



Avaliação preliminar da atuação de nanopartículas de Pd como modificador na determinação da concentração de Pb em sedimentos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite.

Roberto de Alvarenga

Florianópolis-SC, Brasil

Agosto (2017)

Roberto de Alvarenga

**Avaliação preliminar da atuação de nanopartículas de Pd
como modificador na determinação da concentração de
Pb em sedimentos por espectrometria de absorção
atômica com atomização em forno de grafite.**

Relatório apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial da disciplina
de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Departamento de Química

Graduação em Química Bacharelado

Orientador: Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão

Florianópolis-SC, Brasil

Agosto (2017)

Roberto de Alvarenga

Avaliação preliminar da atuação de nanopartículas de Pd como modificador na determinação da concentração de Pb em sedimentos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite. / Roberto de Alvarenga. – Florianópolis-SC, Brasil, Agosto (2017)-

102 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão

Relatório (QMC5512) – Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Departamento de Química
Graduação em Química Bacharelado, Agosto (2017).

1. Poluição. 2. Estuários. 3. GF AAS. I. MARANHÃO, T. A. II. Universidade Federal de Santa Catarina. III. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Avaliação preliminar da atuação de nanopartículas de Pd como modificador na determinação da concentração de Pb em sedimentos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite.

Roberto de Alvarenga

Avaliação preliminar da atuação de nanopartículas de Pd como modificador na determinação da concentração de Pb em sedimentos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite.

Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial da disciplina de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Trabalho aprovado. Florianópolis-SC, Brasil, de de 2017:

Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão
Orientadora (UFSC)

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Professor (UFSC)

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost
Professora (UFSC)

Florianópolis-SC, Brasil
Agosto (2017)

Dedico este trabalho aos meus pais...

É

*a todos aqueles que sentem saudades...
...de um futuro mais fraterno entre os seres humanos...*

Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente à sociedade brasileira, pelo gigantesco esforço que realiza sustentando esta extraordinária oportunidade que é a nossa universidade, ainda que a despeito do profundo lamento que sinto, pelo insuficiente uso que ainda fazemos desta oportunidade, diante das tantas demandas sociais que permanecem sem as nossas respostas.

Agradeço também a todos que diretamente contribuíram com este meu percurso de aprendizado. Minha eterna companheira... Meus colegas estudantes, funcionários da instituição (de suas bibliotecas, dos departamentos de ensino, do RU etc), coordenadores e a cada um dos professores que me dedicaram o seu tempo. Dentre estes últimos, em especial, estão aqueles que se empenharam, durante as aulas que frequentei, para me transmitirem parte do conhecimento que agora carrego, professores: Gerson Ouriques, Rubens Starke, José Gesser, Wilson Erbs, Hérica Magosso, Tereza Cristina, Maria Graça, Eduardo Carasek, Valfredo Fávere, Luis Rego, Genaldo Nunes, Fernando Milman, Edson Minatti, Nito Debacher, José Marinelli, Vanderlei Machado, Vera Bascuñan, Roberto Sacks, Luana Florisbal, Iolanda Vieira, Danilo Paiva, Inês Brighente, Ricardo Nunes, Alfredo Tibúrcio, Luis Otávio, Antônio Braga, Miguel Soriano, Rosely Peralta, Nelson Canzian, Ana Maria, Paulo Pagliosa, Bruno Szpoganicz, Adailton Bortoluzzi, Marcus Sá, Ivan Gonçalves, Gustavo Micke, Tatiane Maranhão, Daniel Borges, Roberto Bertolino e Marcus Benghi.

Obrigado, Professora Tatiane, por ter se disposto a me resgatar das condições que se apresentaram a mim no final do ano passado e também pela coragem e elevado compromisso acadêmico que você demonstrou ao aceitar esse desafio e por tê-lo atravessado a despeito das dificuldades.

Agradeço também a todos do grupo NEMAR pela gentileza e abertura com que me acolheram e proporcionaram tão rico aprendizado e viva experiência. Obrigado, Professor Paulo, por esta oportunidade.

Por fim, agradeço aos Sumérios, forma simbólica de reconhecer a todos aqueles que nos antecederam e que direta ou indiretamente contribuíram para estarmos todos aqui hoje diante de tantas possibilidades... Dentre esses antecessores, estão especialmente aqueles que idealizaram e viabilizaram a existência deste espaço universitário, que nos permite hoje esta extraordinária condição de evolução dos nossos conhecimentos e da nossa visão de sociedade, vitais para o avanço de nossos pensamentos e comportamentos individuais e coletivos.

“Coinvolgersi nella politica è un obbligo per un cristiano. Noi cristiani non possiamo giocare da Pilato, lavarci le mani: non possiamo. Dobbiamo immischiarci nella politica, perché la politica è una delle forme più alte della carità, perché cerca il bene comune.”

(Papa Francesco, 6 giugno 2013)

“Não é sinal de saúde estar bem adaptado a uma sociedade profundamente doente.”

(Krishnamurti)

Lista de ilustrações

Figura 1 – Espectro de raias do Pb na região visível.	25
Figura 2 – Esquema do atomizador de aquecimento longitudinal em GF AAS.	27
Figura 3 – Esquema do tubo de grafite com plataforma.	27
Figura 4 – Sequência padrão de fases para um programa de temperaturas: secagem, pirólise, atomização e limpeza.	28
Figura 5 – Suspensão coloidal de nanopartículas de paládio.	39
Figura 6 – Esquema de preparo das amostras de sedimentos da Esec Carijós para análise por ICP-MS.	41
Figura 7 – Esquema de preparo das soluções e suspensões para avaliação do Pd como modificador.	42
Figura 8 – Esquema de preparo das soluções e suspensões para determinação da concentração de Pb frente à MRCs.	43
Figura 9 – Ensaio de umidade das amostras SED-TAL e SED-MAR, coletadas na Esec Carijós.	45
Figura 10 – Composição elementar semi-quantitativa dos sedimentos da Esec Carijós. Gráfico dividido em quatro linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por amostra (TAL e MAR) e preparo (AR e ARI).	48
Figura 11 – Composição elementar semi-quantitativa do MRC RS-3. Gráfico dividido em duas linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por preparo (AR e ARI).	50
Figura 12 – Composição elementar semi-quantitativa do MRC PACS-2. Gráfico dividido em duas linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por preparo (AR e ARI).	50
Figura 13 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] sem modificador.	53
Figura 14 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] com Pd-SAL.	56
Figura 15 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] com Pd-NP.	57
Figura 16 – Curvas de calibração em PA para determinação da [Pb] com Pd-NP.	59
Figura 17 – Curvas de calibração por AA para determinação da [Pb] com Pd-NP.	61
Figura 18 – Retrato de <i>Antoine-Laurent Lavoisier</i> e sua mulher, <i>Jacques-Louis David</i> ¹	76
Figura 19 – <i>Mount Assiniboine, Canada</i>	77
Figura 20 – <i>Eastern Cape, South Africa</i>	80

Figura 21 – Florianópolis, Brasil.	81
Figura 22 – Dens. urb. em Florianópolis.	88
Figura 23 – Logo IBAMA.	89
Figura 24 – Logo ICMBio.	89
Figura 25 – Península da Daniela.	90
Figura 26 – Transeptos de pesquisa.	91
Figura 27 – Pontos de coleta.	91

Lista de tabelas

Tabela 1 – Teores de umidade das amostras SED-TAL e SED-MAR, coletadas na Esec Carijós.	46
Tabela 2 – Concentrações de Pb esperadas e obtidas para as suspensões de MRCs + Pd-NP.	60
Tabela 3 – Valores de referência para concentrações de metais em solo.	85
Tabela 4 – Valores de referência para concentrações de metais em água.	85
Tabela 5 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 1ª Parte.	96
Tabela 6 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 2ª Parte.	97
Tabela 7 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 3ª Parte.	98
Tabela 8 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 1ª Parte.	100
Tabela 9 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 2ª Parte.	101
Tabela 10 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 3ª Parte.	102

Lista de abreviaturas e siglas

AA	Adição de analito
AR	Água régia
ARI	Água régia invertida
b	Coefficiente angular
BC	Blue Carbon
CI	<i>Conservation International</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
F AAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>
GF AAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>
HR-CS AAS	<i>High-Resolution Continuum Source AAS</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IOC	<i>Intergovernmental Oceanographic Commission</i>
IUCN	<i>International Union for Conservation of Nature</i>
LD	Limite de detecção
LS AAS	<i>Line Source Atomic Absorption Spectroscopy</i>
LOICZ	Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de Referência Certificado
MO	Matéria Orgânica
NEMAR	Núcleo de Estudos do Mar

PA	Padrão aquoso
PAHs	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
Pd-SAL	Paládio na forma de sal (nitrato de paládio, $Pd(NO_3)_2$)
Pd-NP	Paládio na forma de nanopartícula (estabilizadas com polivinilpirrolidona)
SED-TAL	Sedimento do talvegue do rio
SED-MAR	Sedimento da margem do rio
SIGSC	Sistema de Informações Geográficas de Santa Catarina
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UN	<i>United Nations</i>
UNICEF	<i>United Nations Children's Fund</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Sedimentos, suspensões e Pb	21
2.1.1	Origens dos sedimentos e ocorrência natural do Pb	21
2.1.2	Suspensões como dispersões de sedimentos	22
2.1.3	Suspensões, pH e Pb	22
2.1.4	O Pb como "produto" da ação antrópica	23
2.1.5	O Pb no organismo	24
2.2	Espectrometria de absorção atômica, AAS	25
2.2.1	Interferências em AAS	25
2.2.2	AAS com atomização em forno de grafite	26
2.2.2.1	Programa de temperaturas	28
2.2.2.2	Modificadores químicos	29
2.2.2.3	Nanopartículas	31
2.2.3	Sedimentos em AAS	31
2.2.4	Pb em AAS e GF AAS	32
2.3	Materiais de referência certificados	33
3	ESTADO DA ARTE	35
4	OBJETIVOS	37
4.1	Objetivo geral	37
4.2	Objetivos específicos	37
5	METODOLOGIA	39
5.1	Instrumentação	39
5.2	Reagentes e amostras	39
5.3	Procedimento experimental	40
5.3.1	Análises realizadas nas amostras coletadas na Esec Carijós	40
5.3.1.1	Amostragem	40
5.3.1.2	Ensaio de umidade	40
5.3.1.3	Análise qualitativa da composição elementar	40
5.3.2	Avaliação do Pd como modificador químico em GF AAS	41
5.3.2.1	Otimização da temperatura de pirólise e de atomização	42
5.3.2.2	Determinação da concentração de Pb em 4 MRCs	43

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	Resultados das análises realizadas nas amostras coletadas na Esec Carijós	45
6.1.1	Resultados do ensaio de umidade	45
6.1.2	Resultados da análise qualitativa da composição elementar	48
6.2	Resultados da avaliação do Pd como modificador	53
6.2.1	Resultados da otimização da temperatura de pirólise e de atomização	53
6.2.2	Resultados da avaliação do método frente a materiais certificados	59
6.3	Conclusões preliminares e perspectivas futuras	63
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICES	73
	APÊNDICE A – ASPECTOS AMBIENTAIS COMPLEMENTARES	75
A.1	A descoberta da água	76
A.2	Figadal relação entre a água e o nosso planeta	77
A.3	Água: espelho tanto para a evolução como para a insipiência	78
A.4	Florianópolis-SC, Brasil: um panorama da situação	79
A.5	Estuários: tomada de consciência e correlações	80
A.6	Manguezais: filtros naturais para metais e outros despejos	81
A.6.1	Metais em manguezais	82
A.7	Metais em sedimento: desafio analítico	83
A.8	Alguns dos metais habitualmente estudados e usos comuns	83
	APÊNDICE B – ELEMENTOS DO ESTUDO AMBIENTAL REALIZADO JUNTO AO GRUPO NEMAR	87
B.1	Alguns estuários de Florianópolis, sua estruturação legal, órgãos e instituições relacionados	88
B.2	Vivências junto ao grupo NEMAR e coleta de sedimentos na Esec Carijós	90
	ANEXOS	93
	ANEXO A – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS AMOSTRADOS (ICP-MS, TOTALQUANT).	95
	ANEXO B – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS MRCS, RS-3 E PACS-2 (ICP-MS, TOTALQUANT).	99

1 Introdução

Este documento vem apresentar ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, um registro do trabalho desenvolvido por este estudante sob orientação da Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão no atendimento à disciplina Estágio Supervisionado II (QMC 5512), última disciplina do curso, à qual dedicou-se o autor durante o período letivo deste primeiro semestre de 2017, com início em 06 de março e término em 08 de julho. Assim, estão aqui reportados estudos, atividades laboratoriais, resultados e discussões elaborados, pertinentes a estes quatro meses de trabalho.

Desenvolvido na área de Química Analítica, aborda a problemática em torno dos elementos metálicos poluentes. Devido à sua toxicidade, afetando o bom funcionamento de organismos vivos em geral, incluído o organismo humano, o acompanhamento de seus níveis no meio ambiente e o desenvolvimento de métodos para esta determinação em amostras ambientais são atividades de vital importância, centrais no esforço de preservação e proteção dos ecossistemas, inclusive para a proteção de nossa própria sociedade moderna, em grande parte, responsável pelo atual quadro ambiental.

Elementos metálicos habitualmente se depositam e acumulam em sedimentos, sejam estes de lagos, rios ou do oceano. Por esta razão, adotou-se os sedimentos como objeto de trabalho, juntamente com as questões analíticas inerentes relacionadas a este tipo de amostra. Somando-se a isto, considerando a alta toxicidade do chumbo (Pb) aos organismos, tomou-se este como elemento metálico alvo, representante daquele grupo de poluentes. Neste contexto, desenvolveu-se um conjunto de atividades e estudos se utilizando de técnicas atualmente disponíveis e adequadas à análise deste tipo de amostra sedimentar e para a determinação das concentrações deste analito. Dentre estas, as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Visto a atuação dos sedimentos como registrador químico de acontecimentos do ambiente natural, dentre os quais estão os reflexos da própria atuação antrópica, produziu-se também, complementarmente, uma compreensão acerca de elementos desta relação e contextualização ambientais, envolvendo sedimentos, meio ambiente e civilização, em boa parte, transcrita na primeira parte do apêndice.

Tomou-se inicialmente como objetivo o levantamento qualitativo por ICP-MS da composição elementar de amostras de sedimentos coletadas na própria cidade de Florianópolis-SC, na Estação Ecológica de Carijós, bem como de dois materiais de referência certificados (MRCs). Para tal, foram realizadas digestões assistidas por micro-ondas em ambos os materiais, sedimentos coletados e MRCs, por dois métodos distintos. O primeiro, considerando o uso de água régia como reagente. O segundo, usando água régia invertida. Realizou-se também o ensaio de umidade das amostras coletadas.

Seguindo, como objetivo majoritário do projeto, relacionado ao uso da técnica de AAS com atomização em forno de grafite (GF AAS), avaliou-se o desempenho do paládio (Pd) como modificador químico na determinação da concentração de Pb em MRCs de sedimentos através do preparo de suspensões. O modificador foi testado na forma de sal, nitrato de paládio, e de nanopartículas de Pd. Assim, avaliando, de forma inicial, a possibilidade de uso deste novo tipo de material, comparando-se os resultados obtidos com aqueles resultantes da não adição de modificador. A avaliação do comportamento do Pd se deu através da realização de curvas de otimização das temperaturas de pirólise e de atomização. Destaca-se o fato de ter sido experimentado um novo procedimento de adição do modificador à suspensão, adição, esta, já durante o preparo da suspensão e não em etapa reservada de injeção durante a análise junto ao equipamento de GF AAS como é convencionalmente utilizado.

Por fim, foi avaliada a estratégia de calibração. Elaborou-se duas curvas de calibração, por padrão aquoso e por adição de analito, para testar os parâmetros do método desenvolvido frente a quatro diferentes MRCs de sedimentos de diferentes naturezas. Avaliou-se também os limites de detecção e de quantificação, assim, concluindo as atividades laboratoriais.

Cabe esclarecer que se partiu da proposta de projeto desenvolvida no âmbito da disciplina do semestre anterior, Estágio Supervisionado I (QMC 5511), sob orientação da mesma professora e apresentada pelo estudante ao departamento, bem como aprovada por este, em 23 de fevereiro do presente ano, 2017. Dificuldades diversas, logísticas e climáticas, contudo, forçaram uma primeira adaptação e duas posteriores alterações de projeto durante o percurso dos trabalhos. O último formato assumido pelo projeto, aquele que dá título e estruturação a este documento, é uma proposta de avaliação preliminar. Apesar da limitação de tempo e das mudanças mencionadas, por outro lado, aspectos bastante positivos foram incorporados. Diferentemente da opção de realização de uma proposta linear e que se resumisse à simples reprodução laboratorial de um dado artigo já publicado, a iniciativa apresentada por este estudante, ao longo de todo o período e atravessando as mudanças de projeto observadas, levou a uma abordagem multidisciplinar muito mais ampla e complexa sobre o contexto e o objeto do trabalho. Com o apoio e pela disposição da orientadora, produziram-se dados científicos efetivos acerca de sedimentos de nossa própria região. Ademais, as discussões durante os trabalhos levaram também à proposição e experimentação de inovadoras práticas analíticas. Assim, conformou-se um trabalho dinâmico e multifacetado que, embora não tenha podido alcançar estágios mais avançados dentro de cada proposta pelas razões já mencionadas, traz resultados interessantes e úteis, os quais nos permitem recomendar a continuidade dos estudos aqui iniciados, por exemplo, no âmbito de um mestrado ou doutorado, para os quais se disporia de tempo mais alongado e de contexto mais adequado para o tratamento e aprofundamento de tais iniciativas e inovações propostas, com atenção à mesma multidisciplinaridade.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Sedimentos, suspensões e Pb

2.1.1 Origens dos sedimentos e ocorrência natural do Pb

Sedimentos podem ser entendidos como um conjunto de partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química que foram transportados pela água, ar ou gelo, de seus locais originais até serem depositados em rios, lagos ou no fundo oceânico. São parte de um processo conhecido como *intemperismo ou meteorização*¹. Dependendo do processo original, estas partículas são classificadas como terrígenas ou precipitadas. O primeiro tipo é fruto de processos físicos de intemperismo em ambientes terrestres, enquanto o segundo tipo decorre de processos químicos e biológicos (MUDROCH; MACKNIGHT, 1994).

A crosta terrestre é composta majoritariamente, 99%, por um grupo principal de elementos químicos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P) e o restante, 1%, é complementado pelos chamados elementos traços. Todos eles dão constituição ao total de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares formadoras da crosta. Abaixo desta, encontra-se o manto composto por material fundido. Acima da crosta, tem-se os oceanos e a atmosfera. Nesta diminuta camada superficial do planeta, onde se encontram a litosfera, a hidrosfera e a atmosfera, o material rochoso enfrenta condições de baixa pressão e temperatura, muito diferentes daquelas que lhe deram origem. Nestas condições, estes materiais seguem na direção de um novo equilíbrio, através do processo de intemperismo (OLIVEIRA, 2012). Este processo desconstitui as rochas, física e quimicamente, e compõe etapa significativa do *ciclo biogeoquímico*² do planeta.

Como decorrência do intemperismo, há uma redistribuição dos materiais constituintes das rochas, e nela concentrados, por todo o meio ambiente. Tal processo se dá com a atuação de um grande número de fatores, como a temperatura, os movimentos atmosféricos e onde se destaca a atuação da água, esta central no processo conhecido como *continuum fluvial*. Este processo descreve parte do percurso de transporte de material através do meio ambiente e destaca características físicas dos cursos d'água, como largura, profundidade e velocidade, na capacidade de carga de sedimentos (LEOPOLD; MADDOCK, 1953; VANNOTE et al., 1980). Constituintes destes sedimentos, tanto os elementos principais, como os elementos traço, participam e sofrem este processo de redistribuição. Como consequência, há uma ocorrência natural de todos eles no meio ambiente. As concentrações

¹ disponibilização dos materiais constituintes de rochas originadas na crosta por ação de processos químicos, físicos e biológicos (LERMAN; MEYBECK, 1988).

² caminhos e fluxos dos elementos químicos e seus componentes na crosta, oceanos e atmosfera (LERMAN; MEYBECK, 1988; WALTHER, 2009).

dos elementos variam de lugar para lugar, dependendo também das condições geográficas. O Pb está dentre os constituintes do planeta e, portanto, percorre o mesmo processo, apresentando para alguns solos brasileiros, por exemplo, uma concentração natural entre $3 \mu\text{g g}^{-1}$ e $40 \mu\text{g g}^{-1}$ (FADIGAS et al., 2006).

