

4. Metodologia Experimental

4.1. Amostragem

Durante a realização do Projeto de Avaliação Ambiental da Baía de Guanabara, financiado pela Petrobrás S.A., foram coletados uma série de testemunhos curtos (100 cm) e longos (até 600 cm) em três locais (BG-08, BG-14 e BG-28) da Baía de Guanabara (Figueiredo Jr., 2008) para serem estudados sob diversos aspectos.

Com o objetivo de conhecer o histórico da contaminação por metais pesados na Baía de Guanabara, utilizando-se de datação por ^{210}Pb (que permite retroagir no tempo em uma escala de 100 a 120 anos), considerando a velocidade de sedimentação de 1 a 2 cm por ano (Godoy *et al.*, 1998), implementou-se o intervalo de 2 cm para fatiamento dos testemunhos curtos em questão.

A tabela 4 resume as coordenadas geográficas e as características de cada ponto de amostragem.

A Figura 8 mostra a localização dos pontos de amostragem.

Tabela 4: Coordenadas Geográficas e Características dos pontos de amostragem

Testemunho	Coordenada X	Coordenada Y	Profundidade (cm)	Características Locais
BG-08	686866	7470863	8	recebe o lançamento de esgotos domésticos, despejos industriais e poluição por óleo oriunda da presença do Porto e de vários estaleiros.
BG-14	694668	7476534	4,6	sujeita ao aporte de esgotos e descargas industriais provenientes de Niterói e São Gonçalo e de pequenos estaleiros localizados no litoral da baía.
BG-28	684705	7481409	4,3	situado na região noroeste da baía, é a que sofre a principal influência do aporte de efluentes domésticos e industriais da Baixada Fluminense.

