,0004	0,0003
LQ (mg L⁻¹)		0,0011	0,0013	0,0010
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)			0,0 – 0,1	
Coefficiente de correlação (R²)			0,9992	

*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 7,76 ± 0,44 mg Kg⁻¹

A curva de calibração obtida nas análises de arsênio, para os três métodos de abertura, está demonstrada pela Figura 8.2 (Anexo I). Esta curva cobriu uma faixa linear de trabalho suficiente para a quantificação do metal e apresentou coeficiente de correlação de 0,9992, o qual está dentro do critério mínimo aceitável pela Resolução ANVISA 899/03. Nas análises de arsênio foram alcançados LD e LQ com valores entre

0,0003-0,0004 mg L⁻¹ e entre 0,0010-0,0013 mg L⁻¹, respectivamente, permitindo a quantificação de baixas concentrações do referido metal e de acordo com o necessário para comparação com o estabelecido pelo CONAMA 454/12. A concentração de arsênio, em todos os pontos comparando os três métodos de abertura, apresentou valores entre 0,9116-3,8202 mg Kg⁻¹, ou seja, abaixo do nível 1 (5,9 mg Kg⁻¹) estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12.

A eficiência da extração do arsênio apresentou valores que variaram entre 40,65-44,56 %. Segundo a Associação Oficial de Química Analítica (AOAC, 1995) a faixa aceitável para recuperação está entre 80-120 %. Essa baixa eficiência conseguida pode estar relacionada com os métodos de aberturas utilizados, os quais podem não ter sido suficientemente eficientes para extração deste metal, que está presente em quantidade traço. Porém, levando em conta a quantidade de arsênio encontrado nas amostras, mesmo se a eficiência apresentasse valores próximos a 100 % a concentração do metal não ultrapassaria o valor do nível 2 (17,0 mg Kg⁻¹) estabelecido pelo CONAMA 454/12. Assim, não se prevê que este metal cause efeitos adversos à biota nos locais da amostragem.

Tabela 5.7 – Quantificação de cádmio por GFAAS nas amostras de sedimento.

CÁDMIO (Legislação* 0,6 – 3,5 mg Kg⁻¹)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	< LQ	< LQ	0,0030 ± 0,0002
	Ponto 2	< LQ	< LQ	0,0060 ± 0,0001
	Ponto 3	< LQ	< LQ	0,0053 ± 0,0001
	Ponto 4	< LQ	< LQ	0,0084 ± 0,0004
	Ponto 5	< LQ	0,0011 ± 0,0002	0,0039 ± 0,0005
	Ponto 6	0,0011 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0002	0,0114 ± 0,0002
	Ponto 7	0,0096 ± 0,0001	0,0130 ± 0,0001	0,0147 ± 0,0001
	RTC-CRM016**	0,0291 ± 0,0001	0,0315 ± 0,0001	0,0335 ± 0,0003
Eficiência da extração (%)		9,70	10,50	11,17
LD (mg L⁻¹)		0,0002	0,0003	0,0001
LQ (mg L⁻¹)		0,0005	0,0009	0,0002
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)		0,0 – 0,0015		
Coefficiente de correlação (R²)		0,9978		
*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 0,30 ± 0,08 mg Kg ⁻¹				

De acordo com a Tabela 5.7, o LD e o LQ obtidos nas análises de cádmio das amostras de sedimento apresentaram valores entre 0,0001-0,0003 mg L⁻¹ e entre 0,0002-0,0009 mg L⁻¹, respectivamente, permitindo a quantificação de baixas concentrações de acordo com o necessário para comparação com a legislação

CONAMA 454/12. O coeficiente de correlação da curva de calibração, para os três métodos de abertura, apresentou um valor de 0,9978, este valor está dentro do critério mínimo aceitável pela ANVISA. A curva de calibração, a qual está demonstrada pela Figura 8.4 (Anexo I) cobriu uma faixa linear de trabalho suficiente para a quantificação do metal. Nas extrações/digestões realizadas por ultrassom e por bloco digestor as concentrações de cádmio apresentaram alguns valores abaixo do LQ, sendo que o maior valor encontrado foi de 0,0130 mg Kg⁻¹. Nas digestões por microondas as concentrações ficaram entre 0,0030-0,0147 mg Kg⁻¹. Porém, todos os resultados encontrados apresentaram valores abaixo do nível 1 (0,6 mg Kg⁻¹) estabelecido pelo CONAMA 454/12.

A eficiência da extração do cádmio não apresentou valores ótimos, entre 9,70-11,17 %, estes valores estão bem abaixo da faixa aceitável pela AOAC (1995) que está entre 80-120%. Como no caso do arsênio, o cádmio está presente em quantidade traço e os métodos de abertura utilizados podem não ter sido eficientes o bastante para extração deste metal. Todavia, mesmo que a eficiência se aproximasse de 100 % a concentração do metal não ultrapassaria o valor do nível 1 estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12. Com isso, não é previsto que este metal cause efeitos negativos à biota local.

Tabela 5.8. Quantificação de chumbo por FAAS nas amostras de sedimento.

CHUMBO (Legislação* 35,0 – 91,3 mg Kg⁻¹)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	4,3550 ± 0,2172	15,3372 ± 2,1507	22,5061 ± 0,1886
	Ponto 2	9,6918 ± 0,2537	18,2545 ± 0,2192	23,3000 ± 0,0309
	Ponto 3	9,8001 ± 1,2702	13,0332 ± 1,9989	21,3761 ± 0,0614
	Ponto 4	6,1930 ± 0,5672	8,8337 ± 1,5323	22,2685 ± 0,0235
	Ponto 5	11,2631 ± 0,3176	13,3005 ± 0,0186	21,3265 ± 0,3460
	Ponto 6	9,6267 ± 0,0359	12,8570 ± 0,1611	28,7341 ± 0,2081
	Ponto 7	23,9800 ± 1,0926	37,5156 ± 1,1611	43,2051 ± 0,0056
	RTC-CRM016**	12,6705 ± 1,6712	12,4014 ± 0,6630	13,6843 ± 0,0860
Eficiência da extração (%)		89,86	87,95	97,05
LD (mg L⁻¹)		0,0016	0,0021	0,0015
LQ (mg L⁻¹)		0,0054	0,0068	0,0051
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)		0,0 – 5,0		
Coefficiente de correlação (R²)		0,9996		
*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 14,10 ± 0,66 mg Kg ⁻¹				

A curva de calibração obtida nas análises de chumbo, demonstrada na Figura 8.6 (Anexo I), apresentou uma faixa linear de trabalho suficiente para a

quantificação do metal e coeficiente de correlação de 0,9996, o qual está dentro do critério aceitável pela ANVISA. Foram alcançados valores de LD e valores de LQ entre 0,0015-0,0021 mg L⁻¹ e entre 0,0051-0,0068 mg L⁻¹, respectivamente, permitindo a quantificação de concentrações baixas e de acordo com o necessário para comparação com a legislação CONAMA 454/12.

A eficiência da extração do chumbo nas amostras de sedimento apresentou valores ótimos (entre 87,95-97,05 %) e dentro da faixa aceitável pela AOAC (1995). Comparando os três métodos de abertura a concentração de chumbo ficou entre 4,3550-43,2051 mg Kg⁻¹. No geral, as concentrações se apresentaram abaixo do nível 1 (35,0 mg Kg⁻¹) estabelecido pelo CONAMA 454/12, apenas para o ponto 7, nas digestões por bloco digestor e por microondas, os valores ficaram entre os níveis 1 e 2, porém nenhuma concentração ultrapassou o nível 2 (91,3 mg Kg⁻¹). Assim, não se espera que este metal cause efeitos prejudiciais à biota nos locais da amostragem.

Tabela 5.9 – Quantificação de cromo por FAAS nas amostras de sedimento.

CROMO (Legislação* 37,3 – 90,0 mg Kg⁻¹)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	66,0827 ± 5,0432	94,4356 ± 0,5404	138, 2120 ± 0,2776
	Ponto 2	95,2315 ± 1,3242	112,1040 ± 0,1265	180,7001 ± 0,6426
	Ponto 3	72,8772 ± 0,8916	104,1393 ± 0,0882	158,3759 ± 0,0143
	Ponto 4	91,8897 ± 0,7347	130,2280 ± 4,6254	201,7266 ± 0,0674
	Ponto 5	103,3315 ± 0,4850	167,1277 ± 1,1164	263,4072 ± 2,4202
	Ponto 6	96,0314 ± 1,6435	138,9841 ± 1,2373	229,9777 ± 0,9058
	Ponto 7	138,5800 ± 4,5097	200,1187 ± 1,6945	283,0195 ± 0,6983
	RTC-CRM016**	41,0625 ± 1,5334	45,7081 ± 1,5659	48,4682 ± 0,2439
Eficiência da extração (%)		123,31	137,26	145,55
LD (mg L⁻¹)		0,0031	0,0029	0,0035
LQ (mg L⁻¹)		0,0066	0,0098	0,0078
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)		0,0 – 5,0		
Coeficiente de correlação (R²)		0,9934		
*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 33,30 ± 1,36 mg Kg ⁻¹				

Nas análises de cromo o LD e o LQ apresentaram valores, respectivamente, entre 0,0029-0,0035 mg L⁻¹ e entre 0,0066-0,0098 mg L⁻¹ e permitiram a quantificação de baixas concentrações do metal. A curva de calibração, demonstrada pela Figura 8.8 (Anexo I), apresentou coeficiente de correlação (0,9992) dentro do critério aceitável pela Resolução ANVISA 899/03 e uma faixa linear de trabalho suficiente para a quantificação do metal e comparação com o CONAMA 454/12. A quantificação de cromo apresentou, nas extrações por ultrassom, concentrações de

66,0827 e 72,8772 mg Kg⁻¹ para os pontos 1 e 3, respectivamente. Estes valores estão entre o nível 1 (37,3 mg Kg⁻¹) e o nível 2 (90,0 mg Kg⁻¹) estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12. Para todos os outros pontos, incluindo as digestões por bloco digestor e por microondas, as concentrações estão acima do nível 2, apresentando valores que variam entre 91,8897-283,0195 mg Kg⁻¹.

A eficiência da extração do cromo nas amostras de sedimento apresentou valores entre 123,31-145,55 %, as quais estão fora da faixa aceitável de 80-120 % determinada pela AOAC (1995). De acordo com o descrito por Faria (2012) os metais, ferro, cobalto, níquel, bário, alumínio e sódio causam interferências na absorbância do cromo em análises por FAAS, sendo que este efeito pode ser removido pelo uso da chama óxido nitroso-acetileno. Todos os metais citados como interferentes estão presentes no RTC-CRM016. Com isso, os valores da eficiência, acima da faixa aceitável, podem estar relacionados com a presença destes íons metálicos que interferem nas leituras pela técnica instrumental utilizada, mostrando concentrações maiores do que as reais devido à quantificação consecutiva de outros metais além do cromo.

Entretanto, mesmo que a eficiência mostrasse valores próximos a 100 % a concentração estaria acima do nível 2 estabelecido pelo CONAMA 454/12. Isso implica que, nesses pontos, podem ocorrer efeitos adversos para a biota local e aos seres humanos que fazem uso desta água, pois este metal pode ficar disponível no meio hídrico. De acordo com Conceição (2004) a presença do cromo pode estar relacionada com o uso de produtos agrícolas como fertilizantes e pesticidas.

Tabela 5.10 – Quantificação de manganês por FAAS nas amostras de sedimento.

MANGANÊS (Legislação* não definido)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	64,9636 ± 0,0282	87,5104 ± 1,8716	93,8165 ± 0,1462
	Ponto 2	252,1892 ± 3,1660	281,4201 ± 2,4019	337,2244 ± 1,0089
	Ponto 3	552,8629 ± 16,8664	589,1432 ± 11,8603	635,4973 ± 0,2873
	Ponto 4	88,1141 ± 0,0067	121,4697 ± 6,3020	140,7500 ± 0,1266
	Ponto 5	202,2080 ± 2,7496	231,1677 ± 5,7617	299,5241 ± 3,0486
	Ponto 6	115,5955 ± 0,8997	137,1974 ± 3,3227	142,2471 ± 0,7630
	Ponto 7	65,6386 ± 3,7659	103,8251 ± 0,8821	125,6770 ± 0,3676
	RTC-CRM016**	132,9392 ± 0,5573	158,5459 ± 1,1447	172,1060 ± 0,8598
Eficiência da extração (%)		73,86	88,08	95,61
LD (mg L⁻¹)		0,0029	0,0012	0,0016
LQ (mg L⁻¹)		0,0067	0,0043	0,0045
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)			0,0 – 5,0	
Coefficiente de correlação (R²)			0,9997	

*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 180,00 ± 3,65 mg Kg⁻¹

A curva de calibração obtida nas análises de manganês, para os três métodos de abertura, a qual está demonstrada pela Figura 8.10 (Anexo I), cobriu uma faixa linear de trabalho suficiente para a quantificação deste metal. A curva apresentou coeficiente de correlação de 0,9997, o qual está dentro do critério mínimo aceitável pela ANVISA. O LD e o LQ alcançados nas análises apresentaram valores que permitem a quantificação de baixas concentrações deste metal e variam entre 0,0012-0,0029 mg L⁻¹ e 0,0043-0,0067 mg L⁻¹, respectivamente.

A eficiência da extração do manganês nas amostras de sedimento apresentou valores dentro do aceitável pela AOAC (1995). As concentrações quantificadas apresentaram valores entre 64,9636-635,4973 mg Kg⁻¹, porém nada se pode afirmar em relação aos efeitos que podem causar à biota local, porque a Resolução CONAMA 454/12 não define limites para este metal.

Tabela 5.11 – Quantificação de níquel por FAAS nas amostras de sedimento.

NÍQUEL (Legislação* 18,0 – 35,9 mg Kg⁻¹)				
Método extração		Ultrassom	Bloco digestor	Microondas
PONTOS DE COLETA Concentração (mg Kg ⁻¹)	Ponto 1	5,8027 ± 0,6151	12,8605 ± 0,1267	16,6521 ± 0,0998
	Ponto 2	8,5726 ± 0,5377	14,6275 ± 0,2129	21,2931 ± 0,0128
	Ponto 3	6,0601 ± 0,1980	13,3597 ± 0,1212	22,8498 ± 0,0133
	Ponto 4	8,3416 ± 0,0117	15,2703 ± 0,2912	23,1123 ± 0,0034
	Ponto 5	8,2585 ± 0,5354	19,9877 ± 1,2831	26,4395 ± 0,3679
	Ponto 6	8,7071 ± 0,0342	18,4015 ± 1,0125	26,7733 ± 0,2887
	Ponto 7	18,1702 ± 0,7521	30,0819 ± 0,4443	33,3766 ± 0,0288
	RTC-CRM016**	14,0956 ± 0,0563	15,0714 ± 0,3879	15,9489 ± 0,0048
Eficiência da extração (%)		84,40	90,25	95,50
LD (mg L⁻¹)		0,0024	0,0018	0,0017
LQ (mg L⁻¹)		0,0082	0,0052	0,0045
Faixa linear de trabalho (mg L⁻¹)			0,0 – 5,0	
Coefficiente de correlação (R²)			0,9993	

*CONAMA 454/12 **Material de Referência Certificada (sedimento): 16,70 ± 0,49 mg Kg⁻¹

A curva de calibração obtida nas análises de níquel está demonstrada pela Figura 8.12 (Anexo I). Esta curva cobriu uma faixa linear de trabalho suficiente para a quantificação do metal e apresentou coeficiente de correlação de 0,9993, o qual está dentro do critério aceitável pela ANVISA. O LD e o LQ apresentaram valores que variam, respectivamente, entre 0,0017-0,0024 mg L⁻¹ e entre 0,0045-0,0082 mg L⁻¹, os quais permitem a quantificação de baixas concentrações do referido metal.

As concentrações do níquel, no ponto 7 da extração por ultrassom, nos pontos 5-7 da digestão por bloco digestor e nos pontos 2-7 da digestão por microondas,

apresentaram valores entre o nível 1 (18,0 mg Kg⁻¹) e o nível 2 (35,9 mg Kg⁻¹) estabelecidos pelo CONAMA 454/12, variando entre 18,1702-33,3766 mg Kg⁻¹. As concentrações encontradas para o restante dos pontos, nos três métodos de abertura, estão abaixo do nível 1. Não se prevê efeitos adversos a biota nesses pontos porque nenhuma concentração ultrapassa o nível 2. A eficiência da extração apresentou valores ótimos que variam entre 84,40-95,50 %, os quais são aceitáveis de acordo com a faixa estabelecida pela AOAC (1995).

Através da quantificação das concentrações dos metais arsênio, cádmio, chumbo, cromo, manganês e níquel foi possível fazer a comparação da eficiência da extração dos três métodos de abertura utilizados: extração assistida por ultrassom, digestão em bloco digestor e digestão em forno de microondas. Em todos os casos a digestão em forno de microondas apresentou melhor resultado na extração dos metais, visto que a eficiência da radiação microondas é maior quando comparada com o aquecimento convencional. Além desta, pode-se citar vantagens como menor tempo de extração, visto que o tempo total da abertura é de 36 minutos e o forno de microondas utilizado suporta até 12 frascos de digestão, a não ocorrência de perdas de elementos voláteis, a redução de problemas de contaminação da amostra e a minimização dos riscos ao operador. Sendo assim, a digestão por forno de microondas foi selecionada como sendo o melhor método de abertura das amostras de sedimento.