2.1.2 Suspensões como dispersões de sedimentos

Como mencionado no item anterior, o sistema hídrico como um todo (chuvas, rios, geleiras, oceanos etc) assume um papel central no processo geológico como principal transportador de substâncias e partículas no referido processo de redistribuição dos elementos pelo meio ambiente. Assim, dissolvendo e carregando consigo aqueles constituintes das rochas, os rios, lagos e oceanos formam dispersões, tendo a água como solvente. Dependendo das características físicas e químicas dos constituintes dispersos, principalmente quanto ao tamanho dos mesmos, observa-se a formação de soluções, coloides ou suspensões. Estas últimas, as suspensões, se distinguem dos outros dois tipos de misturas principalmente em virtude do tamanho das partículas envolvidas. Nas suspensões, as partículas alcançam tamanho grande o suficiente para se tornarem visíveis a olho nu. Destaca-se, portanto, que para este tipo de mistura, a energia cinética fornecida ao sistema também desempenha um papel relevante na determinação da capacidade da suspensão de suportar o peso das partículas dispersas (REICHERT et al., 2007).

Nos ambientes naturais aquáticos mencionados logo acima (rios, lagos e oceanos), na maioria dos casos, se observa um processo dinâmico envolvendo a coexistência dos três tipos de dispersão. Amostras de sedimentos coletadas junto ao fundo de um rio são exemplos desta mescla. Contém partículas com tamanhos variados, algumas precipitadas e sedimentadas, outras em suspensão, além das substâncias e elementos dissolvidos. A grande variedade na estrutura e composição químicas encontrada em amostras de sedimentos confere a estas uma maior complexidade às suas análises.

2.1.3 Suspensões, pH e Pb

Após a formação de fragmentos e liberação dos elementos constituintes das rochas para o meio ambiente através do intemperismo, estes constituintes passam a percorrer o sistema natural. Ao longo deste percurso, relacionam-se com diversas características físico-químicas mais ou menos favoráveis à sua estabilização e acumulação. Dentre estas características, destaca-se o pH. Elementos químicos se distribuem entre diferentes espécies de acordo com o pH do meio. A distribuição do Pb entre suas diferentes espécies, como em Pb^{2+} , $PbOH^+$ e $Pb(OH)_2^0$, é um exemplo disto, sendo uma distribuição pH dependente. Em ambientes ácidos, são favorecidas as espécies iônicas com número de oxidação maior e maior mobilidade em solução, assim, estimulando a sua dissolução e decorrente migração através do meio ambiente. Conforme o pH aumenta, tomam lugar espécies com número de

oxidação menor, espécies maiores e com menor mobilidade, favorecendo a adsorção destas, por exemplo, em partículas de sedimentos, bem como a formação de compostos menos solúveis ou mesmo insolúveis, como o sulfeto de chumbo, PbS (galena), carbonato de chumbo, $PbCO_3$ (cerussita), sulfato de chumbo, $PbSO_4$ (anglesita), e seus óxidos, Pb_3O_4 , PbO e PbO_2 , dentre tantos outros. A partir de pH acima de 6, começam a ser favorecidos estes processos de retenção e precipitação (HARTER, 1983).

Ao se moer uma rocha, como um basalto ou granito, o pH resultante na suspensão rochosa é básico, acima de 7. Já a interação da água com o gás carbônico presente na atmosfera produz uma acidez que é trazida ao solo pelas chuvas (REICHERT et al., 2007). Este é um exemplo de todo um balanço de condições, ocorrendo em cada lugar e momento, que vai determinando o percurso de cada um dos elementos, dentre os quais o Pb, no meio ambiente ao longo do tempo. Ora lixiviados, ora adsorvidos ou precipitados junto a grãos de sedimentos. Em todo o caso, conformando-se, os sedimentos, como um ambiente habitualmente favorável à estabilização e acumulação de boa parte de muitos deste elementos metálicos, incluído o Pb.

2.1.4 O Pb como "produto" da ação antrópica

Sabendo-se que, de modo geral, a civilização não produz literalmente os elementos, mas que estes percorrem um ciclo de redistribuição pelo meio ambiente, como descrito nos itens anteriores, compreendemos que o impacto antrópico neste contexto está relacionado à extração, ao processamento e a posterior liberação ou despejo de tais elementos de volta ao meio ambiente. Com esta atuação, a civilização interfere nas condições do processo de redistribuição que anteriormente participava e definia um específico equilíbrio ambiental. Agora, diante da velocidade de atuação da máquina industrial humana, alterou-se as condições estabelecidas para este processo de redistribuição a ponto de impactar este equilíbrio.

O conhecimento acerca das atividades humanas que lidam com estes elementos é necessário para que se estabeleçam controles sobre os seus efeitos. As principais destas atividades estão relacionadas com as atividades industriais, agropecuárias e mudanças que a civilização realiza no uso e ocupação do solo, como a implantação de cidades e a substituição de áreas de vegetação nativa para outros fins. As fontes de energia, a queima de carvão e petróleo, são uma das fontes principais de liberação de alguns destes metais (Pb, Hg, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd), dispensados no meio ambiente na forma de vapor ou adsorvidos nos materiais particulados. Também efluentes gasosos, líquidos, bem como os demais resíduos industriais e urbanos se somam a este processo (OLIVEIRA, 2012). Algumas atividades e situações que podem participar do impacto, incluídas as de contexto urbano, são: • exposições ocupacionais a poeiras e fumos de chumbo; • extração, concentração e refino de minérios contendo chumbo; • fundição de chumbo; • produção, reforma e

reciclagem de acumuladores elétricos; • fabricação e têmpera de aço chumbo; • fundições de latão e bronze; • reparo de radiadores de carro; • manuseio de sucatas de chumbo; • instrução e prática de tiro; • produção de cerâmicas; • jateamento de tintas antigas à base de chumbo; • soldas à base de chumbo; • produção de cristais; • uso de rebolos contendo chumbo; • corte a maçarico de chapas de chumbo ou pintadas com tintas à base de chumbo; • demolição, queima, corte ao maçarico de materiais revestidos de tintas contendo chumbo; • demolição de instalações antigas com fornos de chumbo; • produção de pigmentos contendo chumbo; • operações de lixamento/polimento de materiais contendo chumbo (BRASIL. Ministério da Saúde, 2006).

2.1.5 O Pb no organismo

O funcionamento dos organismos vivos depende da presença de alguns elementos metálicos em pequenas quantidades. Em altas concentrações, contudo, podem se tornar extremamente tóxicos. É o caso do Co, Cu, Mn, Mo, V, Sr e Zn. Elementos como Hg, Cd e Pb, por outro lado, não possuem nenhuma função conhecida dentro dos organismos e sua acumulação pode desencadear graves doenças. Todos estes elementos apresentam uma alta reatividade e capacidade de afetar diferentes órgãos e tecidos dentro de um organismo por conta da afinidade resultante dos processos bioquímicos que ali os envolvem. Não são metabolizáveis e, por isto, mostram um caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (RUPPENTHAL, 2013).

Ao Pb, atribuem-se os mesmos efeitos de intoxicação independentemente da rota de entrada, seja por inalação ou ingestão. Dentro dos organismos, todos os sistemas enzimáticos são suscetíveis. No ser humano, por exemplo, os efeitos de intoxicação podem ser claros (clínicos) ou sutis (bioquímicos). Estes últimos envolvem sistemas diversos do corpo. Em casos críticos, atingem o sistema nervoso central ou periférico. Além deste, o sistema gastrointestinal e reprodutivo também podem ser afetados. São estudados e descritos efeitos hematológicos, endocrinológicos, sobre o crescimento, renais, sobre a reprodução e o desenvolvimento, carcinogênicos, cardiovasculares e hepáticos. Dentre os mecanismos de toxicidade propostos, descreve-se a capacidade do Pb de imitar o Ca e interagir com proteínas, além da interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, sendo os tecidos ósseos os principais acumuladores de Pb no organismo, onde apresentam maior tempo de permanência (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Por todo o exposto, evidencia-se a importância de técnicas instrumentais e métodos sensíveis e robustos para um adequado monitoramento deste elemento em amostras ambientais, como nas de sedimentos, demanda, esta, para o atendimento da qual se destaca a técnica de AAS.

2.2 Espectrometria de absorção atômica, AAS

Desde os primórdios do uso da espectrometria atômica para análises químicas, esta técnica se mostrou muito bem sucedida. A tal ponto que instigava importantes cientistas sobre a busca por um método absoluto de determinação, independente de comparações com padrões analisados quimicamente ou amostras sintéticas de composição conhecida. Um método absoluto assim seria extraordinário, visto que a análise de amostras de materiais diversos, exige uma variedade impraticável de padrões estreitamente assemelhados em composição e condições físicas com a amostra a ser analisada. Sem tais padrões, o método espectrométrico perde a sua precisão (WALSH, 1955).

Base da espectrometria, a interação da radiação com a matéria ocorre por três processos: absorção, emissão e difusão. Quando submetido à radiação luminosa, o átomo pode absorver um fóton e excitar-se para um estado de maior energia. Esta absorção é o fenômeno fundamental para as diversas técnicas de AAS, como a GF AAS e a F AAS. Tal interação se dá quando o átomo apresenta um dipolo interno oscilando na frequência da radiação incidente. Assim, as características da radiação absorvida estão relacionadas com as propriedades do próprio átomo que a absorve. Isto permite a obtenção de espectros característicos, distintos para cada elemento, chamados espectros de raias, como exemplificado na Figura 1, onde estão representadas linhas de absorção do Pb para a região do visível. Composto de um conjunto destas linhas de ressonância, correspondentes a comprimentos de onda específicos, os espectros de raias dão identidade a um dado elemento. Diante disto, elaboram-se equipamentos que medem a diferença entre a intensidade da radiação incidente numa dada amostra e aquela que a atravessa, tirando-se proveito desta junção de aspectos para a identificação e a determinação da concentração de seus elementos constitutivos (PRICE, 1979; GOLDSTEIN, 1936).

Figura 1 – Espectro de raias do Pb na região visível.



Fonte: <<https://pt.wikipedia.org>>, acessado em julho de 2017.

2.2.1 Interferências em AAS

Nas medições em AAS, é preciso atentar para as possíveis interferências que afetam o sinal e podem levar à inexatidão das determinações. São divididas em duas categorias: interferências espectrais e interferências não espectrais.

As interferências espectrais decorrem do não completo isolamento da radiação absorvida pelo elemento analito de outras radiações ou absorções detectadas ou processadas pelo sistema medidor. Suas origens são: a absorção da radiação da fonte devido à sobreposição de linhas de absorção atômicas ou moleculares por concomitantes, o espalhamento da radiação da fonte por partículas não volatilizadas e a influência indireta dos concomitantes no comportamento do fundo (absorção e emissão). Embora não muito provável, elementos distintos podem absorver em comprimentos de onda muito próximos, provocando a chamada sobreposição direta, que afeta a seletividade do método. Pode-se tentar contornar isto com a medição de uma linha analítica alternativa. Tal risco de sobreposição aumenta conforme o número e a largura das linhas espectrais envolvidas, estas decorrentes da quantidade de diferentes elementos envolvidos e concentrações. Quanto mais baixas as concentrações, menores as larguras das linhas. Fontes de radiação multielementares trazem consigo um maior risco destas interferências. Por outro lado, a absorção da radiação da fonte por sobreposição de bandas moleculares de concomitantes se juntam aos espalhamentos provocados por partículas não volatilizadas num termo conhecido como atenuação de fundo. Destaca-se que o coeficiente de espalhamento, τ , é proporcional ao quadrado do volume das partículas, v , e inversamente proporcional ao quádruplo do comprimento de onda da radiação, λ , segundo a fórmula:

$$\tau = 24\pi^3 \frac{N \cdot v^2}{\lambda^4}$$

Onde N é o número de partícula por unidade de volume. Por esta razão, tem-se que comprimentos de onda menores, apresentam um efeito maior de atenuação de fundo (WELZ; SPERLING, 2008).

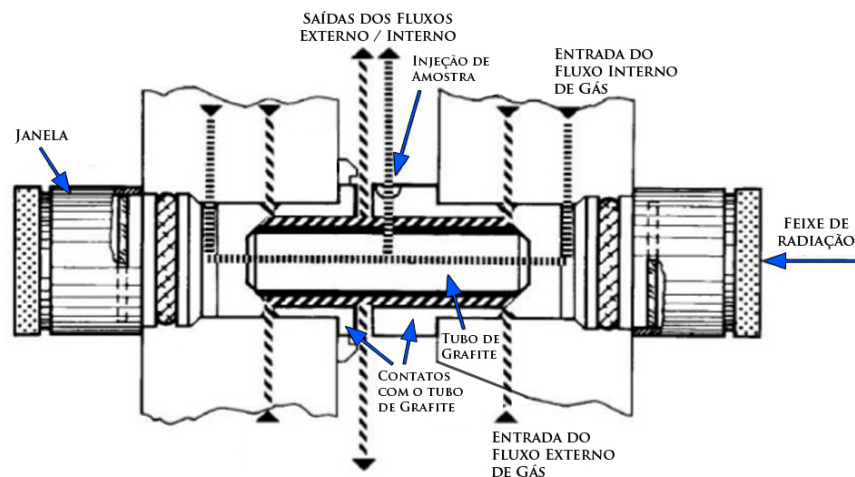
As interferências não espectrais afetam diretamente o sinal do analito, modificando a população de átomos no momento da atomização (PRICE, 1979). Estão relacionadas com qualquer comportamento da amostra diferente do comportamento do material de referência certificado utilizado para a determinação da concentração do analito. Interferências, cujas causas são desconhecidas, recebem o termo *efeito*, como em efeito da matriz, efeito do solvente etc. Geralmente são classificadas com o lugar, estágio ou processo responsável por sua ocorrência, como em interferências de transporte, interferências da fase de vapor, de distribuição espacial etc. Além destas, também as interferências químicas, entendidas como uma mudança no número de átomos livres formados por unidade de volume ou tempo quando amostras são comparadas com materiais de referência sob idênticas condições. Em geral, estas interferências não espectrais podem ser eliminadas em se trabalhando com amostras e materiais de referência o mais similares possível (WELZ; SPERLING, 2008).

2.2.2 AAS com atomização em forno de grafite

Na técnica de GF AAS, além de serem utilizados os aspectos já descritos anteriormente, inerentes aos fenômenos de absorção, as condições físicas e químicas da

amostra são critérios de atenção, uma vez que o intuito é levar o analito à fase gasosa, na qual as medidas de absorvância decorrentes resultem em grande sensibilidade. A atomização em forno de grafite permite a determinação de metais em amostras sólidas ou líquidas. O equipamento, cujo esquema do forno atomizador de aquecimento longitudinal do tubo de grafite está representado na Figura 2, é estruturado para suportar correntes que, por efeito Joule, aquecem as amostras até altas temperaturas, levando à quebra das ligações existentes e à atomização do analito. Uma vez em estado gasoso, o fenômeno de absorção pode então ser medido em baixíssimos níveis de concentração, situação com menor interferência. Moléculas e outros elementos concomitantes na matriz das amostras favorecem a possibilidade de ocorrência de interferências (PRICE, 1979).

Figura 2 – Esquema do atomizador de aquecimento longitudinal em GF AAS.

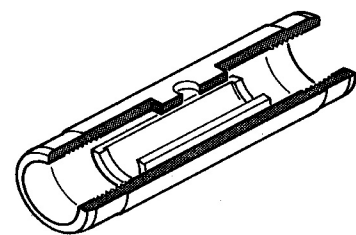


Fonte: <www.slideshare.net/tejasrigopi/atomic-absorption-spectrophotometer-38678151>, p.48

Um destaque na técnica de GF AAS é o fato de permitir análises de amostras sólidas. Assim, uma de suas principais aplicabilidades se dá quando as amostras apresentam maior dificuldade de solubilização. Além disto, por conta de sua alta sensibilidade, é adequada também para determinação de elementos em nível traço (NOMURA et al., 2008).

Com o passar do tempo, o desenvolvimento da técnica de GF AAS abriu portas para incontáveis outros avanços e descobertas a respeito de suas particularidades, limites e potencialidades de aplicação (L'VOV, 2005). O aquecimento transversal do tubo de grafite, a utilização de plataformas internas para otimização da difusão da temperatura (Figura 3), o desenvolvimento de fontes de radiação mais eficientes, como as lâmpadas de xenônio, além do desenvolvimento dos próprios aplicativos de controle e processamento de dados que estão mais eficientes (YAN-ZHONG; ZHE-MING; PENG-YUAN, 1995), são exemplos desta evolução. Além destes, ainda temos os aperfeiçoamentos de práticas em torno dos

Figura 3 – Esquema do tubo de grafite com plataforma.



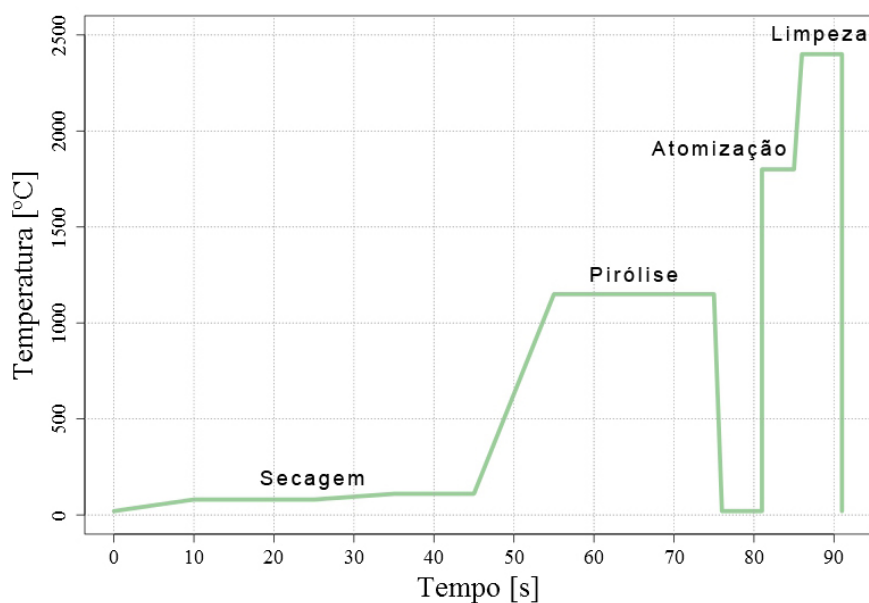
Fonte: <Perkin Elmer>

programas de temperaturas utilizados e inúmeros outros estudos a respeito da utilização de determinadas substâncias como modificadores químicos destinados à otimização destes ciclos, como veremos a seguir. Tudo isto, sempre na direção de uma crescente sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão.

2.2.2.1 Programa de temperaturas

O programa de temperaturas é essencial na técnica de GF AAS. Trata-se da sequência de etapas de aquecimento do tubo de grafite, a diferentes temperaturas, com o objetivo de eliminar gradualmente os componentes da matriz a fim de que a concentração do analito possa ser adequadamente aferida na amostra, com o menor número possível de interferências, durante a fase apropriada de medição. Um modelo está apresentado na Figura 4. É composto basicamente das fases de secagem, de pirólise, da fase principal de atomização do analito e, por fim, da fase de limpeza (WELZ; SPERLING, 2008).

Figura 4 – Sequência padrão de fases para um programa de temperaturas: secagem, pirólise, atomização e limpeza.



A fase de secagem é destinada à eliminação do solvente, uma rápida elevação da temperatura para pouco abaixo do seu ponto de ebulição, seguido de uma lenta elevação até logo acima do mesmo, mantendo-se a temperatura por 10 ou 20 segundos, tem se mostrado o melhor método. Uma atenção deve ser tomada a fim de se evitar bolhas que provoquem salpicos de amostras internamente pelas paredes do tubo. Para tal, dependendo da natureza das amostras, uma rampa de temperatura mais lenta pode ser requerida (WELZ; SPERLING, 2008).

A pirólise destina-se à eliminação de componentes na amostra que possam ser eliminados a temperaturas abaixo daquela de atomização do próprio analito (WELZ;

SPERLING, 2008) ou, ao menos, a auxiliar a liberação do analito de interações que este realize com aqueles componentes.

Na atomização, fase em que é feita a leitura de absorvância para a aferição da concentração do analito na amostra, uma rápida elevação da temperatura até a temperatura de atomização é preferível a fim de evitar a perda de analito durante o aquecimento e deve-se evitar uma temperatura muito acima daquela de atomização para que não hajam perdas por difusão e aumento de volume (WELZ; SPERLING, 2008).

