

Minimização da contaminação na determinação de metais traços em águas naturais

Idel C.B. Milani¹, Luis Felipe H. Niencheski² & Márcio R. Milani³

¹Mestranda do curso de Engenharia Oceânica – FURG, Rio Grande, RS-
b.idel@vetorial.net

²Departamento de Química – FURG, Rio Grande, RS-dqmhidro@furg.br

³Departamento de Química – FURG, Rio Grande, RS-marcmila@vetorial.net

RESUMO:

Historicamente o teor de metais pesados tem sido usado como parâmetro para definir o nível de contaminação de ambientes aquáticos. A alta sensibilidade das técnicas analíticas torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes. Somente dados gerados com qualidade permitem diagnosticar corretamente a interferência da ação do homem sobre o meio ambiente, como por exemplo, o impacto causado por obras de engenharia oceânica. Este trabalho discutiu procedimentos analíticos simples que permitem minimizar a contaminação de amostras e, desta forma, analisar o teor de metais em nível de traço com qualidade exigidos para estudos ambientais.

PALAVRAS-CHAVE: metais; contaminação; amostragem; lavagem de material.

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais tóxicos é uma ameaça constante para os sistemas ambientais devido à sua bioacumulação em plantas e animais e pelas suas propriedades tóxicas. Estes contaminantes influenciam a qualidade dos ambientes aquáticos, terrestres e atmosféricos, além de causar riscos de contaminação para o homem devido à exposição química ambiental e ocupacional. A água de chuva provoca a erosão do solo e das rochas transportando contaminantes para os rios, lagos e oceanos que finalmente precipitam como sedimento. Os metais na atmosfera também são absorvidos pela água de chuva, retornando ao solo e daí sendo transportados para os rios [20].

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo significativamente nos mais diversos setores da sociedade mundial. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser continuamente monitorados e avaliados [10].

Os metais pesados são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente, apresenta-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos. Um aspecto de grande importância sobre metais pesados é o fato de que eles não são sintetizados e nem destruídos pelo homem e ao serem bioacumulados alteram e contaminam a cadeia trófica. O aumento das concentrações no meio pode resultar em desequilíbrio do ecossistema e perigo potencial para a biota, mesmo no caso daqueles considerados oligoelementos indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos [8].

A qualidade dos resultados e, conseqüentemente, das ações advindas de sua interpretação depende grandemente dos cuidados analíticos adotados para evitar a contaminação das amostras, seja durante a coleta, preparo ou execução da análise. Atualmente a alta sensibilidade atingida pelas metodologias analíticas disponíveis, torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes, seja pela análise de brancos ou pelo uso de material certificado. Os laboratórios limpos do tipo “Classe 100” asseguram que o nível de contaminação situa-se em um nível aceitável, porém os gastos para instalar e manter esses laboratórios é proibitivo a muitas instituições.

Nos últimos tempos, vem crescendo o desenvolvimento de instrumentos e métodos analíticos suficientemente sensíveis para analisar metais traços em águas, porém a contaminação das amostras impedia a obtenção de dados coerentes sob o ponto de vista biogeoquímico. Somente após a conscientização de que a amostragem, preservação e manuseio das amostras antes da análise podem representar fontes de erro tais que produzem valores maiores que os reais, é que foram publicados, a partir de 1977, os primeiros dados confiáveis do teor de metais em águas de oceano [9,14]. Foi então possível dar início aos estudos de especiação química de metais e, então, avaliar a toxicidade de distintas espécies químicas para os organismos aquáticos [15].

Resultados de alguns exercícios interlaboratoriais [22,27], mesmo envolvendo apenas laboratórios experientes, têm mostrado uma dispersão difícil de ser antevista, o que indica que, apesar dos imensos progressos instrumentais verificados nos últimos anos, o controle de todos os passos do procedimento analítico permanece um desafio [16].

Este trabalho discute procedimentos analíticos simples e de baixo custo que permitem minimizar a contaminação de amostras e desta forma analisar o teor de metais em águas naturais, em níveis de traço, com qualidade. É possível determinar o teor de metais em concentrações muito baixas adotando procedimentos adequados de lavagem de material de laboratório, manuseio adequado de vidraria, amostras e reagentes.