De acordo com os resultados demonstrados nas Tabelas 5.6-5.11, para todos os metais analisados, em todos os pontos de amostragem e para os três métodos de abertura utilizados, as quantificações realizadas apresentaram desvios padrão pequenos e aceitáveis. A concentração de todos os metais no ponto 7 se destacou, apresentando maiores valores, este ponto localiza-se na margem da BR-050 e representa o ponto mais próximo da cabeceira do Ribeirão Samambaia. Essa proximidade com a BR-050 pode ter influenciado nestes resultados, já que é o ponto em que a área urbana está exercendo influência direta.

6 – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que as atividades antrópicas realizadas ao longo do Ribeirão Samambaia, como o cultivo de plantações que utilizam agrotóxicos, atividades agropastoris e o avanço da urbanização em sua direção, têm contribuído com efeitos negativos para a biota local e aos seres humanos que fazem uso desta água.

Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos da água mostraram valores de pH, em todos os pontos de amostragem, fora dos níveis permitidos pela Resolução CONAMA 357/05. Como foi uma tendência para todos os locais de análise ao longo do ribeirão, acredita-se que esta seja uma característica local. O oxigênio dissolvido, no ponto 7, apresentou valor abaixo do permitido pela legislação, porém esse resultado pode ser devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica no local. Os outros parâmetros analisados não apresentaram desvios do estabelecido pelas legislações vigentes.

Nas quantificações dos metais nas amostras de água, cádmio, chumbo e cromo, apresentaram valores acima do permitido pelo CONAMA 357/05, o que pode estar relacionado com o uso de fertilizantes e pesticidas. Com isso, se espera que estes metais possam causar efeitos adversos à biota aquática e aos seres vivos que utilizam a água do ribeirão. Porém, por se tratar de amostras de água, a avaliação deveria ser realizada periodicamente para maiores informações a respeito da contaminação. Os outros metais quantificados (arsênio, manganês e níquel) apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido pela legislação e abaixo do LQ do método, não sendo esperado, portanto, efeitos nocivos causados por esses metais nos locais de amostragem.

Os três métodos de abertura de amostras de sedimento utilizados foram eficientes para a extração dos metais: chumbo, cromo, manganês e níquel. Para os metais arsênio e cádmio nenhum dos métodos de abertura foram eficientes, sendo necessário fazer a otimização dos procedimentos. Para o cromo a eficiência de extração mostrou valores acima da faixa aceitável pela AOAC, esse fato pode estar relacionado com a presença íons interferentes, os quais são quantificados juntamente com o cromo nas análises por FAAS. Comparando os resultados obtidos nas extrações, a digestão em forno de microondas se destacou apresentando eficiências maiores em todos os casos.

Juntando este fato com as outras vantagens que este método apresenta, selecionou-se a digestão em forno de microondas como melhor método de abertura das amostras.

Os resultados das quantificações de metais nas amostras de sedimento mostraram desvios significativos do estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12 apenas para o cromo. A presença deste metal pode estar relacionada com a utilização antrópica de produtos como os agrotóxicos. Neste caso, espera-se que este metal cause efeitos prejudiciais para os seres vivos do meio em todos os pontos de amostragem. Em relação às concentrações de manganês nada se pode afirmar porque o CONAMA 454/12 não define limites para este metal. Para os outros metais analisados, arsênio, cádmio, chumbo e níquel as concentrações apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela legislação, não sendo esperado que estes metais causem perigos para o meio.

A quantificação de metais tóxicos em amostras de sedimento e de água é uma importante ferramenta para a análise da qualidade de um manancial, visto que quando presentes em quantidades expressivas estes podem causar vários problemas à saúde humana e animal. Diante dos resultados mostrados neste trabalho, verifica-se a necessidade de monitoramento regular do Ribeirão Samambaia quanto às concentrações de metais pesados na água e no sedimento, a fim de estimar a qualidade das amostras e os perigos ambientais que a contaminação pode representar, tornando possível a tomada de medidas preventivas e curativas locais.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Nº 899, 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 20/12/2013.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. 16ª Edição, Arlington, USA, 1995.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. Química Nova, Vol. 20, Nº 6, 638-643, 1997.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRAO, J. J.; GUARDIA, M. G. Especificação de arsênio – uma revisão. Química Nova, Vol. 23, Nº 1, 58-70, 2000.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. Química Nova, Vol. 31, Nº 2, 394-400, 2008.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente, Curitiba, Vol. 13, 129-146, 2003.

CASTILHOS, D. D.; GUADAGNIN, C. A.; SILVA, M. D.; LEITZKE, V. W.; FERREIRA, L. H.; NUNES, M. C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. Rev. Bras. de Agrociência, Vol.7, Nº 2, 121-124, 2001.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Arsênio. São Paulo-SP, 2012a. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Arsenio.pdf>. Acesso em: 14/11/2013.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Cádmiio e seus compostos. São Paulo-SP, 2012b. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>. Acesso em: 14/11/2013.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Chumbo e seus compostos. São Paulo-SP, 2012c. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>. Acesso em: 14/11/2013.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Crômio e seus compostos. São Paulo-SP, 2012d. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cromio.pdf>. Acesso em: 14/11/2013.

- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Manganês. São Paulo-SP, 2012e. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/manganes.pdf>. Acesso em: 15/11/2013.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Níquel e seus compostos. São Paulo-SP, 2012f. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>. Acesso em: 15/11/2013.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. São Paulo-SP, 2009. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>. Acesso em: 14/08/2012.
- COELHO, L. M. Decomposição em linha de amostras de interesse clínico com emprego de forno de microondas e sistema de fluxo. Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, Campinas-SP, 2000. Dissertação de Mestrado, 78p.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, 17 de março de 2005. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 14/08/2012.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 454, 01 de novembro de 2012. Disponível em: <www.mineiropt.com.br/arquivoslf/arq51acc67f913ce.pdf>. Acesso em: 14/08/2012.
- CONCEIÇÃO, G. Distribuição de elementos-traço em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim em Santa Catarina. Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Blumenau-SC, 2004. Dissertação de Mestrado, 108p.
- COSTA, B. E. S. Extração seletiva por ponto nuvem para pré-concentração e especiação de arsênio inorgânico em matriz alimentícia empregando Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica em Forno de Grafite. Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão-GO, 2013. Dissertação de Mestrado, 88p.
- COSTA, R. A.; ROSOLEN, V. Concentração de metais pesados em sedimentos de córregos urbanos como indicador da qualidade ambiental e riscos a saúde humana. *Hygeia*, Vol. 8, Nº 15, 222-231, 2012.
- CRUVINEL, P. B.; ROSOLEN, V. Avaliação da contaminação química de sedimentos no Córrego Liso (Uberlândia, MG): subsídios para estudos de qualidade ambiental. 2008. Disponível em: <www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/viewFile/4448/7944>. Acesso em: 16/12/13.

DUARTE, R. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, Vol. 15, Nº 1, 46-58, 2000.

DUTRA, M. J. A.; SANTOS, D. M.; COELHO, N. M. M. Comparação de procedimentos analíticos para preparo de amostras para determinação de cálcio e magnésio em leite. *Revista Analytica*, Nº 12, 36-40, 2004.

FARIA, L. C. Espectrometria de absorção atômica. Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Goiânia-GO, 2012.

FÁVARO, D. I. T.; BOSTELMANN, E.; DAMATTO, S. R.; CAMPAGNOLI, F.; MAZZILLI, B. P. Avaliação da qualidade de sedimentos do reservatório Billings, braço Rio Grande, em relação aos contaminantes inorgânicos. 2008. Disponível em: <<http://tietevivo.files.wordpress.com/2008/06/deborah-it-favaro.pdf>>. Acesso em: 11/12/13.

FERNANDES, K. G.; MORAES, M.; NETO, J. A. G.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V.; Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. *Química Nova*, Vol. 26, Nº 2, 249-252, 2003.

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. *Revista Analytica*, Nº 23, 32-41, 2006.

GÜVEN, D. E.; AKINCI, G. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*, Vol. 24, Nº 1, 29-34, 2011.

HERNÁNDEZ, R. B.; PINTO, N. C. S. Especificação do manganês como determinante da sua toxicidade mitocondrial: implicações para o mecanismo de neurotoxicidade do manganês. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010. Disponível em: <www.bv.fapesp.br/pt/bolsas/75698/especiacao-manganes-determinante-sua-toxicidade/>. Acesso em: 9/03/12.

JESUS, H. C.; COSTA E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, Vol. 27, Nº 3, 378-386, 2004.

JUNIOR, A. I. S.; BIDART, A. M. F.; CASELLA, R. J. Absorção atômica. 2012. Disponível em: <http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545>. Acesso em: 02/12/13.

KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; ARIAN, M. B.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A.; ANSARI, R. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples. *Journal of Hazardous Materials*, Nº 161, 1391-1398, 2009.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. *Revista Analytica*, Nº 03, 34-39, 2003.

KRUG, F. J.; Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª ed. rev., Piracicaba, 2010. 340p.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de absorção atômica. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama, 2004. 40p.

LEMES, M. J. L.; FILHO, P. M. F.; PIRES, M. A. F. Influência da mineralogia dos sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. Química Nova, Vol. 26, Nº 1, 13-20, 2003.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier. Química Nova, Vol. 24, Nº 6, 734-742, 2001.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. Química Nova, Vol. 23, Nº 2, 251-256, 2000.

MOREIRA F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. Ver. Panam. Salud. Publica, Vol. 15, Nº 2, 119-29, 2004.

MOSCA, A. A. O. Diagnóstico sócio-ambiental da bacia do Ribeirão Samambaia: Catalão (GO). Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Bacharelado em Geografia, Catalão-GO, 2004. Monografia, 92p.

MUSTRA, C. J. G. O. Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas: preparação de amostras por digestão com a tecnologia microondas. Faculdade de Medicina de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Medicina Legal e Ciências Forenses, 2009. Dissertação de Mestrado, 124p.

NASCIMENTO, L. A. Diagnóstico da possível influência da atividade petrolífera em sedimentos de fundo da Bacia Piranhas-Açu, região Baixo Açu/RN. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em ciência e engenharia de petróleo, Natal-RN, 2008. Dissertação de Mestrado, 143p.

NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B. Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos. Embrapa Pecuária Sudeste. São Carlos-SP, 2005. 334p.

OLIVEIRA, A. L.; VENÂNCIO, M.; MENDONÇA, M. R.; PEDROSA, L. E. A. Degradação ambiental decorrente da expansão urbana: um estudo de caso - Catalão/GO. Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2005.

PAULA, H. M.; SARMENTO, A. P.; PAIVA, E. C. R.; JUSTINO, E. A. Disponibilidade hídrica e o uso da água na Bacia Hidrográfica do Ribeirão Pari/Samambaia. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Vol. 1, Nº 3, 28-35, 2011.

PEDROSA, L. E.; MENDONÇA, M. R.; OLIVEIRA, A. L.; VENÂNCIO, M. Diagnóstico e monitoramento sócio-ambiental da cidade de Catalão/GO e do entorno. Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Departamento de Geografia. Catalão-GO, 2005. 411p.

PERES, V. P. Qualidade da água da microbacia do Córrego Fundo, municípios de Catalão e Ouidor (GO): uma análise geoquímica. Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Catalão-GO, 2010. Dissertação de Mestrado, 100p.

QUESTRON. Technologies Corp. QBlock Digestion System. Canada, 2009. Disponível em: <<http://qtechcorp.com/news/6.pdf>>. Acesso em: 20/12/2013.

REMIÃO, F. Manganês: toxicologia e análises toxicológicas. Laboratório de Toxicologia, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2005. Disponível em: <www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/manganes/manganes.htm> Acesso em: 10/03/12.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Química Nova, Vol. 31, Nº 1, 164-171, 2008.

RTC. Environmental & Biological CRMs and Proficiency Testing Programs. Europa, 2011. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SigmaAldrich/Brochure/1/rtc_catalogue_2011.pdf>. Acesso em: 13/08/2013.

SANTOS, L. T.; LIMA, S. C. Diagnóstico para o zoneamento ambiental da bacia do Ribeirão Samambaia – Catalão/Goiás. Anais do XIII Encontro Nacional de Geógrafos. João Pessoa, 2002.

SANTOS, L. T. Plano diretor ambiental de manejo e gestão da bacia do Ribeirão Samambaia/Pari – Catalão/GO. Universidade Federal de Goiás – Campus de Catalão, Bacharelado em Geografia, Catalão-GO, 2004. Monografia, 40p.

SILVA, A. A. A expansão urbana em áreas de mananciais de abastecimento: a Bacia do Ribeirão Samambaia em Catalão-GO. Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, Bacharelado em Análise Ambiental, Catalão-GO, 2010. Monografia, 111p.

SILVA, L. A. Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais). Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Monica, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia-MG, 2009. Dissertação de Mestrado, 75p.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051A - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 2007. Disponível em: <www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 09/04/2013.

8 – ANEXO I

**CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS QUANTIFICAÇÕES DE METAIS NAS
AMOSTRAS DE SEDIMENTO E DE ÁGUA POR FAAS E GFAAS**

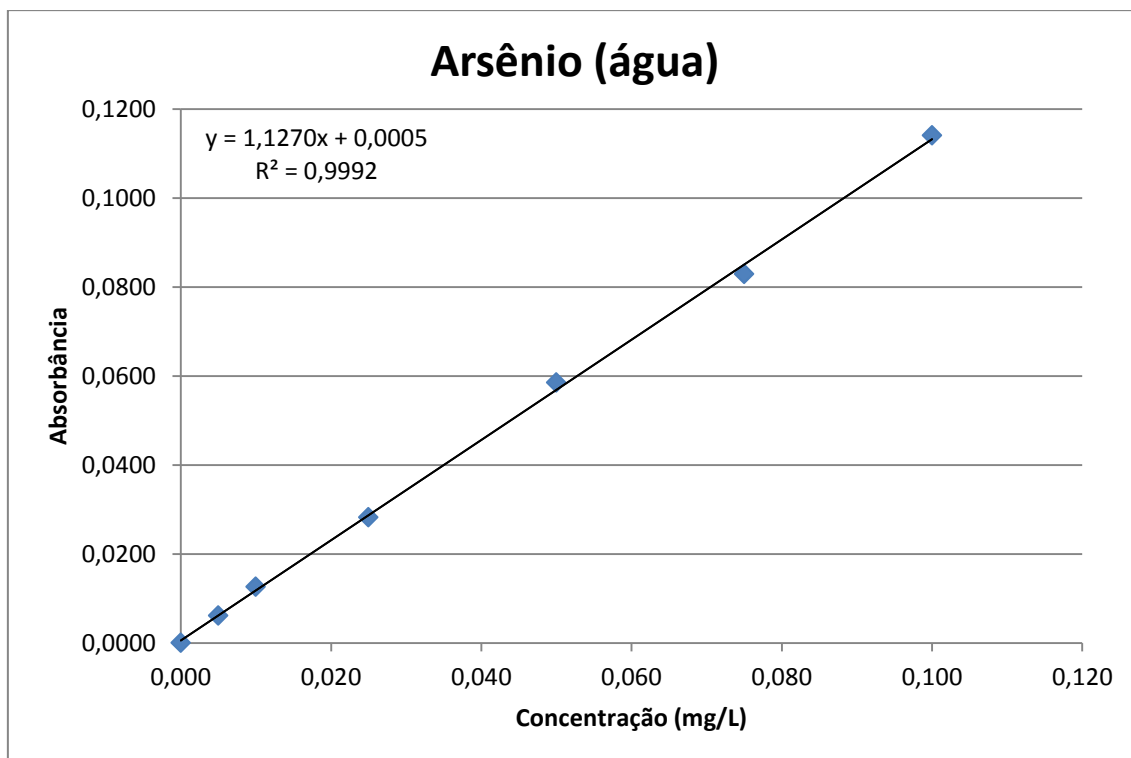


Figura 8.1 – Curva de calibração de arsênio obtida na análise das amostras de água por GFAAS.