Por fim, a fase de limpeza se destina a restaurar as condições iniciais do forno de grafite antes da próxima leitura. Deve eliminar quaisquer vestígios de materiais que tenham restado no forno após as etapas anteriores. Destaca-se o chamado efeito de memória, provocado quando uma certa quantidade do próprio analito permanece no forno e acaba por se somar ao material seguinte analisado, resultando em sinais mais intensos e a estimativa de valores de concentração maiores (USEPA, 1998).

O desenvolvimento de um método analítico eficiente exige uma boa compreensão dos processos que se desenrolam em cada uma destas etapas, bem como uma adequada definição de seus parâmetros. Centrada na diferença de volatilidade do analito e dos concomitantes, envolve uma série de variáveis. Quanto maior a volatilidade dos concomitantes e menor a do analito, menores serão os problemas. Nesta propriedade exatamente atuam os chamados modificadores químicos (WELZ; SPERLING, 2008)

2.2.2.2 Modificadores químicos

Na definição de Schlemmer e Welz (1986), tem-se a modificação da matriz ou do analito como a adição de um reagente — o modificador — em excesso para a solução a ser medida por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) para converter o elemento analito numa fase de mais alta estabilidade térmica e/ou para aumentar a volatilidade dos concomitantes.

Ainda segundo Schlemmer e Welz (1986), há alguns requisitos esperados para que se possa colocar em uso um dado modificador. São:

- a utilização do modificador deve estabilizar o analito a uma temperatura de pirólise o mais alta possível, preferencialmente acima de 1000 °C, para permitir a volatilização de conjunto de concomitantes;
- o modificador deve ser aplicável ao maior número de elementos quanto possível por razões de simplificação;
- o modificador deve estar disponível em alta pureza e não conter elementos do analito em quantidades mensuráveis;

- o modificador não deve conter um elemento em alta concentração o qual vá ser determinado como elemento traço em análises seguintes no forno;
- o modificador não deve significativamente reduzir o tempo de vida do tubo de grafite;
- o modificador não deve produzir excessiva *atenuação de fundo*³ em torno do comprimento de onda do elemento analito.

Ainda segundo estes autores, um dado modificador pode pecar num ou noutro ponto listado, como o fosfato de amônio, $(NH_4)_3PO_4$, recomendado também para a determinação de Pb, mas que não se encontra tipicamente na pureza necessária e exige um procedimento de purificação prévia.

O paládio (Pd) foi proposto como modificador em GF AAS em 1981 em estudo reportando que, na presença de Pd ou platina (Pt), o telúrio (Te) inorgânico e orgânico podia ser aquecido até 1050 °C sem perdas, enquanto outros modificadores estabilizavam apenas uma forma ou outra (SCHLEMMER; WELZ, 1986). Muitos compostos vêm sendo utilizados atualmente como modificadores químicos: ácido oxálico, ácido nítrico e respectivos sais; nitratos de metais (com exceção do grupo da platina); fosfatos de amônio; carbetos de alto ponto de fusão; compostos orgânicos; íons de metais de transição com alto número de oxidação (sais de W, Mo, Zr etc) e compostos do grupo da platina (exceto o ósmio). São também utilizadas misturas e composições variadas destes e outros modificadores. Ademais, desenvolveu-se uma ramificação no método de aplicação dos modificadores, os chamados modificadores permanentes. Neste processo, é feito um tratamento prévio do modificador no tubo de grafite para que atue em um conjunto de análises seguintes (NUNES, 2005). O uso convencional de modificadores se dá na forma de solução adicionada/inserida no forno de grafite de forma sequencial à amostra.

A escolha de um modificador químico para uma dada análise é destacada como sendo uma das etapas mais importantes da moderna GF AAS, sendo os metais do grupo da platina os elementos mais utilizados devido à sua alta eficiência e universalidade (NUNES, 2005). Entretanto, Volynsky (2000) destaca o problema da falta de regras teóricas que permitam a seleção adequada de modificador químico sem a necessidade de testes sucessivos tediosos, mas existem ainda muitas contradições na busca pelo entendimento acerca dos mecanismos de sua atuação. Esta elucidação é fundamental para que se possa avançar mais profundamente na otimização dos processos em torno do uso dos modificadores. Propõe-se, por exemplo, que os analitos formam, com os metais do grupo da platina, compostos intermediários de baixa volatilidade no tubo de grafite, mas há grandes dificuldades nos estudos de elucidação de tais mecanismos devido às baixas concentrações do analito em relação à matriz (NUNES, 2005; VOLYNSKY, 2000). Há muito a ser feito neste sentido.

³ diminuição do sinal analítico decorrente, em AAS, de espalhamentos de radiação e absorção molecular (AMAI; ROCHA; NÓBREGA, 2017).

2.2.2.3 Nanopartículas

As nanopartículas são estruturas diminutas que apresentam dimensões na ordem dos nanômetros, de 1 nm até 100 nm. Por conta do reduzido tamanho das partículas individuais, estes materiais apresentam uma elevada relação entre área superficial e volume. Esta característica somada a outras, como: estabilidade química, durabilidade, resistência à corrosão e boa relação custo-benefício, dentre outras, confere um enorme potencial de aplicações. Por isto, estes nanomateriais vêm atraindo muito interesse na química em geral e também dentro da química analítica. Nesta última, um dos focos está na aplicação das nanopartículas como modificadores químicos em GF AAS (JIANG *et al.*, 2012).

Resano e Flórez (2012), por exemplo, propõe a utilização de nanopartículas de Pd combinadas com rutênio, Ru, como modificador permanente no monitoramento de enxofre, S. As nanoestruturas de Pd utilizadas, de cerca de 20 nm de diâmetro, distribuem-se igualmente sobre a plataforma dentro do tubo de grafite durante o aquecimento, assim, disponibilizando uma ampla superfície para a interação com o analito durante as fases de secagem e pirólise. Desta forma, possibilita-se uma maior estabilidade térmica para as espécies de enxofre e se permite a sua análise direta em diferentes tipos de amostras (biológicas, coque de petróleo, polietileno e MRCs), contornando as desvantagens tradicionais relacionadas à digestão das mesmas.

Há um vasto campo de desenvolvimento em torno dos nanomateriais em geral e acerca de sua aplicação dentro da AAS. Jiang *et al.* (2012) destaca, por exemplo, o potencial dos métodos de extração em gota única e extração e microextração em fase sólida, SPE/SPME, desenvolvidos com auxílio destes materiais a serem utilizados conjuntamente com o GF AAS.

2.2.3 Sedimentos em AAS

Em AAS, nas análises da água fresca ou água do mar, as concentrações das substâncias dissolvidas são tão baixas que não se esperam interferências significativas nos sinais resultantes. Na medida em que as concentrações dos analitos forem suficientemente altas em relação à sensibilidade do equipamento, as análises para determinação de sais dissolvidos, por exemplo, podem ser realizadas diretamente sem qualquer preparo. É o caso, para amostras de águas naturais, nas análises de Na, K, Ca, e Mg. Já para elementos traço, como o Cu, Fe, Co, Ni e outros, devido à sua baixa concentração natural, procedimentos de pré-concentração costumam ser necessários (WELZ; SPERLING, 2008).

No caso de sedimentos, entretanto, a presença muito maior de outros elementos, tanto em quantidade como em variedade, devido a maior complexidade das matrizes deste tipo de amostra, pode produzir interferências significativas. Assim, as análises são usualmente precedidas por uma digestão ácida e diluição. Rantala e Loring (1975), Rantala

e Loring (1977), por exemplo, determinaram um número de elementos traços em sedimentos após digestão com uso de ácido fluorídrico (HF) e água régia. Krishnamurti (1976) verificou que a utilização de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio a 100 °C se mostrou vantajosa. Estes procedimentos visam extrair o analito da fase sólida, composta pelos grãos do sedimento, para a fase líquida, esta a ser efetivamente injetada no equipamento para a análise. Desta maneira, evita-se levar ao equipamento todos os componentes da matriz, os quais poderiam provocar um número grande de interferências durante a medição. Esta característica positiva é obtida com o preparo de amostras de sedimentos em suspensão, método que também dispensa a necessidade de acessórios e procedimentos para amostragem sólida, estes que reduzem a frequência analítica.

Outro aspecto importante a se levar em consideração para a análise de sedimentos em AAS é o particionamento. Diferentes espécies químicas de um dado elemento analito possuem graus de disponibilidade distintos. Considera-se o particionamento das espécies químicas de elementos traços em cinco frações: espécies de troca (relacionadas a processos de adsorção), ligadas a carbonatos, ligadas a óxidos de ferro e manganês, ligadas a material orgânico e espécies residuais (relacionadas às estruturas de minerais primários e secundários mais resistentes). A primeira fração representa um conjunto de espécies com grau de interação mais fraco entre o analito e a matriz da amostra. Já a última, representa a fração de espécies com interação mais resistente (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). Tal particionamento é regulado conforme as condições físicas e químicas da amostra, como já exemplificado na [subseção 2.1.3](#). Uma vez adotado o preparo de amostras de sedimentos em suspensão, a que se considerar os equilíbrios que determinam esta distribuição a fim de que se obtenham bons resultados. O grau e direção da profundidade analítica em torno destes aspectos dependerá da proposta a que um dado estudo se propõe. Por exemplo, estudos de impacto em organismos vivos podem se interessar apenas pelas frações biodisponíveis, desprezando, por exemplo, aquela fração residual.

2.2.4 Pb em AAS e GF AAS

As concentrações de Pb podem ser determinadas por AAS utilizando-se as principais linhas de ressonância do elemento, que estão em 217,0 nm, 283,3 nm, 261,4 nm, 368,4 nm e 364,0 nm, da mais sensível para a menos sensível. Apesar da maior sensibilidade da linha em 217,0 nm, o limite de detecção é afetado por uma baixa razão sinal-ruído. Além do que, em 217,0 nm ocorre uma maior atenuação de fundo. Assim, utiliza-se normalmente a linha 283,3 nm (WELZ; SPERLING, 2008).

Acerca da atomização em GF AAS, tem-se que o elemento Pb apresenta ponto de ebulição em 1749 °C. Na literatura, sugere-se 1900 °C como temperatura ótima de atomização quando da utilização da plataforma de L'vov (WELZ; SPERLING, 2008). Também o ponto de fusão do Pb, em 327,46 °C, interfere na dinâmica durante este processo

analítico, uma vez que, em estado líquido, por exemplo, aumentam-se a sua mobilidade e distribuição dentro do forno de grafite, ampliando a capacidade de interação com outros elementos.

As interferências são um aspecto relevante a ser considerado em análises com Pb. Há muitos relatos na literatura de interferências espectrais e não-espectrais. Estão reportadas, por exemplo, interferências causadas por K e Na, que provocam uma inibição do sinal da ordem de 10 %, para concentrações médias de Pb de $150 \mu\text{g g}^{-1}$, ou acima de 20 %, quando as concentrações de Pb se aproximam de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ (MARTIN; MEYBECK, 1979). O Ca provoca uma ligeira diminuição do sinal, enquanto outros elementos quase não interferem, como: Fe, Al, Mg, Ti e P (LEGRET et al., 1983). Um outro exemplo importante é citado por Ottaway (1976), que apresenta a queda no sinal do Pb decorrente de sua volatilização na forma molecular de cloreto de chumbo, interferência verificada mesmo quando chumbo e cloreto de magnésio são colocados em posições diferentes no forno de grafite, indicando a ocorrência da interferência na fase de vapor. Por outro lado, observou-se que o Pb pode ser determinado livre de interferências em diversas amostras biológicas, como na urina (HINDERBERGER; KAISER; KOIRTYOHANN, 1981).

Ademais, segundo Issaq e Zielinski (1974), soluções aquosas contendo Pb podem apresentar perdas significativas em decorrência de armazenagem em frascos de vidro ou polietileno. Este efeito pode ser prevenido através da acidificação com ácido nítrico. Condições ácidas garantem a predominância das espécies de Pb mais ionizadas, com maior mobilidade, assim, propiciando a sua manutenção do seio da solução e não adsorvidas nas paredes dos recipientes. O mesmo vale quando tratamos da adsorção em grãos de sedimentos. Por esta razão, utilizam-se soluções ácidas em laboratório para o preparo de amostras de sedimentos quando se pretende extrair elementos traço da matriz sedimentar, como no caso do Pb, a fim de possibilitar a determinação de sua concentração por GF AAS.

2.3 Materiais de referência certificados

Materiais de referência certificados (MRCs) são preparados para auxiliar no curso do desenvolvimento de métodos analíticos e, posteriormente, para a validação de seus resultados. Para tal, dispor de materiais cujas concentrações de certos analitos é conhecida exata e precisamente é fundamental por servir como linha guia a este processo. Conhecendo-se de antemão a concentração de dado analito presente num certo material certificado, aplica-se um método de análise ao material e afere-se os resultados. A partir da comparação destes últimos, dos valores obtidos pelo método com aqueles certificados e previamente conhecidos, ajusta-se o método. Assim sucessivamente, até que os resultados por ele obtidos encontrem os valores esperados certificados. Os MRCs, portanto, ajudam a validar os

resultados de um método analítico.

São oferecidos no mercado uma ampla variedade de MRCs. Quanto aos MRCs de sedimentos, também há materiais de diferentes naturezas, como: sedimentos argilosos, arenosos, sedimentos de portos etc. Esta diversidade contribui para que se possa encontrar, dentre estas opções, aquelas que tenham propriedades e composição parecidas com as das amostras de sedimentos com os quais se esteja desenvolvendo alguma análise e para a qual um método esteja sendo desenvolvido. Esta preferência pela semelhança das propriedades e composição se deve ao fato de que sedimentos diferentes contém matrizes diferentes e cada matriz interfere de modo muito particular na análise de um dado analito. Por isto, quanto mais parecidas forem a matriz do MRC e a da amostra de sedimento a ser estudado, mais reprodutível será o método desenvolvido e validado a partir daquele MRC (CHIFFOLEAU et al., 2004).

O preparo dos MRCs se dá sob condições particularmente controladas a começar pela própria amostragem, realizada em condições ultralimpas para se garantir as características originais do material coletado, incluindo a concentração de metais. O material coletado passa inicialmente por uma série de procedimentos que inclui etapas de moagem, liofilização e homogenização. Então, é dividido e armazenado em garrafas idênticas e de alta qualidade. São realizados testes de estabilidade ao longo do tempo, bem como comparações entre as garrafas para assegurar a homogeneidade entre os materiais do lote. A certificação é realizada por vários laboratórios especializados com a utilização de ao menos dois métodos independentes (CHIFFOLEAU et al., 2004).

Cabe mencionar que os MRCs de sedimentos, que passam por processos de liofilização em sua produção (CHIFFOLEAU et al., 2004), quando são novamente misturados com água, reassumem uma condição próxima àquela original, na forma de suspensão. No presente trabalho, são utilizados MRCs de sedimentos também preparados na forma de suspensão. Tratam-se de materiais de diferentes naturezas (lacustre, fluvial e marinho), o que é salutar, uma vez que o presente estudo se coloca como ponto de partida para análises ambientais a serem desenvolvidas pelo autor no futuro, ao longo de sua atuação científica.

3 Estado da Arte

Destacam-se, a seguir, alguns trabalhos recentemente publicados em torno da análise de sedimentos com Pb.

Mimura et al. (2016) propõem um método para a extração simultânea de Cr, Cu, Zn, Cd e Pb de sedimento da bacia do Rio Doce, em Minas Gerais, localizada próximo à empresa mineradora. A determinação do Pb se deu por GF AAS, obtendo-se recuperação de até 97,4%. É utilizada uma mistura de HF e HCl para a extração, esta assistida por ultrassom. A análise de Pb em GF AAS se realizou com uma mistura de Pd e Mg como modificador químico. Também foi analisado MRC de rio, com recuperação de Pb de cerca de 80%. Ademais, o estudo destaca a adequação da técnica de GF AAS para a determinação de elementos traço em sedimentos devido à sua alta sensibilidade e à pouca quantidade de amostra requerida. Alertou também para o fato de cada matriz guardar características particulares quanto às temperaturas ótimas de pirólise e atomização.

Hernández-Martínez et al. (2015) destacam o desenvolvimento de um novo método verde com o uso apenas de surfactantes como extratores, sem adição de agentes quelantes, para a extração de Ni, Cr, Cu, Pb e Cd de sedimentos marinhos. O estudo se utilizou de extração assistida por micro-ondas. Avaliou diferentes variáveis, como a relação do pH no processo de adsorção dos metais, encontrando máxima recuperação de cerca de 75% para o Pb em pH 4, bem como avaliou o efeito da concentração do surfactante não iônico Triton X-100 na recuperação.

Num estudo ambiental em Bangladesh, envolvendo coleta de 80 amostras de água e sedimento em dois períodos do ano, Islam et al. (2015) encontraram níveis de alguns metais, dentre os quais o Pb, acima dos limites de potabilidade para a água de rio urbano, chamado Korotoa. O estudo encontrou um grau de poluição significativamente mais elevado no inverno. Embora as análises tenham sido realizadas por ICP-MS, destaca-se também pelo fracionamento químico das amostras realizado e pelo comparativo entre os resultados obtidos com os de diversos outros dados de estudos internacionais também realizados no continente asiático.

Vê-se claramente nos exemplos de recentes trabalhos destacados acima a existência de uma grande variedade de métodos atualmente em utilização em torno dos desafios relacionados à determinação de elementos traço em amostras de sedimentos, ainda havendo espaço para a proposição de novos métodos e procedimentos. Na mesma linha, o presente trabalho não só mesclou elementos contidos nos diferentes trabalhos descritos acima para a conformação de um método de trabalho, como propôs e avaliou novos procedimentos, mostrando-se como um positivo exercício científico.

4 Objetivos

4.1 Objetivo geral

Os objetivos deste trabalho são reflexos da vivência dos últimos meses e foram divididos assim: o primeiro objetivo está relacionado ao âmbito analítico quanto a procedimentos laboratoriais, treinamento e uso do espectrômetro de absorção atômica, avaliação do uso de modificador Pd, na forma de sal e na forma de nanopartículas, aplicado em suspensões de sedimentos para determinação de Pb. O segundo, não menos importante, está relacionado a narrar o aprofundamento da compreensão acerca dos inúmeros e complexos aspectos envolvidos em um estudo ambiental, que se construiu a partir do acompanhamento de atividades junto ao grupo de pesquisa NEMAR da UFSC (vinculado ao Centro de Ciências Biológicas), incluindo saídas a campo e amostragens. Esta narrativa encontra-se no apêndice deste trabalho. Desta vivência, foram obtidas amostras sedimentares utilizadas no primeiro dos objetivos específicos listados a seguir.

4.2 Objetivos específicos

- Coleta e análise qualitativa da composição elementar de amostras de sedimentos da Esec Carijós, Florianópolis-SC, por ICP-MS através de metodologia *TotalQuant*;
- Avaliação do desempenho do Pd como modificador químico, na forma de nitrato e de nanopartículas, na determinação da concentração de Pb em padrões aquosos e suspensões de sedimentos, por GF AAS, adicionando-se os modificadores previamente, junto ao próprio preparo das soluções;
- Verificação do método para determinação da concentração de Pb em sedimentos, por GF AAS, frente a 4 materiais de referência certificados, utilizando-se nanopartículas de Pd como modificador químico;
- Atuação em grupo de pesquisa ambiental, incluindo participação em suas atividades de campo (censos de espécimes e coletas de amostras);
- Levantamento de legislações e órgãos governamentais relacionados ao meio ambiente e à pesquisa científica ambiental.

5 Metodologia

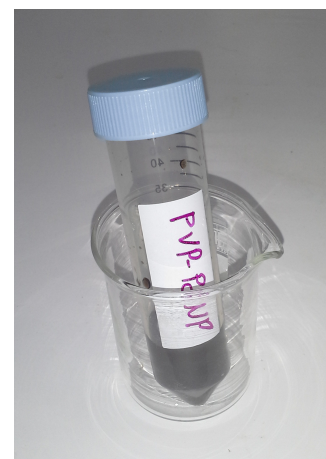
5.1 Instrumentação

Os equipamentos utilizados neste trabalho compõem a estrutura do Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica, LEMA, e do Laboratório de Análise de Resíduos Sólidos, LARES, do Departamento de Química da UFSC. Todos equipamentos instalados nos laboratórios 207 e 211 deste mesmo departamento. O espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite utilizado foi um da marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 100, com o qual se utilizou o método de injeção manual das amostras. Além deste, utilizou-se o equipamento multiusuário de ICP-MS da marca PerkinElmer, modelo Elan 6000, e o forno de micro-ondas da marca Milestone, modelo MLS1200.

Figura 5 – Suspensão coloidal de nanopartículas de paládio.