A seguir serão apresentados cinco procedimentos para obtenção correta de dados de base que envolvem as etapas de cuidados com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra. Após serão discutidos métodos de validação destes dados de base.

2. CUIDADOS COM EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

As mudanças nas concentrações de metais pesados nas amostras devido à contaminação e perdas são os maiores problemas na determinação destes metais. Metais pesados como zinco, chumbo e cobre estão presentes por toda parte e muitos laboratórios estão contaminados por mercúrio. O mercúrio pode contaminar amostras de água do mar ao permear através de frascos de polietileno em um laboratório contaminado. Alguns pesquisadores sugerem que materiais como polietileno e Teflon® somente devem ser utilizados após comprovar que eles não liberam metais pesados [17,23]. O uso de solução sulfocrômica deve ser evitado, pois a mistura além de ser cara, contamina a superfície da vidraria com cromo que é muito difícil de ser removido.

Boyle [9] determinou com êxito nove metais em amostras salinas lavando o material com ácido nítrico concentrado [9,14]. Uma outra forma de reduzir a contaminação das amostras foi conseguida lavando o material com uma mistura de 30% de ácido clorídrico concentrado e 10% de peróxido de hidrogênio em água destilada, seguida pela lavagem com ácido clorídrico e água destilada [14]. Ácido nítrico 10% pode ser utilizado como solução de lavagem para

determinação de chumbo em água do mar em concentrações sub-nanomolar [30]. Schiller [26] utilizou uma solução de lavagem de HCl 1,2M quente por no mínimo 8 horas, com enxágüe completo com água ultrapura, em análise de amostras de água do mar.

Statham et al. [27] determinou metais traços em águas naturais, utilizando como etapas de lavagem dos materiais um banho de HNO₃ 1:1(v/v), por uma semana, seguido por um banho de HCl na mesma concentração. Por outro lado, Campos [10] sugere que seja usado um banho de HCl 6M seguido por HNO₃ 2M, ambos com imersão de uma semana.

Recomenda-se que os materiais utilizados nas análises de metais traço devam ser transparentes, eventualmente brancos, e não metálicos, para evitar contaminar os banhos e amostra com interferentes metálicos.

Como visto acima, há diversas propostas quanto aos procedimentos de limpeza dos materiais a serem utilizados. A seguir são apresentados procedimentos de lavagem e cuidados com o manuseio de equipamentos e materiais a serem usados na execução das análises.

2.1 Polietileno de alta densidade e vidro

Os frascos devem ser primeiramente lavados com água corrente em abundância e após imersos em banho de Hextran a 2%. Preferencialmente os banhos são preparados no interior de recipientes incolores providos de tampa, pois a limpeza externa do material é tão importante quanto a interna. O procedimento de enxágüe recomendado é completar totalmente o volume do frasco com água destilada, descartando-a a seguir. Esse procedimento é repetido no mínimo quatro vezes, e então o material permanece submerso por um dia em água Mili-Q. A seguir são enxaguados com água Mili-Q. O material é logo após imerso em banho de HNO₃ 5M, onde permanece por seis dias. Após esse período são enxaguados e permanecem por uma noite em um banho de água Mili-Q.

2.2 Teflon® e quartzo

A técnica de lavagem é a mesma citada acima, apenas substituindo o banho de HNO₃ 5M por um banho de HCl 1M.

2.3 Bancadas de trabalho

Toda superfície que por ventura entre em contato com o material de análise deve ser revestido com filme plástico e desinfetado com álcool etílico comercial [10].

2.4 Capela de fluxo laminar

Todo material a ser utilizado na determinação de metal traço, após a limpeza, deve ser seco e embalado. As operações de secagem e embalagem devem ser feitas em ambiente seguramente limpo. As capelas de fluxo laminar asseguram essa condição desde que sejam ligadas por no mínimo quinze minutos antes de sua utilização. O interior da capela deve ser limpo com álcool etílico comercial e revestido com filme plástico. O material a ser seco permanece no interior da capela de fluxo laminar, enquanto esta permanece ligada, até ser completamente seco pelo fluxo de ar.

2.5 Luvas

Preferencialmente são utilizadas luvas descartáveis de polietileno para o manuseio de todo material de análise. As luvas cirúrgicas têm a desvantagem de ser muito caras e difíceis de colocar e retirar. Eventualmente, elas podem ser armazenadas em saco plástico limpo e

reutilizadas algumas vezes mais, desde que seja para o mesmo procedimento. O uso de luvas de borracha não é recomendado [10].

