



I-032 – VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS)

Bruna Rafaela de Oliveira⁽¹⁾

Bacharelado em Química pelo Instituto de Química de Araraquara (IQ/UNESP). Mestranda em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP).

Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

Mestrado em Química pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP). Doutorado em Química pelo Instituto de Química de São Paulo (IQ/USP). Pesquisadora adjunta do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Marycel Elena Barboza Cotrim

Mestrado em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP). Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP). Pesquisadora adjunta do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Maria Aparecida Faustino Pires

Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP). Doutorado em Química pelo Instituto de Química de São Paulo (IQ/USP). Pesquisadora adjunta do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo - SP - CEP: 05508-000 - Brasil - Tel: (11) 3133-9000 - e-mail: brurafacla@usp.br

RESUMO

Os sedimentos são uma importante ferramenta na detecção da contaminação de ecossistemas aquáticos. Os metais que possuem uma associação fraca com o compartimento sedimentar e que podem ser facilmente rompidos pela biota são denominados metais ambientalmente disponíveis. A validação de uma metodologia analítica para determinar a concentração destas espécies em amostras de sedimento de rio foi realizada. Foram determinados parâmetros como faixa de trabalho, linearidade, limites de detecção e quantificação, recuperação e precisão. As espécies analisadas foram As, Cd, Pb e Se, e a técnica utilizada foi a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Durante o processo de validação, foram comparadas as recuperações de dois métodos de solubilização de amostras de sedimento para determinação dos metais ambientalmente disponíveis, sendo um realizado com HCl 0,1 M a frio, e outro, com HNO₃ 8 M e aquecimento em microondas. O primeiro método resultou numa solubilização dos metais associados às fases mais instáveis e reativas do sedimento, podendo-se notar uma avaliação bem mais sensível se comparado com o segundo método, que produziu uma solubilização com boa estimativa da concentração total dos metais, visto que as recuperações obtidas estavam em torno de 80 – 90%. Uma metodologia com a combinação dos dois processos de digestão seria bastante eficiente para uma avaliação rápida e simples da contaminação de sedimentos por metais.

PALAVRAS-CHAVE: Sedimento, Metais, Validação.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos desempenham papel importante na avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, por indicar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais.

A formação dos sedimentos tem sido alterada pela ação do homem, não sendo resultado apenas de processos naturais. O lançamento direto de efluentes industriais e municipais, além da erosão do solo causada pela construção de prédios e rodovias tem transformado o perfil dos sedimentos, tornando-o bem diferente daqueles presentes em ambientes naturais não perturbados (BEVILACQUA et al., 2009).



Além da capacidade de acumular elementos-traço, os sedimentos atuam como fonte de nutrientes e contaminantes que podem ser liberados para a coluna d'água por processos de difusão, ressuspensão, bioturbação, dragagem, entre outros. Por ser um importante indicador de contaminação, o sedimento têm sido bastante estudado, ganhando notoriedade e constituindo o objeto central de projetos ambientais (JESUS, 2008).

Por não serem naturalmente degradados, nem permanecerem fixados pelos sedimentos continuamente, os metais tóxicos, dentre eles, As, Cd, Pb e Se, são de grande importância em estudos de impacto ambiental, visto que podem retornar para a água por alterações em suas condições físicas e químicas, tais como mudanças de pH, potencial redox, salinidade ou teores de quelantes orgânicos (BEVILACQUA et al., 2009; SANTOS et al., 2008; LEMES, 2001).

Através dos anos os sedimentos têm ficado potencialmente tóxicos para o ambiente aquático, causando efeitos adversos para a biota. Os elementos-traço, acumulados nos sedimentos, possuem uma toxicidade considerável principalmente pelo fato de causarem interferência nos processos enzimáticos e também devido à sua pequena mobilidade no organismo, que ocorre em consequência de seu pequeno tamanho e de sua carga (BONAI et al., 2009).