5.2 Reagentes e amostras

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico de pureza. Água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de $18,2 \mu\Omega \text{ cm}$. Ácido clorídrico 37 % (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido nítrico 65 % (Suprapur, Merck) bi-distilados abaixo da temperatura de ebulição em destiladores de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). Peróxido de hidrogênio 30 % (Suprapur, Merck), sal de nitrato de chumbo (SPEX) utilizado para preparo do padrão estoque de Pb 1000 mg L^{-1} e Triton X-100 (Sigma, St. Louis, MO, EUA) foram utilizados sem purificação prévia. Nanopartículas de Pd em solução, Figura 5, estabilizadas com polivinilpirrolidona, foram sintetizadas em laboratório do próprio departamento através de um pesquisador à nível de pós-doc que recentemente atua junto ao grupo de pesquisa dos laboratórios LEMA/LARES.



Os materiais de referência certificados utilizados foram: LKSD-3 ($29(3) \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb), material composto desenvolvido para representar sedimentos lacustres típicos do Canadá; RS-3 ($129(2) \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb), NCS DC 78301 ($79(12) \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb) e NIST 2704 ($161(17) \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb), sedimentos de rio; e PACS-2, sedimento marinho. Assim, abrangendo representantes de três principais ambientes aquáticos (lagos, rios e mar).

As amostras de sedimentos da Estação Ecológica de Carijós analisadas no trabalho foram coletadas durante expedição à estação ecológica realizada no dia 14 de fevereiro de 2017. Detalhes complementares à coleta destes materiais estão descritos no apêndice.

5.3 Procedimento experimental

5.3.1 Análises realizadas nas amostras coletadas na Esec Carijós

As amostras de sedimentos da Estação Ecológica de Carijós, Esec Carijós, foram primeiramente coletadas em expedição à unidade de conservação. Depois, submetidas a um ensaio de umidade e a uma análise qualitativa de sua composição elementar por ICP-MS. Esta última análise foi realizada também sobre 2 MRCs.

5.3.1.1 Amostragem

A coleta das amostras de sedimento se deu em dois pontos na foz de um rio da estação ecológica. O primeiro ponto no talvegue do rio e o segundo em sua margem. A coleta no primeiro ponto envolveu a submersão de tubos *Falcon*, de 50 mL, até junto à superfície sedimentar, abaixo da coluna d'água do rio, seguida da sua inserção no sedimento, quase horizontalmente, de modo que captassem sedimento dos primeiros 10 cm da camada de solo. No segundo ponto, o terreno estava emerso e o material foi coletado diretamente com inserção da boca dos tubos *Falcon* na primeira camada do solo. Este procedimento foi realizado em duplicata para ambos os pontos de coleta. Total de quatro tubos, dois para cada tipo de sedimento. O primeiro tipo sendo o sedimento coletado no talvegue do rio, SED-TAL, e o segundo tipo coletado na margem do rio, SED-MAR. As amostras SED-TAL se apresentavam como suspensões contendo bastante material precipitado. Já as amostras SED-MAR se apresentavam como uma única fase lodosa, bastante úmida. Após cada procedimento, os tubos foram imediatamente fechados e em seguida levados ao laboratório, onde ficaram guardados sob refrigeração até o dia da análise, dia 16 de fevereiro. Detalhes complementares à coleta destes materiais estão descritos no apêndice.

5.3.1.2 Ensaio de umidade

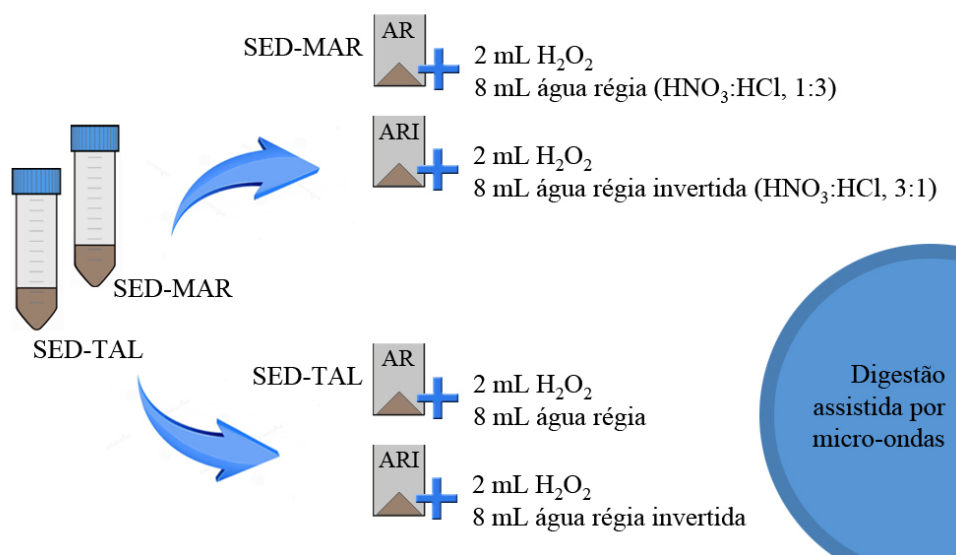
A primeira análise sobre as amostras de sedimentos coletadas se constituiu de um ensaio de umidade realizado em paralelo com ambos os tipos de sedimento, SED-TAL e SED-MAR. Uma porção de cada um deles foi pesada e seguiu ciclos de aquecimento de cerca de 30 minutos, a 115 °C, em estufa convencional. No intervalo de cada ciclo de aquecimento, as massas eram pesadas novamente. Isto se deu até a estabilização no valor pesado das massas.

5.3.1.3 Análise qualitativa da composição elementar

Duas frações da amostra de cada tipo de sedimento, SED-TAL e SED-MAR, foram diretamente pesadas em frascos de politetrafluoretileno, PTFE, em torno de 0,350 g, os quais receberam 2 mL de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , para eliminação de material orgânico, e adição de ácidos para decomposição da matéria. Cada fração foi tratada por 2

diferentes métodos: o primeiro método utilizou água régia, AR, e o segundo água régia invertida, ARI, 8 mL em ambos os casos, conforme apresentado na Figura 6 abaixo.

Figura 6 – Esquema de preparo das amostras de sedimentos da Esec Carijós para análise por ICP-MS.



Os frascos foram, então, fechados e submetidos à programa de potência para digestão ácida auxiliada por micro-ondas. Um programa de cinco etapas: 2 min em 250 W, 2 min em 0 W, 6 min em 250 W, 5 min em 400 W e 5 min em 650 W, seguido por 5 min de ventilação. Assim, considerando os dois tipos de sedimento e os dois preparos, resultaram quatro soluções de digestão, aqui notadas como: SED-TAL-AR, SED-TAL-ARI, SED-MAR-AR e SED-MAR-ARI. Após o término da digestão, partiu-se para a análise da composição elementar destas soluções através da técnica de ICP-MS. Foi realizada análise semi-quantitativa, conhecida como *TotalQuant*, a qual permite uma avaliação qualitativa de boa parte dos elementos constituintes da amostra.

Analisou-se também, em paralelo e segundo os mesmos procedimentos, amostras de dois materiais de referência certificado, RS-3 e PACS-2, cada uma pelos dois referidos métodos de preparo (AR e ARI), aqui notadas: RS-3-AR, RS-3-ARI, PACS-2-AR e PACS-2-ARI.

Além das já citadas suspensões, foram preparadas uma solução branco e uma solução multielementar para calibração do equipamento de ICP-MS. Estas duas últimas soluções contendo 500 µL de ácido nítrico, HNO₃, sendo que à solução multielementar foram adicionados 750 µL de padrão multielementar 15 µg L⁻¹.

5.3.2 Avaliação do Pd como modificador químico em GF AAS

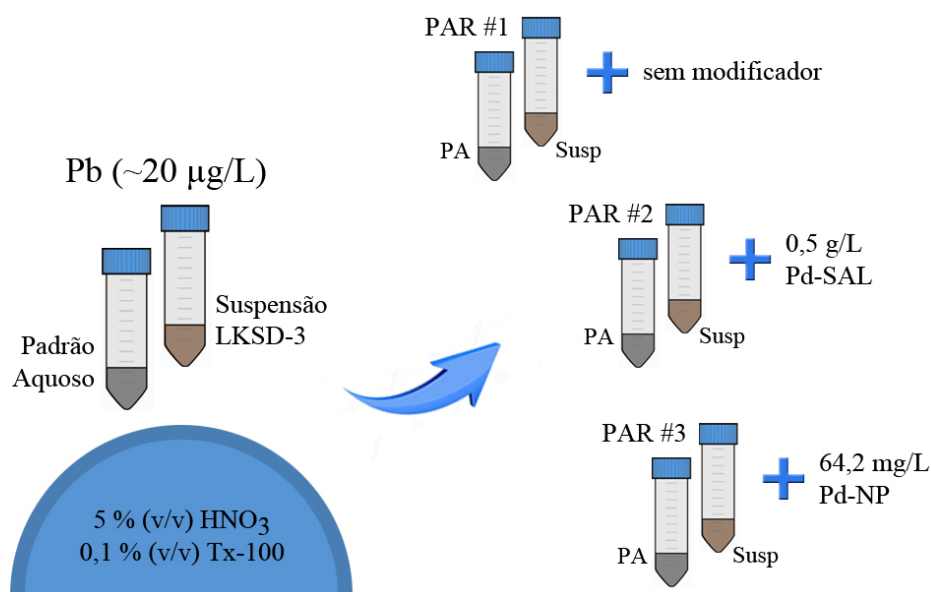
A avaliação do desempenho do Pd como modificador químico na determinação da concentração de Pb por GF AAS se fez inicialmente através de séries comparativas de curvas

de otimização de temperatura de pirólise e de atomização em diferentes condições analíticas. Posteriormente, testou-se os parâmetros otimizados durante a referida comparação e o comportamento do modificador Pd na forma de nanopartículas na determinação da concentração de Pb em 4 MRCs de sedimentos. A injeção de material no tubo de grafite foi manual em todas as análises, condição esta motivadora da experimentação de novo método baseado na adição do modificador já durante o preparo das soluções e suspensões a serem analisadas. Este foi o procedimento adotado em todos os casos em que se adicionou modificador a fim de que um único procedimento de injeção de material no tubo de grafite fosse necessário.

5.3.2.1 Otimização da temperatura de pirólise e de atomização

Iniciou-se o estudo do desempenho do Pd como modificador químico na determinação de Pb em sedimentos com a otimização da temperatura de pirólise e de atomização, procedimento inerente à técnica de GF AAS utilizada. Para tanto, realizaram-se duas séries de análises em paralelo, uma com padrão aquoso de Pb como referencial comparativo e outra com suspensão de material certificado, LKSD-3 (sedimento de lago). A otimização das temperaturas foi realizada primeiramente, tanto para o padrão aquoso como para a suspensão, sem o modificador. Em seguida, tanto para o padrão aquoso como para a suspensão, com o modificador na forma de nitrato, Pd-SAL. Por último, o mesmo procedimento de otimização, agora, adicionando-se como modificador o Pd na forma de nanopartículas, Pd-NP. Tudo conforme apresentado na Figura 7 abaixo e descrito a seguir.

Figura 7 – Esquema de preparo das soluções e suspensões para avaliação do Pd como modificador.



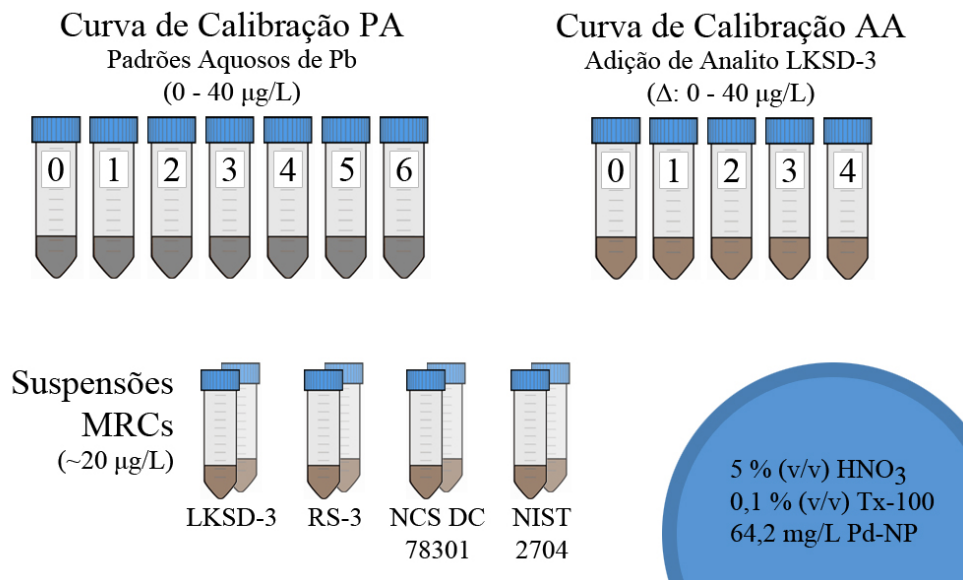
Para o primeiro par de otimizações, sem adição de modificador, padrão aquoso e suspensão foram preparados de modo a resultarem numa concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, conteúdo 5 % (v/v) de HNO_3 e 0,1 % (v/v) de Tx-100. No segundo par, o padrão aquoso foi preparado com esta mesma concentração e a suspensão com uma concentração de $19 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, ambas conteúdo 5 % (v/v) de HNO_3 , 0,1 % (v/v) de Tx-100 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Pd na forma Pd-SAL. No último par, padrão aquoso e suspensão foram preparados para uma concentração de $18 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, com 5 % (v/v) de HNO_3 , 0,1 % (v/v) de Tx-100 e $64,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd-NP.

Após estas análises, foi preparada ainda uma suspensão adicional, sem adição de ácido nítrico, para a qual também foram otimizadas as temperaturas de pirólise e de atomização, para comparar os resultados. Esta suspensão adicional, então, composta apenas de $18 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, 0,1 % (v/v) de Tx-100 e $64,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd-NP.

5.3.2.2 Determinação da concentração de Pb em 4 MRCs

Para a determinação das concentrações de Pb nos MRCs, foram, primeiramente, elaboradas duas curvas de calibração. Uma curva por padrão aquoso e outra pelo método de adição de analito, conforme preparo apresentado na Figura 8 abaixo e descrito a seguir.

Figura 8 – Esquema de preparo das soluções e suspensões para determinação da concentração de Pb frente à MRCs.



Para a primeira curva, por padrão aquoso, foi preparada uma série de 7 soluções padrão de Pb com concentrações de Pb variando de $0 \mu\text{g L}^{-1}$ até $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Todas as soluções contendo 5 % (v/v) de HNO_3 , 0,1 % (v/v) de Triton X-100 e $64,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd-NP. Já para o preparo da segunda curva de calibração, por adição do analito, foi preparada uma série de 5 suspensões a partir do MRC LKSD-3, todas contendo uma concentração de

Pb inicial de cerca de $8 \mu\text{g L}^{-1}$, e a cada uma destas se adicionou respectivamente $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. Todas as suspensões contendo 5% (v/v) de HNO_3 , 0,1% (v/v) de Triton X-100 e $64,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd-NP.

Já para o preparo das suspensões dos materiais certificados, das quais se pretendeu determinar a concentração de Pb, procedeu-se primeiramente com o preparo de uma solução estoque de cada MRC. Foram pesados 0,0686 g, 0,0152 g, 0,0278 g e 0,0124 g respectivamente do LKSD-3, RS-3, NCD DC 78301 e NIST 2704 e a cada uma destas massas de MRC foi adicionado 5 mL de HNO_3 e 2 mL de Tx-100. Então, cada suspensão foi avolumada para 50 mL, dando forma às pretendidas soluções estoques. Em seguida, de cada solução estoque, foram coletadas alíquotas de 2,5 mL para o preparo em duplicata para análise no GF AAS. A cada uma destas 8 soluções, 2 de cada MRC, adicionou-se 500 μL da solução Pd-NP. Tais massas e procedimentos de diluição objetivaram resultar numa concentração final de Pb intermediária à faixa abrangida pela curva de calibração.

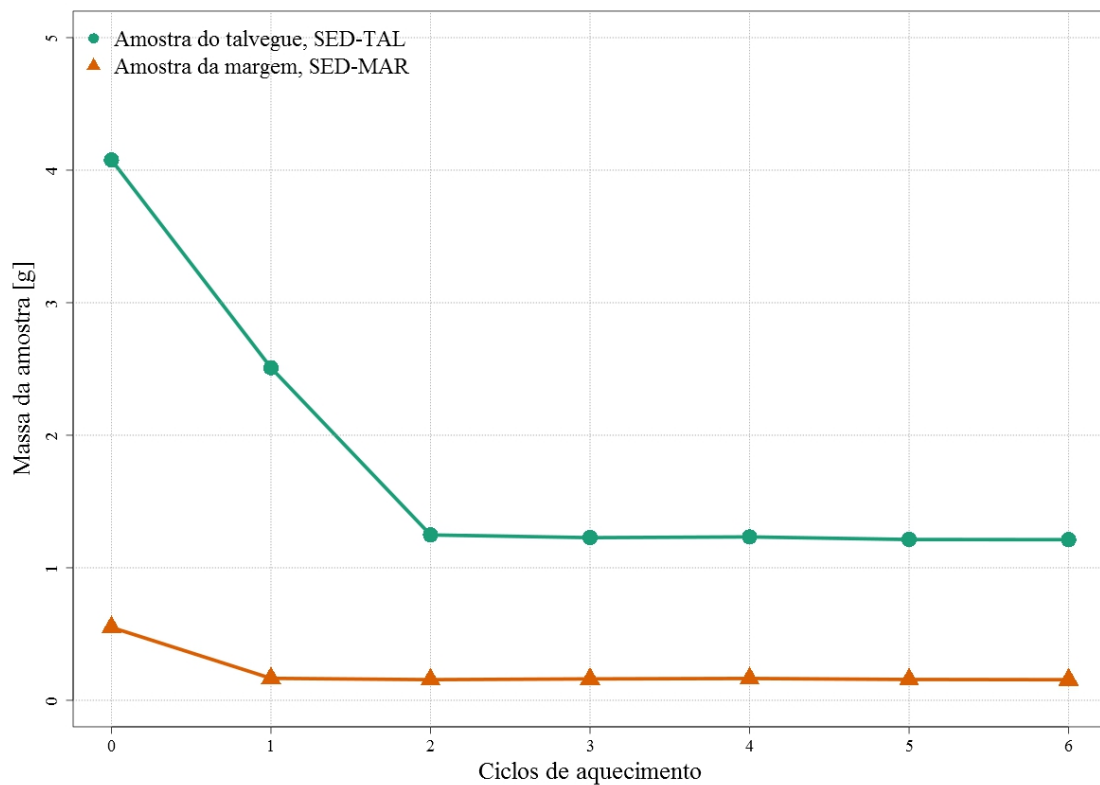
6 Resultados e discussão

6.1 Resultados das análises realizadas nas amostras coletadas na Esec Carijós

6.1.1 Resultados do ensaio de umidade

O gráfico da Figura 9 apresenta o comportamento das duas amostras ao longo dos ciclos de aquecimento realizados. Salienta-se que se partiu de uma massa inicial maior da SED-TAL em virtude da grande fluidez apresentada por esta amostra. Estimou-se uma pesagem de maior quantidade deste material a fim de direcionar o valor da massa final, resultante após a secagem, para um valor próximo ao da outra amostra mais consistente.

Figura 9 – Ensaio de umidade das amostras SED-TAL e SED-MAR, coletadas na Esec Carijós.



As duas amostras apresentaram teor de umidade equivalentes, pouco acima de 70%. Estes valores destacam a baixa granulometria geral dos sedimentos típicos de ambientes estuarinos como aquele de onde foram coletadas estas amostras. Os resultados obtidos para cada amostra se encontram na Tabela 1, logo abaixo:

Tabela 1 – Teores de umidade das amostras SED-TAL e SED-MAR, coletadas na Esec Carijós.