2.6 Micropipetas

As micropipetas utilizadas na análise de metais traços devem ser calibradas periodicamente, seguindo as instruções do fabricante. O erro associado a pipetas descalibradas é bastante grande quando se trabalha com concentrações em nível de traço.

2.7 Água de lavagem e preparo de reagentes

A qualidade da água utilizada na análise química é de suma importância, pois ela pode influenciar de maneira decisiva na análise, através da presença de contaminantes em sua composição, sejam eles metálicos ou não. Por isso um sistema de purificação de água eficiente é essencial para a determinação de metais pesados. O sistema de purificação de água deve fornecer água ultrapura, sem flutuação de qualidade, o que contribui para obter a resolução e reprodutibilidade que as técnicas analíticas requerem.

3. AMOSTRAGEM

Contaminação de amostras durante a coleta é provavelmente o fator que mais contribui para a variabilidade e anomalia de resultados mostrados na literatura para muitos metais traços.

Ahlers et al. [2] estudou a influência de um procedimento rigoroso de limpeza nos frascos de amostragem na determinação de zinco em amostras de água de rio. Foram verificados desvios de até três vezes o valor real das amostras naquelas em que não era seguido o procedimento recomendado.

O ideal é que a etapa de amostragem seja feita por no mínimo duas pessoas, para que uma fique completamente protegida por meio de luvas, manguitos, avental e possa então manusear os materiais limpos, enquanto a outra se encarrega de manusear os materiais sujos, ou seja, as partes externas dos frascos e embalagens [10]. Cuidados com as luvas na hora da coleta devem ser tomados, evitando a contaminação das mãos com a amostra. Para isso é recomendado o uso de manguito disponível no mercado, junto com a luva de coleta.

Os cuidados recomendados acima servem tanto para amostras superficiais quanto em profundidade. A forma de coleta de amostras de água superficiais ou em profundidade é que difere.

Amostragem de águas superficiais em ambientes com águas calmas freqüentemente permitem o uso de embarcações pequenas e estas podem ser coletadas manualmente submergindo os frascos coletores. A amostragem deve ser feita sempre alguns centímetros abaixo da superfície para evitar a coleta da microcamada, pois esta é rica em matéria orgânica e metais pesados o que induz avaliações errôneas do ambiente em estudo. A coleta da microcamada é evitada submergindo o frasco coletor selado até a profundidade desejada, quando o laço é rompido e a coleta ocorre. O frasco somente deve ser retirado após ter sido novamente fechado. Se for usada embarcação é recomendado que a coleta seja feita na proa, em contracorrente, antes que a água a ser coletada atinja o barco e enquanto este se desloca lentamente. Alternativamente, amostras adequadas podem ser obtidas usando um balde plástico na linha de proa do barco, posicionado em contracorrente; neste caso a microcamada também poderá ser coletada [19].

Amostras de água profundas podem ser coletadas, utilizando garrafas do tipo Niskin pré-lavadas com soluções ácidas. Os mesmos problemas associados à coleta de amostras de superfície também são encontrados em profundidade. Entretanto, os problemas com coleta da microcamada podem ser eliminados. Uma das condições para eliminar o problema de contaminação pela microcamada superficial é que a garrafa deve ser colocada fechada na água e somente aberta quando chegar na profundidade desejada, retornando à superfície novamente fechada. Todos os cuidados de limpeza e acondicionamento do material de coleta devem ser observados [19].

Achtemberg et al. [1] recomenda um método mais simples e menos suscetível à contaminação, que é o uso de uma bomba peristáltica acoplada a tubos de polietileno pré-lavados. A água, de uma profundidade desejada, é bombeada para o barco, podendo ser filtrada, proporcionando assim, o armazenamento da amostra diretamente no frasco onde será preservada [10]. A coleta de água com auxílio de bomba é bastante atrativa porque volumes bastante grandes de água podem ser obtidos rapidamente e perfis vertical e horizontal podem ser obtidos facilmente.