Pontos Testemunhagem

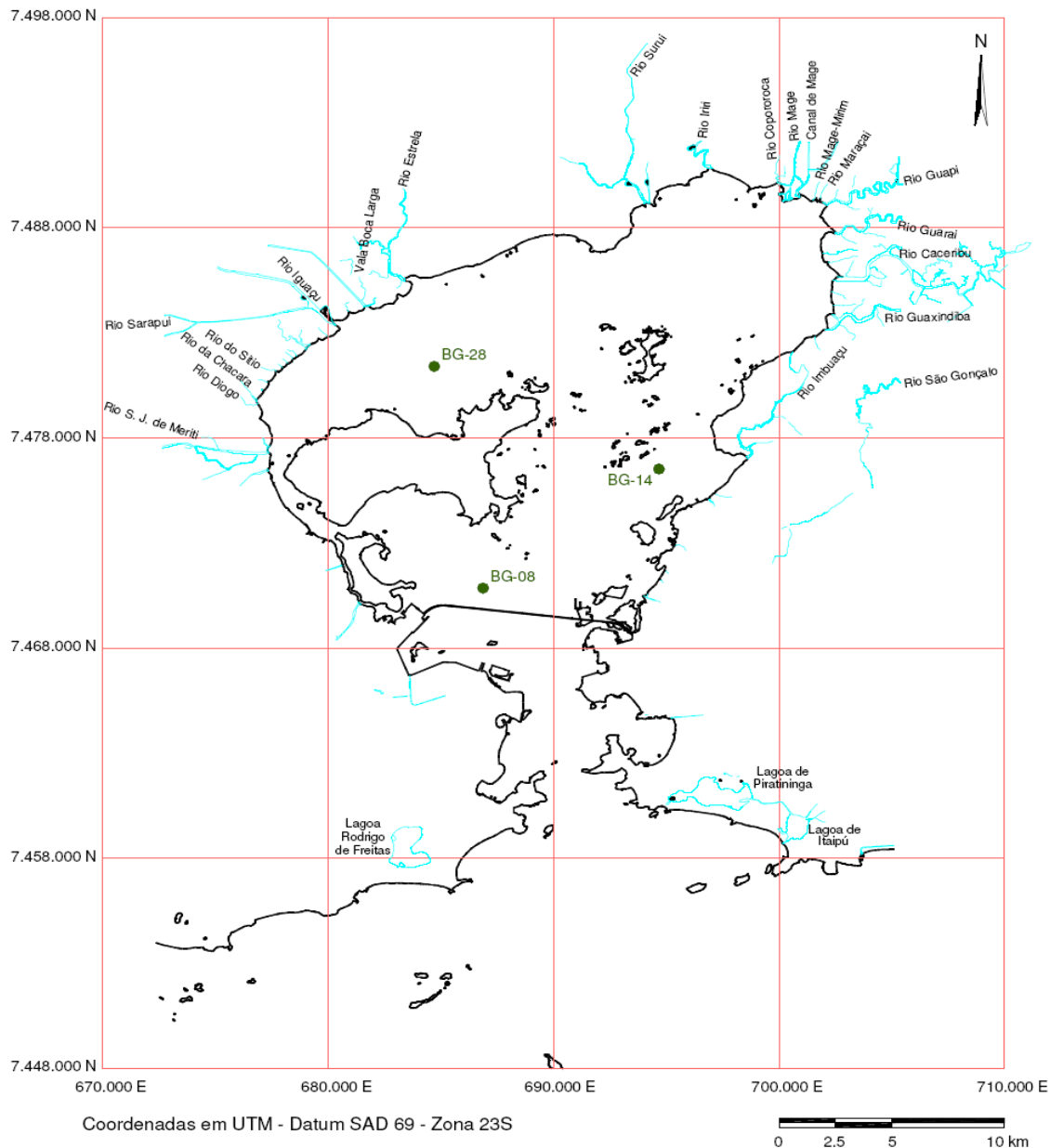


Figura 8: Pontos de Testemunhagem

Três testemunhos de sedimentos foram coletados para fins de cronologia com ^{210}Pb , ou seja, datação até 100 anos. Os procedimentos de amostragem foram realizados em julho de 2006 em três estações por um mergulhador utilizando um pequeno amostrador com 100 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro. Este tipo de coletor permitiu a coleta de testemunhos praticamente não perturbados.

O fatiamento dos testemunhos se fez através de pequenos intervalos de 2 cm de profundidade. Como o intervalo de fatiamento dos testemunhos foi

pequeno, as primeiras fatias, referentes às camadas superficiais, continham um alto teor de água, por isso apresentavam-se menos compactadas. Sendo assim, a massa de sedimentos nestas fatias foi baixa.

As fatias foram transferidas, integralmente, para um recipiente plástico hermeticamente fechado.

4.2. Teor de água

As amostras oriundas do fatiamento dos testemunhos foram pesadas e secas através da técnica de liofilização, que permite a secagem rápida sem grandes alterações na constituição da amostra. Esta técnica baseia-se na sublimação da água congelada do material colocado em uma câmara de secagem onde a pressão é abaixo do ponto tríplice da água. A secagem liofilizada é a que fornece um produto de melhor qualidade dentre todos os outros métodos (Park *et al.*, 2007). Após a liofilização, os sedimentos foram novamente pesados, desagregados (moídos) e homogeneizados em gral de ágata previamente descontaminado. As amostras secas e homogeneizadas foram armazenadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados.

O teor de água foi determinado por diferença entre as massas úmidas e secas de cada fatia do testemunho.

4.3. Densidade

A densidade dos sedimentos é extremamente importante para cálculos de correção da compactação na datação dos mesmos.

Previamente lavou-se e secou um balão volumétrico de 10,00 mL. Determinou-se sua massa. A este balão foram introduzidas aproximadamente 0,5 g de sedimento seco, anotando sua massa. Avolumou-se o balão com álcool etílico PA. Posteriormente pesou-se o conjunto.

O volume do sedimento foi determinado diminuindo-se o volume do álcool do volume do balão. Sabendo-se a massa do sedimento adicionado ao balão, calcula-se sua densidade.

4.4. Determinação radiométrica de ^{210}Pb através de abertura total da amostra

Segundo Godoy *et al.*, 1998; Em áreas costeiras, onde as taxas de sedimentação são altas ($> 1 \text{ cm.ano}^{-1}$), a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ é baixa, nas

primeiras camadas dos testemunhos. Visando evitar problemas associados ao método de lixiviação do ^{210}Po , a determinação radioquímica de ^{210}Pb tem sido usada atualmente. O detector a ser usado permite determinar simultaneamente 10 amostras, reduzindo o tempo de análise.

De acordo com Godoy *et al.*, 1998; a finalidade do uso de HBr 0,5 mol/L é tornar o pH adequado a lixiviação do $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$. O HBr permite uma separação mais seletiva do $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$, usando a troca iônica.

O método utilizado tem como princípios básicos:

Lixiviação do $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$ presente na amostra adicionando-se uma solução de HBr através da formação de bromo-complexos aniônicos solúveis;

A adição de carregadores de Pb tem objetivo de aumentar e quantificar a recuperação do ^{210}Pb ;

O condicionamento da amostra em meio HBr 0,5 mol/L, considerando o elemento Pb em sua forma iônica mais comum, Pb^{2+} , complexa com o íon Br^- , formando complexos aniônicos do tipo, PbBr_3^- . Esta é uma propriedade que poucos íons apresentam, o que faz com que, em meio de brometos, o íon Pb^{2+} seja retido em resina aniônica forte tipo Dowex 1X8 ou equivalente, separando-o de uma série de elementos, principalmente, Cs, U, Th, Ba, Ra, Po, que são interferentes na análise radiométrica, e Al e Fe, que são macro-constituintes das amostras de sedimentos e, por isso, desejável a sua separação.

A hidroxilamina hidrociorada é adicionada a solução, pois o ^{210}Pb e ^{210}Po podem estar presentes em sedimentos associados com óxidos de Mn e Fe, sendo estes complexados a esta nesta etapa.

Os elementos interferentes, são em sua maioria eliminados na etapa de retenção da resina (Fe, Al, Ca, Ba) e outros, na etapa de eluição do chumbo, feita com HNO_3 .