Os metais presentes nos fluxos das águas podem ser fixados nos sedimentos por meio de adsorção sobre as superfícies das partículas minerais como areia, silte e argila, por meio de complexação por matéria orgânica ou por precipitação, principalmente na presença de sulfetos, carbonatos e fosfatos (QUINÁGLIA, 2006). A toxicidade dos metais tóxicos nos sedimentos pode ser afetada dependendo da ligação entre os íons metálicos e os constituintes do sedimento, sendo denominados metais ambientalmente disponíveis aqueles que possuem uma associação fraca com o compartimento sedimentar, ou seja, estão fracamente fixados com a matéria orgânica presente ou fracamente adsorvidos com as partículas minerais, podendo ser facilmente rompidas pela biota, tornando-se, portanto, biodisponíveis (BONAI et al., 2009; LEMES, 2001).

Os metais ambientalmente disponíveis são de origem natural ou antrópica e estão associados às fases lábeis ou mais quimicamente reativas do sedimento, sendo sua determinação de fundamental importância, pois dão uma noção do potencial poluente dos metais contidos no sedimento, além dos índices de contaminação mais recentes (SNAPE et al., 2004; LEMES, 2001).

Dentre os procedimentos analíticos de tratamento de amostras de sedimento reportados na literatura, está o método de extração parcial, considerado por Snape et al. (2004), uma alternativa simples, relativamente segura, que consegue atingir as fases lábeis do sedimento, identificando os metais biodisponíveis. Os métodos de digestão parcial variam entre o uso de reagentes como HCl, HNO₃, água-régia, dentre outros e também pelo uso de aquecimento convencional, equipamento de microondas, ou extração em temperatura ambiente (extração a frio).

O método de digestão parcial com água-régia é utilizado, por exemplo, por Aguiar et al. (2007), que também faz uso de aquecimento em banho-maria. O autor verifica que desta maneira é possível caracterizar a geoquímica dos metais em sedimentos marinhos carbonáticos, de forma semelhante a uma digestão total (usando HF), sendo eficiente por diminuir o tempo de análise e a descarga de efluente laboratorial perigoso, muito reativo e ácido.

Snape et al. (2004) e Townsend et al. (2009) consideram o uso de HCl 1 M à temperatura ambiente um método eficaz para disponibilizar o material antropogênico, fornecendo uma avaliação mais sensível do contaminante, se comparado com o uso de HF. Enquanto que Bevilacqua et al. (2009) e Lemes (2001) afirmam que o uso de HCl 0,1 M é um método mais eficiente para se estimar a fração dos metais lábeis, móveis ou também considerados potencialmente biodisponíveis.

Quanto ao uso de aquecimento com equipamento de microondas, o método 3051a da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 3051a, 2007) objetiva uma digestão parcial usando HNO₃ concentrado ou uma mistura de HNO₃ e HCl concentrados, com aquecimento em microondas, sendo este considerado um método de extração dos metais potencialmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos.



Bettiol et al. (2008) compara vários procedimentos de solubilização de sedimentos, concluindo que uma solubilização com HNO_3 8 M, em microondas, é bastante semelhante aos resultados obtidos por meio de uma solubilização total, com HF, sendo o uso do equipamento de microondas recomendado pela alta eficiência de extração e menor tempo requerido.

Pelo fato do compartimento sedimentar desempenhar um papel fundamental na avaliação da qualidade ambiental, torna-se necessário o uso de metodologias analíticas confiáveis para sua análise. O bom desempenho de qualquer metodologia analítica depende da qualidade das medidas instrumentais e da confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no processo. Para que a aplicabilidade e o alcance do método sejam garantidos, é necessário estabelecer alguns limites associados aos parâmetros de desempenho, numa etapa conhecida por validação (RIBEIRO et al., 2008).

A validação é um processo realizado para a obtenção da credibilidade de um método analítico, para assim ser demonstrado que, nas condições em que é praticado pelo laboratório, tem as características necessárias para serem obtidos resultados com a qualidade exigida.