4. FILTRAÇÃO E CONSERVAÇÃO DE AMOSTRAS

Medidas da concentração total do metal traço não fornece informação sobre sua toxicidade e reatividade, sendo então mais recomendado a determinação na fração solúvel, necessitando assim filtrar a amostra antes de sua análise.

Águas naturais contém material particulado em suspensão em quantidades variando de poucas $\mu\text{g/L}$ até mg/L . O estágio de filtração é indispensável quando se deseja avaliar o teor de metais pesados na fração solúvel, porém a filtração é considerada mais uma fonte de contaminação. A filtração de amostras em nível de traço deve ser realizada sob pressão de nitrogênio, pois este é muito menos suscetível à contaminação do que o uso de vácuo [10]. O filtro mais utilizado possui um diâmetro médio de poro de $0,45 \mu\text{m}$, sendo uma barreira entre a fração dissolvida e particulada. O uso do filtro deste tamanho é puramente arbitrário e isto não tem especial significado. Além disso, a capacidade de retenção do filtro varia com o tamanho de partícula, o volume de filtrado e quantidade de material particulado presente na amostra [19].

O sistema de filtração deve ser lavado com detergente diluído, enxaguado com água deionizada, lavado com HCl 1M e novamente enxaguado com água deionizada em grandes quantidades. Desaconselha-se o uso de ácidos mais concentrados, pois estes podem danificar os anéis vedantes do sistema de filtração. É recomendado que entre sucessivas filtrações seja feita a limpeza do sistema utilizando solução ácida e água deionizada. Uma primeira alíquota de cerca de 30 mL de cada amostra filtrada deve ser utilizada para enxaguar o sistema, sendo em seguida desprezada [10,19]. Shiller et al. [26] propõem filtrar de 10-15 mL da amostra e descartar, a seguir filtrar 5mL de amostra a ser utilizada no enxágüe dos frascos de coleta e finalmente filtrar o volume de amostra desejado.

Luther et al. [18] sugerem que amostras de água salgada sejam acidificadas a pH 2 logo após a coleta e que estas sejam passadas através de filtro Nucleopore $0,40\mu\text{m}$, alternativamente ao filtro Milipore $0,45\mu\text{m}$.

Estocagem de amostras não filtradas pode resultar na troca entre forma particulada e dissolvida alterando completamente a amostra.

Recomendamos que para a avaliação da qualidade de ambientes aquáticos seja determinada a concentração do teor de metais traços dissolvido em amostras de água. Estas

devem ser acidificadas à pH 2 imediatamente após a coleta e filtradas através de filtro, de tamanho médio de poro de 0,45 μm , sob pressão de nitrogênio.

5. IRRADIAÇÃO

De considerável interesse é a forma química na qual o metal está presente na amostra. Os metais estão presentes em diferentes formas em amostras de águas naturais. Eles podem estar complexados com ligantes inorgânicos simples, tais como, haleto, carbonatos, sulfato ou por ligantes orgânicos, tais como ácido húmico e fúlvico, açúcares, aminoácidos, carboidratos e polímeros. O conhecimento das formas dos metais traços em tais amostras é importante para entender sua toxicidade, biodisponibilidade e transporte.

A concentração de metal traço em águas naturais pode ser determinada total ou apenas na fração dissolvida. O metal dissolvido constitui-se de uma fração lábil e outra não lábil. O metal lábil representa a fração do metal total dissolvido que inclui os íons metálicos hidratados livres e os complexos lábeis do metal, que são os complexos que se dissociam muito rapidamente, liberando o metal associado. É normalmente assumido que o metal lábil representa a fração do metal que é biodisponível, considerado como a fração tóxica do metal dissolvido. Uma vantagem das medidas da fração do metal lábil é que um mínimo pré tratamento da amostra é necessário, assim minimizando os erros envolvidos. A fração não lábil inclui metais ligados em complexos ou adsorvidos em material orgânico.

A matéria orgânica presente nas águas pode interferir na determinação de metais traços. Estas interferem tanto quando se deseja avaliar o teor de metais total ou dissolvido.

Para reduzir as interferências da matéria orgânica e converter para uma forma disponível o metal não lábil, ou seja, complexado, são utilizados diversos métodos de decomposição em função do tipo de matriz a ser analisada [20]. Os métodos de digestão úmida, que empregam aquecimento e adição de reagentes como ácidos oxidantes ou peróxido, têm sido bastante utilizados, mas apresentam a desvantagem de oferecer um alto risco de contaminação principalmente no caso de amostras com metais no nível de traço. A irradiação da amostra por ondas eletromagnéticas da região do ultravioleta é útil na decomposição de substâncias orgânicas.