O Pb presente no eluente é precipitado como cromato de chumbo e o $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$ é determinado através de contagem beta de ^{210}Bi formado.

Com o aumento da profundidade, a concentração $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ tende a zero. Quando um valor constante da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$ com o aumento da profundidade é atingido, este valor é subtraído da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$ das camadas acima deste ponto. Isto corrige a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$, então este valor é usado para avaliação da taxa de sedimentação.

$$^{210}\text{Pb}_{\text{Total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$$

$$\uparrow \text{Profundidade, } ^{210}\text{Pb}_{\text{exc}} \approx 0 \rightarrow ^{210}\text{Pb}_{\text{Total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$$

Conhecendo-se a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$, e admitindo-se que esta permanece constante variando-se a profundidade, pode-se calcular a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ a partir da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{Total}}$ obtida analiticamente.

4.4.1.Procedimento

4.4.1.1.Reagentes e soluções

Para determinação radioquímica de ^{210}Pb foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água Ultrapura;
- Ácido Bromídrico 47%, Merck;
- Ácido Nítrico 65%, Vetec;
- Solução padrão de Pb, 1000 mg, ampola de 50,00 mL, Merck;
- Cloreto de hidroxilamina, grau analítico, Vetec;
- Acetato de amônio, grau analítico, Vetec;
- Cromato de potássio, grau analítico, Vetec;
- Etanol, Absoluto, Vetec;
- Resina aniônica Dowex 1 X 8.

4.4.1.2.Ataque da amostra

Pesou-se 1 g da amostra seca e colocou-se em tubo do tipo Falcon.

Adicionou-se 40 mL de HBr e aqueceu-se, a 80 °C, sob agitação, durante 2 horas.

Deixou-se decantar e centrifugou-se. Reservou-se a solução.

Repetiu-se a lixiviação, acondicionando, desta vez, 2 g de cloreto de hidroxilamina. Juntou-se as soluções. Quando necessário, filtrou-se em papel de filtro faixa azul;

Mediu-se o volume recuperado e adicionou-se 20 mg de Pb na forma de solução.

O Pb foi adicionado como carregador, objetivando-se arraste quantitativo dos radionuclídeos ^{210}Pb em todas as etapas do método e, para quantificação do rendimento químico final. Determinou-se a eficiência de contagem, utilizando padrões e, o valor de contagem do “branco”, nas mesmas condições.

4.4.1.3.Separação do Pb

Pré-condicionou-se a coluna com 50 mL de HBr 0,5 mol/L.

Percolou-se a solução obtida na etapa anterior através de uma coluna contendo de 3 a 5 mL de resina aniônica forte Dowex 1X8 ou equivalente.

Utilizou a velocidade de percolação de 1 mL por minuto.

Nesta etapa o Pb foi retido na forma de brometo aniônico e o Ra não foi retido.

Lavou-se a coluna duas vezes com 25 mL de HBr contendo uma pequena quantidade de cloreto de hidroxilamina.

4.4.1.4.Precipitação do PbCrO_4

Eluiu-se o Pb com 100 mL de HNO_3 , recolhendo a solução em um bécher de 250 mL.

Regenerou-se a coluna com água e posteriormente com solução de HBr 0,5 mol/L.

Evaporou-se até quase a secura e adicionou-se 100 mL de água deionizada.

Ajustou-se o pH em aproximadamente 5 com acetato de amônio.

Aqueceu-se a solução e precipitou-se o PbCrO_4 adicionando 2 mL de solução 5% de K_2CrO_4 .

Aqueceu-se a solução por algum tempo até obter um precipitado de mais fácil separação.

Anotou-se o dia e hora da precipitação.

Pesou-se um papel de filtro (faixa branca com 2,5 cm de diâmetro) e filtrou-se o precipitado, utilizando um sistema de filtração tipo Milipore apropriado.

Lavou-se o precipitado com uma mistura de água e etanol 80%.

Secou-se na estufa a 80 °C, esfriou-se em dessecador e pesou-se.

Embalou-se e identificou-se adequadamente o precipitado.