No Brasil, os dois órgãos que regulamentam a validação de métodos analíticos são a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO) (RIBEIRO et al., 2008).

A validação analítica é um procedimento demorado, que necessita de grande número de ensaios e cálculos estatísticos, aumentando o custo das análises. Assim, torna-se importante selecionar os parâmetros que possam causar maior impacto sobre a qualidade dos resultados e também rapidez às análises.

Os parâmetros de validação são indicadores quantitativos do escopo e do bom desempenho das metodologias, sendo os mais descritos na literatura: seletividade, curva analítica, linearidade, sensibilidade, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez (RIBEIRO et al., 2008).

O presente trabalho teve por objetivo validar uma metodologia analítica de determinação de metais ambientalmente disponíveis (As, Cd, Pb, Se) em amostras de sedimento por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, sendo também de interesse do trabalho fazer uma comparação quanto à recuperação dos analitos de interesse por meio de dois processos de digestão parcial, um utilizando extração com HCl diluído à temperatura ambiente, e outro utilizando extração com HNO_3 concentrado e aquecimento em microondas.

MATERIAIS E MÉTODOS

EXTRAÇÃO DE METAIS COM HCl 0,1 M E HNO_3 8 M

A determinação de metais em amostras sólidas pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite necessita de digestão prévia. Para a avaliação dos métodos de digestão de sedimento foi utilizado o material de referência certificado do NIST, SRM 8704 Buffalo River Sediment, que foi previamente seco em estufa por 2 h a 110 °C.

Para o método de extração com HCl 0,1 M, pesou-se cerca de 0,2 g de sedimento padrão em papel manteiga, sendo este transferido para um frasco erlenmeyer, no qual foram adicionados 10 mL de HCl 0,1 M. A mistura foi submetida a uma agitação constante em agitador mecânico da Ética modelo 430, a 150 rpm, por 2 h. Após a lixiviação ácida, a solução foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, no qual seu volume foi aferido com água tipo I obtida com o purificador de água EASYpure RF da Barnstead. Finalmente, a amostra foi filtrada em papel de filtro de filtração lenta, armazenada em frascos de polietileno e mantida em geladeira até as análises requeridas.

Já o processo de extração com HNO_3 8 M foi estabelecido com base no método número 3051a da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 3051a, 2007), sendo este, adaptado para as condições do laboratório. Como fonte de calor utilizou-se o equipamento de microondas modelo DGT 100 Plus da marca Provecto Analítica. Inicialmente, cerca de 0,2 g de sedimento padrão foi transferido para o vaso de digestão de

Teflon[®], sendo então adicionados 10 mL de HNO₃ 8 M. A amostra foi levada ao microondas e, após o término da programação de aquecimento (Tabela 1) e posterior resfriamento, a solução foi transferida para balão volumétrico de 50 mL no qual seu volume foi completado com água tipo I. A amostra foi então filtrada com papel de filtro de filtração lenta, e armazenada em frascos de polietileno, sendo mantida sob refrigeração até a análise dos metais de interesse.

Tabela 1: Programa de aquecimento utilizado no equipamento de microondas (indicação do tempo e potência nominal aplicada).

Passo	Tempo (minutos)	Potência (Watts)
1	5	500
2	1	0
3	5	500
4	2	0
5	5	500

INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos metais ambientalmente disponíveis foi realizada num espectrômetro de absorção atômica da Perkin Elmer[®] modelo AAnalyst 800 acoplado a um forno de grafite modelo HGA 400 da Perkin Elmer com aquecimento transversal e corretor Zeeman.

A tabela abaixo resume as condições operacionais e os parâmetros instrumentais utilizados para a análise de metais por absorção atômica com forno de grafite.