Batley e Farrar [7] compararam técnicas de irradiação ultravioleta, irradiação γ e a ozonólise com técnicas convencionais utilizando ácido nítrico e mistura deste com ácido perclórico para a determinação de metais traços em águas naturais, água do mar, águas poluídas e sangue, verificando a eficiência da técnica UV para estas amostras.

Wright et al.[29] eliminaram a interferência da matéria orgânica na determinação de cobalto e níquel em água do mar, utilizando irradiação ultravioleta por 4 horas em sistema com lâmpadas de mercúrio de 1,21W, reconstituindo à massa original da solução por adição de água Mili-Q. Isto se fez necessário devido a possíveis perdas de água por evaporação.

Existem no mercado fotodigestores completos como os produzidos pela Metrohm, mas versões simplificadas podem ser construídas no próprio laboratório, como feito por Campos et al [11].

Lâmpadas de vapor de mercúrio de alta e baixa pressão entre 14 e 1000W de potência vem sendo empregadas como fonte de radiação ultravioleta [5,11,29]. Irradiação com lâmpadas ultravioleta de 550W por 3 horas em tubos de quartzo foi utilizada para amostras de água natural previamente acidificada [18].

A Figura 1 mostra um esquema de um reator artesanal construído no Laboratório de Hidroquímica da Furg-RioGrande/RS, baseado no trabalho de Campos [11].

O fotodigestor artesanal constitui-se basicamente de um corpo cilíndrico metálico (diâmetro de aproximadamente 20 cm) provido de tampa. No interior do fotodigestor está acoplada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W como fonte de radiação ultravioleta e um suporte para acomodar os frascos digestores de quartzo que contém as amostras. É importante controlar a temperatura, pois em temperaturas muito baixas a reação pode ser desacelerada e a faixa de emissão da lâmpada pode ser afetada, enquanto temperaturas elevadas causam perda da amostra por evaporação. A temperatura é mantida na faixa de trabalho forçando a circulação de ar, através de uma área de ventilação na base (doze orifícios de 1 cm), por meio de um ventilador localizado na tampa do fotodigestor.

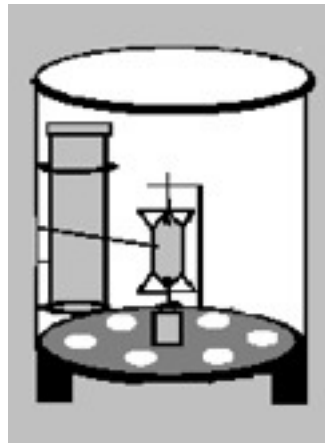


Figura 1 – Esquema do fotodigestor

Para a decomposição da matéria orgânica presente em águas naturais, recomenda-se o uso de fotodigestores que utilizem como fonte de radiação ultravioleta, lâmpadas de mercúrio de 100 à 600W de potência. O tempo de irradiação da amostra contida em frascos de quartzo não deve ser inferior a 3 horas.

6. ESTOCAGEM DE AMOSTRAS

A inobservância de procedimentos adequados na estocagem das amostras pode comprometer a qualidade dos resultados obtidos. Durante o período de estocagem, metais podem ficar adsorvidos às paredes dos recipientes ou serem adsorvidos por material particulado que não tenha sido filtrado, causando alteração na concentração.

O recipiente usado para armazenar as amostras tem que estar livre de qualquer contaminação, caso contrário esta poderá ser transferida às amostras. Diminuição da concentração de metais podem ocorrer por adsorção no frasco de amostragem, aparelho de filtração e frascos de estocagem, e também pode existir a possibilidade de transformação de espécies químicas nesta etapa. Procedimentos de amostragem e estocagem de amostras de água natural foram exaustivamente estudados por Fayer [14].