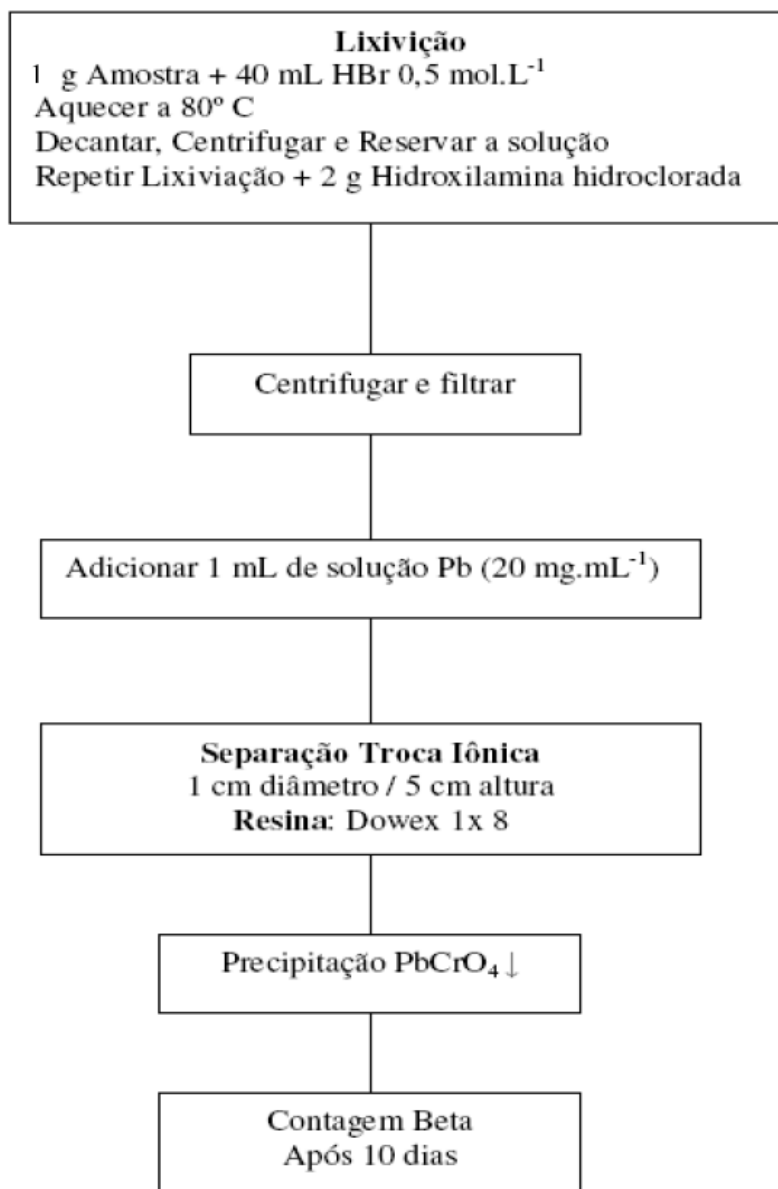


Figura 9: Fluxograma de separação química e radiométrica de ^{210}Pb (modificado de Godoy *et al.*, 1998).

4.4.1.5. Contagem radiométrica

A atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ou não suportado radiologicamente, que será utilizada na datação, foi obtida, pela diferença entre as concentrações de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e o $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$.

A determinação de ^{210}Pb em amostras ambientais, como sedimentos aquáticos, onde teores destes radionuclídeos são bastante baixos, exigem,

principalmente, a utilização de equipamentos de contagem alfa e beta muito baixas (inferiores a 0,5 contagens por minuto ou, 10 mBq) (Mozeto *et al.*, 2006).

Neste trabalho, determinou-se a atividade beta em contador beta, de baixa contagem de fundo (*background*), após 10 dias; esta contagem se refere, quase exclusivamente, à radiação do ^{210}Bi ($t_{1/2} = 5$ dias) que é de 1,17 MEV e, que corresponde a uma medida indireta do ^{210}Pb .

4.5.Determinação de metais

4.5.1.Definição dos metais analisados neste trabalho

4.5.1.1.Cromo

A maioria dos curtumes utiliza sais de cromo em seus processos como agente curtente. A enorme utilização dos sais de cromo deve-se ao seu custo, sua facilidade de aplicação, sua versatilidade e as propriedades que esses conferem ao couro. Atualmente os resíduos sólidos cromados gerados por estas indústrias são dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos (Hernandez, 1995).

A produção de couro ocorre de forma pouco controlada, embora investimentos tenham sido realizados quanto aos efluentes. No entanto, não se dispõe de informações sobre o nível existente de controle ambiental das empresas dessa indústria, sobretudo ao considerar-se a diversidade existente entre pólos produtores e empresas. Sabe-se que os curtumes exportadores apresentam redução da emissão de resíduos em função das restrições existentes, em alguns países, ao uso de determinados insumos, entre eles o cromo. Em trabalho publicado na revista BNDES Setorial de março de 1999, um dos procedimentos para minimização de resíduos é a recuperação do cromo, através de processo químico, para reutilização (BNDES Setorial, 2002).

No Rio de Janeiro, a S. A. Curtume Carioca, localizada no bairro da Penha, foi na década de 1950 a maior indústria de curtição das Américas e a segunda maior do mundo, em área e produção. No ano de 2003, após um incêndio no depósito do curtume, o material tóxico se misturou à água usada para apagar o incêndio e caiu nas galerias de águas pluviais. Estas seguiram para canais que desembocam no rio Irajá e deságua na Baía de Guanabara, formando uma mancha de diversos produtos químicos, principalmente cromo (<http://noticias.ambientebrasil.com.br/noticia/?id=11158>. Acesso em 30/05/2009).