Tabela 2: Condições operacionais do forno de grafite THGA

Etapas	Secagem	Secagem	Pirólise	Atomização	Limpeza
Temperatura (°C)	110	130	variável	variável	2450
Rampa de Aquecimento (s)	1	15	10	0	1
Tempo de Isoterma (s)	30	30	20	5	3
Fluxo Interno de Gás (mL/min)	250	250	250	0	250

Para a obtenção de uma maior sensibilidade na determinação de qualquer elemento, as temperaturas das etapas de pirólise e atomização têm de ser otimizadas previamente. A otimização da temperatura de pirólise para cada elemento foi realizada fixando-se a temperatura de atomização (cada elemento possui uma temperatura pré-estabelecida pelo equipamento) e variando a de pirólise. Uma vez estabelecida a temperatura de pirólise, determinou-se a temperatura de atomização, da mesma maneira, fixando-se a temperatura de pirólise pré-estabelecida pelo equipamento.

A otimização das temperaturas de pirólise e atomização foi realizada utilizando solução padrão do elemento de interesse e soluções do sedimento padrão SRM 8704 Buffalo River Sediment digerido, proveniente dos dois processos de digestão realizados. Este processo é bastante importante para verificar-se a influência da matriz sobre as temperaturas de pirólise e atomização dos elementos estudados.

A concentração de cada elemento analisado é obtida por meio da interpolação da absorbância em uma curva analítica construída previamente com uma solução padrão, sendo a relação absorbância e concentração, uma relação linear que segue a Lei de Lambert-Beer. Para a construção desta curva, utilizou-se uma solução padrão obtida por meio de diluição de um padrão misto da Perkin Elmer em HNO₃ 0,2%.

Foi utilizado modificador químico $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ tanto nas curvas analíticas quanto nas análises das amostras, sendo a massa de 0,005 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e 0,003 mg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

A fim de controlar a qualidade dos resultados analíticos, foi utilizado, durante as análises, um material de referência certificado do NIST, o SRM 1643e Trace Elements in Water, além das determinações serem realizadas em duplicata.

VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Os parâmetros selecionados para avaliar o desempenho do método empregado foram: curva analítica, faixa de trabalho, linearidade, limites de quantificação e detecção, exatidão e precisão.

• Curva Analítica e Linearidade

A curva analítica representa graficamente a relação entre a resposta obtida (y) e a concentração do analito (x), estabelecida pela calibração. Em métodos de espectroscopia atômica, a relação $A = abc$ é bastante explorada na construção da curva analítica, sendo “A”, a absorvância, “a”, o coeficiente de absorção, “b”, o caminho óptico e “c”, a concentração da espécie absorvedora. Esta relação é definida pela Lei de Beer, e onde ela é observada, a curva possui comportamento linear (GUILHEN, 2009).

A linearidade pode ser analisada pelo gráfico da resposta obtida (absorção) em função da concentração do analito, e verificada a partir da equação da regressão linear, sendo o ajuste da função matemática escolhida para a curva analítica, feito pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2010).

A solução padrão utilizada para a construção da curva analítica foi obtida por meio de diluição de um padrão misto da Perkin Elmer em HNO_3 0,2%. A curva foi construída com cinco concentrações distintas diferentes do zero, além do branco.

• Faixa de Trabalho

É a faixa de concentrações do analito na qual o método será aplicado. Como limite inferior, normalmente são estipulados os valores dos limites de detecção e quantificação do método, e, no limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

• Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de analito que pode ser quantificada com um nível de precisão e veracidade aceitável, sob as condições experimentais adotadas (INMETRO, 2003).

Para a determinação do LQ normalmente são feitas adições de concentrações específicas do analito ao branco da amostra, porém neste caso utilizou-se soluções padrões da *Merck* de cada elemento de interesse, devido às dificuldades em se obter o branco de amostras de sedimento. Então para cada analito estudado, foram preparadas soluções com concentrações variadas, inferiores à concentração do primeiro ponto da curva analítica, com o número de replicatas independentes a cada nível de concentração correspondente a 7, sendo adotada como aceitável uma precisão ou DPR% de 10%.