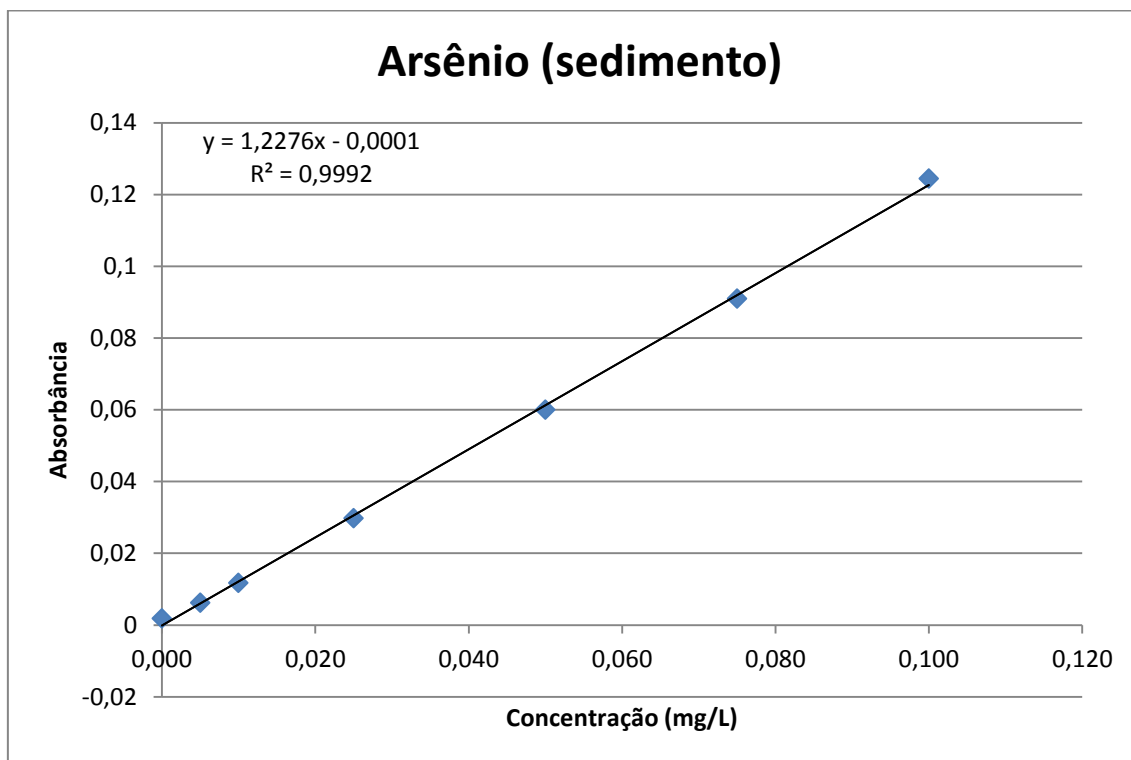


Figura 8.2 – Curva de calibração de arsênio obtida na análise das amostras de sedimento por GFAAS.

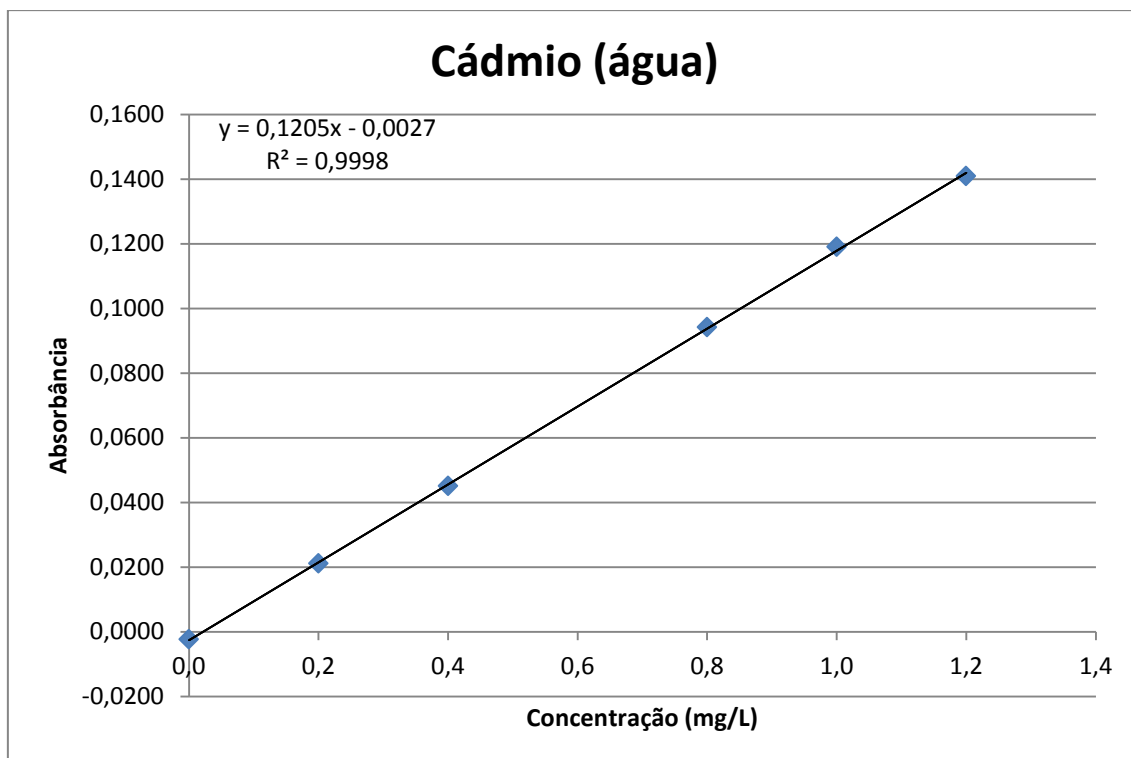


Figura 8.3 – Curva de calibração de cádmio obtida na análise das amostras de água por GFAAS.

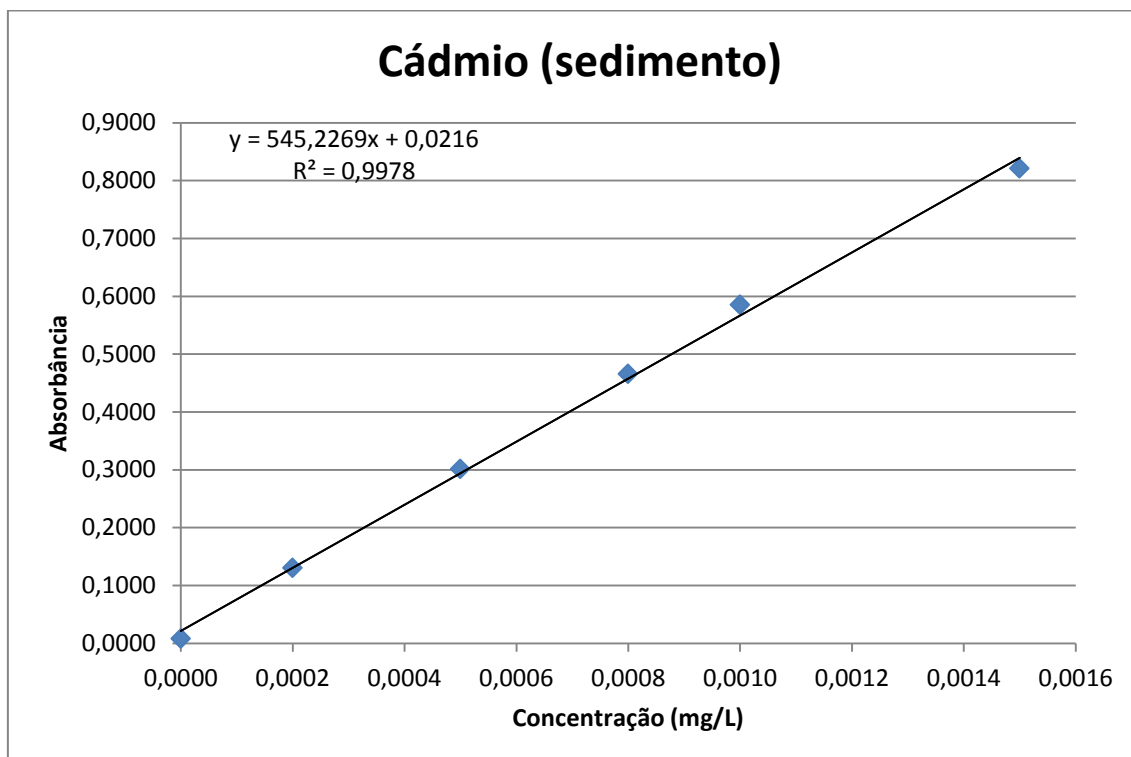


Figura 8.4 – Curva de calibração de cádmio obtida na análise das amostras de sedimento por GFAAS.

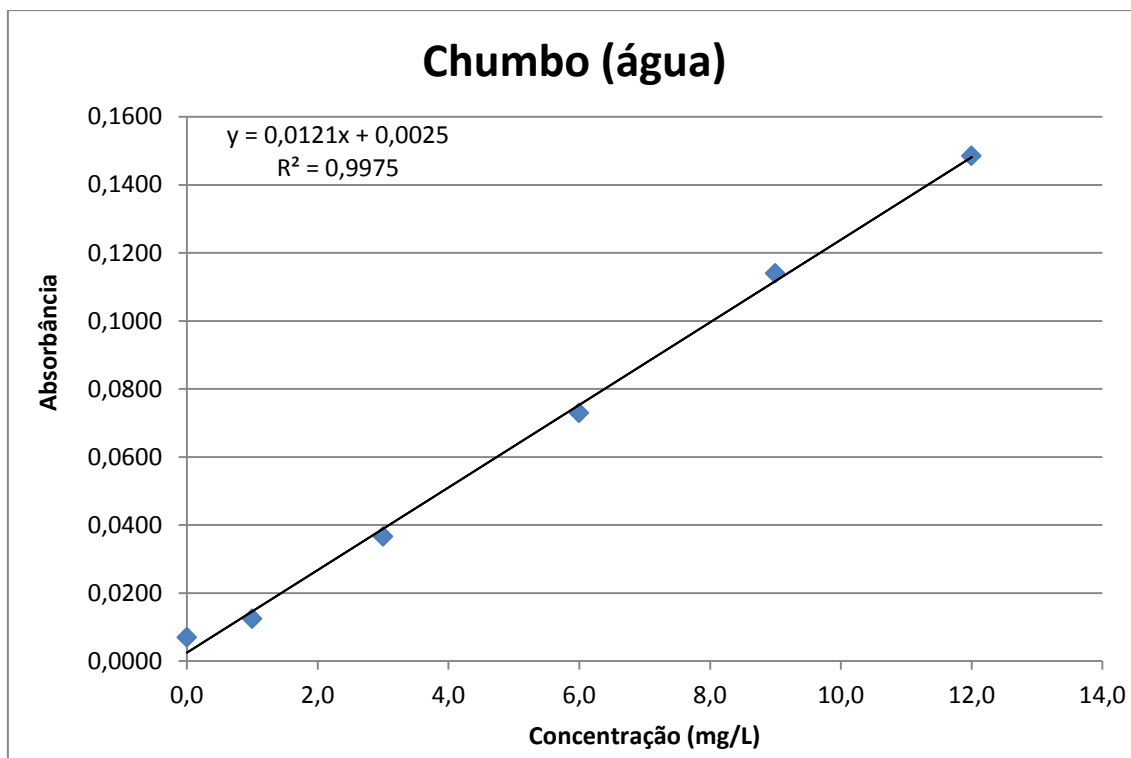


Figura 8.5 – Curva de calibração de chumbo obtida na análise das amostras de água por FAAS.

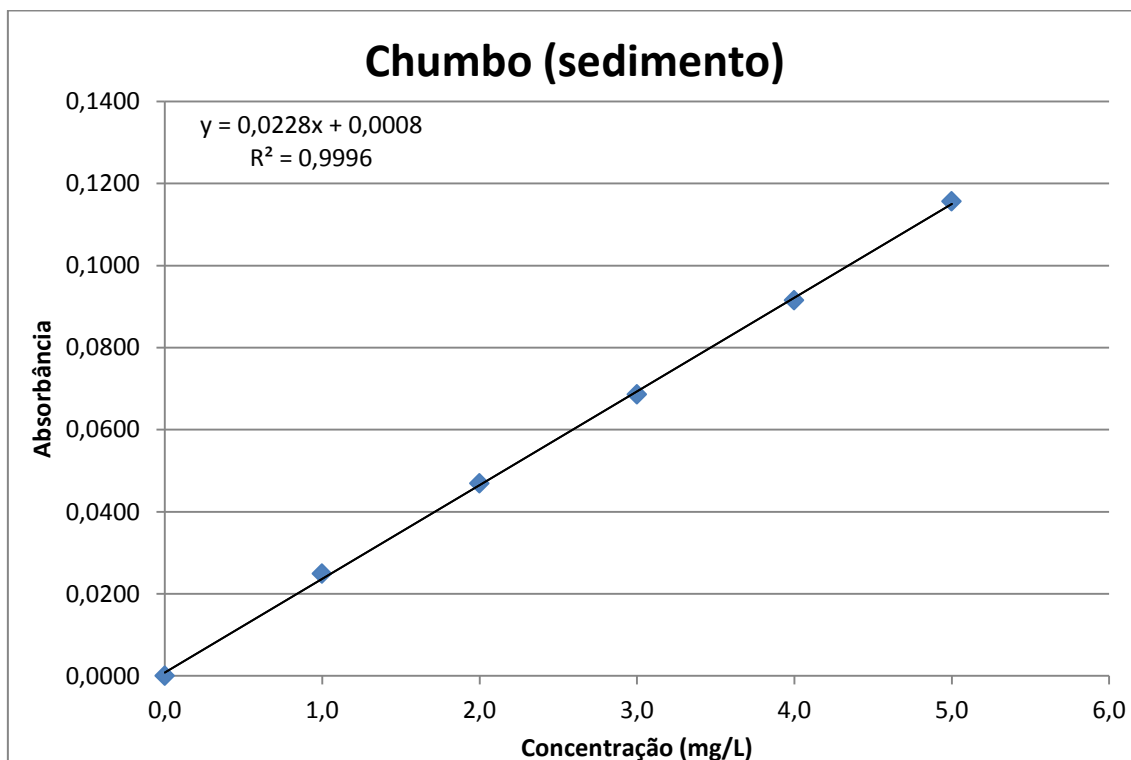


Figura 8.6 – Curva de calibração de chumbo obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS.

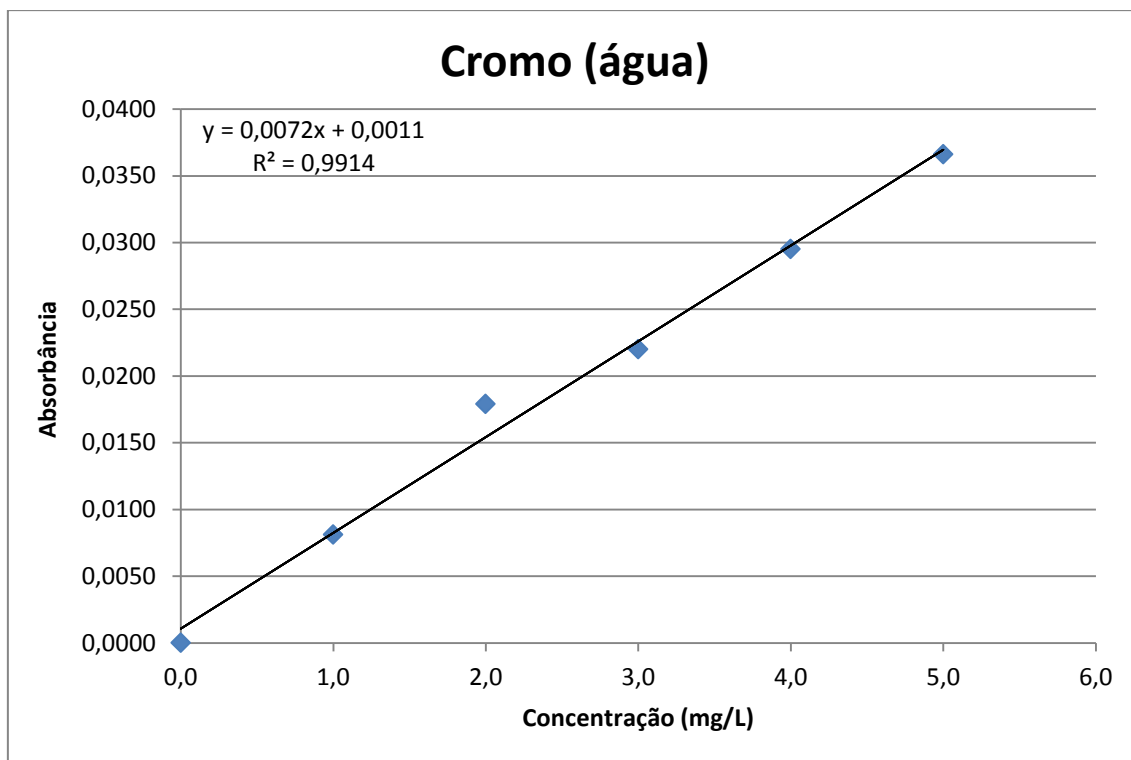


Figura 8.7 – Curva de calibração de cromo obtida na análise das amostras de água por FAAS.