Admitindo que a S. A. Curtume Carioca constitui-se numa fonte potencial de contaminação da Baía de Guanabara por cromo, justifica-se a determinação deste metal nos sedimentos analisados neste trabalho.

4.5.1.2.Cobre

Os efluentes de refinarias de petróleo apresentam altas concentrações de complexos metálicos, entre os quais, destaca-se o cobre (Midugno R. *et al.*, 2007; Mariano, J. B., 2001), reconhecido como catalisador eficiente em várias reações como: produção de metanol, desidrogenação e hidrogenólises (Barbalho, D. dos S. T., 2007; Flores, J. O. H., 2008). As agências de proteção ambiental vêm se preocupando com o descarte de catalisadores industriais. Segundo a FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente), a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) despeja diariamente seis toneladas de resíduos de petróleo nas águas da Baía de Guanabara, além de manter cerca de oitenta mil toneladas de resíduos de tanques e unidades de produção, estocados em terreno reservado da refinaria, incluindo cerca de oito mil tambores com borras, que podem alcançar o lençol freático da região, assim como a própria Baía da Guanabara. (Mariano, J. B., 2001). No Rio de Janeiro, a FEEMA publicou uma diretriz onde o destino final do catalisador desativado depende de ensaios que classifiquem esse material, seguido de um tratamento pertinente, sem o qual não pode ser descartado (Afonso J. C. *et al.*, 2003).

A determinação de cobre neste trabalho foi motivada pela localização da REDUC, que é uma fonte potencial de contaminação por cobre, próximo às margens da Baía de Guanabara.

4.5.1.3.Chumbo

Desde a década de 1920, os escapes de automóveis têm ultrapassado todas as outras fontes antropogênicas de chumbo emitidas para o ambiente, devido à utilização de aditivos contendo chumbo em combustíveis automotores (alquil chumbo) (Geraldles, M. C. *et al.*, 2006).

A determinação de chumbo nos sedimentos da Baía de Guanabara foi motivada devido à utilização do chumbo tetra-etila como aditivo na gasolina no Rio de Janeiro até a década de 1990.

4.5.2. Definição dos parâmetros para análise

Diferentes massas de amostras tem sido utilizadas para a digestão de sedimentos, variando de 50 mg a 1000 mg (Mendonça, 2006). Neste estudo, optou-se por 250 mg de sedimento seco, que é superior a massa mínima recomendada pelo material de referência certificado (International Atomic Energy Agency IAEA – 405), utilizado neste trabalho (100 mg).

Os ácidos nítrico e clorídrico ou uma combinação destes são os mais utilizados para digestão de amostras de sedimentos (Nadkarni, 1984; Mahan *et al.*, 1987; Berttinelli *et al.*, 1987; Lamothe *et al.*, 1988; Rantala e Loring, 1989; Kodot *et al.*, 1992; Elwaer e Belzile, 1994; Berttinelli *et al.*, 2000; Sandroni e Smith, 2002; Cid *et al.*, 2002 *apud* Mendonça, 2006).

Segundo o método EPA-3050B, uma mistura de ácidos nítrico e clorídrico pode ser utilizada para melhorar a solubilidade e a recuperação de elementos como chumbo, quando necessário.

A utilização de água régia (mistura ácida nas proporções 3:1 de HCl:HNO₃) para digestão de sedimentos é uma digestão parcial, usada para determinar metais potencialmente tóxicos em sedimentos. Os elementos ligados aos silicatos normalmente não são dissolvidos por este procedimento, não sendo estes elementos de interesse ambiental, uma vez que não são móveis no ambiente (Baptista Neto *et al.*, 2007; Mozeto *et al.*, 2006).

Kackstaetter e Heinrichs, 1997, realizaram estudos a fim validar alguns métodos de digestão em análises de amostras ambientais. Os resultados indicaram que a água régia promove uma recuperação satisfatória para a maioria dos metais. Estudos de precisão demonstraram erro relativo menor que 5% para elementos usados em monitoramento ambiental (As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, P, Zn). Porém esta digestão apresentou, em geral, os maiores erros de exatidão, sendo difícil estabelecer intervalos de erros permissíveis de exatidão em aplicações ambientais como geralmente é sugerido.

Por causa do baixo custo, a digestão com água régia é o método mais utilizado de abertura ácida de amostras analisadas em estudos ambientais (Kackstaetter e Heinrichs, 1997).

A fim de determinar a fração de metais depositada juntamente com os sedimentos, utilizou-se a combinação de ácidos 25% HNO₃ + 75% HCl.

A temperatura utilizada para digestão dos sedimentos foi de aproximadamente 95 °C, como recomendado pelo método EPA 3050-B, por 1h.

4.5.3.Reagentes e Soluções

Para digestão das amostras de sedimentos e posterior diluição, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Água Ultrapura;
- Ácido nítrico 65% suprapur Merck;
- Ácido Clorídrico 37% Merck;
- Padrão de calibração de Rh 1000 mg L⁻¹, Merck;
- Material de referência para metais em sedimentos IAEA – 405.