Existe uma diversidade enorme de materiais disponíveis para estocagem de amostra, variando de vidro de borossilicato até os mais exóticos plásticos. Porém, os mais adequados e aceitos hoje são o polietileno de alta densidade e o Teflon[®], embora Shaule e Patterson [25] indiquem o Teflon[®] apenas quando necessita-se avaliar a concentração de zinco. Para prevenir perdas de metais por adsorção nos frascos de estocagem, métodos como acidificação, adição de reagentes complexantes, estocagem em baixas temperaturas e congelamento podem ser utilizados. Nürnenberg [21] recomenda acidificação da amostra para valores de pH inferiores

a 2,5 pela adição de ácido nítrico Suprapur®. Porém se a amostra estiver sujeita ao desenvolvimento de fungos, o pH deve ser ajustado a valores inferiores a 1,5.

De acordo com Salvatore et al. [24], amostras de água do mar podem ser estocadas em pH natural sob refrigeração a 1°C. Por outro lado, amostras de chuva devem ser refrigeradas a 4°C. Conceição [13] propõe que amostras de água do mar sejam conservadas em temperatura variando de 0 a -4°C.

Segundo Batley [6], o tempo de estocagem de amostra não acidificada não deve exceder a poucos meses, mesmo a -4°C. Amostras acidificadas podem ser estocadas por meses e até anos.

O principal cuidado a ser adotado com os frascos de estocagem está relacionado à sua limpeza, que deve seguir todos os passos descritos anteriormente.

Baseado nos diversos estudos citados, recomendamos que amostras de águas naturais sejam estocadas à pH 2 pela adição de ácido nítrico Suprapur® e conservadas em temperatura variando de 1 a -4°C.

7. VALIDAÇÃO DE DADOS DE BASE

A utilização de um método analítico exige confiabilidade, ou seja, que o resultado apresentado pelo mesmo seja exato, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser verdadeiro dentro do erro experimental. Para isso, quando o método é utilizado em uma dada matriz, há a necessidade de se ter certeza a respeito do resultado da análise. Isto é feito verificando-se a validade do método [3].

A validação é feita envolvendo os parâmetros analíticos usuais (erro, desvio, desvio padrão, etc) e pela obtenção do resultado por mais de uma via analítica, comparando entre si os diferentes valores obtidos. De um modo geral, há três maneiras comuns para realizar-se a validação: o teste de recuperação, a análise de amostra certificada e a determinação analítica por um segundo método [4,6].

Ao adotar o método de recuperação o pesquisador usa seus próprios padrões e é justamente esse aspecto, a certeza na exatidão dos valores dos padrões que atesta a validade do procedimento. Outra razão para usar o método de recuperação é o número limitado de amostras com certificado frente à diversidade de matrizes em estudo, além do custo envolvido na aquisição de materiais certificado. Finalmente, nem sempre é possível usar um segundo método, pela falta de equipamento. Já o método de recuperação é uma via sempre disponível.

Por vezes apenas uma via de validação pode não ser completamente satisfatória. Assim, é recomendável usar pelo menos duas vias, podendo uma delas ser o método de recuperação, e um segundo método com técnica diferente daquela usado no método sob validação, ou a análise de uma amostra certificada.

A análise de amostras certificadas é o meio mais seguro de testar a eficiência e exatidão de um método analítico, sempre considerando as semelhanças nas matrizes.

8. CONCLUSÃO

A sensibilidade das técnicas analíticas asseguram que a concentração de metais em água pode ser determinada em nível de traço. Porém, a determinação de elementos traço implica em uma série de cuidados em função de contaminação e perdas de amostra. Assim, cuidados indispensáveis para atingir esse objetivo requer especial atenção em todas as etapas de análise e nas que a antecedem. Estas etapas podem envolver dificuldades até maiores que a determinação instrumental em si.

Este trabalho apresentou e discutiu procedimentos para obtenção correta de dados de base para que o dado produzido reflita o mais fiel possível as condições do meio ambiente.

Baseado neste trabalho verificou-se que é possível determinar com sucesso o teor de metais traços presentes em águas naturais apenas adotando procedimentos simples.