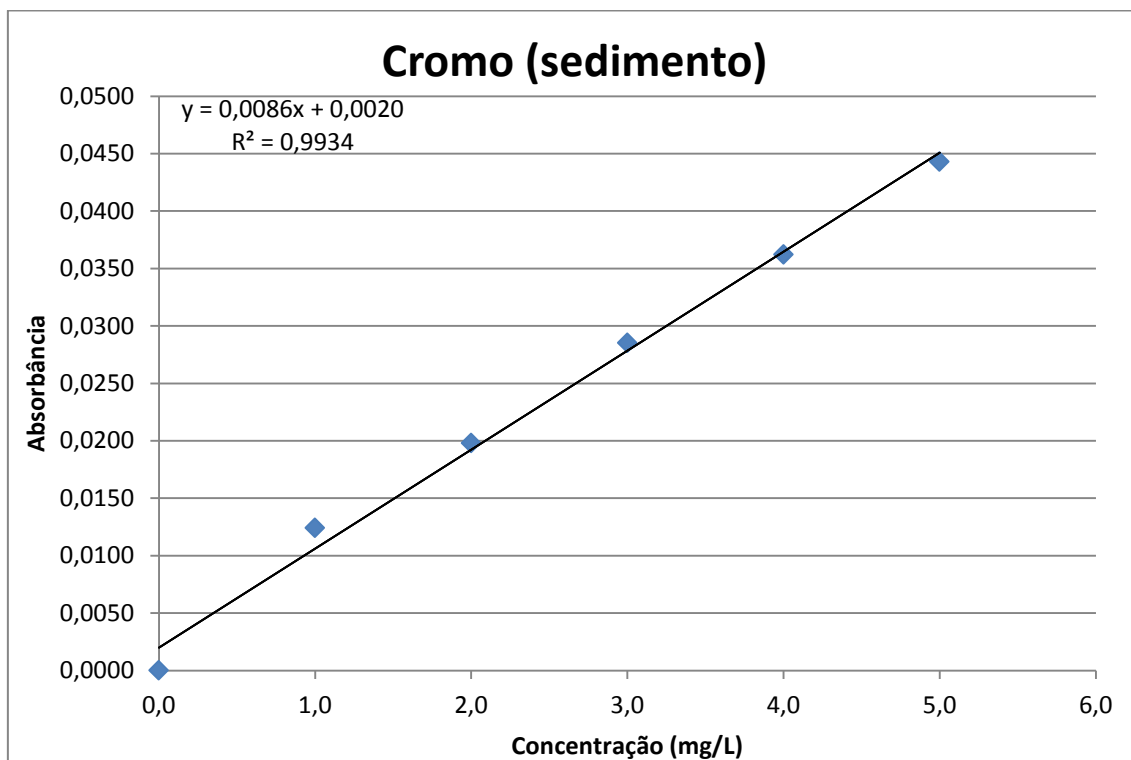


Figura 8.8 – Curva de calibração de cromo obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS.

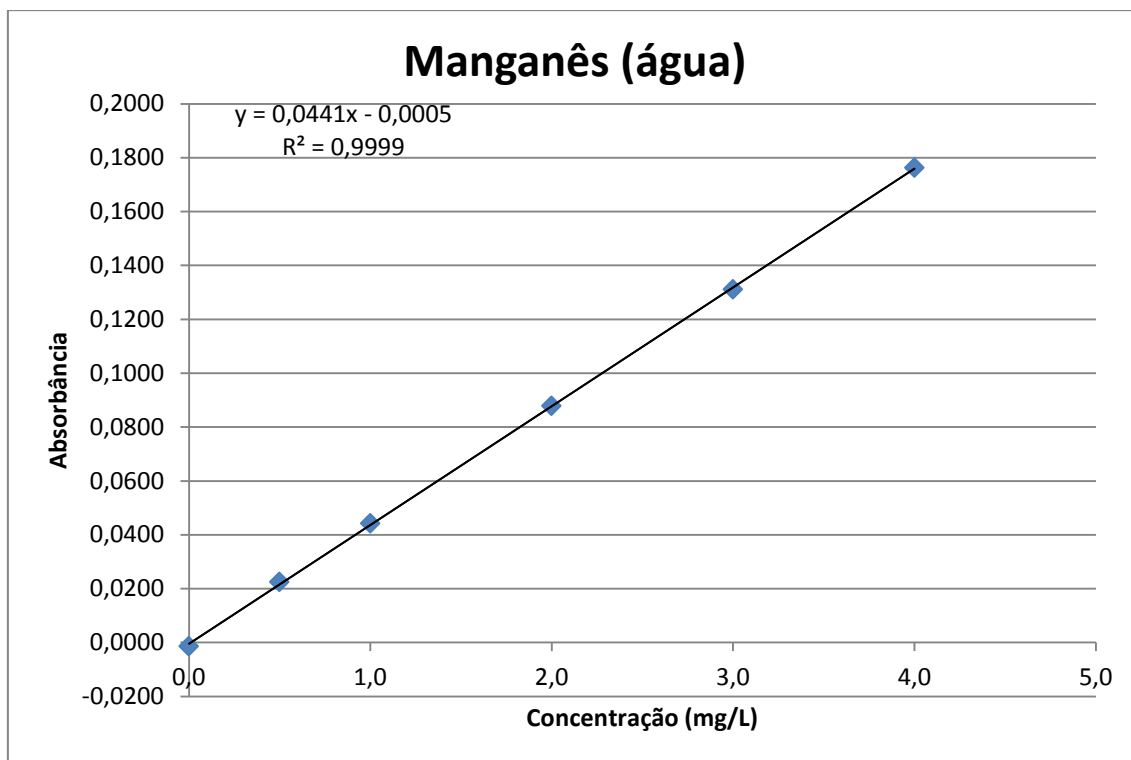


Figura 8.9 - Curva de calibração de manganês obtida na análise das amostras de água por FAAS.

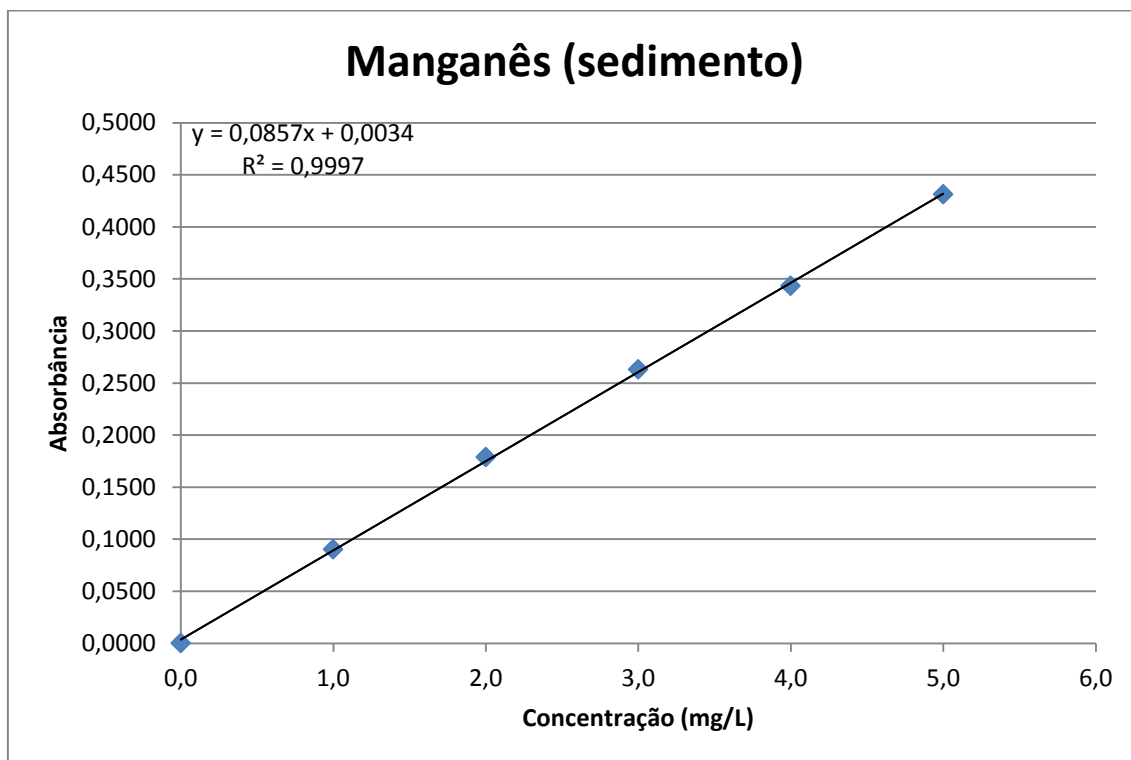


Figura 8.10 – Curva de calibração de manganês obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS.

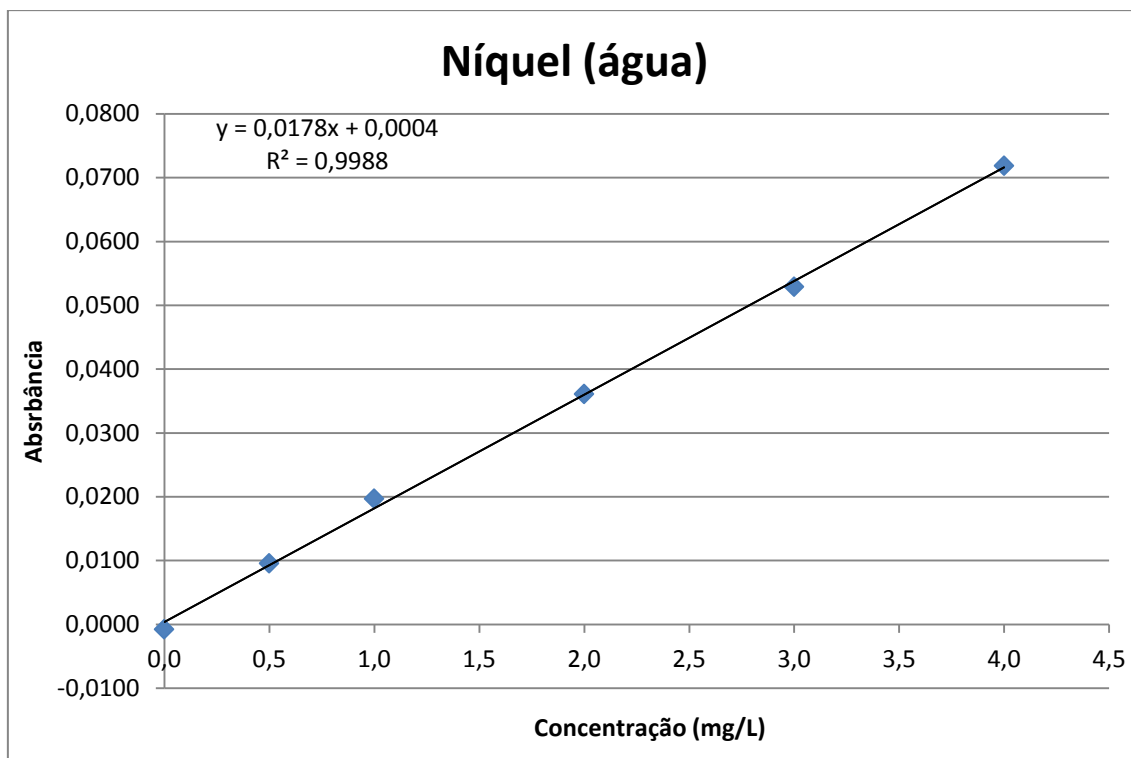


Figura 8.11 – Curva de calibração de níquel obtida na análise das amostras de água por FAAS.

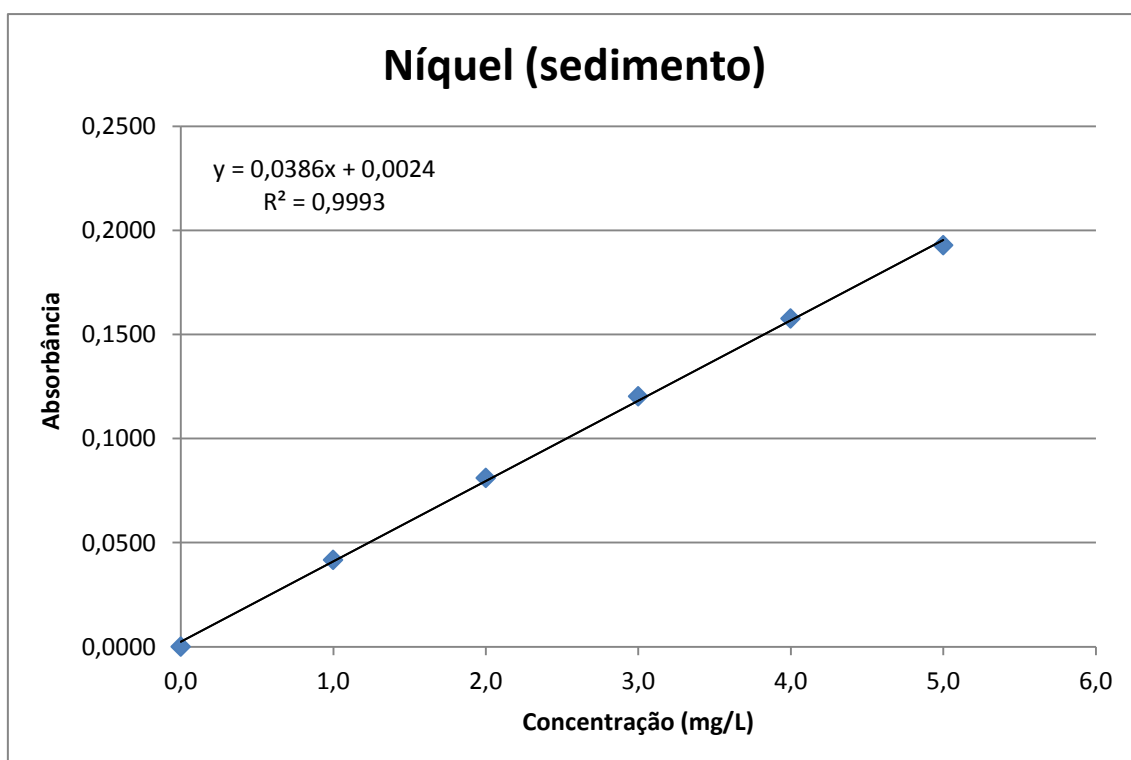


Figura 8.12 – Curva de calibração de níquel obtida na análise das amostras de sedimento por FAAS.

9 – ANEXO II

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA
RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005



**MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**

RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005

Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011

Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e Considerando a vigência da Resolução CONAMA nº 274, de 29 de novembro de 2000, que dispõe sobre a balneabilidade;

Considerando o art. 9º, inciso I, da Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos, e demais normas aplicáveis à matéria;

Considerando que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, baseado nos princípios da função ecológica da propriedade, da prevenção, da precaução, do poluidor-pagador, do usuário-pagador e da integração, bem como no reconhecimento de valor intrínseco à natureza;

Considerando que a Constituição Federal e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, visam controlar o lançamento no meio ambiente de poluentes, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida;

Considerando que o enquadramento expressa metas finais a serem alcançadas, podendo ser fixadas metas progressivas intermediárias, obrigatórias, visando a sua efetivação;

Considerando os termos da Convenção de Estocolmo, que trata dos Poluentes Orgânicos Persistentes-POPs, ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004;

Considerando ser a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por condições e padrões específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes;

Considerando que o enquadramento dos corpos de água deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas;

Considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação às classes estabelecidas no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos propostos;

Considerando a necessidade de se reformular a classificação existente, para melhor distribuir os usos das águas, melhor especificar as condições e padrões de qualidade requeridos, sem prejuízo de posterior aperfeiçoamento; e

Considerando que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água; resolve:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Capítulo I

Das Definições

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

- I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰;
- II - águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰;
- III - águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰;
- IV - ambiente lântico: ambiente que se refere à água parada, com movimento lento ou estagnado;
- V - ambiente lótico: ambiente relativo a águas continentais moventes;
- VI - aquicultura: o cultivo ou a criação de organismos cujo ciclo de vida, em condições naturais, ocorre total ou parcialmente em meio aquático;
- VII - carga poluidora: quantidade de determinado poluente transportado ou lançado em um corpo de água receptor, expressa em unidade de massa por tempo;
- VIII - cianobactérias: microorganismos procarióticos autotróficos, também denominados como cianofíceas (algas azuis) capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo), podendo produzir toxinas com efeitos adversos a saúde;
- IX - classe de qualidade: conjunto de condições e padrões de qualidade de água necessários ao atendimento dos usos preponderantes, atuais ou futuros;
- X - classificação: qualificação das águas doces, salobras e salinas em função dos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade) atuais e futuros;
- XI - coliformes termotolerantes: bactérias gram-negativas, em forma de bacilos, oxidase-negativas, caracterizadas pela atividade da enzima b-galactosidase. Podem crescer em meios contendo agentes tenso-ativos e fermentar a lactose nas temperaturas de 44° - 45°C, com produção de ácido, gás e aldeído. Além de estarem presentes em fezes humanas e de animais homeotérmicos, ocorrem em solos, plantas ou outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal;
- XII - condição de qualidade: qualidade apresentada por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada, frente às Classes de Qualidade;
- XIII - condições de lançamento: condições e padrões de emissão adotados para o controle de lançamentos de efluentes no corpo receptor;

XIV - controle de qualidade da água: conjunto de medidas operacionais que visa avaliar a melhoria e a conservação da qualidade da água estabelecida para o corpo de água;

XV - corpo receptor: corpo hídrico superficial que recebe o lançamento de um efluente;