• Limite de Detecção

É a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método, sendo um parâmetro fundamental quando são realizadas medidas em amostras com níveis baixos do analito (INMETRO, 2010).

Na validação de metodologias, é normalmente suficiente fornecer o limite de detecção no nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, “Branco + 3s” e “0 + 3s”, considerando a análise de sete ou mais amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente (INMETRO, 2003).



O limite de detecção do método foi calculado com base no desvio padrão (s) obtido para 7 replicatas da menor concentração aceitável do analito (limite de quantificação).

- **Exatidão**

A exatidão reflete a proximidade entre o resultado de um ensaio e o valor de referência considerado verdadeiro. Quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, causa uma combinação de erros aleatórios e sistemáticos, a tendência, podendo esta ser expressa como recuperação analítica (valor observado/valor esperado) para assim estabelecer a rastreabilidade dos padrões reconhecidos (INMETRO, 2003).

A avaliação da exatidão pode ser feita de várias maneiras, sendo os processos mais usuais: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2003).

Os materiais de referência certificados devem, sempre que possível, fazer parte do processo de validação, visto que vêm acompanhados por um certificado contendo os valores de concentração, ou outra grandeza, para cada parâmetro e suas respectivas incertezas associadas (INMETRO, 2003).

No presente estudo, o material de referência certificado usado foi do NIST, o SRM 8704 (Buffalo River Sediment). Optou-se em comparar os valores obtidos pelo laboratório com os valores certificados do material de referência através do estudo da recuperação, sendo este considerado o método mais utilizado para validação de processos analíticos (BRITO et al., 2003).

Para um dos métodos de tratamento de amostra utilizados no presente estudo, o USEPA 3051a, os critérios de aceitabilidade de recuperação são $75\% < R < 125\%$ (BOSTELMANN, 2006).

- **Precisão**

A precisão, de um modo geral, avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão ou desvio padrão relativo.

A determinação da precisão pode ser feita em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetibilidade expressa a precisão quando os resultados são obtidos dentro do próprio laboratório, pelo mesmo analista e pelo mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, sendo as repetições, realizadas no menor espaço de tempo possível. Já a precisão intermediária é utilizada para definir a precisão quando as medidas são realizadas por diferentes analistas, ou em diferentes dias, ou por equipamentos diferentes, enquanto que a reprodutibilidade verifica o desempenho de seus métodos por meio de comparação interlaboratorial. (RIBEIRO et al., 2008).

No presente estudo, o desvio padrão relativo foi calculado em todas as análises, sendo considerado como aceitável durante todo o processo, um DPR% de 10%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO

As etapas de pirólise e atomização são de grande importância na técnica de absorção atômica com forno de grafite, pois na etapa de pirólise elimina-se a maior parte da matriz e na etapa de atomização atomiza-se o analito na forma de uma nuvem atômica para absorção da radiação característica. As temperaturas destas duas etapas foram determinadas utilizando solução padrão da *Merck* de cada elemento de interesse e soluções provenientes da digestão do sedimento padrão SRM 8704. A Tabela 3 mostra as temperaturas obtidas.

Tabela 3: Temperaturas ótimas (°C) de pirólise e atomização dos elementos em estudo para cada matriz analisada.

		As	Cd	Pb	Se
Sol. Padrão	Pirólise	1200	400	1000	1200
	Atomização	2100	1300	1800	1800
Sol. Sedimento Lixiviado (HNO ₃ e microondas)	Pirólise	1200	600	900	1200
	Atomização	2300	1100	1400	2400
Sol. Sedimento Lixiviado (HCl 0,1M)	Pirólise	1500	300	300	1200
	Atomização	2200	1100	1500	1900

Com estes resultados é possível verificar que há uma grande influência das diferentes matrizes sobre as temperaturas de pirólise e atomização para os elementos em estudo. Observa-se que para As, Cd e Pb as variações são bem consideráveis para as duas etapas, o que não é observado para o Se, que tem a temperatura de pirólise constante para todas as matrizes.