Amostra	% (m/m)
SED-TAL	70,3
SED-MAR	71,7

Interessante ressaltar que o teor de umidade se relaciona à granulometria do material. Da distribuição de uma mesma dada massa por partículas de menor granulometria, decorre uma mais ampla área superficial, a mesma relação entre área superficial e volume destacada como propriedade dos nanomateriais na [subseção 2.2.2.3](#). Quanto maior a área de interação dos grãos de um sedimento com a água, maior pode ser o número de moléculas de água adsorvidas em torno destes grãos. Esta relação, então, define uma maior ou menor capacidade de retenção de umidade pelos sedimentos. Somado a isto, temos que, na foz de um rio, em ambiente estuarino, atuam correntes provocadas pelo próprio rio e pelas marés. Tomando os conhecimentos acerca dos padrões de circulação de água no *continuum fluvial* e num ambiente de manguezal, conforme referências apresentadas na [subseção 2.1.1](#) sobre a origem dos sedimentos e na [seção A.6](#) sobre os manguezais, esta última dentro do tópico *Aspectos ambientais complementares* no apêndice, podemos considerar que, no centro do canal formado pelo rio, bem como junto ao fundo do mesmo, a corrente flui mais velozmente, livre de barreiras físicas dispersoras de sua energia cinética, do que junto à margem, em meio às árvores e suas raízes aéreas características. Quanto maior a energia cinética de um sistema hídrico, maiores são as partículas que este sistema pode arrastar para outras regiões. Na margem, encontramos um ambiente mais protegido. Portanto, com energia cinética relativamente menor, onde pontos de baixa dinamicidade hídrica favorecem a precipitação e deposição de material, incluindo aqueles recém recristalizados ainda em escala nanométrica. Assim, é esperado que a granulometria da SED-TAL, no fundo do rio, seja maior do que aquela da SED-MAR. Tendo uma maior granulometria e disto, uma relação entre área superficial e volume menor, era de se esperar que apresentasse um teor de umidade menor do que a da SED-MAR. Assim, enquanto a consistência das amostras indica maior teor de umidade para a SED-TAL e menor para a SED-MAR, a avaliação sobre as suas granulometrias caminha na direção contrária, indicando menor teor de umidade para a SED-TAL e maior para a SED-MAR. De tudo isto, temos que estes dois aspectos (consistência e granulometria) parecem se equilibrar, em ambas as amostras

e entre elas, de modo a resultarem no mesmo teor de umidade. Fazendo parecer que pode haver um teor de umidade geral pré-definido por outras variáveis e que determinaria o equilíbrio entre as consistências e granulometrias apresentadas pelos sedimentos ao longo do ambiente como um todo. Levanta-se aqui, portanto, uma hipótese mais geral de que a umidade, dentro de um dado ambiente natural, talvez seja uma característica ainda mais fundamental na formação das diferentes substâncias e materiais constituintes daquele ambiente. Se esta hipótese estiver correta, a umidade poderia ser vista como uma variável regulada e preservada no ambiente, a despeito de variações momentâneas nas condições, através de um auto equilíbrio entre a consistência e a granulometria das suas substâncias e materiais constituintes, analogamente ao processo que se decorre em soluções tampão para a preservação do pH. Embora o equilíbrio aqui proposto, por envolver formação e deslocamentos de partículas macroscópicas, deva atuar com velocidades mais lentas comparativamente àquelas envolvidas com o equilíbrio do pH.

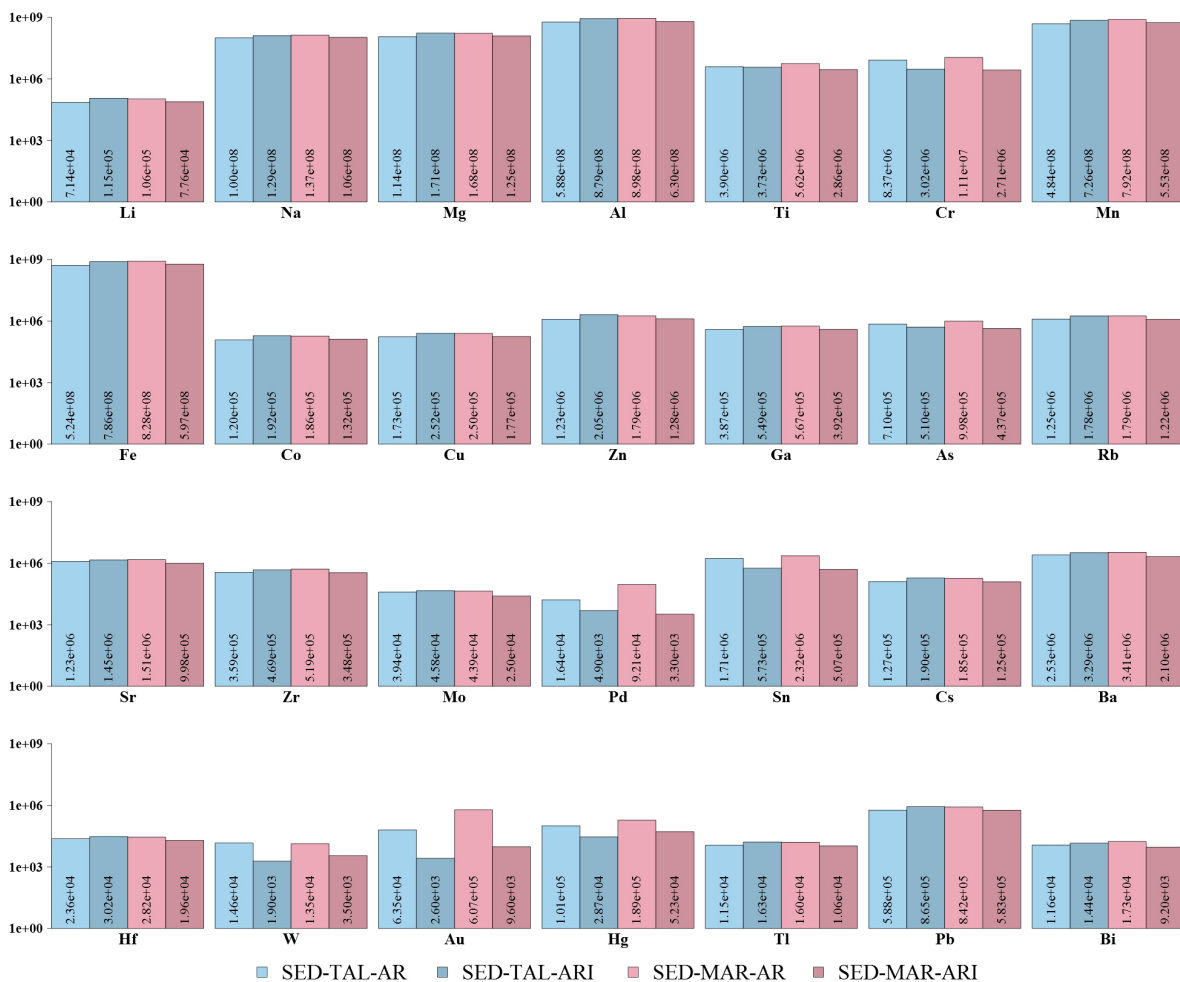
Diante do exposto, sugere-se um estudo amplo de umidade e granulometria dos sedimentos em um dado ambiente natural, como num ambiente estuarino. Uma grande amostragem de sedimentos, com pontos bem dispersos pelo ambiente e para além de seus limites aparentes, poderia ajudar a verificar a hipótese aqui levantada e constatar se há uma homogeneidade no teor de umidade apresentada. Sendo o planeta um espaço diverso de ambientes com diferentes umidades, é de se esperar que entre estes se apresentem gradientes de umidade. Contudo, internamente a cada um destes diferentes ambientes, talvez hajam grandes áreas centrais com um valor homogêneo de umidade, que eventualmente caracterizaria o ambiente. Se este for o caso, tal propriedade poderia inclusive ajudar a melhor definir os limites dos ambientes naturais. Não de um ponto de vista humano, limitado às nossas condições sensoriais, mas de um ponto de vista essencialmente natural, físico-químico. Tal estudo poderia também verificar se existe uma correlação entre o teor de umidade e o suposto equilíbrio, que parece ter se evidenciado no presente estudo, entre a consistência e a granulometria das substâncias e materiais de um mesmo ambiente.

6.1.2 Resultados da análise qualitativa da composição elementar

Destaca-se que resultados destas análises por ICP-MS, bem como a discussão apresentada, estão limitados ao carácter eminentemente qualitativo da técnica *TotalQuant* utilizada. Os dados completos obtidos estão apresentados anexos ao presente trabalho.

A seguir, na Figura 10, estão apresentados os dados dos principais elementos encontrados, divididos por amostra e conforme cada um dos preparos utilizados, notados como: SED-TAL-AR, SED-TAL-ARI, SED-MAR-AR e SED-MAR-ARI.

Figura 10 – Composição elementar semi-quantitativa dos sedimentos da Esec Carijós. Gráfico dividido em quatro linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por amostra (TAL e MAR) e preparo (AR e ARI).



A digestão das amostras coletadas não apresentou decomposição total dos sedimentos. Assim, considera-se aqui a comparação dos métodos em termos de capacidade de extração. Os dados anexos incluem outros elementos, mas estes foram excluídos do gráfico acima e desta análise por conta de suas especificidades frente à técnica utilizada. Foi o caso para elementos muito eletronegativos, como os halogênios, e também para os

elementos terras raras, que interferem uns nos outros por suas propriedades semelhantes. Tais elementos demandam o desenvolvimento de um método mais seletivo para que se possa discorrer com maior segurança sobre os seus resultados. Assim, sobre os dados e elementos apresentados na Figura 10, destacam-se os pontos discutidos a seguir.

O primeiro deles diz respeito à comparação entre a composição das amostras coletadas, SED-TAL e SED-MAR. Cada uma destas foi coletada em parte distinta do ambiente estuarino, no fundo de rio e na margem respectivamente. Portanto, cada qual sob efeitos e ações ambientais diversos. Para citar um exemplo desta variação, temos o fato de a área de coleta da SED-TAL estar sempre submersa, enquanto a área da margem está ciclicamente emersa e submersa, todos os dias, conforme o movimento da maré. Assim, a área do SED-TAL está mais continuamente sujeita à influência da água e dos agentes e componentes que lhe chegam através dela, enquanto a área da SED-MAR, por exemplo, se submete boa parte do tempo à condições mais oxidativas associadas à interação com o ar atmosférico. Apesar destas diferentes condições ambientais e desprezando-se as variações decorrentes do método de preparo, os valores de concentração apresentados indicam uma distribuição bastante homogênea de cada elemento, incluindo o Pb, entre os dois pontos de coleta. Tem-se uma mesma composição elementar para ambas as amostras.

Outro ponto diz respeito à eficiência de extração dos diferentes preparos, AR e ARI. Embora um estudo estatístico seja necessário para se verificar a significância das variações apresentadas, os presentes dados parecem indicar, sem nenhuma exceção, uma melhor extração do primeiro método de preparo, AR, sobre a SED-MAR. Já o segundo preparo, ARI, prevaleceu na extração dos elementos na SED-TAL com poucas exceções. Este comportamento poderia estar relacionado com a diferença esperada de granulometria entre as duas amostras. Como já explicado na discussão do item anterior em torno do ensaio de umidade, discussão embasada nas referências ali citadas, espera-se que a SED-TAL apresente grânulos maiores que os da SED-MAR devido à maior energia cinética do sistema hídrico no fundo do rio em comparação àquela da margem. Considerando-se, assim, estes aspectos granulométricos, sugere-se que a AR atuaria melhor na extração diante de partículas menores, enquanto a ARI obteria melhores resultados diante de partículas maiores. Elementos que invertem significativamente este comportamento geral ocorreram apenas na SED-TAL, sendo os elementos: Cr, As, Pd, Sn, W, Au e Hg. O fato de todas estas inversões de comportamento ocorrerem em favor do preparo com AR, sendo este o preparo predominante na amostra SED-MAR de menor granulometria, pode indicar uma maior similitude entre as granulometrias das espécies químicas destes elementos destoantes depositadas em ambas as áreas amostradas. Talvez, com isto, sugerindo que se tratam de espécies recristalizadas recentemente e no próprio ambiente, portanto, com dimensões ainda reduzidas.

Finalmente, identifica-se, na composição elementar levantada, a predominância

de um grupo de elementos característicos (Al, Fe, Mn, Mg, Na e Cr), formado pela junção daqueles elementos tipicamente oriundos de bacias hidrográficas e que percorrem o *continuum fluvial* associados a uma infinidade de minerais, casos do Al e do Fe, com aqueles elementos típicos na composição da água do mar, como o Na e o Mg. Estudos complementares podem buscar correlacionar e identificar aprofundadamente a origem de cada elemento componente, seja ela geológica, oceânica, antropogênica etc.

A seguir, nas Figuras 11 e 12, estão apresentados os resultados obtidos para os MRCs RS-3 e PACS-2. Nestas, destacam-se as marcações em vermelho, cada uma correspondente ao valor certificado da concentração do respectivo elemento no referido material.

Figura 11 – Composição elementar semi-quantitativa do MRC RS-3. Gráfico dividido em duas linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por preparo (AR e ARI).

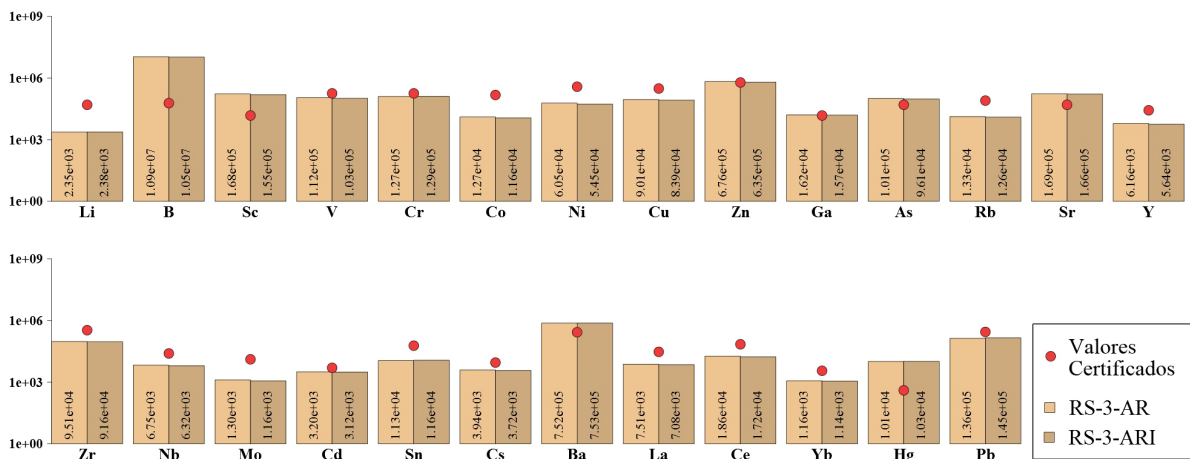
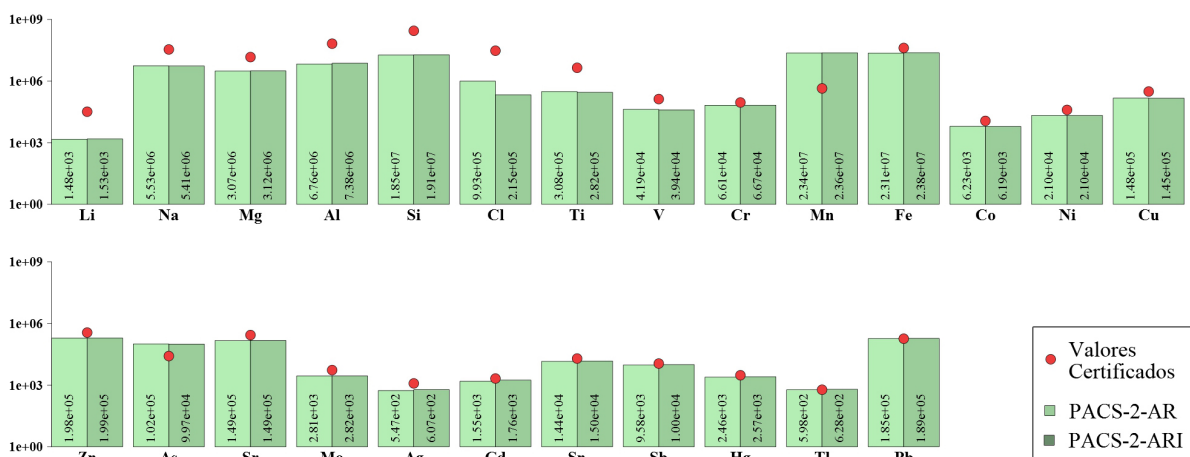


Figura 12 – Composição elementar semi-quantitativa do MRC PACS-2. Gráfico dividido em duas linhas. Eixo y em ppb, escala logarítmica. Valores de concentração individualizados por elemento e, dentro deste, por preparo (AR e ARI).



As análises por ICP-MS destes dois MRCs foram um experimento complementar, como forma de verificação do bom funcionamento do equipamento e para avaliar o método de preparo das digestões. Uma vez que estas digestões não foram completas, os resultados permitem avaliar a eficiência do método na extração dos elementos frente a matrizes sedimentares, incluindo a extração do elemento analito, o Pb. As recuperações de Pb obtidas no PACS-2 foram de 101,1 % para AR e 103,3 % para ARI, um resultado médio de 102,2 % bastante positivo. Já a recuperação para o RS-3 foi de 48,5 % para AR e 51,9 % para ARI, média de apenas 50,2 %. Estes resultados são um indicativo da interferência da matriz no método de extração, lembrando a natureza marinha do PACS-2 e fluvial do RS-3. Também a ICP-MS não foi a técnica alvo do projeto, nem mesmo tendo sido o estudante treinado para o uso completo e independente do equipamento. Por esta razão, não estão sendo discutidos aspectos técnicos a ela inerentes. Ainda assim, destes resultados pode-se extrair algumas discussões interessantes, apresentadas a seguir.

Destaca-se um ponto em comum apresentado em ambas as Figuras 11 e 12, que é a notável equivalência na capacidade de extração de ambos os preparos utilizados, AR e ARI, frente a cada MRC, independentemente da natureza do sedimento. Alcançou-se valores de concentração muitíssimo parecidos para todos os elementos em cada material. Esta reprodutividade confere a confiabilidade desejada aos dados e decorrentes discussões desenvolvidas a respeito da composição elementar das amostras coletadas. Por outro lado, indica que os dois tipos de preparo são assemelhados e não complementares. Isto é, quando um método não apresentar bons resultados, o mesmo deve ser esperado para o outro.

Ademais, percebe-se que as variações encontradas entre os dois preparos, atribuídas às diferentes granulometrias naquelas primeiras análises sobre os materiais coletados, não se apresentam diante destes MRCs. Conforme descrito na [seção 2.3](#), MRCs passam por processos de moagem, visando justamente a homogeneização do material. Tais processos, importantes para os propósitos próprios a que se destinam nos MRCs, por outro lado, podem estar desconfigurando ou anulando características peculiares significativas dos sedimentos e, mais importante, características visíveis aos processos analíticos, como ficou evidenciado com a clara predominância de uma dado preparo frente a outro entre as duas amostras coletadas. Se esta desconfiguração ou anulação de características estiver de fato ocorrendo, como estes resultados sugerem, há que se levar isto em conta no uso de MRCs, quando em um processo de validação de um dado método para a determinação da concentração de elementos em amostras ambientais naturais, que não passam pelos mesmos processos dos MRCs.

Por fim, nota-se, em geral, que os valores de concentração obtidos para os elementos em ambos os MRCs se apresentam em patamares diferentes daqueles dos valores certificados correspondentes, uns para mais e outros para menos. Pelas razões já apresentadas no início desta discussão e também por se tratar, como já dito, de um resultado proveniente de uma

técnica qualitativa, com variações previstas entre 70 % e 200 %, não se discutirá aqui a respeito das razões para estes deslocamentos. Apesar disto, destaca-se a considerável exatidão das concentrações de Cr, Zn e Ga obtidas para o RS-3 e das de Cr, Cd, Sn, Sb, Hg, Tl e Pb para o PACS-2. Ainda um último destaque interessante quanto aos dados obtidos para o PACS-2, observa-se que os valores de concentração menores que os certificados foram obtidos predominantemente para os elementos de menor massa, do lítio até o vanádio, enquanto uma grande correspondência de valores foi obtida para os elementos de maior massa.