XVI - desinfecção: remoção ou inativação de organismos potencialmente patogênicos;

XVII - efeito tóxico agudo: efeito deletério aos organismos vivos causado por agentes físicos ou químicos, usualmente letalidade ou alguma outra manifestação que a antecede, em um curto período de exposição;

XVIII - efeito tóxico crônico: efeito deletério aos organismos vivos causado por agentes físicos ou químicos que afetam uma ou várias funções biológicas dos organismos, tais como a reprodução, o crescimento e o comportamento, em um período de exposição que pode abranger a totalidade de seu ciclo de vida ou parte dele;

XIX - efetivação do enquadramento: alcance da meta final do enquadramento;

XX - enquadramento: estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo;

XXI - ensaios ecotoxicológicos: ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos;

XXII - ensaios toxicológicos: ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos visando avaliar o potencial de risco à saúde humana;

XXIII- *Escherichia coli* (*E.Coli*): bactéria pertencente à família Enterobacteriaceae caracterizada pela atividade da enzima b-glicuronidase. Produz indol a partir do aminoácido triptofano. É a única espécie do grupo dos coliformes termotolerantes cujo habitat exclusivo é o intestino humano e de animais homeotérmicos, onde ocorre em densidades elevadas;

XXIV - metas: é o desdobramento do objeto em realizações físicas e atividades de gestão, de acordo com unidades de medida e cronograma preestabelecidos, de caráter obrigatório;

XXV - monitoramento: medição ou verificação de parâmetros de qualidade e quantidade de água, que pode ser contínua ou periódica, utilizada para acompanhamento da condição e controle da qualidade do corpo de água;

XXVI - padrão: valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade de água ou efluente;

XXVII - parâmetro de qualidade da água: substâncias ou outros indicadores representativos da qualidade da água;

XXVIII - pesca amadora: exploração de recursos pesqueiros com fins de lazer ou desporto;

XXIX - programa para efetivação do enquadramento: conjunto de medidas ou ações progressivas e obrigatórias, necessárias ao atendimento das metas intermediárias e final de qualidade de água estabelecidas para o enquadramento do corpo hídrico;

XXX - recreação de contato primário: contato direto e prolongado com a água (tais como natação, mergulho, esqui-aquático) na qual a possibilidade do banhista ingerir água é elevada;

XXXI - recreação de contato secundário: refere-se àquela associada a atividades em que o contato com a água é esporádico ou acidental e a possibilidade de ingerir água é pequena, como na pesca e na navegação (tais como iatismo);

XXXII - tratamento avançado: técnicas de remoção e/ou inativação de constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características, tais como: cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica;

XXXIII - tratamento convencional: clarificação com utilização de coagulação e floculação, seguida de desinfecção e correção de pH;

XXXIV - tratamento simplificado: clarificação por meio de filtração e desinfecção e correção de pH quando necessário;

XXXV - tributário (ou curso de água afluente): corpo de água que flui para um rio maior ou para um lago ou reservatório;

XXXVI - vazão de referência: vazão do corpo hídrico utilizada como base para o processo de gestão, tendo em vista o uso múltiplo das águas e a necessária articulação das instâncias do Sistema Nacional de Meio Ambiente-SISNAMA e do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos-SINGRH;

XXXVII - virtualmente ausentes: que não é perceptível pela visão, olfato ou paladar; e

XXXVIII - (**REVOGADO**)

Capítulo II

Da Classificação Dos Corpos De Água

Art. 3º As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade.

Parágrafo único. As águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água, atendidos outros requisitos pertinentes.

Seção I

Das Águas Doces

Art. 4º As águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e

e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;

b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;

c) à pesca amadora;

d) à recreação de contato secundário; e

e) à dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

a) à navegação; e

b) à harmonia paisagística.

Seção II

Das Águas Salinas

Art. 5º As águas salinas são assim classificadas:

I - classe especial: águas destinadas:

a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e

b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;

b) à proteção das comunidades aquáticas; e

c) à aquicultura e à atividade de pesca.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

a) à pesca amadora; e

b) à recreação de contato secundário.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

a) à navegação; e

b) à harmonia paisagística.

Seção III

Das Águas Salobras

Art. 6º As águas salobras são assim classificadas:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à aquicultura e à atividade de pesca;
- d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado;
- e
- e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) à pesca amadora; e
- b) à recreação de contato secundário.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

Capítulo III

Das Condições e Padrões de Qualidade das Águas

Seção I

Das Disposições Gerais

Art. 7º Os padrões de qualidade das águas determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe.

Parágrafo único. Eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não nesta Resolução, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos, ressalvado o disposto no § 3º do art. 34, desta Resolução.

Art. 8º O conjunto de parâmetros de qualidade de água selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento deverá ser monitorado periodicamente pelo Poder Público.

§ 1º Também deverão ser monitorados os parâmetros para os quais haja suspeita da sua presença ou não conformidade.

§ 2º Os resultados do monitoramento deverão ser analisados estatisticamente e as incertezas de medição consideradas.

§ 3º A qualidade dos ambientes aquáticos poderá ser avaliada por indicadores biológicos, quando apropriado, utilizando-se organismos e/ou comunidades aquáticas.

§ 4º As possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados nesta Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos.

§ 5º Na hipótese dos estudos referidos no parágrafo anterior tornarem-se necessários em decorrência da atuação de empreendedores identificados, as despesas da investigação correrão as suas expensas.

§ 6º Para corpos de água salobras continentais, onde a salinidade não se dê por influência direta marinha, os valores dos grupos químicos de nitrogênio e fósforo serão os estabelecidos nas classes correspondentes de água doce.

Art. 9º A análise e avaliação dos valores dos parâmetros de qualidade de água de que trata esta Resolução serão realizadas pelo Poder Público, podendo ser utilizado laboratório próprio, conveniado ou contratado, que deverá adotar os procedimentos de controle de qualidade analítica necessários ao atendimento das condições exigíveis.

§ 1º Os laboratórios dos órgãos competentes deverão estruturar-se para atenderem ao disposto nesta Resolução.

§ 2º Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias.

Art. 10. Os valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados em cada uma das classes de enquadramento deverão ser obedecidos nas condições de vazão de referência.

§ 1º Os limites de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), estabelecidos para as águas doces de classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que as concentrações mínimas de oxigênio dissolvido (OD) previstas não serão desobedecidas, nas condições de vazão de referência, com exceção da zona de mistura.

§ 2º Os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de nitrogênio e fósforo, nas condições de vazão de referência, poderão ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que considerem também a poluição difusa, comprovem que esses novos limites não acarretarão prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo de água.

§ 3º Para águas doces de classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente, o valor de nitrogênio total (após oxidação) não deverá ultrapassar 1,27 mg/L para ambientes lênticos e 2,18 mg/L para ambientes lóticos, na vazão de referência.

§ 4º O disposto nos §§ 2º e 3º não se aplica às baías de águas salinas ou salobras, ou outros corpos de água em que não seja aplicável a vazão de referência, para os quais deverão ser elaborados estudos específicos sobre a dispersão e assimilação de poluentes no meio hídrico.

Art. 11. O Poder Público poderá, a qualquer momento, acrescentar outras condições e padrões de qualidade, para um determinado corpo de água, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições locais, mediante fundamentação técnica.

Art. 12. O Poder Público poderá estabelecer restrições e medidas adicionais, de caráter excepcional e temporário, quando a vazão do corpo de água estiver abaixo da vazão de referência.

Art. 13. Nas águas de classe especial deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.

Seção II

Das Águas Doces

Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

- a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.
- b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- e) corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;
- f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;
- g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverão ser obedecidos os padrões de qualidade de balneabilidade, previstos na Resolução CONAMA nº274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- h) DBO 5 dias a 20°C até 3 mg/L O₂;
- i) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/L O₂;
- j) turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);
- l) cor verdadeira: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/L; e

m) pH: 6,0 a 9,0.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA I - CLASSE 1 - ÁGUAS DOCES	
PADRÕES	
PARÂMETROS	VALOR MÁXIMO
Clorofila <i>a</i>	10 µg/L
Densidade de cianobactérias	20.000 cel/mL ou 2 mm ³ /L
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/L
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Antimônio	0,005 mg/L Sb
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Berílio total	0,04 mg/L Be
Boro total	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01mg/L Pb
Cianeto livre	0,005 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lêntico)	0,020 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico)	0,025 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercurio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	3,7 mg/L N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg/L N, para pH > 8,5
Prata total	0,01 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO ₄
Sulfeto (H ₂ S não dissociado)	0,002 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U

Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	0,18 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Acilamida	0,5 µg/L
Alacloro	20 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg/L
Carbaril	0,02 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L
2-Clorofenol	0,1 µg/L
Criseno	0,05 µg/L
2,4-D	4,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	0,003 mg/L
2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
Diclorometano	0,02 mg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (a + b + sulfato)	0,056 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Estireno	0,02 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C ₆ H ₅ OH
Glifosato	65 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,02 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Paration	0,04 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Simazina	2,0 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS
2,4,5-T	2,0 µg/L

Tetracloroeto de carbono	0,002 mg/L
Tetracloroetano	0,01 mg/L
Tolueno	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,063 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L
Tricloroetano	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L
Trifluralina	0,2 µg/L
Xileno	300 µg/L

III - Nas águas doces onde ocorrer pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo, além dos padrões estabelecidos no inciso II deste artigo, aplicam-se os seguintes padrões em substituição ou adicionalmente:

TABELA II - CLASSE 1 - ÁGUAS DOCES	
PADRÕES PARA CORPOS DE ÁGUA ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,14 µg/L As
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	1,6 µg/L
Tetracloroetano	3,3 µg/L
Toxafeno	0,00028 µg/L
2,4,6-triclorofenol	2,4 µg/L

Art 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1 previstos no artigo anterior, à exceção do seguinte:

I - não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

II - coliformes termotolerantes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA nº 274, de 2000. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

III - cor verdadeira: até 75 mg Pt/L;

IV - turbidez: até 100 UNT;

V - DBO 5 dias a 20°C até 5 mg/L O₂;

VI - OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/L O₂;

VII - clorofila *a*: até 30 µg/L;

VIII - densidade de cianobactérias: até 50000 cel/mL ou 5 mm³/L; e

IX - fósforo total:

a) até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos; e

b) até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico.

Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;

b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

d) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

e) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato secundário não deverá ser excedido um limite de 2500 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com

frequência bimestral. Para dessedentação de animais criados confinados não deverá ser excedido o limite de 1000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 4000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com periodicidade bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

h) cianobactérias para dessedentação de animais: os valores de densidade de cianobactérias não deverão exceder 50.000 cel/ml, ou 5mm³/L;

i) DBO 5 dias a 20°C até 10 mg/L O₂;

j) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/L O₂;

l) turbidez até 100 UNT;

m) cor verdadeira: até 75 mg Pt/L; e

n) pH: 6,0 a 9,0.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA III - CLASSE 3 - ÁGUAS DOCES	
PADRÕES	
PARÂMETROS	VALOR MÁXIMO
Clorofila <i>a</i>	60 µg/L
Densidade de cianobactérias	100.000 cel/mL ou 10 mm ³ /L
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/L
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Alumínio dissolvido	0,2 mg/L Al
Arsênio total	0,033 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	0,1 mg/L Be
Boro total	0,75 mg/L B
Cádmio total	0,01 mg/L Cd
Chumbo total	0,033 mg/L Pb
Cianeto livre	0,022 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cobalto total	0,2 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,013 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	5,0 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lântico)	0,05 mg/L P

Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico)	0,075 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,15 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,5 mg/L Mn
Mercurio total	0,002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	13,3 mg/L N, para pH \leq 7,5 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH \leq 8,0 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH \leq 8,5 1,0 mg/L N, para pH > 8,5
Prata total	0,05 mg/L Ag
Selênio total	0,05 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO ₄
Sulfeto (como H ₂ S não dissociado)	0,3 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	5 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzo(a)pireno	0,7 µg/L
Carbaril	70,0 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,3 µg/L
2,4-D	30,0 µg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	1,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	14,0 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	30 µg/L
Dodecacloro Pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (a + b + sulfato)	0,22 µg/L
Endrin	0,2 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,01 mg/L C ₆ H ₅ OH
Glifosato	280 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,03 µg/L
Lindano (g-HCH)	2,0 µg/L
Malation	100,0 µg/L
Metoxicloro	20,0 µg/L
Paration	35,0 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul	0,5 mg/L LAS

de metileno	
2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	0,003 mg/L
Tetracloroetano	0,01 mg/L
Toxafeno	0,21 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestano	2,0 µg/L TBT
Tricloroetano	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L

Art. 17. As águas doces de classe 4 observarão as seguintes condições e padrões:

- I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- II - odor e aspecto: não objetáveis;
- III - óleos e graxas: toleram-se iridescências;
- IV - substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;
- V - fenóis totais (substâncias que reagem com 4 - aminoantipirina) até 1,0 mg/L de C₆H₅OH;
- VI - OD, superior a 2,0 mg/L O₂ em qualquer amostra; e
- VII - pH: 6,0 a 9,0.

Seção III **Das Águas Salinas**

Art. 18. As águas salinas de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

- I - condições de qualidade de água:
 - a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;
 - b) materiais flutuantes virtualmente ausentes;
 - c) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
 - d) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
 - e) corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;

- f) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;
- g) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA nº 274, de 2000. Para o cultivo de moluscos bivalves destinados à alimentação humana, a média geométrica da densidade de coliformes termotolerantes, de um mínimo de 15 amostras coletadas no mesmo local, não deverá exceder 43 por 100 mililitros, e o percentil 90% não deverá ultrapassar 88 coliformes termotolerantes por 100 mililitros. Esses índices deverão ser mantidos em monitoramento anual com um mínimo de 5 amostras. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com periodicidade bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- h) carbono orgânico total até 3 mg/L, como C;
- i) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/L O₂; e
- j) pH: 6,5 a 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidade.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA IV - CLASSE 1 - ÁGUAS SALINAS	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Alumínio dissolvido	1,5 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	5,3 µg/L Be
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,005 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo Total	0,062 mg/L P
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,40 mg/L N

Nitrito	0,07 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,031 mg/L P
Prata total	0,005 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfetos (H ₂ S não dissociado)	0,002 mg/L S
Tálio total	0,1 mg/L Tl
Urânio Total	0,5 mg/L U
Zinco total	0,09 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Aldrin + Dieldrin	0,0019 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Carbaril	0,32 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,004 µg/L
2,4-D	30,0 µg/L
DDT (p,p'-DDT+ p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,001 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (a + b + sulfato)	0,01 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Etilbenzeno	25 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	60 µg/L C ₆ H ₅ OH
Gution	0,01 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,001 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,004 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Monoclorobenzeno	25 µg/L
Pentaclorofenol	7,9 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,03 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,2 mg/L LAS
2,4,5-T	10,0 µg/L
Tolueno	215 µg/L
Toxafeno	0,0002 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,01 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	80 µg/L
Tricloroeteno	30,0 µg/L

III - Nas águas salinas onde ocorrer pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo, além dos padrões estabelecidos no inciso II deste artigo, aplicam-se os seguintes padrões em substituição ou adicionalmente:

TABELA V - CLASSE 1 - ÁGUAS SALINAS	
PADRÕES PARA CORPOS DE ÁGUA ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,14 µg/L As
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Benzeno	51 µg/L
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
2-Clorofenol	150 µg/L
2,4-Diclorofenol	290 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
1,2-Dicloroetano	37 µg/L
1,1-Dicloroetano	3 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
Tetracloroetano	3,3 µg/L
2,4,6-Triclorofenol	2,4 µg/L

Art 19. Aplicam-se às águas salinas de classe 2 as condições e padrões de qualidade da classe 1, previstos no artigo anterior, à exceção dos seguintes:

I - condições de qualidade de água:

- a) não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;
- b) coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 2500 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- c) carbono orgânico total: até 5,00 mg/L, como C; e
- d) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5,0 mg/L O₂.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA VI - CLASSE 2 - ÁGUAS SALINAS	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,069 mg/L As
Cádmio total	0,04 mg/L Cd
Chumbo total	0,21 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	19 µg/L Cl
Cobre dissolvido	7,8 µg/L Cu
Cromo total	1,1 mg/L Cr
Fósforo total	0,093 mg/L P
Mercúrio total	1,8 µg/L Hg
Níquel	74 µg/L Ni
Nitrato	0,70 mg/L N
Nitrito	0,20 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,70 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,0465 mg/L P
Selênio total	0,29 mg/L Se
Zinco total	0,12 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,09 µg/L
DDT (p-p' DDT + p-p' DDE + p-p' DDD)	0,13 µg/L
Endrin	0,037 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,053 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,16 µg/L
Pentaclorofenol	13,0 µg/L
Toxafeno	0,210 µg/L
Tributilestanho	0,37 µg/L TBT

Art. 20. As águas salinas de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões:

I - materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

II - óleos e graxas: toleram-se iridescências;

III - substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;

IV - corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;

V - resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes;

VI - coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral.

A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro

coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente;

VII - carbono orgânico total: até 10 mg/L, como C;

VIII - OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/ L O₂; e

IX - pH: 6,5 a 8,5 não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidades.