4.5.4.Digestão das amostras de sedimentos

Num tubo do tipo Falcon adicionou-se 250 mg de sedimento seco, anotando-se sua massa. Ao sedimento foram adicionados uma mistura ácida de 1 mL de HNO₃ concentrado + 3 mL de HCl concentrado.

Aqueceu-se em termoreator Merck por 1h a 95 °C.

Centrifugou-se após a digestão.

Retirou-se o sobrenadante e transferiu-se para outro tubo.

Para cada série de 10 digestões foi feito um reagente em branco, para posteriormente determinação da concentração dos metais utilizando a técnica de ICP-MS.

Retirou-se uma alíquota de 0,10 mL.

Adicionou-se 0,50 mL de padrão interno de Rh 100 µg.L⁻¹ e 9,40 mL de solução de ácido nítrico 1%.

4.6.Técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para determinação de metais

Nos últimos anos, a determinação de metais-traço tornou-se bastante rápida com a introdução de espectrômetros de massa indutivamente acoplados (ICP-MS) (Montaser, 1998).

A técnica de ICP-MS baseia-se na formação, separação e posterior contagem de íons formados quando um aerossol do analito, em geral, resultante da nebulização de uma solução, atravessa o plasma de argônio. Nessa técnica multielementar, a sensibilidade para cada elemento é função do seu primeiro potencial de ionização. A separação dos íons de acordo com a sua razão massa/carga ocorre através de campos eletromagnéticos oscilantes em quadrupolos ou em setores magnéticos e elétricos, dependendo da

instrumentação utilizada. O instrumento usado foi do tipo quadrupolo. Nesse sistema, o feixe de íons, focalizado através de lentes elétricas, é transferido para o analisador de massas (quadrupolo), que funciona em alto vácuo (10^{-5} torr) e consiste de quatro barras (pólos) paralelas. Nessas quatro barras é aplicado um potencial de rádio-freqüência (RF) e um potencial de corrente contínua (DC), duas a duas. A variação desses potenciais (DC/RF) permite que somente íons com uma determinada razão massa/carga tenham uma trajetória estável, permitindo-os atravessar o quadrupolo e atingir o detector. A Figura 10 ilustra os componentes básicos de um instrumento desse tipo (Montaser, 1998).

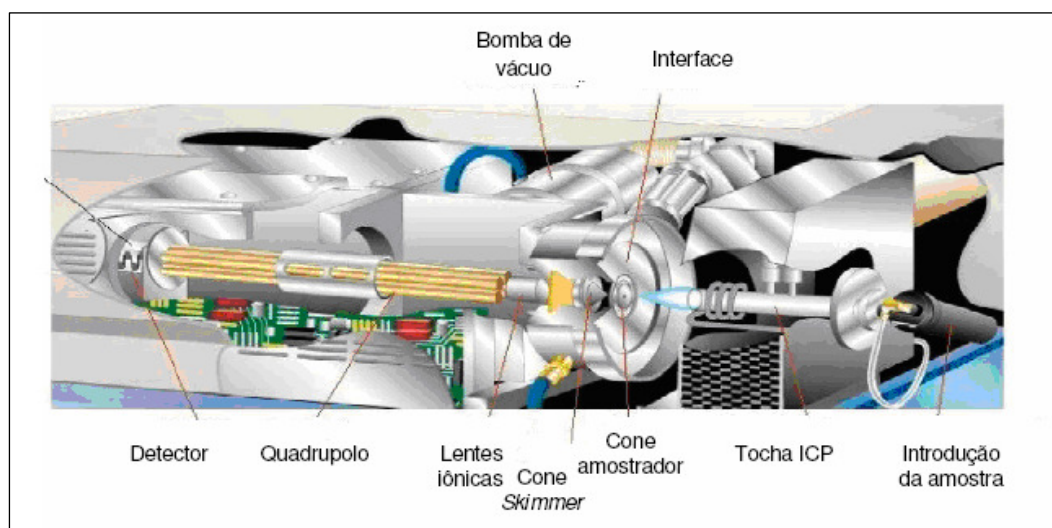


Figura 10: Principais componentes de um equipamento de ICP-MS tipo quadrupolo.

A larga aceitação da técnica de ICP-MS é atribuída às suas características analíticas incomparáveis para determinações qualitativas e quantitativas da composição de elementos traços na amostra. Em termos qualitativos, o espectro de massa é muito simples e único. Em termos de análise quantitativa, a técnica de ICP-MS oferece limite de detecção baixo (Montaser, 1998).

A determinação de elementos traços é dificultada por interferências espectrais e não espectrais. Estas interferências ocorrem naturalmente, através da formação de íons que se recombinaem entre si ou com outros íons que estão em excesso no plasma (provenientes da atmosfera e do argônio) (Montaser, 1998).

Interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de qualquer espécie atômica ou iônica com o analito. Interferências espectrais do tipo poliatômicas e isobáricas são encontradas quando uma espécie possui massa similar à do analito. Neste caso, a resolução do equipamento do tipo quadrupolo não é capaz de distinguir as espécies. Para

solucionar problemas deste tipo podem ser usadas equações de correção; avaliação de um isótopo com menor abundância, se houver, ou ainda, uma mistura de gases (pequenas quantidades de outros gases adicionados com o gás principal argônio) que reduz o efeito dos interferentes (Tyler, 1994).

Interferências não espectrais ocorrem quando o sinal do analito é afetado por substâncias concomitantes na amostra, sem a ocorrência de sobreposição espectral (Montaser, 1998).

A diluição dos extratos e a utilização de padrão interno são, em muitos casos, suficientes para compensar as interferências não espectrais. Interferências espectrais, na sua maioria, poliatômicas causadas pela reação de íons com o argônio do plasma (exemplos: $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ na massa de $^{52}\text{Cr}^+$, na presença de matrizes com alto teor de carbono), não são corrigidas dessa forma e precisam ser avaliadas individualmente.

4.6.1. Instrumentação

O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o Espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado Varian, modelo 820-MS com Interface de Reação e Colisão (Collision Reaction Interface - CRI). A introdução de amostra no equipamento utiliza um sistema de nebulização composto de nebulizador Micromist low flow concentric glass acoplado a uma câmara de nebulização Scott double-pass quartz, mantida refrigerada a $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um bloco Peltier. Foi utilizada uma tocha de quartzo (low flow quartz torch with ball connector) e cones de “sampler” e “skimmer” de níquel.



Figura 11: Equipamento ICP-MS Varian 820-MS

4.6.2. Sistema CRI (Collision Reaction Interface) – Varian

O espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado Varian, modelo 820-MS é equipado com Collision Reaction Interface (CRI). O sistema CRI funciona apenas por injeção de gases de reação/colisão no plasma através de orifícios presentes nos cones “sampler” e “skimmer” para induzir colisões e/ou reações íon-molécula com íons interferentes. As condições do plasma na interface das aberturas dos cones são ideais para a ocorrência de colisões e reações. As altas temperatura e densidade do plasma conduzem a uma elevada frequência de colisões/reações entre os íons interferentes e os gases injetados. Como resultado, a maioria das interferências poliatômicas à base de argônio são destruídas ou removidas antes que os analitos sejam extraídos para as lentes de extração (Elliott *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005).

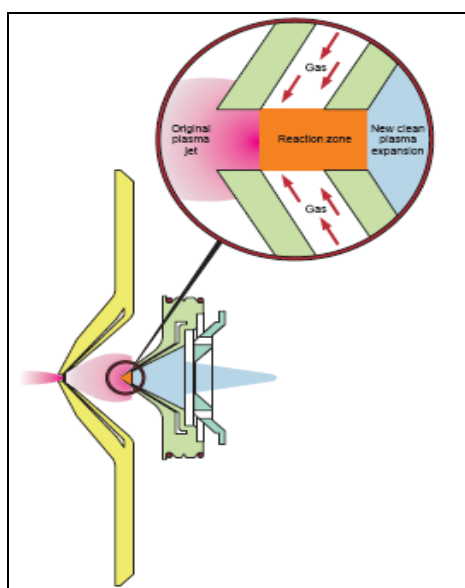


Figura 12: Diagrama esquemático do sistema CRI – Varian

Hidrogênio e hélio são utilizados como gases na CRI, os quais são eficientes atenuadores de interferências e evitam a necessidade de utilizar gases corrosivos e caros, como metano ou amônia. As reações na CRI não ocorrem dentro de uma célula, então, pode-se mudar rapidamente do modo CRI para o modo não-CRI, ou entre diferentes gases de colisão/reação (Wang *et al.*, 2005).

4.6.3.Limites de detecção

Os limites de detecção dos elementos químicos de interesse, determinados através da técnica de ICP-MS, encontram-se na tabela a seguir:

Tabela 5: Limites de detecção dos elementos químicos de interesse

Elemento	Limite de Detecção
Cr	0,0002 mg L ⁻¹
Cu	0,0001 mg L ⁻¹
Pb	0,0004 mg L ⁻¹

4.6.4.Reagentes e soluções

Para confeccionar as curvas de calibração foram utilizadas as seguintes soluções:

- Padrões de calibração Na, Mg, Al, K, Ca e Fe, 1000 mg.L⁻¹;
- Padrão de Calibração Multielementar 3 (Solução padrão para ICP-MS de 29 elementos: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn) 10 mg.L⁻¹, Perkin Elmer;
- Padrão de Calibração Multielementar 2 (Solução padrão para ICP-MS de 16 elementos: Sc, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Th) 10 mg.L⁻¹, Perkin Elmer;
- Padrão de Calibração Multielementar 5 (Solução padrão para ICP-MS de 12 elementos: B, Si, P, S, Ti, Ge, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Re) 10 mg.L⁻¹, Perkin Elmer;
- Padrões de Calibração Sb; Sn e Rh 1000 mg.L⁻¹, Merck;

Todas as soluções foram preparadas em solução de HNO₃ 1%.