9. REFERÊNCIAS

1. ACHTEMBERG, E.P.; VAN DEN BERG, C.M.G.; BOUSSEMART, M.; DAVISON, W.; **Geochim. Cosmochim. Acta**, V.61, p.5233, 1997.
2. AHLERS, W.W.; REID, M.R.; KIM, J.P.; UNTER, K.A. **Australian Journal of Marine and Freshwater Research**, V.41, p.713-720, 1990.
3. ALEIXO, L.M.. “*Voltametria: conceitos e técnicas*”. www.chemkwys.com, O seu site de química, 2003.
4. ALMEIDA, A.M. **Determinação voltamétrica de Molibdênio (VI) utilizando um sistema ternário homogêneo de solventes**. Campinas, 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Química.
5. ANDARY, C.; WYLDE, R.; LAFFITE, C.; PRIVAT, G.; WINTERNITZ, F. **Phytochemistry**, V.21, p.1123, 1982.
6. BATLEY, G.E. **Marine Pollution Bulletin**, V.39, p.23-31, 1999.
7. BATLEY, G.E.; FARRAR, Y.F.; **Anal. Chem. Sec.**, V.23, p.283-292, 1978.
8. BAUMGARTEN, M.G.Z.; KLEIN, A.H.F.; NIENCHESKI, L.F.; **Anais do II simpósio de ecossistemas da costa sul e sudeste brasileira: estrutura, função e manejo**, V.2, p.117-126, 1995.
9. BOYLE, E.A.; SCLATER, F.R.; EDMOND, J.M.; **Earth Planet. Sci. Lett**, V.37 p. 38-44, 1977.
10. CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.; VIEL, F.C.; **Quím. Nova**, V.25, p. 808-813, 2002.
11. CAMPOS, M.L.A.M.; MELLO, L.C.; ZANETTE, R.; SIERRA, M.M.S.; BENDO, A.; **Quím. Nova**, V. 24, p. 257, 2001.
12. CHAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R.; **Quím. Nova**, V. 26, p. 913-921, 2003.
13. CONCEIÇÃO, C.C. S.A. **Utilização de radiação de microondas na determinação de metais pesados em águas e amostras biológicas por voltametria de redissolução anódica**. Rio de Janeiro, 1990. Tese (mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

14. FAYER, L.M.; **FAO Fishers Technical Paper**, nº 158, 1976.
15. FLORENCE, T.M.; BATLEY, G.E.; **Crit.Rev.Anal.Chem.**, V. 9, p.219,1980.
16. JARDIM, W.F.; BARBOSA, A. C.; CAMPOS, R.C.; **Química Nova**, V.20, p.6, 1997.
17. KING, W.G.; RODRIGUEZ, J.M.; WAI, C.M.; **Anal. Chem.**, V.46,p.46, 1974.
18. LUTHER, G.W.; WILK,Z.; RYANS, R.A.; **Marine Pollution Bulletin**, V. 17, p 535-542, 1986.
19. MAYER, L.S., **Methods for the examination of waters of associated materials**, Universidade Estadual de Campinas, 1987
20. NEVES, M.F.P; **Determinação de metais em amostras de água de Goiânia e Anápolis(GO) por voltametria de redissolução anódica**. Brasília, 1994. Tese (mestrado), Instituto de Ciências Exatas, Universidade de Brasília, Departamento de Química.
21. NÜRNENBERG, H. W.; **Analytica Chimica Acta**, V.164, p. 107, 1984.
22. ROGERS, L.B.; **J. Chem. Educ.**, V. 63, p. 134, 1986.
23. SALIN,R; **J.Elect. Chem.**, V.106, p. 251-262,1980.
24. SALVATORE, D., BALDO, M.A.,UGO, P.; MAZZOCCHIN,A.; **Analytica Chimica Acta**, V.219 , p.19-26, 1989.
25. SHAULE, B.K.; PATTERSON, C.C.; **Earth Planet. Sci. Lett**, V. 54, p. 97,1981.
26. SHILLER, A.M. **Environ. Sci. Technol.**, V.37, p.3953-3957,2003.
27. STATHAM, P.J.; HOWARD, A.G.;**Inorganic trace analysis philosophy and practice**, Wiley:New York,1993.
28. TOPPING, G.; **Cooperative Report 11**, International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen, 1982.
29. WRIGHT, J.L.C.; MCINNES, A. G.; SHIMIZU, S.; SMITH, D.G.; WALTER, J.A.; **Can. J. Chem.**, v.56, p.1898, 1978.
30. WU, Q.; BATLEY, E.G.; **Analytica Química Acta**, V. 309, p. 95-101, 1995.