Seção IV

Das Águas Salobras

Art. 21. As águas salobras de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

I - condições de qualidade de água:

a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;

b) carbono orgânico total: até 3 mg/L, como C;

c) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/ L O₂;

d) pH: 6,5 a 8,5;

e) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

f) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;

g) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;

h) resíduos sólidos objetáveis: virtualmente ausentes; e

i) coliformes termotolerantes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecida a Resolução CONAMA nº 274, de 2000. Para o cultivo de moluscos bivalves destinados à alimentação humana, a média geométrica da densidade de coliformes termotolerantes, de um mínimo de 15 amostras coletadas no mesmo local, não deverá exceder 43 por 100 mililitros, e o percentil 90% não deverá ultrapassar 88 coliformes termotolerantes por 100 mililitros. Esses índices deverão ser mantidos em monitoramento anual com um mínimo de 5 amostras. Para a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, bem como para a irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto, não

deverá ser excedido o valor de 200 coliformes termotolerantes por 100mL. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA VII - CLASSE 1 - ÁGUAS SALOBRAS	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Berílio total	5,3 µg/L Be
Boro	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,005 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total	0,124 mg/L P
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercurio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,40 mg/L N
Nitrito	0,07 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,062 mg/L P
Prata total	0,005 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado)	0,002 mg/L S
Zinco total	0,09 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Aldrin + dieldrin	0,0019 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Carbaril	0,32 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,004 µg/L
2,4-D	10,0 µg/L
DDT (p,p'DDT+ p,p'DDE + p,p'DDD)	0,001 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L

Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Endossulfan (a + b + sulfato)	0,01 µg/L
Etilbenzeno	25,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C ₆ H ₅ OH
Gution	0,01 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,001 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,004 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Monoclorobenzeno	25 µg/L
Paration	0,04 µg/L
Pentaclorofenol	7,9 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,03 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno	0,2 LAS
2,4,5-T	10,0 µg/L
Tolueno	215 µg/L
Toxafeno	0,0002 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,010 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	80,0 µg/L

III - Nas águas salobras onde ocorrer pesca ou cultivo de organismos, para fins de consumo intensivo, além dos padrões estabelecidos no inciso II deste artigo, aplicam-se os seguintes padrões em substituição ou adicionalmente:

TABELA VIII - CLASSE 1 - ÁGUAS SALOBRAS	
PADRÕES PARA CORPOS DE ÁGUA ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,14 µg/L As
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Benzeno	51 µg/L
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
2-Clorofenol	150 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
2,4-Diclorofenol	290 µg/L
1,1-Dicloroeteno	3,0 µg/L
1,2-Dicloroetano	37,0 µg/L

3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,000064 µg/L
Tetracloroeteno	3,3 µg/L
Tricloroeteno	30 µg/L
2,4,6-Triclorofenol	2,4 µg/L

Art. 22. Aplicam-se às águas salobras de classe 2 as condições e padrões de qualidade da classe 1, previstos no artigo anterior, à exceção dos seguintes:

I - condições de qualidade de água:

- a) não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido;
- b) carbono orgânico total: até 5,00 mg/L, como C;
- c) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/L O₂; e
- d) coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 2500 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

II - Padrões de qualidade de água:

TABELA IX - CLASSE 2 - ÁGUAS SALOBRAS	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,069 mg/L As
Cádmio total	0,04 mg/L Cd
Chumbo total	0,210 mg/L Pb
Cromo total	1,1 mg/L Cr
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	19,0 µg/L Cl
Cobre dissolvido	7,8 µg/L Cu
Fósforo total	0,186 mg/L P
Mercúrio total	1,8 µg/L Hg
Níquel total	74,0 µg/L Ni
Nitrato	0,70 mg/L N
Nitrito	0,20 mg/L N

Nitrogênio amoniacal total	0,70 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,093 mg/L P
Selênio total	0,29 mg/L Se
Zinco total	0,12 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,09 µg/L
DDT (p-p' DDT + p-p' DDE + p-p' DDD)	0,13 µg/L
Endrin	0,037 µg/L
Heptacloro epóxido+ Heptacloro	0,053 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,160 µg/L
Pentaclorofenol	13,0 µg/L
Toxafeno	0,210 µg/L
Tributilestanho	0,37 µg/L TBT

Art. 23. As águas salobras de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões:

I - pH: 5 a 9;

II - OD, em qualquer amostra, não inferior a 3 mg/L O₂;

III - óleos e graxas: toleram-se iridescências;

IV - materiais flutuantes: virtualmente ausentes;

V - substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;

VI - substâncias facilmente sedimentáveis que contribuam para o assoreamento de canais de navegação: virtualmente ausentes;

VII - coliformes termotolerantes: não deverá ser excedido um limite de 4.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% ou mais de pelo menos 6 amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A *E. Coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente; e

VIII - carbono orgânico total até 10,0 mg/L, como C.

Capítulo IV

Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes

Art. 24. (**REVOGADO**)

Art. 25. (**REVOGADO**)

Art. 26. (**REVOGADO**)

Art. 27. (**REVOGADO**)

Art. 28. (**REVOGADO**)

Art. 29. (**REVOGADO**)

Art. 30. (**REVOGADO**)

Art. 31. (**REVOGADO**)

Art. 32. (**REVOGADO**)

Art. 33. (**REVOGADO**)

Art. 34. (**REVOGADO**)

Art. 35. (**REVOGADO**)

Art. 36. (**REVOGADO**)

Art. 37. (**REVOGADO**)

Capítulo V

Diretrizes Ambientais Para o Enquadramento

Art. 38. O enquadramento dos corpos de água dar-se-á de acordo com as normas e procedimentos definidos pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos-CNRH e Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos.

§ 1º O enquadramento do corpo hídrico será definido pelos usos preponderantes mais restritivos da água, atuais ou pretendidos.

§ 2º Nas bacias hidrográficas em que a condição de qualidade dos corpos de água esteja em desacordo com os usos preponderantes pretendidos, deverão ser estabelecidas metas obrigatórias, intermediárias e final, de melhoria da qualidade da água para efetivação dos respectivos enquadramentos, excetuados nos parâmetros que excedam aos limites devido às condições naturais.

§ 3º As ações de gestão referentes ao uso dos recursos hídricos, tais como a outorga e cobrança pelo uso da água, ou referentes à gestão ambiental, como o licenciamento, termos de ajustamento de conduta e o controle da poluição, deverão basear-se nas metas progressivas intermediárias e final aprovadas pelo órgão competente para a respectiva bacia hidrográfica ou corpo hídrico específico.

§ 4º As metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, deverão ser atingidas em regime de vazão de referência, excetuados os casos de baías de águas salinas ou salobras, ou outros corpos hídricos onde não seja aplicável a vazão de

referência, para os quais deverão ser elaborados estudos específicos sobre a dispersão e assimilação de poluentes no meio hídrico.

§ 5º Em corpos de água intermitentes ou com regime de vazão que apresente diferença sazonal significativa, as metas progressivas obrigatórias poderão variar ao longo do ano.

§ 6º Em corpos de água utilizados por populações para seu abastecimento, o enquadramento e o licenciamento ambiental de atividades a montante preservarão, obrigatoriamente, as condições de consumo.

Capítulo VI

Disposições Finais e Transitórias

Art. 39. (**REVOGADO**)

Art. 40. No caso de abastecimento para consumo humano, sem prejuízo do disposto nesta Resolução, deverão ser observadas, as normas específicas sobre qualidade da água e padrões de potabilidade.

Art. 41. Os métodos de coleta e de análises de águas são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas.

Art. 42. Enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2, as salinas e salobras classe 1, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente.

Art. 43. (**REVOGADO**)

Art. 44. (**REVOGADO**)

Art. 45. O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas pela legislação vigente.

§ 1º Os órgãos ambientais e gestores de recursos hídricos, no âmbito de suas respectivas competências, fiscalizarão o cumprimento desta Resolução, bem como

quando pertinente, a aplicação das penalidades administrativas previstas nas legislações específicas, sem prejuízo do sancionamento penal e da responsabilidade civil objetiva do poluidor.

§ 2º As exigências e deveres previstos nesta Resolução caracterizam obrigação de relevante interesse ambiental.

Art. 46. (**REVOGADO**)

Art. 47. Equiparam-se a perito, os responsáveis técnicos que elaborem estudos e pareceres apresentados aos órgãos ambientais.

Art. 48. O não cumprimento ao disposto nesta Resolução sujeitará os infratores, entre outras, às sanções previstas na Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e respectiva regulamentação.

Art. 49. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 50. Revoga-se a Resolução CONAMA nº 020, de 18 de junho de 1986.

MARINA SILVA

Presidente do CONAMA

10 – ANEXO III

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA
RESOLUCAO N° 454, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012



**MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**

RESOLUCAO Nº 454, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012

Correlações: Revoga as Resoluções nº 344 de 2004 e nº 421 de 2010.

Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso de suas atribuições que lhe são conferidas pelo inciso VII do artigo 8º da Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto 99.274, de 06 de julho de 1990, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno anexo à Portaria 452, de 17 de novembro de 2011, resolve:

Considerando o disposto no art. 30 da Lei 9.966, de 28 de abril de 2000, que estabelece que o alijamento em águas sob jurisdição nacional deverá obedecer às condições previstas na Convenção sobre Prevenção da Poluição Marinha por Alijamento de Resíduos e Outras Matérias, de 1972, promulgada pelo Decreto 87.566, de 16 de setembro de 1982, e suas alterações;

Considerando a necessidade da realização de atividades de dragagem para garantir a implantação e a operação de portos e terminais portuários, a navegabilidade das águas sob jurisdição nacional, as condições de operação de obras hidráulicas e o controle de eventos hidrológicos críticos, trazendo benefícios sociais, econômicos e de segurança para a sociedade;

Considerando que o material removido durante as atividades de dragagem demanda destinação, seja para uso benéfico, disposição em solo ou em águas sob jurisdição nacional;

Considerando que grande parte do material dragado não apresenta poluição significativa e que são necessárias medidas adequadas para proteger o meio ambiente, na proporção dos riscos decorrentes da dragagem;

Considerando que a caracterização do material a dragar no leito dos corpos de água, realizada no âmbito do licenciamento ambiental, auxilia os órgãos do SISNAMA na identificação e gestão ambiental das fontes, pontuais e difusas de poluição hídrica, para a redução e a prevenção da poluição dos sedimentos;

Considerando que a atividade de dragagem se sujeita ao licenciamento ambiental, nos termos da Resolução CONAMA 237, de 12 de dezembro de 1997, e, quando couber, da Resolução CONAMA 01, de 23 de janeiro de 1986;

Considerando a Resolução CONAMA 421, de 03 de fevereiro de 2010, resolve:

Art. 1º Esta Resolução estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional e a sua disposição final, aplicando-se para fins de implantação, aprofundamento, manutenção ou ampliação de canais hidroviários, da infraestrutura aquaviária dos portos, terminais e outras instalações portuárias, públicos e privados, civis e militares, bem como às dragagens para outros fins.

Parágrafo único. O disposto nessa Resolução não se aplica às dragagens para fins de mineração.

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

- I - águas sob jurisdição nacional: as águas doces, salobras e salinas sob jurisdição nacional;
- II - área de disposição do material dragado: local onde será disposto o material resultante das atividades de dragagem, em seu estado natural ou transformado em material adequado a essa permanência, de forma a não prejudicar a segurança da navegação e não causar danos significativos ao meio ambiente ou à saúde humana;
- III - avaliação de bioacumulação: avaliação da acumulação de substâncias químicas em organismos por meio do contato direto com o sedimento;

IV - dragagem de manutenção: dragagem operacional periódica destinada a manter a profundidade ou seção molhada mínima, assim como condições pré-estabelecidas de cota no leito de corpo de água;

V - efeito tóxico medido: é o parâmetro estabelecido para ensaio ecotoxicológico que irá expressar o efeito tóxico da amostra sobre o organismo-teste, sob condições experimentais específicas e controladas, como por exemplo, mortalidade (ensaio agudo) ou desenvolvimento embriolarval (ensaio crônico);

VI - eutrofização: processo natural ou antrópico de enriquecimento dos corpos d'água por nutrientes, em particular nitrogênio e fósforo, sucedido de aumento da produção primária (proliferação de algas e demais espécies fotossintetizantes) com conseqüente prejuízo à qualidade ambiental, à biota aquática e à harmonia da paisagem;

VII - fontes de poluição: são os lançamentos pontuais e difusos onde são geradas substâncias cujas características podem acarretar comprometimento da qualidade ambiental;

VIII - fração total: fração menor que 2 mm do sedimento, incluindo areia, silte e argila;

IX - gerenciamento do material a ser dragado: procedimentos integrados que incluem a caracterização, avaliação, classificação e disposição do material a ser dragado, bem como monitoramento dos seus efeitos na área de disposição, considerando aspectos tecnológicos, econômicos e ambientais;

X - material a ser dragado: material que será retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água por meio da atividade de dragagem;

XI - Plano de Amostragem - documento que apresenta planejamento detalhado da amostragem do material a ser dragado, explicitando a metodologia de coleta; o número de amostras – incluindo as de controle de qualidade – a localização dos pontos de coleta em planta georreferenciada e no perfil vertical da camada de sedimentos a dragar (profundidade da amostra); as metodologias analíticas que serão adotadas; as formas de identificação, de armazenamento e preservação e transporte das amostras, a data de realização das amostragens; a equipe técnica e os equipamentos a serem utilizados na coleta, incluindo os de medição in situ;

XII - terras caídas: denominação dada, aplicada apenas para a Região Amazônica, à escavação natural de margens produzida pelas águas dos rios, fazendo com que elas sejam solapadas intempestiva e intensamente;

XIII - valores basais: valores naturais que representam concentrações de substâncias químicas de sedimentos de uma determinada região;

XIV - valores orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações dos sedimentos, dos solos e das águas sob jurisdição nacional;

XV - Unidade de Caracterização de Dragagem (UCD): subdivisão de uma área a ser dragada, contendo um volume de sedimentos limitado e caracterizável por meio de amostra composta representativa, que pode ser utilizada no planejamento da amostragem, desde que se disponha de informação prévia suficiente sobre a área e seus sedimentos, em função do histórico de contaminação e fontes de poluição, da granulometria dos sedimentos dentre outros;

XVI - uso benéfico do material dragado: utilização do material dragado, no todo ou em parte, como recurso material em processos produtivos que resultem em benefícios ambientais, econômicos ou sociais, portanto sem gerar degradação ambiental, como alternativa à sua mera disposição no solo ou em corpo de água;

XVII - valor alerta: valor orientador para carbono orgânico total e nutrientes, acima do qual há possibilidade de ocorrer prejuízo ao ambiente na área de disposição em corpo de água.

Art. 3º Para caracterizar as intervenções e os processos de dragagem deverá ser apresentado ao órgão ambiental licenciador plano conceitual de dragagem, que conterá o seguinte conjunto de dados e informações:

I - Levantamento batimétrico da área a ser dragada;

II - Apresentação das cotas pretendidas e cotas de eventual projeto anterior;

III - Delimitação da área a ser dragada com coordenadas georreferenciadas;

IV - Volume a ser dragado;

V - Delimitação das áreas de disposição propostas, com suas coordenadas georreferenciadas.

VI - Cronograma de execução;

VII - Características dos equipamentos de dragagem.

Parágrafo único. Para as dragagens em águas salinas e salobras não resultantes de situações de emergência ou de calamidade pública, decretadas ou declaradas oficialmente, o órgão licenciador poderá ainda solicitar o levantamento batimétrico das áreas de disposição propostas e, quando oportuno, a descrição do sistema de rastreamento dos equipamentos de dragagem.

Art. 4º O material a ser dragado deverá ser caracterizado de acordo com as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais definidos nesta Resolução.

Parágrafo único. Fica dispensado de caracterização ambiental prévia o material a ser dragado que atenda a pelo menos uma das seguintes condições:

I - quando a dragagem ocorrer no atendimento a casos de emergência ou calamidade pública, decretadas ou declaradas oficialmente;

II - proveniente de áreas com monitoramento regular do sedimento de acordo com os critérios definidos pelo órgão ambiental licenciador, com base nesta Resolução;

III - proveniente de áreas que não apresentem histórico de contaminação, considerando o uso e ocupação do solo ou comprovados por dados representativos de caracterização do sedimento, a critério do órgão ambiental licenciador;

IV - oriundo de "terras caídas"; ou

V - oriundo de dragagem de manutenção e sujeito a programa de monitoramento da área a dragar, aprovado e acompanhado pelo órgão ambiental licenciador.

Art. 5º As amostras para a caracterização do material a ser dragado deverão apresentar distribuição espacial representativa do volume a ser dragado, considerando a área e o perfil vertical da camada de sedimentos a ser removida.

§ 1º As metodologias a serem adotadas na amostragem do material a ser dragado deverão ser propostas pelo empreendedor em um Plano de Amostragem, que considere as diretrizes estabelecidas no item 1 do Anexo desta Resolução, e aprovadas pelo órgão ambiental licenciador antes das coletas do material.