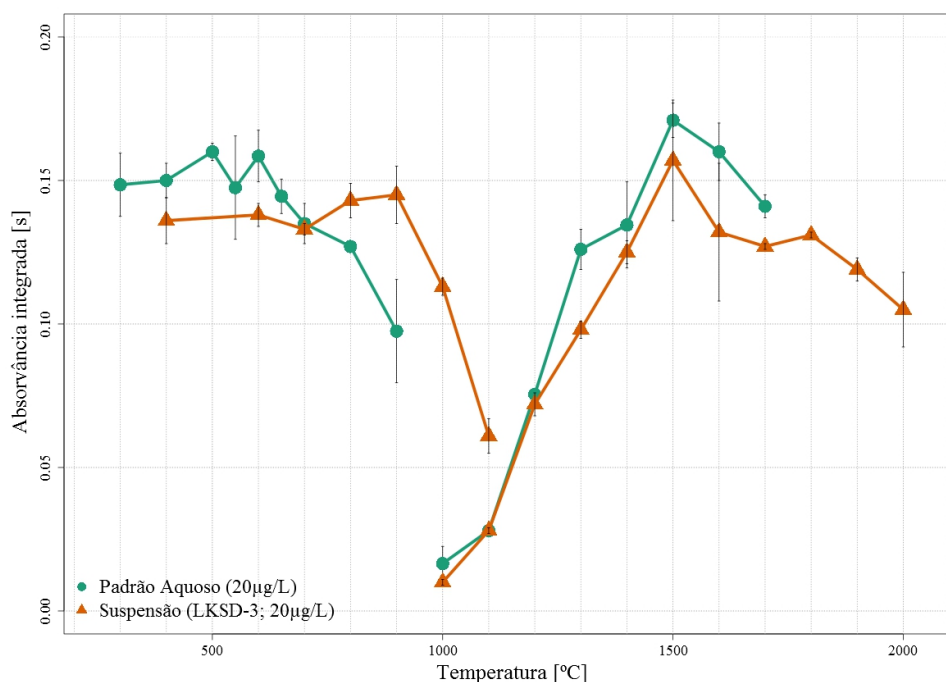
6.2 Resultados da avaliação do Pd como modificador

6.2.1 Resultados da otimização da temperatura de pirólise e de atomização

As curvas de pirólise e atomização estão apresentadas a seguir, conforme a série de estudos elaborada. Vale ressaltar que a introdução da amostra foi feita de forma manual, com auxílio de micropipetador. Houve também uma certa dificuldade na obtenção de dados mais estáveis em virtude da grande variação apresentada pelo equipamento ao longo de todo o estudo. Estes aspectos explicam os elevados desvios associados às medidas, bem como o fato de as curvas e os patamares não se mostrarem tão bem definidos e evidentes como normalmente se poderia esperar. Diante disto, segue-se com a apresentação e interpretação dos dados, considerando um esforço de adequação.

Primeiro, as curvas do padrão aquoso de Pb e da suspensão do MRC de sedimento LKSD-3 (Figura 13), que representam o comportamento das respectivas soluções e suspensões sem adição de modificador químico.

Figura 13 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] sem modificador.



No lado esquerdo da Figura 13, tanto para o padrão aquoso como para a suspensão, tem-se cada respectivo patamar de valores de absorvância integrada obtido com a sequência de ciclos de queima a diferentes temperaturas de pirólise, todos com atomização em 1400 °C. Em cada caso, padrão aquoso e suspensão, o respectivo patamar indica uma absorvância relativamente estabilizada para uma dada faixa de temperaturas de pirólise. Tal estabilidade se mantém até uma temperatura de pirólise limite, em torno de 600 °C para o padrão aquoso e 900 °C para a suspensão, a partir da qual se observa que o aumento da temperatura

de pirólise provoca uma diminuição acentuada nos valores de absorvância medidos. Esta mudança no perfil da curva evidencia que, em se utilizando temperaturas de pirólise acima daquela temperatura limite, o analito começa a ser atomizado já durante a fase da pirólise. Uma atomização prematura e que trás como consequência a redução da quantidade de analito presente durante a fase de atomização propriamente, quando é feita a medição da absorvância. Uma vez que a determinação da concentração de Pb na amostra é aferida com base nesta absorvância, a atomização prematura de parcelas do analito conduziria a uma estimativa de concentração na amostra inferior àquela efetivamente existente. Disto, portanto, tem-se aqueles valores máximos de temperatura de pirólise de cada patamar, do padrão aquoso e da suspensão, como os valores a serem utilizados para a etapa de pirólise numa configuração de programa de temperaturas destinado à análise de tais amostras.

Para um padrão aquoso, a relativamente baixa temperatura de pirólise em 600 °C não indica necessariamente um problema, devido a simplicidade na composição desta solução. Já para uma suspensão de sedimentos, deve-se atentar para a influência da matriz no processo de estabilização térmica do analito estudado. Ve-se aqui que a suspensão apresenta uma temperatura otimizada de pirólise mais elevada em comparação a do padrão aquoso, com quase nenhuma perda de sinal. Assim, tem-se que na matriz sedimentar pode existir algo atuando naturalmente como modificador químico, segurando o Pb a temperaturas de pirólise de até 900 °C. Sendo o dióxido de silício, SiO_2 , o componente majoritário do material em questão e tomando em conta a constituição dos grãos do sedimento como agregados de diversos minerais diminutos, com espaços vazios e imperfeições entre eles, pode-se supor que o SiO_2 esteja atuando como modificador segurando o Pb. Isto sugeriria, por consequência, que a temperatura de 900 °C seria suficiente para desagregar ou ao menos perturbar os minerais constitutivos que dão a forma aos grãos do sedimento de modo a permitir a migração do Pb de seu interior para regiões mais superficiais, com menor interação, de onde o Pb poderia se desprender e atomizar. Por outro lado, o SiO_2 representa apenas uma das frações possíveis já descritas na literatura pelas quais se distribuem as espécies químicas compostas por elementos metálicos como o Pb. Tem-se ainda, como descrito no item correspondente da revisão bibliográfica (*Sedimentos em AAS*), as frações de troca, de ligação com carbonatos, de ligação com óxidos de Fe e Mn, além daquelas ligadas à matéria orgânica. Sendo o LKSD-3 um MRC de natureza lacustre, poderia-se supor um peso também relevante da fração relativa aos óxidos de Fe e Mn, por estes serem elementos majoritário e típicos do já referido *continuum fluvial*. O fosfato presente na matriz, por exemplo, também atua como modificador sobre o Pb, favorecendo a sua maior estabilidade térmica. Assim, tem-se claro que a complexidade deste tipo de matriz abre um universo amplo para estudos e debates visando a compreensão dos fenômenos e processos que decorrem dentro do tubo de grafite durante o programa de aquecimento. É componente crítico, no desenvolvimento de um método analítico em GF AAS, tal entendimento sobre a influência de uma dada matriz no comportamento térmico do analito, bem como a escolha

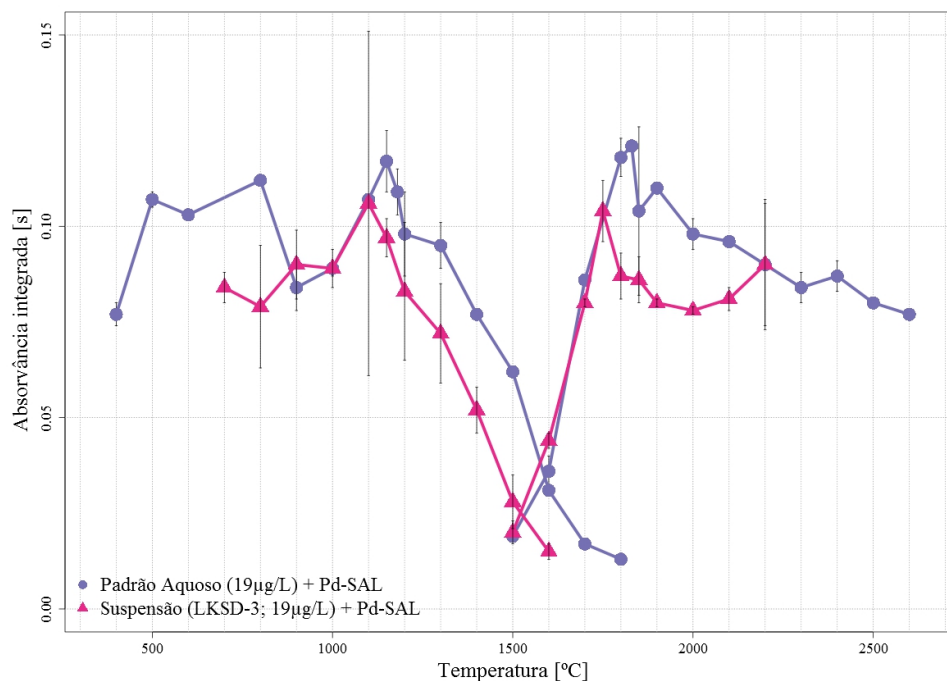
de uma correta temperatura de pirólise para garantir a melhor eliminação possível das interferências provenientes dos concomitantes.

Tomam-se, portanto, a partir das análises das duas curvas representadas na Figura 13, as temperaturas ótimas observadas e definidas de 600 °C e 900 °C para a pirólise no padrão aquoso e na suspensão respectivamente. As diferenças de comportamento térmico observadas entre o padrão aquoso e a amostra de sedimento preparada sob a forma de suspensão denotam a impossibilidade de se trabalhar, neste primeiro momento, com uma calibração externa com o uso destes padrões aquosos. Isto, pois, neste caso, utilizaria-se uma pirólise de 600 °C, muito baixa para eliminar os concomitantes da matriz do sedimento que já evidenciadamente estão atuando sobre o analito. Sendo assim, faz-se necessário um estudo com modificadores químicos para se conseguir uma temperatura de pirólise mais elevada para padrões aquosos, permitindo a construção da curva de calibração com tais padrões.

Já no lado direito da mesma Figura 13, novamente tanto para o padrão aquoso como para a suspensão, ve-se a indicação de formação dos patamares de valores de absorvância integrada resultantes da aplicação de diferentes temperaturas de atomização, considerando o uso das respectivas temperaturas de pirólise otimizadas anteriormente, 600 °C para o padrão aquoso e 900 °C para a suspensão. Iniciando-se a 1000 °C, a medida em que a temperatura de atomização se eleva, percebe-se um incremento na absorvância até a temperatura de 1500 °C, tanto para o padrão aquoso como para a suspensão. A partir desta temperatura, a absorvância não mais é beneficiada com o incremento da energia térmica fornecida ao sistema. Nota-se, inclusive uma diminuição nos valores de absorvância para temperaturas acima, efeito característico de perdas por difusão através do próprio orifício de injeção da amostra, uma vez que maiores temperaturas implicam em maior pressão dentro do tubo e decorrente expansão do volume gasoso ali contido. Costuma-se também utilizar a temperatura mínima do patamar formado para preservar os equipamentos, dentre os quais o próprio tubo de grafite, visto que em temperaturas mais altas são favorecidas reações químicas diversas que podem envolver o próprio material do tubo, diminuindo significativamente a sua vida útil. Assim, nas presentes condições, tem-se indicada a temperatura de 1500 °C como a ideal para atomização do analito para os dois casos.

Na Figura 14, temos as curvas de otimização do padrão aquoso de Pb e da suspensão do MRC de sedimento LKSD-3 com adição de modificador na forma de sal, Pd-SAL.

Figura 14 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] com Pd-SAL.



Na Figura 14, pode-se observar a elevação das temperaturas de pirólise limites em comparação àquelas obtidas sem adição do modificador. Isto para ambos os casos, padrão aquoso e suspensão. A maior elevação se deu para o padrão aquoso, cuja temperatura se elevou de 600 °C, na análise anterior, para 1150 °C aqui. Para a suspensão a elevação foi menor, de 900 °C, na análise anterior, para 1100 °C aqui. Nestas condições, com a adição do modificador, ambas as temperaturas de pirólise limites atendem ao recomendado na literatura para possibilitar suficiente eliminação do conjunto de concomitantes presentes em matrizes sedimentares, de ao menos 1000 °C devido à sua maior complexidade. A adição do Pd, que se deu numa razão entre massas de cerca de 27000:1 em relação ao Pb, correspondendo aproximadamente a 50000 átomos de Pd para cada átomo de Pb, conferiu maior estabilidade térmica ao Pb durante a pirólise, tanto para o padrão aquoso como para a suspensão. Salienta-se que estes resultados, como já especificado, foram obtidos com o procedimento experimental de adição do modificador diretamente nas soluções e suspensões, não em injeção separada.

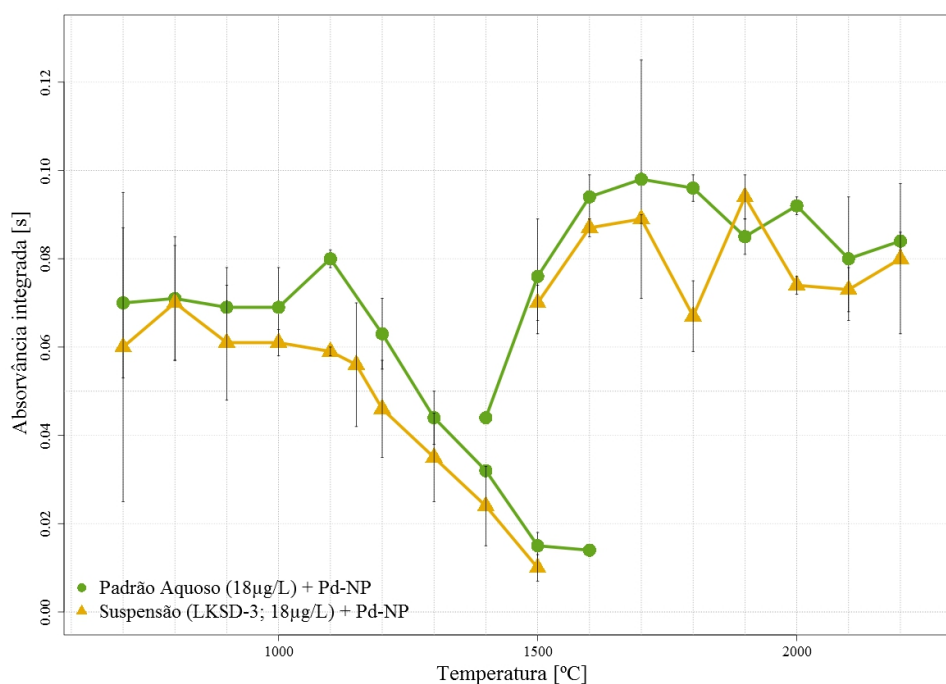
Ademais, nota-se uma diminuição na intensidade dos sinais comparativamente ao apresentados no gráfico anterior, sem o uso de modificador químico. Embora, de fato, a concentração de Pb nestas soluções aqui esteja 5% menor do que naquelas sem o uso de modificador, parte desta diminuição do sinal pode também ser decorrente de uma possível mudança no mecanismo de atomização do Pb devido à presença do Pd. A elevação também das temperaturas de atomização na presença do modificador químico, para cerca

de 1800 °C no padrão aquoso e 1750 °C para a suspensão, evidenciam esta influência do Pd no mecanismo de atomização do analito. São, agora, necessárias temperaturas mais elevadas para atomizá-lo.

Assim, pode-se concluir que o Pd na forma de sal efetivamente atuou como modificador químico. O efeito do Pd como modificador já foi muito estudado e está consolidado. [Ortner et al. \(2002\)](#) fornecem explicações quanto à interação de elementos do grupo da platina com a superfície do grafite através da formação de carbetos e intercalação dos modificadores com os sítios de grafite que atuam "segurando" o analito de forma a garantir sua maior estabilidade térmica.

Por fim, na Figura 15, as curvas de otimização do padrão aquoso de Pb e da suspensão do MRC de sedimento LKSD-3 com adição de modificador na forma de nanopartícula, Pd-NP.

Figura 15 – Curvas de otimização da TP e TA para determinação da [Pb] com Pd-NP.



Na Figura 15, pode-se observar que houve elevação das temperaturas de pirólise limites comparativamente àquelas obtidas sem adição do modificador, para o mesmo patamar apresentado com a adição do Pd-SAL. As temperaturas de pirólise otimizadas atingiram, nas presentes condições, 1100 °C para padrão aquoso e suspensão, evidenciando o ganho na estabilidade térmica do Pb durante a pirólise devido à adição do Pd também na forma de nanopartículas. Aqui, a adição de Pd se deu numa razão entre massas de cerca de 3600:1 em relação ao Pb, correspondendo aproximadamente a 7000 átomos de Pd para cada átomo de Pb. Salienta-se novamente que estes resultados foram obtidos também conforme o procedimento experimental sugerido para a adição do modificador, diretamente no preparo

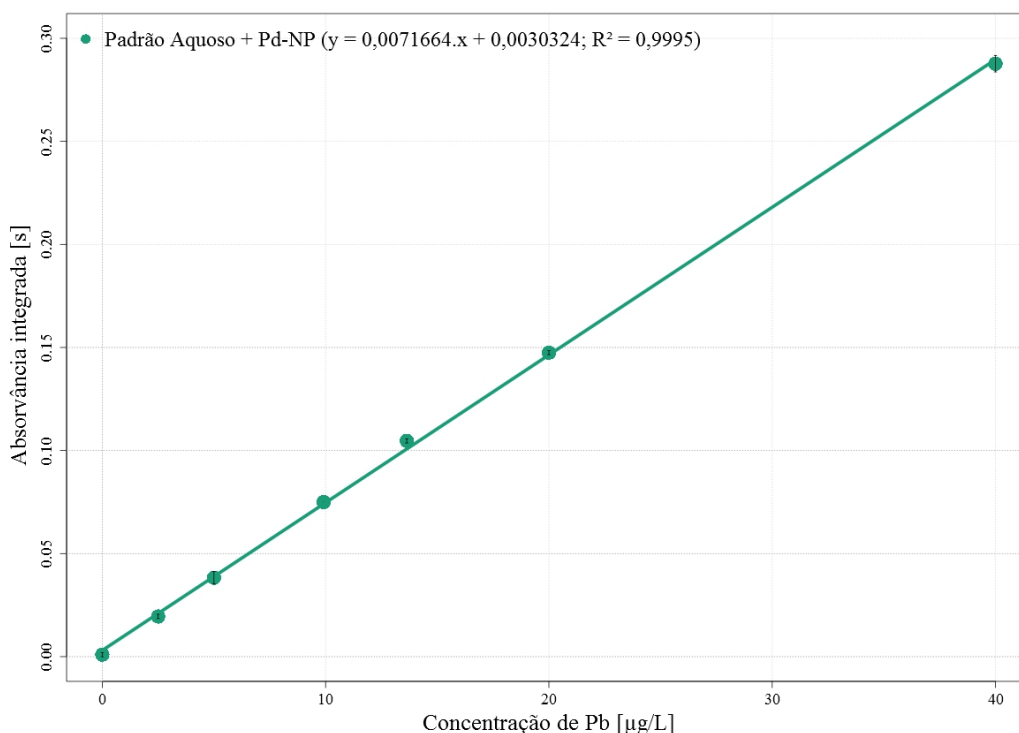
das soluções e suspensões. As temperaturas de atomização apresentaram também aqui uma elevação com a presença do modificador químico na forma de nanopartícula, embora um pouco menor que a obtida com o Pd-SAL, 1700 °C para padrão aquoso e suspensão. Nota-se também uma diminuição na intensidade dos sinais comparativamente ao não uso de modificador químico, explicada pelas mesmas razões anteriormente citadas, ligeira diminuição da concentração de Pb e possível mudança no mecanismo de atomização do Pb devido à presença do Pd, aqui Pd-NP.

Disto, conclui-se, finalmente, que o Pd na forma de nanopartículas também atuou efetivamente como modificador químico. O uso de nanopartículas de metais conhecido como bons modificadores é algo recente na Química Analítica e o mecanismo de ação ainda não é completamente conhecido, mas este tem sido explorado e aplicado em diversos estudos (HSU; JIANG; SAHAYAM, 2013; YI; JIANG; SAHAYAM, 2012). Nestes estudos realizados, o uso de suspensões coloidais de nanopartículas torna a ação do modificador mais efetiva. Com base nestas premissas, nos dados obtidos e observações de ganho de estabilidade térmica com o uso de NPs, optou-se pelo seu uso na sequência do presente trabalho, na etapa de determinação de Pb frente aos MRCs, com a configuração das temperatura de pirólise em 1150 °C e de atomização em 1800 °C.

6.2.2 Resultados da avaliação do método frente a materiais certificados

Os pontos para a curva de calibração obtidos com padrão aquoso (PA), estão apresentados abaixo, na Figura 16, juntamente com a reta resultante da regressão linear dos dados:

Figura 16 – Curvas de calibração em PA para determinação da [Pb] com Pd-NP.



Pode-se observar alguns pontos relevantes. Os dados resultaram numa boa linearidade, representada pelo coeficiente de determinação R^2 de valor 0,9995, indicando uma boa correlação entre as variáveis concentração de Pb e absorvância integrada. Outro aspecto é o coeficiente linear da reta, próximo a zero, com valor de 0,003 032 4 s. A proximidade do cruzamento da reta com a origem do gráfico é característica comum observada na curva de calibração realizada a partir de amostras com matrizes simples, como é o caso destes padrões aquosos, para o preparo dos quais foram adicionados apenas o próprio padrão de Pb, o ácido nítrico, o surfactante e a nanopartícula de Pd. Além destes, tem-se a sensibilidade do método representada pelo coeficiente angular da reta, tendo sido obtido o valor de $0,007\ 166\ 4\ \text{s L } \mu\text{g}^{-1}$.