Diante de tantas variações, torna-se fundamental o uso destas condições otimizadas durante as análises posteriores.

VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

• Curva Analítica

A curva analítica para cada elemento em estudo foi construída a partir da leitura da absorbância de soluções-padrão, com concentrações conhecidas dos elementos, obtendo-se para todas as curvas um coeficiente de correlação superior a 0,999.

• Limite de Quantificação e Limite de Detecção

O limite de quantificação foi adotado como a menor concentração de analito que pôde ser quantificada, aceitando-se como nível de precisão, 10%. Já o limite de detecção foi calculado com base no desvio padrão das 7 replicatas da menor concentração aceitável do analito (limite de quantificação). A Tabela 4 mostra os valores obtidos.

Tabela 4: Limites de quantificação e detecção obtidos para a determinação dos metais por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Elemento	Limite de Quantificação $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de Detecção $\mu\text{g L}^{-1}$
As	1,5	0,44
Cd	0,1	0,01
Pb	1,5	0,30
Se	2,0	0,38

• Recuperação e Precisão

No presente estudo foram realizados dois processos de digestão de sedimento objetivando uma extração dos metais ambientalmente disponíveis. O primeiro método, considerado mais brando, utilizou HCl 0,1 M com agitação à temperatura ambiente. O segundo método, considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) um meio de extrair os metais potencialmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos, empregou HNO₃ concentrado e aquecimento por meio do equipamento de microondas.

Para avaliar a recuperação dos dois processos de solubilização de amostras de sedimento, foi utilizado o material certificado do NIST, SRM 8704, que fornece valores certificados e não certificados para vários elementos em sedimento de rio. É importante lembrar que estes valores certificados e não certificados são

fornecidos para uma solubilização total das amostras de sedimento, podendo ser feita uma análise do nível de recuperação que cada método de digestão parcial estudado fornece. Os valores de recuperação obtidos podem ser visualizados na tabela abaixo.

Tabela 5: Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos na solubilização do material de referência SRM 8704, por meio de digestão parcial.

Elemento	Valor Certificado (µg/g)	Digestão HCl 0,1 M		Digestão HNO ₃ 8 M	
		Recuperação (%)	DPR (%)	Recuperação (%)	DPR (%)
As	23,4	30,70	1,98	82,88	1,17
Cd	3,45	70,79	1,90	89,89	4,98
Pb	161	48,34	4,69	83,27	4,88
Se*	1,1	-	-	86,76	3,67

*Valor não certificado.

Pelos resultados obtidos, observa-se que o método de extração com HCl 0,1 M realmente é bem mais brando que o método com HNO₃ 8 M e microondas. Apesar de ambos serem considerados procedimentos analíticos para extração de metais ambientalmente disponíveis, nota-se uma recuperação muito mais baixa no primeiro processo, o que se deve, provavelmente, ao fato da solubilização ser realizada por um ácido diluído a frio, ocorrendo processo inverso no segundo método que usa ácido concentrado e aquecimento em microondas. Além da recuperação mais baixa, observa-se também que o procedimento com HCl 0,1 M não é suficiente para recuperar Se.

A recuperação obtida para o processo de solubilização baseado no método USEPA 3051a está dentro dos critérios de aceitabilidade de recuperação estabelecidos pela Agência, visto que os valores para todos os elementos estão dentro da faixa de aceitabilidade (75% < R < 125%). Já para o processo utilizando HCl 0,1 M a frio, pode-se considerá-lo eficaz, visto que determina os metais mais fracamente ligados, àqueles associados às fases mais instáveis e reativas no sedimento.