§ 2º Na análise do Plano de Amostragem, o órgão ambiental licenciador se manifestará quanto à necessidade de apresentação das contraprovas e respectivas metodologias de preservação, ficando a seu critério a definição das determinações analíticas a serem realizadas.

Art. 6º A caracterização física do material a ser dragado será expressa pelo seu volume e classificação granulométrica, realizada de acordo com a 1ª Etapa do Item 2 do Anexo desta Resolução.

§ 1º A caracterização física indicará a necessidade de caracterização química do material.

§2º A classificação granulométrica deverá ser realizada comparando os resultados obtidos na análise granulométrica com os valores da Tabela II do Anexo desta Resolução.

Art. 7º Fica dispensado de caracterização química, ecotoxicológica e outros estudos complementares referentes à caracterização, o material a ser dragado que atenda uma das seguintes características e condições:

I - for 100% composto por areia e granulometrias superiores;

II - for composto por areia grossa, muito grossa, cascalho ou seixo em fração igual ou superior a 50%;

III - material dragado no mar, em estuários ou em baías, a ser disposto em águas sob jurisdição nacional, cujo volume dragado seja inferior a 100.000 m³ e desde que as amostras apresentem porcentagem de areia igual ou superior a 90%;

IV - material dragado em cursos de água, lagos e reservatórios, a ser disposto em solo ou em águas sob jurisdição nacional, cujo volume dragado seja inferior a 10.000m³ e desde que as amostras apresentem porcentagem de areia igual ou superior a 90%;

V - material dragado até 100.000 m³, em cursos de água, lagos e reservatórios, a ser disposto em solo ou em águas sob jurisdição nacional, dependendo da vazão ou do volume do corpo hídrico, desde que justificado pelo empreendedor e aceito pelo órgão ambiental licenciador e que as amostras apresentem porcentagem de areia igual ou superior a 90%.

Art. 8º Para o material a ser dragado que não se enquadrar no art. 7º, deverá ser realizada a caracterização química, de acordo com o disposto na 2ª Etapa do Item 2 do Anexo desta Resolução.

Art. 9º Caberá ao órgão licenciador, quando da análise do Plano de Amostragem, a definição das substâncias químicas a serem determinadas para a caracterização do material a ser dragado, podendo, de acordo com as fontes de poluição que interferem na área a ser dragada, proceder à eventual inclusão ou supressão de substâncias:

I - do Anexo II da Resolução CONAMA 420/2009, para disposição em solo;

II - da Tabela III do Anexo desta Resolução, para disposição em águas sob jurisdição nacional.

§ 1º Para a inclusão de substâncias químicas não constantes na Tabela III, o órgão ambiental licenciador deverá estabelecer previamente os valores orientadores a serem adotados.

§ 2º Valores basais de uma determinada região prevalecerão sobre os valores da Tabela III sempre que se apresentarem mais elevados.

§ 3º Quando da análise do plano de amostragem, o órgão ambiental licenciador se manifestará quanto à necessidade de apresentação de contraprovas dos ensaios, além de fixar o prazo e as exigências de preservação dos resultados.

Art. 10. Após a caracterização química do material a ser dragado, proceder-se-á sua classificação química, para fins de avaliar as condições de sua disposição, observando os seguintes critérios:

I - para avaliação das alternativas de disposição em solo, os resultados da caracterização química devem ser comparados com os valores orientadores nacionais estabelecidos para solos pela Resolução CONAMA no 420/2009 ou norma estadual vigente;

II - para avaliação das alternativas de disposição em águas sob jurisdição nacional, os resultados da caracterização química devem ser comparados com os valores orientadores previstos na Tabela III.

III do Anexo desta Resolução e classificados em dois níveis:

- a) Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;
- b) Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Art. 11. A caracterização química do material a ser dragado deve incluir as determinações de carbono orgânico e nutrientes previstas na Tabela IV do Anexo desta Resolução, para subsidiar o acompanhamento de processo de eutrofização em áreas selecionadas para disposição sujeitas a esse processo.

Parágrafo único. Os valores de alerta da Tabela IV do Anexo desta Resolução não serão utilizados para classificação do material a ser dragado, mas tão somente como fator contribuinte para o gerenciamento da área de disposição e seu entorno.

Art. 12. Deverão ser realizados ensaios de ecotoxicidade, conforme 3ª Etapa do Anexo desta Resolução, para disposição em águas sob jurisdição nacional, na hipótese do material a ser dragado indicar ocorrência das condições listadas a seguir:

I - a concentração de HAPs do Grupo A, arsênio, cádmio, chumbo ou mercúrio for superior ao Nível 1;

II - a concentração de HAPs do Grupo B estiver entre os Níveis 1 e 2, desde que a soma das concentrações individuais de todos os HAPs (Grupos A e B) presentes na amostra seja maior que o valor orientador para o HAP total, indicado na Tabela III;

III - a concentração de qualquer substância relacionado na Tabela III for superior ao Nível 2.

§ 1º A opção pela realização dos ensaios agudos ou crônicos é do empreendedor, que considerará a disponibilidade de laboratórios na região ou estado onde será executado o projeto de dragagem.

§ 2º Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos devem ser tomados como mais uma das linhas de evidência para o gerenciamento do material a ser dragado.

Art. 13. Os ensaios químicos e de ecotoxicidade para o tributestanho-TBT somente serão exigidos pelo órgão ambiental licenciador no prazo de dois anos a contar da publicação desta Resolução, quando houver evidência ou histórico de uso desse composto no local e conforme a característica granulométrica do material a ser dragado.

Art. 14. Para classificação do material, segundo os resultados da caracterização ecotoxicológica, será considerado:

I - efeito tóxico não significativo, quando menor ou igual a 50% do efeito tóxico medido;

II - efeito tóxico significativo, quando maior que 50% do efeito tóxico medido.

Art. 15. O empreendedor deverá considerar, previamente à decisão sobre a disposição, a possibilidade da utilização benéfica do material dragado, de acordo com sua caracterização e classificação, bem como a avaliação ambiental e a análise da viabilidade econômica e operacional das opções de disposição, atendidas as regulamentações específicas e pertinentes.

§ 1º Os usos benéficos possíveis, entre outros, são os seguintes:

I - obras de engenharia - criação e melhoria do terreno, recomposição e engordamento artificial de praias, estabilização da linha de costa, margens de rios e controle de erosão, bermas offshore, material de capeamento e preenchimento de células sedimentares,

aterro para portos, aeroportos, ancoradouros, construção de diques, barragens e rodovias;

II - construção civil e indústria;

III - usos na agricultura e aquicultura; e

IV - melhorias ambientais - restauração e estabelecimento de áreas úmidas, ilhas de nidificação, pesca, recuperação de solo, recuperação de áreas degradadas, recuperação de margem erodida.

§ 2º As propostas de uso benéfico do material dragado poderão ser elaboradas pelo empreendedor em parceria com outras instituições, entidades públicas, universidades, empresas e organizações da sociedade civil.

Art. 16. A disposição do material dragado no solo ou em águas sob jurisdição nacional considerará a sua caracterização e classificação, as técnicas e metodologias de disposição e as características físicas, químicas e biológicas da área de disposição.

Art. 17. O gerenciamento do material dragado poderá, para fins de definir sua disposição, considerar a divisão do projeto de dragagem em segmentos contínuos em extensão e homogêneos em função da caracterização e classificação do sedimento, delimitando-os em planta e indicando seus respectivos volumes.

Art. 18. A disposição em solo do material a ser dragado, classificado de acordo com o inciso I, do art.10, deve seguir os seguintes critérios e condições:

I - quando o material dragado apresentar concentrações iguais ou inferiores aos Valores de Prevenção das substâncias químicas indicadas pelo órgão ambiental licenciador, não serão necessários estudos complementares e programa de monitoramento das águas subterrâneas para a área pretendida, desde que não existam restrições ambientais e de uso e ocupação do solo, podendo, nesse caso, o material ser disposto diretamente no solo ou utilizado em aterro hidráulico;

II - quando o material dragado apresentar concentrações superiores aos Valores de Prevenção e inferiores aos Valores de Investigação Industrial das substâncias químicas indicadas pelo órgão ambiental licenciador, serão necessários estudos de viabilidade técnica e locacional de implantação e programas de monitoramento a critério do órgão ambiental licenciador;

III - quando o material dragado apresentar concentrações das substâncias químicas indicadas pelo órgão ambiental licenciador superiores aos Valores de Investigação Industrial, deverá ser encaminhado para unidades de disposição confinada ou para aterros licenciados;

IV - áreas de espera ou transitórias para receber material dragado poderão, a critério do órgão ambiental licenciador, ser aprovadas, considerando sua caracterização química e as restrições de uso e ocupação do solo;

V - nas situações em que a disposição for realizada de maneira controlada ou em unidades de disposição confinada e houver lançamento pontual de líquido em corpo d'água superficial, este lançamento deverá ser aprovado pelo órgão ambiental licenciador.

Parágrafo único. No que se refere ao inciso II devem ainda ser observadas as seguintes condições:

a) se as concentrações das substâncias químicas forem inferiores aos Valores de Investigação Residencial, o material dragado poderá ser disposto diretamente no solo ou utilizado como aterro hidráulico, desde que não existam restrições ambientais e de uso e ocupação do solo;

b) se as concentrações das substâncias químicas forem superiores aos valores de Investigação Residencial, porém inferiores aos Valores de Investigação Industrial, o material dragado poderá ser disposto de forma controlada em local de uso e ocupação do solo industrial, sem contato com a água subterrânea e sem contato direto com pessoas;

c) que os estudos de viabilidade técnica e locacional contemplem a tipologia e o método construtivo do local de disposição, além de diagnóstico ambiental da área pretendida e seu entorno, considerando os potenciais impactos causados pelo material a ser disposto e a legislação vigente.

Art. 19. A disposição do material dragado em águas sob jurisdição nacional poderá ocorrer sem estudos complementares, em local de disposição autorizado pelo órgão ambiental licenciador, quando o material dragado:

I - for dispensado de caracterização física, química ou ecotoxicológica;

II - apresentar concentração das substâncias químicas indicadas pelo órgão ambiental licenciador, relacionadas na Tabela III do Anexo desta Resolução, igual ou inferior ao Nível 1;

III - apresentar concentração de metais relacionados na Tabela III entre os Níveis 1 e 2, exceto para arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio;

IV - apresentar concentração individual dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - HAPs do grupo B entre os Níveis 1 e 2, desde que a soma das concentrações de todos os HAPs (grupos A e B) presentes no material seja inferior ao valor orientador para os HAPs totais indicado na Tabela III do Anexo desta Resolução;

V - apresentar concentração de mercúrio, arsênio, cádmio, chumbo, ou de outras substâncias orgânicas, exceto HAPs do grupo B, entre os níveis 1 e 2, ou se a somatória das concentrações de todos os HAPs estiver abaixo do valor correspondente ao limite da soma de HAPs e o resultado da análise ecotoxicológica for menor ou igual a 50% do efeito tóxico medido.

Art. 20. Quando o material dragado apresentar o resultado da análise ecotoxicológica maior que 50% do efeito tóxico medido ou concentração de qualquer uma das substâncias acima do Nível 2, serão necessários estudos específicos de viabilidade técnica e locacional para definir a disposição adequada em águas sob jurisdição nacional ou, eventualmente, em uma unidade de confinamento.

§1º No caso do empreendedor optar pela disposição de material dragado em águas sob jurisdição nacional, o órgão ambiental licenciador poderá autorizá-la mediante a realização de estudos complementares, como mais uma linha de evidência, que indiquem que os efeitos a serem observados no ambiente serão aceitáveis.

§2º Podem ser considerados como estudos complementares, a serem definidos caso a caso, a critério do órgão ambiental licenciador, entre outros, os seguintes:

I - para o aprofundamento do conhecimento do material a ser dragado:

a) avaliações de bioacumulação para as substâncias que tenham maior potencial de causar efeitos adversos, tais como mercúrio, cádmio, chumbo, PCBs e pesticidas organoclorados;

b) estudos de elutriação com sedimentos;

II- para o gerenciamento da disposição:

a) planos específicos de gerenciamento da disposição de forma a minimizar os impactos na área de disposição, incluindo estudos de alternativas de disposição controlada, tal como recobrimento ou tamponamento submerso de material dragado;

b) avaliação integrada dos dados históricos de monitoramento na área de disposição.

§3º Os testes de bioacumulação poderão ser realizados conforme as opções apresentadas no item 3 do Anexo desta Resolução.

Art. 21. É vedada, para fins de diluição dos sedimentos, antes de sua disposição em águas sob jurisdição nacional, a mistura com sedimentos de melhor qualidade.

Art. 22. A utilização da área de disposição, seja em solo ou em águas sob jurisdição nacional, deverá ser autorizada pelo órgão ambiental licenciador.

Art. 23. Nas áreas destinadas à disposição do material dragado, enquanto ocorrer a disposição, a atividade de pesca deverá ser suspensa, pelo órgão competente.

Art. 24. As dimensões das áreas de disposição do material a ser dragado no mar, em estuários ou em baías deverão garantir, quando couber, que haja alternância entre os setores nela existentes.

Art. 25. A localização do polígono de disposição do material dragado em águas sob jurisdição nacional deverá ser definida com base em levantamento prévio que considere:

- I - outros usos existentes no local e em seu entorno;
- II - viabilidade econômica da operação de dragagem;
- III - segurança operacional, incluindo-se zonas de exclusão militar;
- IV - presença de áreas ambientalmente sensíveis ou protegidas no local e em seu entorno.

§ 1º O polígono de disposição em mar, estuário ou baía e seu entorno deverão ser objeto de estudo prévio composto por:

- I - batimetria;
- II - caracterização física, química e biológica do sedimento e da coluna d'água;
- III - modelagem matemática da dispersão da pluma de sedimentos descartados e do transporte de fundo.

§ 2º As áreas de disposição regularmente monitoradas poderão ser dispensadas das caracterizações já abrangidas nos programas de monitoramento.

Art. 26. Para elaboração dos programas de monitoramento deverão ser levadas em consideração as informações de caracterização e classificação do material a ser dragado e outras relevantes da área de disposição selecionada e do seu entorno, bem como as medidas de controle cabíveis a cada situação.

Parágrafo único. Os resultados dos programas de monitoramento devem ser avaliados em intervalos regulares, proporcionando uma base para:

- I - modificar ou encerrar um programa de monitoramento;
- II - redefinir ou suspender a disposição do material dragado;
- III - subsidiar o gerenciamento das atividades de dragagem; e
- IV - dispensar caracterização ambiental prévia conforme, art. 4o, § 1o, III.

Art. 27. As análises físicas, químicas e ecotoxicológicas previstas nesta Resolução deverão ser realizadas em laboratórios que possuam esses processos acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia - INMETRO, ou em laboratórios qualificados ou aceitos pelo órgão ambiental licenciador.

Parágrafo único. Os laboratórios deverão ter sistema de controle de qualidade analítica implementado, observados os procedimentos estabelecidos nesta Resolução.

Art. 28. O processo de gerenciamento do material a ser dragado é apresentado de forma simplificada, por meio de fluxograma, no Apêndice desta Resolução.

Art. 29. Os autores de estudos e laudos técnicos são considerados peritos para fins do art. 342, caput, do Decreto-Lei 2.848, de 7 de dezembro de 1940 - Código Penal.

Art.30. A dragagem de manutenção de áreas sujeitas a programa de monitoramento aprovado e acompanhado pelo órgão ambiental licenciador deverá ser contemplada na licença de operação ou similar das atividades portuárias, hidroviárias ou destinadas a outros fins previstos nesta Resolução.

Art. 31. Esta Resolução será revisada em até cinco anos, contados a partir da data de sua publicação, objetivando:

- I - o estabelecimento de valores orientadores nacionais para a classificação do material a ser dragado, inclusive no que se refere ao tributestanho (TBT) e outras substâncias;
- II - a revisão de valores orientadores ou supressão ou adição de substâncias constantes da Tabela III do Anexo desta Resolução;
- III - a revisão dos valores orientadores para material dragado em água doce apresentados na Tabela III do Anexo desta Resolução;
- IV - a revisão do critério para ensaios ecotoxicológicos crônicos.

Art. 32. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação, preservando-se os atos já praticados com base na Resolução CONAMA 344, de 25 de março de 2004.

Art. 33. Revogam-se a Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, e a Resolução CONAMA 421, de 03 de fevereiro de 2010.

IZABELLA TEIXEIRA

Presidente do Conselho

ANEXO

1 - Amostragem do sedimento

Consiste na coleta de amostras de sedimentos que representem os materiais a serem dragados. A distribuição espacial das amostras de sedimento deve ser representativa da dimensão da área e do volume a ser dragado. As amostras devem ser representativas tanto do perfil vertical da camada de sedimentos (cota) a ser dragada como da área a ser dragada em planta.

O empreendedor poderá optar por caracterizar o material a ser dragado por meio de amostragens simples (pontuais) ou por meio de amostras compostas que sejam representativas de uma Unidade de Caracterização de Dragagem - UCD.

1.1 - Amostragem simples

A Tabela I fornece, para orientação, o número sugerido de amostras pontuais a serem coletadas.