Os limites de detecção, LD, e de quantificação, LQ, foram calculados seguindo-se o *método simplificado* e a *estimativa a partir da curva de calibração* respectivamente, conforme orientado pelo INMETRO (2016). Primeiramente, foram obtidos valores a partir de leituras de branco, estas realizadas em dia distinto daquele em que se deu a elaboração da curva de calibração. Os valores de LD e LQ calculados foram: $4,51\ \mu\text{g L}^{-1}$ e $13,67\ \mu\text{g L}^{-1}$. Tal valor de LQ, entretanto, está visivelmente além do esperado, em torno do quinto

ponto da curva de calibração aquosa (Figura 16). Vale ressaltar que as leituras do branco foram realizadas em dia distinto daquele da curva de calibração, procedimento não ideal, estando o instrumento com performance diferenciada em sensibilidade. Considerando a boa linearidade da curva de calibração, com $R^2 = 0,9995$, e o fato de todos os pontos iniciais respeitarem bem esta linearidade, optou-se por tomar como LQ instrumental o próprio valor do primeiro ponto analisado, $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, definindo um LD de $0,825 \mu\text{g L}^{-1}$. Convertendo-se as unidades, obtiveram-se os seguintes limites instrumentais estimados: LD = $1,20 \mu\text{g g}^{-1}$ e LQ = $3,64 \mu\text{g g}^{-1}$.

Ainda que diante de um método preliminar, não totalmente amadurecido, frente ao curto cronograma e com o objetivo de permitir ao estudante a experimentação do procedimento de determinação do analito em amostras, seguiu-se, utilizando-se esta curva de calibração, para a determinação da concentração de Pb nos MRCs definidos. Na Tabela 2, encontram-se os valores obtidos correspondentes a esta etapa de determinação. Estão apresentados os valores certificados esperados, os valores obtidos pelo método através da estratégia de calibração aquosa, e o fator do incremento resultante.

Tabela 2 – Concentrações de Pb esperadas e obtidas para as suspensões de MRCs + Pd-NP.

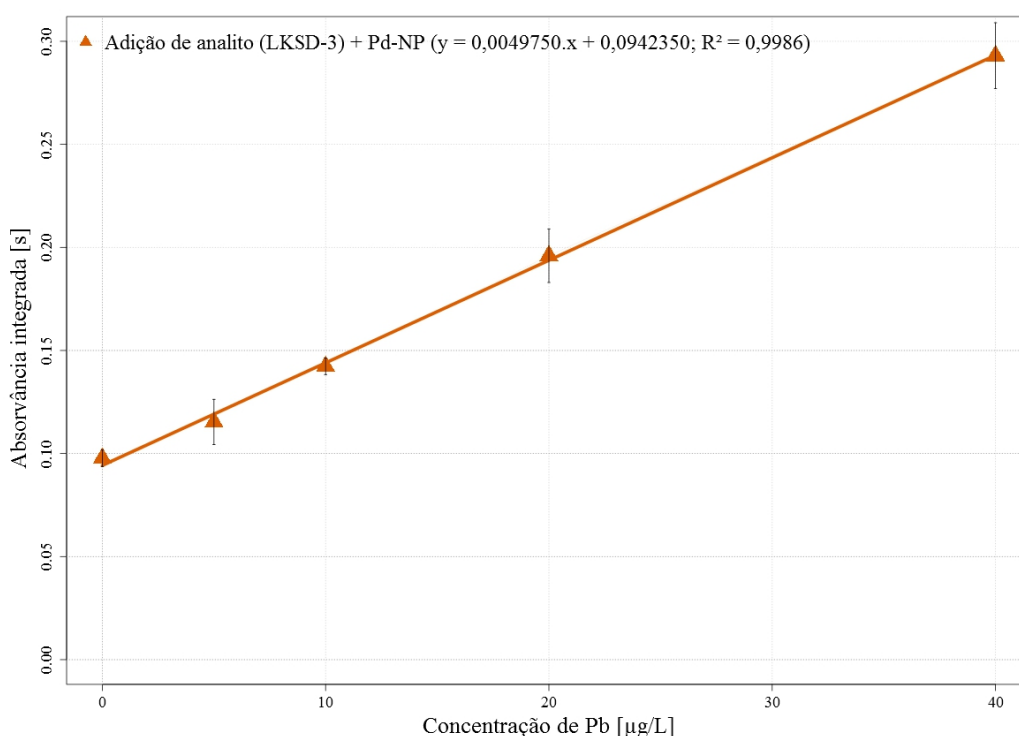
MRCs	Esperada [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Obtida [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Razão
LKSD-3	29 ± 3	47 ± 2	1,62
RS-3	$129 \pm 1,7$	232 ± 10	1,80
NCS DC 78301	79 ± 12	130 ± 6	1,65
NIST 2704	161 ± 17	280 ± 17	1,74

Ve-se que os valores de concentração de Pb obtidos para as suspensões dos quatro MRCs são maiores do que os valores certificados esperados. Estes resultados evidenciam uma sensibilidade ainda baixa do método. Compreender estes resultados exige a consideração de diversos fatores e parâmetros que interferem ao longo de todo o processo. Tem-se uma somatória de fatores. Uma boa parte das diferenças apresentadas deve estar relacionada à interferências não espectrais, relativas aos efeitos da matriz, reforçados por se estar aplicando resultados de absorvâncias medidos em suspensões de sedimentos sobre uma curva de calibração elaborada com padrões aquosos. Cabe, talvez, mencionar também a possível contribuição devida à variação de comportamento apresentada pelo equipamento ao longo do estudo. Tal variação, já evidenciada na apresentação dos valores de LD e LQ, ocorreu mesmo dentro das séries de medidas realizadas num mesmo dia, além de ocorrer

de um dia para o outro, e mostrou alcançar a mesma ordem de grandeza das concentrações aferidas.

Diante dos resultados destoantes decorrentes da baixa sensibilidade do método de calibração com padrões aquosos, partiu-se para a elaboração de curva de calibração por adição de analito, AA, método indicado para a eliminação de efeitos de matriz, por incorporar o mais aproximadamente possível a matriz componente das próprias amostras a serem analisadas. Abaixo, na Figura 17, estão mostrados os pontos para a curva de calibração obtidos através do método de adição de analito (AA), juntamente com a reta resultante da regressão linear dos dados:

Figura 17 – Curvas de calibração por AA para determinação da [Pb] com Pd-NP.



Pode-se observar aqui uma linearidade inferior àquela obtida com o PA, coeficiente de determinação R^2 de valor 0,9986, indicando uma diminuição da correlação entre as variáveis concentração de Pb e absorvância integrada. O coeficiente linear da reta aqui distanciou-se do zero, apresentando valor de 0,094 235 0 s. Isto era esperado uma vez que se trata de técnica de AA em que já há uma concentração inicial de Pb correspondente ao ponto inicial da curva, ponto de adição de $0,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. Também a sensibilidade do método, representada pelo coeficiente angular da reta, diminuiu cerca de 30 %, obtendo o valor de $0,004 975 0 \text{ s L } \mu\text{g}^{-1}$. Esta diminuição de sensibilidade também é comum quando no tratamento de amostras com matrizes mais complexas, como é o caso, por se tratar aqui de suspensão a partir do MRC de sedimentos, LKSD-3. Além disto, uma verificação importante da estratégia de curva de calibração por adição do analito se dá pela análise da projeção da reta até o eixo x. O valor em módulo da concentração nesta intersecção deve

igualar-se ao valor da concentração do analito presente no primeiro ponto da série utilizada para construção da curva, sobre a qual houve adição de $0,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. A concentração de Pb na suspensão deste primeiro ponto foi de exatos $7,9576 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, o valor para a mesma concentração inicial calculado a partir da projeção da reta resultante da regressão linear, foi de $18,94 \mu\text{g L}^{-1}$, 2,38 vezes maior que o esperado.

Estes resultados evidenciam a incapacidade de aplicação do método também com esta estratégia de calibração. Interferências ainda não estão resolvidas pelo método, em virtude de seu estágio preliminar. Uma possível explicação para estes comportamentos pode estar relacionada à razão utilizada entre Pd e Pb. A menor quantidade de Pd utilizada em comparação ao sugerido na literatura se deu pelo fato de os estudos terem se utilizado de nanopartículas de Pd sintetizadas para outros estudos no laboratório, incluindo doutorados, cujos cronogramas avançavam para muito além do presente trabalho. Por isto, a concentração de Pd na solução de nanopartículas ainda não havia sido determinada. Esta determinação se deu somente após o término dos estudos. O fato de todas as determinações terem sido realizadas utilizando-se Pd-NP, cujo mecanismo de atuação é ainda desconhecido e com a sua adição realizada já durante o preparo das suspensões também são elementos contribuintes a serem esclarecidos. Há todo um equilíbrio na distribuição e atuação destas nanopartículas de Pd no seio da solução, sobre as partículas de sedimento e, posteriormente, sobre a superfície do tubo de grafite que precisa ser melhor compreendido para que se compreenda a sua influência no mecanismo de atomização do Pb. A maneira como as nanopartículas de Pd interagem com a matriz sedimentar e seus minerais constituintes pode ser diferente daquela realizada pelo modificador quando na forma de sal. Assim, outros estudos similares usando-se esta forma convencional do Pd, na forma de sal, podem ajudar na compreensão acerca da atuação das nanopartículas nestas amostras e, conseqüentemente, contribuir na elucidação das diferenças encontradas. No entanto, a pouca quantidade de solução de nitrato de paládio disponível impossibilitou este estudo comparativo. Levantou-se também o questionamento sobre por quanto tempo e até que momento do processo as nanopartículas preservariam a sua estabilidade estrutural antes de se decomporem em átomos individualizados de Pd. Esta é uma outra sugestão que se faz de estudo complementar.

Tem-se, finalmente portanto, que os resultados indicam a necessidade de um maior aperfeiçoamento do método para que possa obter taxas mais exatas de recuperação do Pb e, assim, alcançar uma aplicabilidade prática na determinação da concentração deste analito em amostras de sedimentos.

6.3 Conclusões preliminares e perspectivas futuras

Houve, durante as análises, uma constante dificuldade relacionada à baixa razão entre sinal e ruído. Este aspecto pode ser bastante melhorado com a utilização de fontes de radiação mais intensas. A intensidade da fonte durante o estudo teve de ser mantida em nível não elevado em benefício da estabilidade do feixe de radiação. Atrelada também a esta baixa razão entre sinal e ruído está a variação no comportamento do equipamento observada durante as medições e sugeridas por alguns dos cálculos realizados, como procurou-se demonstrar. Uma eventual verificação da parte óptica do instrumento, incluindo realinhamentos e diminuição de fontes de vibração podem ajudar a resolver estes problemas.

A despeito destes entraves, muito se avançou tecnicamente e todo um conjunto de pontos, hipóteses, conclusões e sugestões positivas pode ser produzido a partir do trabalho desenvolvido, demonstrando o seu rico aproveitamento. A seguir, os destaques:

- #1 os resultados obtidos da composição elementar de sedimentos coletados na Esec Carijós, mesmo que qualitativos, podem ser úteis por si só a estudos diversos. Este estudo indica que os dois métodos de preparo utilizados AR e ARI, são assemelhados e não complementares, tendo apresentando resultados muito próximos em cada MRC. As pequenas diferenças observadas, contudo, sugerem uma possível relação de preferência do preparo com ARI para a digestão de sedimentos com granulometrias maiores e do preparo com AR para digestão dos de granulometrias menores, conforme análise teórica apresentada. Tais preferências precisariam ser confirmadas por estudos complementares experimentais de granulometria sobre os materiais;
- #2 a homogeneidade da umidade apresentada pelas amostras de sedimentos coletados em áreas bem distintas da estação ecológica, levantou a hipótese de existência de um equilíbrio entre consistência e granulometria desenvolvido no ambiente, este que pode indicar a umidade como propriedade formadora e identificadora dos ambientes naturais. Disto, sugere-se um estudo dedicado para a construção de um mapa de umidade e granulometria dos sedimentos de um dado ambiente para a verificação da hipótese;
- #3 levantou-se a hipótese de que os procedimentos de moagem, habituais na produção de MRCs de sedimentos, possam estar descaracterizando aspectos dos sedimentos em comparação àqueles do ambiente natural, anulando comportamentos visíveis aos processos analíticos. Disto, sugere-se estudo específico para verificação;

- #4 o Pd efetivamente atuou como modificador químico na determinação da [Pb] em ambas as formas em que foi utilizado, sal e nanopartícula, aumentando a estabilidade térmica deste analito tanto nos padrões aquosos como nas suspensões estudadas;
- #5 o estudo em torno da determinação da [Pb] frente aos MRCs, embora evidencie o estágio preliminar do método, parece indicar uma certa robustez, apontando para uma potencialidade no uso de nanopartículas de Pd como modificador químico para a determinação deste analito em sedimentos. Disto, sugere-se a necessidade de estudos complementares, em nível de mestrado ou doutorado;
- #6 a técnica experimentada de adição do modificador químico já durante o preparo da solução a ser analisada por GF AAS funcionou em todos os casos aqui estudados, demonstrando que talvez se possa economizar a etapa habitual de injeção do modificador em separado durante a análise junto ao equipamento.

Como sempre, para cada estudo realizado, novas questões se apresentam. Espera-se que o presente trabalho, com seus resultados e reflexões, contribua neste processo.

Referências

- ALVES, F. L. et al. River sediment analysis by slurry sampling FAAS: determination of copper, zinc and lead. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 12, n. 6, p. 799–803, 2001. Citado na página 83.
- AMAI, R. S.; ROCHA, F. R.; NÓBREGA, J. A. Background signals in instrumental analysis: an essential discussion in undergraduate courses. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 40, n. 2, p. 228–237, 2017. Citado na página 30.
- BORGES, D. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica*, v. 18, n. 18, p. 58–67, 2005. Citado na página 83.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico*. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2006. 44 p. (Série A. Normas e Manuais Técnicos). Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. ISBN 85-334-1145-6. Citado na página 24.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - MMA. *O que é o CONAMA?* 2017. Acessado em: 12/02/2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Citado na página 84.
- CHAND, V.; PRASAD, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: a comparative study of two digestion techniques. *Microchemical Journal*, Elsevier, v. 111, p. 53–61, 2013. Citado na página 83.
- CHIFFOLEAU, J.-F. et al. *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. Plouzané: Ifremer, 2004. 46 p. ISBN 978-2-84433-122-9. Citado na página 34.
- COELHO, K. d. S. et al. *A resistência à nova proposta de Plano Diretor apresentada pela Prefeitura Municipal de Florianópolis: uma análise das práticas alternativas de organizar*. 358 p. Tese (Doutorado em Administração) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Citado na página 79.
- DUARTE, C. M.; MIDDELBURG, J. J.; CARACO, N. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. *Biogeosciences*, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2005. Citado na página 81.
- FADIGAS, F. d. S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, SciELO Brasil, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006. Citado na página 22.
- FURUKAWA, K.; WOLANSKI, E.; MUELLER, H. Currents and sediment transport in mangrove forests. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 301–310, 1997. Citado na página 81.
- GOLDSTEIN, L. Sur la théorie des phénomènes de diffusion atomique. *Journal de Physique et le Radium*, Société Française de Physique, v. 7, n. 6, p. 255–262, 1936. Citado na página 25.

- HALLIS, L. J. et al. Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 350, n. 6262, p. 795–797, 2015. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/350/6262/795>>. Citado na página 77.
- HAMELINK, J. et al. *Bioavailability: physical, chemical, and biological interactions*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 239 p. (SETAC special publications series). ISBN 1-56670-086-8. Citado na página 82.
- HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, Soil Science Society of America, v. 47, n. 1, p. 47–51, 1983. Citado na página 23.
- HARTOGH, P. et al. Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103p/Hartley 2. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 478, n. 7368, p. 218–220, 2011. Citado na página 77.
- HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. M. et al. Determination of heavy metals in marine sediments using MAME-GFAAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, v. 30, n. 2, p. 435–442, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 83.
- HINDERBERGER, E.; KAISER, M.; KOIRTYOHANN, S. Furnace atomic absorption analysis of biological samples using the l'vov platform and matrix modification. *Atomic spectroscopy*, v. 2, n. 1, p. 1, 1981. Citado na página 33.
- HSU, W.-H.; JIANG, S.-J.; SAHAYAM, A. Determination of Cu, As, Hg and Pb in vegetable oils by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with palladium nanoparticles as modifier. *Talanta*, Elsevier, v. 117, p. 268–272, 2013. Citado na página 58.
- IACONO, C. L. et al. Very high-resolution seismo-acoustic imaging of seagrass meadows (Mediterranean Sea): Implications for carbon sink estimates. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 35, n. 18, 2008. Citado na página 81.
- IBGE. *Estimativa da População 2016*. Brasília, 2016. 104 p. Coordenação de População e Indicadores Sociais. Citado na página 79.
- INMETRO. *Orientação sobre Validação de métodos analíticos*. Rio de Janeiro, 2016. 31 p. Coordenação Geral de Acreditação. Citado na página 59.
- ISLAM, M. S. et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, Elsevier, v. 48, p. 282–291, 2015. Citado na página 35.
- ISSAQ, H. J.; ZIELINSKI, W. L. Loss of lead from aqueous solutions during storage. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 46, n. 9, p. 1328–1329, 1974. Citado na página 33.
- JIANG, X. et al. Nanomaterials in analytical atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 39, p. 38–59, 2012. Citado na página 31.
- JOST, C. L. et al. Sequential voltammetric determination of uranium, cadmium and lead by using the ex situ bismuth film electrode: Application to phosphate fertilizers. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 287–295, 2016. Citado na página 83.

- KELLY, M. et al. *Mining and the freshwater environment*. London and New York: Springer Applied Science, 2012. 231 p. ISBN 978-94-010-7105-5. Citado na página 82.
- LAVOISIER, A. L. *Traité Élémentaire de Chimie*. Paris, França: Académie des Sciences, 1789. Citado na página 76.
- LEGRET, M. et al. Interferences des elements majeurs sur la determinacion de Pb, Cu, Cd, Cr et Ni dans les sediments de cours d'eau et les boues de stations d'epuration par spectrometrie d'absorption atomique sans flamme. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 149, p. 107–114, 1983. Citado na página 33.
- LEOPOLD, L. B.; MADDOCK, T. *The hydraulic geometry of stream channels and some physiographic implications*. Washington: US Government Printing Office, 1953. v. 252. Geological Survey Professional Paper 252. Citado na página 21.
- LERMAN, A.; MEYBECK, M. *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*. Dordrecht and Boston and London: Kluwer Academic Publishers, 1988. v. 251. 375 p. (NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 251). Citado na página 21.
- LIANG, S. et al. Determinacion of 9 heavy metal elements in sediment by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, Editorial Office, Spectroscopy and Spectral Analysis, v. 32, n. 3, p. 809–812, 2012. Citado na página 83.
- L'VOV, B. Fifty years of atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical chemistry*, Springer, v. 60, n. 4, p. 382–392, 2005. Citado na página 27.
- MARCHAND, C. et al. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). *Chemical Geology*, Elsevier, v. 300, p. 70–80, 2012. Citado na página 81.
- MARTIN, J.-M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 173–206, 1979. Citado na página 33.
- MARTY, B. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 313–314, p. 56 – 66, 2012. ISSN 0012-821X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X11006388>>. Citado na página 77.
- MIMURA, A. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb from sediment, followed by FAAS and GFAAS analysis. *Journal of AOAC International*, AOAC International, v. 99, n. 1, p. 252–259, 2016. Citado na página 35.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*, Washington, v. 15, p. 119–129, 2004. Citado na página 24.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. *Handbook of techniques for aquatic sediments sampling*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. Citado na página 21.