A precisão da metodologia analítica foi analisada através do cálculo do desvio padrão relativo para uma série de medições sucessivas dos analitos durante o processo de validação. Todas as análises realizadas obtiveram um DPR% menor que 10%, valores que estão dentro dos limites de aceitabilidade estabelecidos pelo processo, podendo a metodologia, ser então, considerada precisa.

CONCLUSÕES

A avaliação de metais em sedimentos é uma importante ferramenta na detecção de poluição em ambientes aquáticos, visto que pode indicar a presença e concentração destes compostos, sendo guias úteis no levantamento histórico da ação antrópica no local de estudo.

Diante da importância deste compartimento aquático, é fundamental obter uma metodologia validada que possa auxiliar na determinação da contaminação de sedimentos proveniente de metais ambientalmente disponíveis.

O presente estudo possibilitou a análise de alguns parâmetros utilizados em processos de validação de metodologias, estabelecendo as condições para que o método possa ser aplicado com a qualidade exigida. Além disso, o trabalho realizou uma comparação entre dois processos de solubilização de amostras de sedimento com o objetivo de extrair os metais ambientalmente disponíveis, podendo-se concluir que o processo de digestão com HCl diluído a frio faz uma avaliação mais sensível da contaminação em sedimentos, determinando os metais de associação fraca, ou seja, aqueles associados às fases mais instáveis e reativas dos sedimentos, enquanto que o método de digestão usando HNO₃ concentrado e microondas, faz uma boa estimativa da concentração total dos metais presentes nos sedimentos.

Com esta metodologia validada, será possível então contribuir com a avaliação da qualidade das águas do sistema aquático da bacia Araguaia-Tocantins, por meio da análise dos sedimentos provenientes de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas e região, projeto no qual o laboratório está inserido.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de Metodologias de Digestão de Sedimentos Marinhos para Caracterização da Geoquímica de Metais-Traço na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.
2. BETTIOL, C.; STIEVANO, L.; BERTELLE, M.; DELFINO, F.; ARGESE, E. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 1140-1151, 2008.
3. BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração Seletiva de Metais Pesados em Sedimentos de Fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.
4. BONAI, N. C.; SOUZA-FRANCO, G. M.; FOGOLARI, O.; MOCELIN, D. J. C.; DAL MAGRO, J. Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil. *Acta Limnol. Bras.*, v. 21, n. 2, p. 245-250, 2009.
5. BOSTELMANN, E. Avaliação da Concentração de Metais em Amostras de Sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
6. BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 129-146, Jan/Dez. 2003.
7. GUILHEN, S. N. Validação de Metodologia Analítica para Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Urina por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS). 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
8. INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Revisão 01, 2003. 35 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2012.
9. INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Revisão 03, 2010. 20 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2012.
10. JESUS, T. A. Avaliação do Histórico de Impactos Antrópicos na Bacia de Drenagem do Lago das Garças (São Paulo-SP), Durante o Século XX, com Base nos Estoques de Nutrientes, Metais Pesados e Compostos Orgânicos em Sedimento Lacustre. 2008. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
11. LEMES, M. J. L. Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
12. QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
13. 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*, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.
14. SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. Estudo da Mobilização de Metais e Elementos Traços em Ambientes Aquáticos do Semi-Árido Brasileiro Aplicando Análises de Componentes Principais. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1107-1111, 2008.
15. SNAPE, I.; SCOLLER, R. C.; STARK, S. C.; STARK, J.; RIDDLE, M. J.; GORE, D. B. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, v. 57, p. 491-504, 2004.
16. TOWNSEND, A. T.; SNAPE, I.; PALMER, A. S.; SEEN, A. J. Lead isotopic signatures in Antarctic marine sediment cores: A comparison between 1 M HCl partial extraction and HF total digestion pre-treatments for discerning anthropogenic inputs. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 382-389, 2009.
17. U. S. EPA. Method 3051a: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. United States, Revision 01, 2007. 30 p.