4.6.5.Análise semi-quantitativa por ICP-MS

A posição da tocha, a vazão de argônio, a potência e a voltagem das lentes de extração foram otimizadas, diariamente, para a melhor sensibilidade utilizando-se uma solução 5 µg.L⁻¹ contendo os íons Be, Mg, Co, In, Ce, Pb e Th em solução de HNO₃ 1%.

Realizou-se, primeiramente, uma análise semi-quantitativa dos extratos, empregando-se um método semi-quantitativo de calibração. Decidiu-se por esse

método em função de sua rapidez e capacidade multielementar, no qual a maioria dos elementos da tabela periódica foi incluída no programa de medição. A análise semi-quantitativa prévia permite a determinação da ordem de grandeza da concentração dos elementos de interesse.

No modo semi-quantitativo de calibração, utiliza-se uma curva analítica de apenas um ponto (além do zero). Essa curva foi confeccionada a partir de uma solução multielementar contendo 59 elementos: Sc, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, U, B, Si, P, S, Ti, Ge, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Re: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Na, Mg, Al, K, Ca, Fe: 120 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esta solução foi preparada em ácido nítrico 1%,

O modo de calibração foi do tipo externo, com padronização interna pelo elemento ródio (^{103}Rh) na concentração de 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, para monitorar o processo de nebulização e a estabilidade do plasma.

Para as análises por ICP-MS, os extratos obtidos após abertura das amostras de sedimentos foram diluídos 100 vezes.

Os parâmetros de otimização do equipamento no modo semi-quantitativo encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 6: Parâmetros de otimização do equipamento no modo semi-quantitativo.

PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO	
Parâmetros de Vazão de Ar (L min^{-1})	
Plasma	18,0
Auxiliar	1,80
Sheath	0,20
Nebulizador	0,90
Alinhamento da tocha (mm)	
Profundidade de amostragem	5,0
Outros	
Potência de RF (kW)	1,40
Bomba peristáltica (rpm)	4
Tempo de estabilização (s)	10
Ion Optics (volts)	
Primeira lente de extração	-1
Segunda lente de extração	-150
Terceira lente de extração	-230
Corner lens	-190
Mirror lens left	37

Mirror lens right	36
Mirror lens bottom	33
Entrance lens	1
Fringe bias	-2,8
Entrance plate	-41
Pole bias	0,0
CRI (mL min⁻¹)	
Gas no skimmer	OFF
Gas no sampler	OFF
Vazão no skimmer	0
Vazão no sampler	0
Resolução: 0,8 u	
Modo de Varredura: peak hopping	
Pontos por pico: 3	
Leituras por replicata: 10	
Reploicatas por amostra: 3	
Dwell time (ms): 10	
Tempo morto (ns): 20	

4.6.6.Determinação de Cr, Cu e Pb por ICP-MS

A análise semi-quantitativa prévia permitiu a aplicação de uma diluição adequada às concentrações destes elementos nos extratos de sedimentos, onde manteve-se a diluição de 100 vezes.

No modo quantitativo utilizou-se uma curva analítica contendo 9 pontos de calibração: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0; 60,0 e 80,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Essa curva foi confeccionada a partir de uma solução multielementar contendo 29 elementos: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V e Zn na concentração de 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em ácido nítrico 1%.

A padronização interna foi realizada pelo elemento ródio (^{103}Rh) na concentração de 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

A tabela 7 resume os parâmetros otimizados para determinação dos elementos cromo, cobre e chumbo.

Tabela 7: Parâmetros de otimização do ICP-MS no modo quantitativo.

PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO	⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	⁵² Cr(H ₂)
Parâmetros de Vazão de Ar (L min⁻¹)		
Plasma	18,0	18,0
Auxiliar	1,80	1,80
Sheath	0,20	0,20
Nebulizador	1,00	1,00
Alinhamento da tocha (mm)		
Profundidade de amostragem	5,0	5,0
Outros		
Potência de RF (kW)	1.20	1.20
Bomba peristáltica (rpm)	4	4
Tempo de estabilização (s)	10	10
Ion Optics (volts)		
Primeira lente de extração	-1	-1
Segunda lente de extração	-150	-150
Terceira lente de extração	-230	-230
Corner lens	-190	-190
Mirror lens left	37	37
Mirror lens right	36	36
Mirror lens bottom	33	33
Entrance lens	1	1
Fringe bias	-2.8	-2.8
Entrance plate	-41	-41
Pole bias	0,0	0,0
CRI (mL min⁻¹)		
Gas no skimmer	OFF	YES
Gas no sampler	OFF	OFF
Vazão no skimmer	0	70
Vazão no sampler	0	0

Resolução: 0,8 u

Modo de Varredura: peak hopping

Pontos por pico: 3

Leituras por replicata: 10

Replicatas por amostra: 5

Dwell time (ms): 10

Tempo morto (ns): 20