TABELA I
NÚMERO DE AMOSTRAS PONTUAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE
SEDIMENTOS *

Volume a ser dragado (m³)	Numero de amostras
Até 25.000	3
Entre 25.000 e 100.000	4 a 6
Entre 100.000 e 500.000	7 a 15
Entre 500.000 e 2.000.000	16 a 30
Acima de 2.000.000	10 extras por 1 milhão de m ³

*Referência: The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic ("OSPAR Convention").

O número de amostras pontuais deverá ser avaliado em função das características ambientais da área a ser dragada, do volume a ser dragado e do conhecimento prévio sobre o sedimento a ser dragado, especialmente sua uniformidade.

A Tabela I não se aplica a cursos de água doce (tais como rios e hidrovias), nos quais as amostras deverão ser coletadas a uma distância máxima de quinhentos metros entre si nos trechos a serem dragados, medidos no sentido longitudinal, independentemente do volume a ser dragado.

1.2 - Amostragem por UCDs

As UCDs são definidas com base em dados históricos, nas características granulométricas, nos níveis de contaminação do sedimento, na configuração geográfica, na cota de dragagem, nas limitações de equipamentos, entre outros.

As UCDs propostas devem dividir a área a ser dragada, em volumes de material com características granulométricas uniformes e níveis de contaminação semelhantes. As UCDs terão volume máximo de 200.000 m³. Caso o resultado da análise química da amostra composta apresente concentração superior ao nível 1, a amostragem deverá ser refinada, com a divisão da UCD em unidades de volumes inferiores ou por meio de amostragens pontuais.

Após sua definição, para a caracterização de uma UCD, é necessária a coleta de, no mínimo, uma amostra composta de sedimento.

O número de amostras (simples) a ser coletado para gerar uma amostra composta é variável de acordo com o caso. As amostras devem ser compostas em área e por horizonte (camada). A camada superficial deve ter no máximo 1 metro de espessura.

Apresenta-se um exemplo de caso em que a amostragem atinja uma coluna sedimentar de 03 metros e que cada amostra composta seja obtida a partir de 04 amostras simples (pontuais) por horizonte, serão obtidas no final 03 amostras (AC) compostas. Cada amostra composta será resultante da mistura de quantidades iguais de material provenientes das amostras simples. Recomenda-se que nesses casos os ensaios ecotoxicológicos sejam realizados apenas na amostra superficial. O Esquema I apresentado a seguir detalha visualmente o exemplo apresentado.

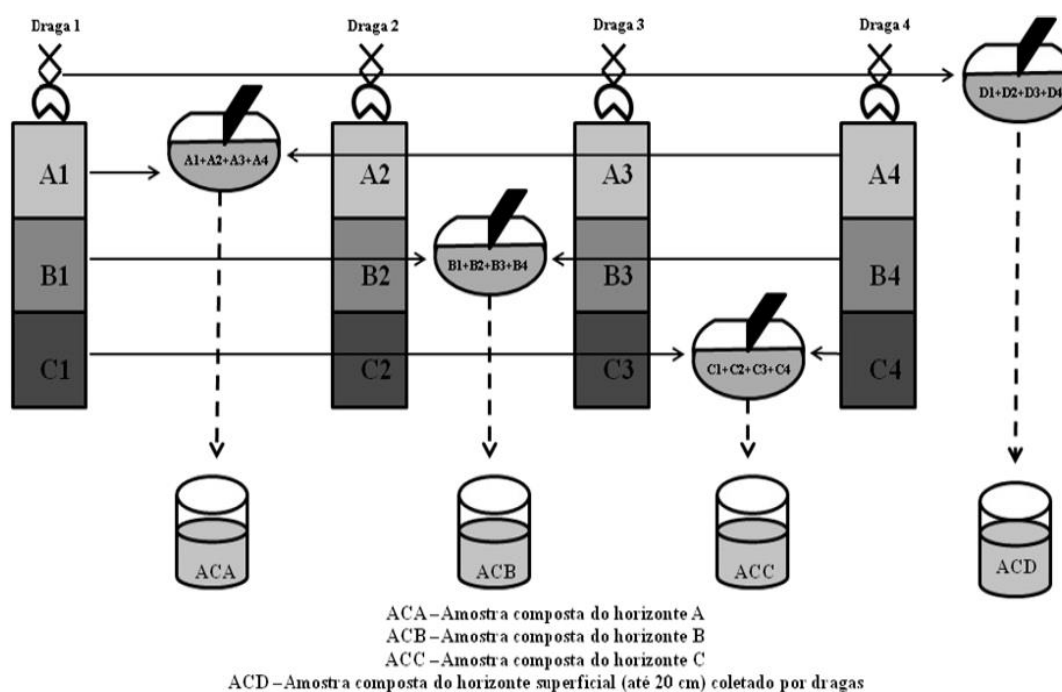


Ilustração adaptada de US EPA, 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. Disponível em: <http://nepisepa.gov/>><http://nepis.epa.gov/>.

A definição de cada horizonte é variável em função do projeto de dragagem e características da região. O exemplo acima é apenas ilustrativo e não define que os horizontes devem ser coletados a cada metro e nem que devem apresentar as mesmas espessuras.

Cada obra de dragagem deverá estabelecer seu plano de amostragem de acordo com a área e volume a serem dragados e com o equipamento de dragagem.

2 - Caracterização

O programa de investigação laboratorial (ensaios) do material a ser dragado poderá ser desenvolvido em até três etapas, de acordo com os critérios definidos nesta resolução: Caracterização Física, Caracterização Química e Caracterização Ecotoxicológica.

1ª. ETAPA - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As características físicas básicas do material a dragar incluem volume do material a ser dragado e a distribuição granulométrica, de acordo com classificação indicada na Tabela II.

TABELA II
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS*

CLASSIFICAÇÃO	Phi (ϕ)**	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

*Referência: Escala Granulométrica de Wentworth, 1922.

**Phi(ϕ) corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na coluna 3 da tabela II.

2ª. ETAPA - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química do material a dragar deve determinar as concentrações das substâncias poluentes contidas na fração total da amostra.

Para disposição em solo, a comparação dos resultados deve ser realizada com os valores nacionais estabelecidos para solos pela Resolução CONAMA no 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas ou norma estadual vigente.

Para disposição em águas sob jurisdição nacional, os resultados serão comparados com os níveis de classificação do material a ser dragado, previstos na Tabela III.

TABELA III
NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO

SUBSTÂNCIAS		NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL (em unidade de material seco)				
		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA		
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	
Metais e Semi metais (mg/kg)	Arsênio (As)	5,9 ¹	17 ¹	194	70 ²	
	Cadmio (Cd)	0,6 ¹	3,5 ¹	1,2 ²	7,24	
	Chumbo (Pb)	35 ¹	91,3 ¹	46,7 ²	218 ²	
	Cobre (Cu)	35,7 ¹	197 ¹	34 ²	270 ²	
	Cromo (Cr)	37,3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²	
	Mercúrio (Hg)	0,17 ¹	0,486 ¹	0,34	1,05	
	Níquel (Ni)	181	35,91	20,9 ²	51,6 ²	
	Zinco (Zn)	123 ¹	315 ¹	150 ²	410	
TBT (µg/kg)	Tributilestanho	-	-	1005	1005	
Pesticidas organoclorados (µg/kg)	HCH (Alfa-HCH)	-	-	0,32 ³	0,99 ³	
	HCH (Beta-HCH)	-	-	0,32 ³	0,99 ³	
	HCH (Delta-HCH)	-	-	0,32 ³	0,99 ³	
	HCH (Gama-HCH/Lindano)	0,94 ¹	1,38 ¹	0,32 ¹	0,99 ¹	
	Clordano (Alfa)	-	-	2,26 ³	4,79 ³	
	Clordano (Gama)	--	--	2,26 ³	4,79 ³	
	DDD a	3,54 ¹	8,51 ¹	1,22 ¹	7,81 ¹	
	DDEb	1,42 ¹	6,75 ¹	2,07 ¹	374 ¹	
	DDTc	1,19 ¹	4,77 ¹	1,19 ¹	4,77 ¹	
	Dieldrin	2,85 ¹	6,67 ¹	0,71 ¹	4,3 ¹	
	Endrin	2,67 ¹	62,4 ¹	2,67 ¹	62,4 ¹	
PCBs (µg/kg)	Bifenilas Policloradas: soma das 7 bifenilas d	34,1 ¹	277 ¹	22,7 ²	180 ²	
Hidrocarbonetos Policíclicos Aro-máticos-HAPs (µg/kg)	Grupo A	Benzo(a)antraceno	31,7 ¹	385 ¹	2804	690 ¹
		Benzo(a)pireno	31,9 ¹	782 ¹	2304	760 ¹
		Criseno	57,1 ¹	862 ¹	3004	850 ¹
		Dibenzo(a,h)antraceno	6,22 ¹	135 ¹	434	140 ¹
	Grupo B	Acenafteno	6,71 ¹	88,9 ¹	16 ²	500 ²
		Acenaftileno	5,87 ¹	128 ¹	44 ²	640 ²
		Antraceno	46,9 ¹	245 ¹	85,3 ²	1100 ²
		Fenantreno	41,9 ¹	515 ¹	240 ²	1500 ²
		Fluoranteno	111 ¹	2355 ¹	600 ²	5100 ²
		Fluoreno	21,2 ¹	144 ¹	19 ²	540 ²
		2-Metilnaftaleno	20,2 ¹	201 ¹	70 ²	670 ²
		Naftaleno	34,6 ¹	391 ¹	160 ²	2100 ²
	Pireno	53 ¹	875 ¹	665 ²	2600 ²	
Somatória de HAPs		1000	-	4000 ^{2,e}	-	

- a) DDD: 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetano ou diclorodifenildicloroetano. Este critério se aplica à soma dos isômeros p,p' e o,p';
- b) DDE: 1,1-dicloro-2,2,bis(p-clorofenil)etileno ou diclorodifenildicloroetileno. Este critério se aplica a soma dos isômeros p,p'e o,p';
- c) DDT: 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano ou diclorodifeniltricloroetano. Este critério se aplica a soma dos isômeros p,p' eo,p';
- d) A sete bifenilas correspondem a PCB 28, 52, 101, 118,138, 153 e 180;
- e) Somatória inclui, além dos compostos avaliados: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3 cd) pireno.

Os valores orientadores adotados na Tabela III têm como referencia as seguintes publicações oficiais canadenses, norte-americanas e européias:

1. *Environmental Canada. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables.* <<http://www.ec.gc.ca>>, atualizado em 2002.
2. Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L. & Calder F.D. (1995). *Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1): 81-97.*
3. FDEP (1994). *Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Enviromental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahasee, FL, by MacDonald Enviromental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.*
4. *Environmental Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation.* <<http://www.planstlaurent.qc.ca>>, atualizado em 2008.
5. HPA - Hamburg Port Authority, 2011: *Assessment Criteria for Dredged Material with special focus on the North Sea Region.* [http:// www.sednet.org](http://www.sednet.org).

Quando da caracterização química para disposição em águas sob jurisdição nacional, devem ser realizadas, ainda, determinações de carbono orgânico total (COT), nitrogênio Kjeldahl total e fósforo total do material a ser dragado, para

subsidiar o gerenciamento na área de disposição e de seu entorno, sendo que os resultados deverão ser comparados com os valores orientadores da tabela IV.

TABELA IV
VALORES ORIENTADORES PARA CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E
NUTRIENTES*

PARÂMETROS	VALOR ALERTA
CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)	10
NITROGÊNIO KJELDAHL TOTAL	(mg/Kg) 4800
FÓSFORO TOTAL	(mg/Kg) 2000

*A critério do órgão ambiental licenciador, o COT poderá ser substituído pelo teor de matéria orgânica. Ficam excluídos de comparação com a presente caracterização, os valores oriundos de ambientes naturalmente enriquecidos por matéria orgânica e nutrientes, como manguezais.

ANÁLISES LABORATORIAIS

Os dados obtidos na amostragem e na caracterização de sedimentos deverão ser apresentados em forma de tabelas, incluindo os resultados analíticos e sua interpretação. As amostras deverão ser analisadas individualmente e os pontos de amostragem identificados e georreferenciados por sistema de coordenadas geográficas, especificando-se o sistema geodésico de referência.

A metodologia analítica para a extração dos metais e semimetais das amostras de sedimento consistirá em ataque com ácidos minerais e aquecimento, conforme EPA SW 846: métodos 3050B (exceto Hg) e 3051A (todos os metais e semi-metals), 7471B (Hg) ou metodologia similar a ser aprovada pelo órgão ambiental licenciador.

Para disposição em águas sob jurisdição nacional, o Limite de Quantificação do Método (LQM) para cada substância estudada deverá ser inferior ao Nível 1 da Tabela III do Anexo desta Resolução;

Os resultados das determinações e ensaios analíticos deverão ser reportados em laudos analíticos contendo, no mínimo:

I - data e horário de coleta, da entrada da amostra no laboratório e da análise (ou período de análise) de cada substância ou ensaio avaliado, anexando a respectiva cadeia de custódia;

II - indicação do método de preparação e análise utilizado para cada substância avaliada;

III - para os ensaios ecotoxicológicos indicar os procedimentos de preservação, de coleta, forma e local de armazenamento, preservação e transporte e identificação do organismo utilizado;

IV - os Limites de Quantificação do Método- LQMs, para cada substância avaliada;

V - os resultados dos brancos do método e, para substâncias, rastreadores ("surrogates");

VI - assinatura e registro do responsável, pelo laudo analítico, no respectivo conselho regional;

VII - os resultados dos ensaios com amostras de sedimento certificado (Material de Referência Certificado - MRC).

Caso o material de referência não tenha valor certificado para todas as substâncias de interesse, deverá ser analisada amostra de sedimento fortificada ("matrix spike"), de maneira a avaliar o efeito de matriz e a exatidão dos resultados obtidos a partir dos métodos adotados. Caso o limite de quantificação apresentado para os compostos orgânicos seja maior do que o(s) valor(es) orientador(es), deverá ser apresentada justificativa técnica.

Caso a substância seja identificada na amostra em concentração entre o limite de detecção do método (LDM) e o limite de quantificação do método (LQM), o fato deverá ser reportado no laudo analítico;

O laboratório deverá manter em arquivo, por 5 (cinco) anos, outros documentos pertinentes aos ensaios analíticos, tais como: cartas- controle, cromatogramas e resultados obtidos em ensaios de proficiência.

3ª. ETAPA - CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

A caracterização ecotoxicológica deve ser realizada, quando couber, em complementação à caracterização química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática, no local proposto para a disposição do material dragado em águas sob jurisdição nacional. No caso da disposição em solo, a caracterização descrita nesta Resolução não se aplica.

Os ensaios ecotoxicológicos deverão ser realizados com amostras de sedimento integral e preferencialmente para organismos do grupo dos anfípodas.

Amostras da interface água-sedimento marinho ou estuarino podem ser analisadas no ensaio ecotoxicológico crônico para organismos do grupo dos equinóides (ouriço-do-mar). Outros ensaios, além dos que utilizam organismos dos grupos dos anfípodas e equinóides, reconhecidos por instituições de normalização, como a

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, específicas para sedimentos, também serão aceitos desde que previamente acordado com o órgão ambiental licenciador.

Para a interpretação dos resultados, os ensaios ecotoxicológicos deverão ser acompanhados da determinação de nitrogênio amoniacal na fração aquosa e correspondente à concentração de amônia não ionizada, bem como dos resultados referentes ao pH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido. Outros ensaios, como os realizados para sulfetos, poderão ser solicitados, quando necessário, pelo órgão ambiental licenciador.

Os resultados analíticos deverão ser encaminhados ao órgão ambiental licenciador juntamente com a carta controle atualizada da sensibilidade dos organismos-teste. Devem também constar nessa carta resultados de testes com substância de referência realizados no mesmo período em que os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com amostras de material a ser dragado.

Os laudos analíticos deverão conter, além da expressão dos resultados (Tóxico ou Não Tóxico), os valores brutos (mortalidade ou porcentagem de efeito medido) de cada réplica, tanto para os ensaios agudos como crônicos.

3 - Análise de bioacumulação

Quando proposta pelo empreendedor, a avaliação de bioacumulação para disposição em águas sob jurisdição nacional deverá seguir o disposto nesta seção. A forma de avaliação do potencial de bioacumulação dos contaminantes presentes no material a ser dragado deverá ser definida em conjunto com o órgão ambiental licenciador. Poderão ser realizados testes em laboratório ou, como aproximação alternativa, acompanhamento da bioacumulação em campo. Os testes de laboratório deverão ser realizados conforme norma ASTM E1688 - 10 "*Standard Guide for Determination of the Bioaccumulation of Sediment-Associated Contaminants by Benthic Invertebrates*" ou outra norma equivalente.

Para o acompanhamento da bioacumulação em campo, os organismos do próprio ambiente ou transplantados serão coletados na área a ser dragada e na área de disposição, a uma frequência predefinida em conjunto com o órgão ambiental licenciador. Os resultados das análises químicas serão comparados com os limites máximos de tolerância para consumo humano, conforme norma vigente.