- NISSENBAUM, A.; SWAINE, D. J. Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 40, n. 7, p. 809–816, 1976. Citado na página 81.
- NOMURA, C. S. et al. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, v. 31, n. 1, p. 104–113, 2008. Citado na página 27.
- NUNES, A. M. *Estudo da influência de modificadores químicos para a determinação de chumbo por GF AAS na presença de sulfatos*. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005. Citado na página 30.
- OLIVEIRA, R. C. B. d. *Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio jaguaribe, Nordeste do Brasil*. 145 p. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- ORTNER, H. et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (a tutorial review). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 57, n. 12, p. 1835–1853, 2002. Citado na página 57.
- OTTAWAY, J. Silver medal lecture. In: ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. *Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society*. London, 1976. v. 13, n. 7, p. 185–192. Citado na página 33.
- PAGLIOSA, P.; FONSECA, A.; BARBOSA, F. Evidence of systemic changes in trace metal concentrations in subtropical estuarine sediments as a result of urbanization. *Journal of Coastal Research*, JSTOR, p. 1078–1083, 2006. Citado na página 88.
- PRICE, W. J. *Spectrochemical analysis by atomic absorption*. London: Heyden & Son, Incorporated, 1979. 392 p. ISBN 90-85501-455-5. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 27.
- RANTALA, R.; LORING, D. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, v. 14, n. 5, p. 117–120, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- RANTALA, R.; LORING, D. A rapid determination of 10 elements in marine suspended particulate matter by atomic absorption. *Atomic Absorption News*, v. 16, p. 51–52, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- REICHERT, J. M. et al. *Fundamentos da ciência do solo*. Santa Maria, 2007. 169 p. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- RESANO, M.; FLÓREZ, M. R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 3, p. 401–412, 2012. Citado na página 31.
- ROSSETTO, A. M. et al. *Proposta de um sistema integrado de gestão do ambiente urbano (SIGAU) para o desenvolvimento sustentável de cidades*. 358 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Citado na página 79.

RUBEY, W. W. Geologic history of sea water an attempt to state the problem. *Geological Society of America Bulletin*, Geological Society of America, v. 62, n. 9, p. 1111–1148, 1951. Citado na página 77.

RUPPENTHAL, J. E. *Toxicologia*. Santa Maria: Rede e-Tec Brasil, 2013. 128 p. Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria. Citado na página 24.

SANTIAGO, A. G.; LOCH, C.; WALKOWSKI, M. da C. O Plano Diretor como estratégia de organização espacial e o planejamento turístico de Florianópolis-sc. *Revista Brasileira de Pesquisa em Turismo*, v. 2, n. 2, p. 64–83, 2008. Citado na página 79.

SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 41, n. 11, p. 1157–1165, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.

SIMPSON, S. L. et al. *Handbook for sediment quality assessment*. Bangor, NSW: Centre for Environmental Contaminants Research, 2005. Citado na página 82.

SÃO PAULO (Estado). CETESB. *Cádmio e seus compostos*. São Paulo, 2016. 3 p. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cadmio-1.pdf>>. Citado na página 84.

SÃO PAULO (Estado). CETESB. *Chumbo e seus compostos*. São Paulo, 2016. 4 p. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Chumbo.pdf>>. Citado na página 84.

SÃO PAULO (Estado). CETESB. *Cobre*. São Paulo, 2016. 3 p. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Cobre.pdf>>. Citado na página 84.

SÃO PAULO (Estado). CETESB. *Zinco*. São Paulo, 2016. 3 p. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/zinco.pdf>>. Citado na página 84.

SOUZA, D. S. M. et al. Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters. *Ecotoxicology and environmental safety*, Elsevier, v. 76, p. 153–161, 2012. Citado na página 79.

SPALDING, M.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. *World atlas of mangroves*. London: Earthscan, 2010. ISBN 978-1-84407-657-4. Citado na página 81.

STEPHENS, G. L. et al. The albedo of Earth. *Reviews of Geophysics*, Wiley Online Library, v. 53, n. 1, p. 141–163, 2015. Citado na página 77.

SUN, J.; WANG, M.; HO, Y. A historical review and bibliometric analysis of research on estuary pollution. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, n. 64, p. 13–21, 2012. Citado na página 80.

- TCSC. Auditoria Operacional CASAN - ETE Insular. *Tribunal de Contas de Santa Catarina, 24 de agosto de 2005*, 2005. Disponível em: <<http://www.tce.sc.gov.br/files/file/auditoria/casan-ete.pdf>>. Citado na página 79.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979. Citado na página 32.
- UN. *The human rights to safe drinking water and sanitation*. New York, 2016. 6 p. General Assembly A/RES/70/169. Disponível em: <http://www.un.org/en/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/70/169>. Citado na página 78.
- UN-DESA. *World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights*. New York: United Nations, 2015. 32 p. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. ISBN 978-92-1-151517-6. Disponível em: <<https://esa.un.org/unpd/wup/publications/files/wup2014-highlights.Pdf>>. Citado na página 79.
- UN-FAO. *The World's Mangroves 1980–2005*. Roma: United Nations, 2007. 77 p. (FAO Forestry Paper, 153). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Communication Division. ISBN 978-92-5-105856-5. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/010/a1427e/a1427e00.htm>>. Citado na página 81.
- UN-WATER. *Sanitation Drive to 2015: Planners' Guide*. New York, 2012. 76 p. Disponível em: <<http://sanitationdrive2015.org/wp-content/uploads/2013/05/PlannersGuide-V4b.pdf>>. Citado na página 78.
- USEPA. Method 7010 (SW-846): Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, revision 0. United States Environmental Protection Agency, 1998. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7010.pdf>>. Citado na página 29.
- VANNOTE, R. L. et al. The river continuum concept. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, NRC Research Press, v. 37, n. 1, p. 130–137, 1980. Citado na página 21.
- VOLYNSKY, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 103–150, 2000. Citado na página 30.
- WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, Elsevier, v. 7, p. 108–117, 1955. Citado na página 25.
- WALTHER, J. V. *Essentials of geochemistry*. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2009. ISBN 978-0-7637-5922-3. Citado na página 21.
- WANG, Y. et al. Heavy metal contamination in a vulnerable mangrove swamp in South China. *Environmental monitoring and assessment*, Springer, v. 185, n. 7, p. 5775–5787, 2013. Citado na página 81.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-35-2-761169-0. Citado 5 vezes nas páginas 26, 28, 29, 31 e 32.
- YAN-ZHONG, L.; ZHE-MING, N.; PENG-YUAN, Y. Software development for atomic absorption spectrometry—a decade of progress. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 10, p. 699–702, 1995. Citado na página 27.

YI, Y.-Z.; JIANG, S.-J.; SAHAYAM, A. Palladium nanoparticles as the modifier for the determination of Zn, As, Cd, Sb, Hg and Pb in biological samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 3, p. 426–431, 2012. Citado na página [58](#).

Apêndices

APÊNDICE A – Aspectos ambientais complementares

Este apêndice traz uma revisão bibliográfica complementar ao trabalho desenvolvido em química analítica, destacando a importância de ampliarmos nossa consciência a respeito da relação que desenvolvemos com a substância predominante no conjunto dos processos aqui abordados: a água.

A.1 A descoberta da água

No século XVIII, ainda muito recentemente, consolidou-se uma revolução em nossa visão a respeito da constituição da matéria. A visão aristotélica, que perdurava por quase dois mil anos e tratava a matéria como sendo composta por quatro elementos fundamentais (terra, ar, água e fogo), não resistiu ao Iluminismo e suas criações, dentre as quais estava a ciência moderna. Surgia uma nova concepção da matéria apoiada sobre um número maior de constituintes fundamentais, abrindo as portas para a composição do grupo dos elementos químicos atuais. Foi um período extraordinário para o conhecimento humano e que nos aportou inúmeros avanços e descobertas. Naquele momento, a água, antes elemento entendido como fundamental, foi sintetizada a partir da queima do gás hidrogênio e tal processo artificial foi explicado conforme a nova visão das coisas. Grandes nomes contribuíram com esses avanços. Um deles, que pode ser considerado um dos pais da química moderna, foi Antoine Lavoisier, Figura 18. Através de seu *Traité Élémentaire de Chimie*, de 1789, pode-se reviver o magnífico momento da descoberta e do batismo do mais fundamental dentre os elementos: o hidrogênio, H.

Figura 18 – Retrato de *Antoine-Laurent Lavoisier* e sua mulher, *Jacques-Louis David* ¹.



Fonte: The Metropolitan Museum of Art ²

Ainsi l'eau, indépendamment de l'oxygène, qui est un de ses principes, et qui lui est commun avec beaucoup d'autres substances, en contient un autre qui lui est propre, qui est son radical constitutif, et auquel nous nous sommes trouvés forcés de donner un nom. Aucun ne nous a paru plus convenable que celui d'hydrogène, c'est-à-dire "principe générateur de l'eau", de ὕδωρ, eau, et de γένεσις, j'engendre. Nous appellerons gaz hydrogène la combinaison de ce principe avec le calorique, et le mot d'hydrogène seul exprimera la base de ce même gaz, le radical de l'eau. (LAVOISIER, 1789)

Neste momento, a água foi descoberta pela humanidade do ponto de vista químico moderno.

¹ pintor neoclássico francês, óleo sobre tela, 1788, dimensões: 259,7 x 194,6cm.

² imagem disponível em: <<http://www.metmuseum.org/>>, acesso em 20 de março de 2017, número inventário: 1977.10.

A.2 Figadal relação entre a água e o nosso planeta

Muito antes dos extraordinários avanços científicos e tecnológicos do Iluminismo, antes mesmo da evolução que originou a espécie humana e anterior ainda ao próprio surgimento da vida, a água já desempenhava um papel relevante na natureza do planeta.

Segundo (RUBEY, 1951), os oceanos não poderiam ter sido formados a partir somente de alterações nas próprias rochas da superfície terrestre. Inúmeros estudos têm investigado a possível origem dos chamados voláteis terrestres (água, carbono, nitrogênio e gases nobres). Tais estudos comparam a proporção isotópica terrestre de certos elementos, como a relação D/H, com a proporção encontrada em nebulosas e cometas. Um dos trabalhos indica a existência, no interior da Terra, de componente com uma relação D/H herdada da *nebulosa protossolar*³ (HALLIS et al., 2015). Outro apresenta a descoberta da mesma assinatura isotópica terrestre de D/H no cometa 103P/Hartley 2, sugerindo a possibilidade de os oceanos terem se originado a partir de certos cometas específicos (HARTOGH et al., 2011; MARTY, 2012). Estas evidências demonstram que a origem da água na composição de nosso planeta remonta à própria *acrecção*⁴ da *proto-Terra*⁵. A partir do que, seguiu influenciando continuamente todo o desenvolvimento e os estágios de formação subsequentes do planeta como um dos fatores mais determinantes da natureza que se formou.

A água continua a desempenhar tal papel, permanecendo intrinsecamente relacionada às formações e processos naturais terrestres. Sejam eles biológicos, geológicos, climáticos, dentre outros, Figura 19. O albedo terrestre, por exemplo, abordado nas recentes questões climáticas, é altamente regulado pelas nuvens (STEPHENS et al., 2015). A água, que dá constituição às nuvens, participa diretamente do balanço de

Figura 19 – *Mount Assiniboine, Canada.*



Fonte: Joe Sumner ⁶

radiação que adentra o sistema terrestre através da atmosfera. Com a mesma relevância, participa de incontáveis outros processos e ciclos naturais. Por conseguinte a toda esta atuação, tudo em nosso planeta reage, se desenvolve e se estrutura considerando a sua presença, incluindo a própria vida e, dentro desta, evidentemente a sociedade humana.

³ nebulosa gasosa da qual se originou o sistema solar.

⁴ fase de aglomeração de material por efeito da gravitação.

⁵ termo utilizado para identificar o primeiro estágio de formação do planeta Terra.

⁶ fotógrafo, imagem disponível em: <<http://newperspectivephoto.deviantart.com/>>, acesso em 12 de fevereiro de 2017, foto tirada em 5 de agosto de 2012, 11:05:41 AM.

A.3 Água: espelho tanto para a evolução como para a insipiência

A despeito de todo desenvolvimento e avanço tecnológico, além de toda a experiência, acumulados por nossa sociedade, estamos ainda aprendendo a cuidar da qualidade da água que utilizamos e de nossas questões sanitárias. São indignas as condições a que ainda estamos sujeitos e que indicam uma mentalidade social muito aquém e em total descompasso com os avanços tecnológico adquiridos.

*...more than 2.4 billion people still do not have access to improved sanitation facilities, including more than 946 million people who still practise **open defecation**⁷, which is one of the clearest manifestations of poverty and extreme poverty, (UN, 2016)*

Se olharmos além das implicações imediatas da defecação aberta⁷, encontramos significativos danos ambientais devido a grande quantidade de esgoto não tratado e lama fecal descarregados em rios, lagos e áreas costeiras. Esse tipo de poluição impacta a usabilidade tanto de águas de solo, como de águas de superfície, além de provocar severas rupturas nos processos ambientais, ameaçando os ecossistemas (UN-WATER, 2012).

Além dos dejetos fecais, lançamos diretamente nas águas também resíduos industriais, agrotóxicos, materiais radioativos, plásticos e eletrônicos... Adicionados a esses estão as frações dos poluentes gasosos que se dissolvem nas águas e os que caem com a chuva. Todos esses poluentes terminam por percorrer trechos do ciclo da água em nosso meio ambiente e muitos deles eventualmente atravessam áreas de manguezal antes de alcançarem o mar, de onde partem em oceano aberto para se espalhar virtualmente por todo o planeta. Os mangues são como um último filtro natural dos impactos das políticas e ações de uma dada região, coletadas pelas bacias hidrográficas locais, antes de que suas consequências sigam para a mencionada difusão global. Servem, assim, como um retrato do caráter e dos princípios morais das sociedades locais, principalmente em face ao respeito com que consideram o meio ambiente e os demais grupos sociais humanos.

Estudos de acompanhamento da qualidade das águas e de identificação dos reflexos no meio ambiente decorrentes do relacionamento que cultivamos com a água, o impacto em ecossistemas, seus organismos e habitats, como o estudo de análise do estoque de metais pesados em sedimentos de rios em áreas urbanas, como o aqui proposto, são esforços úteis e necessários nesse processo de autocrítica e evolução.

⁷ defecação em campos, florestas, arbustos, corpos d'água ou outros espaços abertos (UN-WATER, 2012).

A.4 Florianópolis-SC, Brasil: um panorama da situação

Florianópolis é uma cidade litorânea, representando bem toda esta relação estreita descrita que historicamente cultivamos com a água. A atividade pesqueira, as praias e o turismo compõe importantes aspectos da cidade. Do ponto de vista econômico, Florianópolis possui uma diversidade de padrões sociais e, embora tenha um IDH relativamente bem posicionado no Brasil, enfrenta grandes problemas sociais estruturais (SANTIAGO; LOCH; WALKOWSKI, 2008; COELHO et al., 2012; ROSSETTO et al., 2003).

Analisando o contexto global, temos que em 2014 no mundo, 54% das pessoas já viviam em cidades. Sendo projetado para 2050 uma população urbana de 66%. Desta população urbana atual, apenas 1 em cada 8 pessoas vivem nas 28 megacidades do mundo com mais de 10 milhões de pessoas. Quase a metade da população urbana global reside em cidades com menos de 500 mil habitantes (UN-DESA, 2015), sendo Florianópolis uma destas cidades, com uma população estimada em 477.798 pessoas (IBGE, 2016).

Ademais, também a mentalidade do tratamento que se dá à água é aqui a mesma daquela em muitas cidades pelo mundo, onde boa parte dos dejetos produzidos, principalmente dos provenientes do esgoto doméstico, é lançada nos rios e córregos que atravessam a cidade. Outra parte é aqui, decorrente da política sanitária do próprio governo, lançada diretamente ao mar através de emissários submarinos, que nada mais são do que esgotos mal tratados lançados diretamente no mar para diluição (TCSC, 2005).

Aqui, se cultivam ostras que, por serem organismos filtradores e estarem imersos em águas poluídas, absorvem vírus, bactérias, protozoários e compostos químicos, que ficam retidos em seus tecidos protegidos da ação da radiação ultravioleta, além de, conforme (SOUZA et al., 2012), bioacumularem pesticidas e metais.

Além da possibilidade de ingestão de poluentes e agentes patógenos durante a alimentação com frutos do mar, os habitantes e turistas da cidade tem contato direto também em atividades de lazer, conforme amplamente difundido pelos meios de comunicação. Em 2016, por exemplo, dezenas de turistas lotaram os postos de atendimento da cidade apresentando sintomas como vômito, diarreia e náusea, decorrentes da poluição nas praias. Sintomas típicos de regiões subdesenvolvidas onde o esgoto corre a céu aberto, exatamente o que literalmente ainda ocorre aqui, em ruas e córregos da cidade.

Toda contaminação associada com os corpos d'água tem como destino majoritário os sedimentos, sendo este compartimento da biosfera um registro histórico do quadro de poluição. Valendo-se disto, o presente trabalho explora a aplicação das metodologias analíticas utilizadas em estudos de monitoramento ambiental exatamente sobre este tipo de amostra.

A.5 Estuários: tomada de consciência e correlações

Os estuários formam alguns dos ambientes costeiros mais singulares, que podem ser entendidos como aquelas áreas em que há a interação da água doce com a água do mar, a terra e a atmosfera, Figura 20. Além da superfície, onde rios e lagoas se comunicam com o mar, esta interação se dá também no próprio subsolo. As áreas superficiais assumem características mais perceptíveis e desenvolvem um papel importante também à biosfera.

Figura 20 – *Eastern Cape, South Africa.*



Fonte: Peter Chadwick ⁸

A humanidade concentra historicamente boa parte de sua presença e de suas atividades em ambientes costeiros. Fazendo com que estas áreas reflitam sobremaneira as pressões decorrentes desta ocupação. O crescimento populacional humano e o decorrente incremento na atividade industrial, comercial, turística, tecnológica dentre outras, regidos pelo atual sistema econômico-produtivo, intensificou os processos impactantes sobre esses ambientes. Por se tratar de uma interface (continente/oceano) na qual se dão importantes processos e fenômenos naturais que constroem as próprias características do ecossistema global, esforços têm sido direcionados pela sociedade para uma maior compreensão da situação atual destas áreas, do seu funcionamento e de sua importância.

Um estudo bibliométrico realizado em torno do tema da poluição em estuários, abrangendo o período entre 1991 e 2010 e com mais de cinco mil artigos científicos analisados, mostrou um significativo e consistente incremento da quantidade de publicações abordando esta questão, de 95 artigos em 1991 para 451 artigos em 2010, demonstrando a crescente tomada de consciência e preocupação da sociedade com esse ambiente em particular. Metais pesados, incluindo principalmente Hg, Cd, Cu e Pb, compuseram o principal tipo de poluente analisado, seguido dos PAHs (*Polycyclic aromatic hydrocarbons*). O sedimento, que absorve e funciona como reservatório de poluentes ambientais e de onde esses atingem a vida bentônica, foi o termo mais frequentemente utilizado nos artigos avaliados. Considerando os critérios da pesquisa, dos quinze países que mais produziram artigos, o Brasil é ranqueado em 8º lugar, com um total de 234 artigos, sendo a USP a melhor classificada brasileira, 13ª instituição mais produtiva. A UFSC, ao lado da PUC-RJ com 11 artigos publicados, ficou ranqueada na 135ª colocação geral, 8ª posição dentre as brasileiras, atrás da USP(13ª, 57 artigos), UFF(33ª, 32), UFRJ(67ª, 20), UFPR(83ª, 17), UERJ(102ª, 14), FURG(113ª, 13) e UFPE(122ª, 12). Considerando o ranque da instituição como primeiro autor do artigo, a posição da UFSC é a 236ª (SUN; WANG; HO, 2012).

⁸ fotógrafo, imagem disponível em: <<http://www.gettyimages.fr/>>, acesso em 12 de fevereiro de 2017.

A.6 Manguezais: filtros naturais para metais e outros despejos

Florestas de manguezais são um tipo de estuário bem característico, com suas espécies vegetais próprias resistentes à alta salinidade e às oscilações das marés. Ocupam 15 milhões de hectares das costas tropicais e subtropicais no mundo. Apesar de representarem apenas 1% de toda a área florestal tropical, são ecossistemas altamente produtivos e ricos em biodiversidade, constituídos de uma variada fauna, incluindo mamíferos, pássaros, répteis, peixes e moluscos (SPALDING; KAINUMA; COLLINS, 2010). Os manguezais representam uma interface entre comunidades terrestres e marinhas. Recebem diariamente a entrada tanto de água doce, sedimento e nutrientes provenientes dos rios terra acima, como de água do oceano (pelas marés) (UN-FAO, 2007) e tudo o mais que acompanha tais fluxos, como exemplificado na Figura 21.

Figura 21 – Florianópolis, Brasil.



Fonte: Felipe Carneiro ⁹

No interior dos manguezais, o fluxo de água das marés assume um complexo padrão de circulação por dentro a vegetação em decorrência da fricção da água com esta última. Característica desse fluxo é a formação de jatos, turbilhões e zonas de estagnação. Estas últimas conferem a efetiva capacidade dos manguezais de capturar materiais suspensos na coluna d'água (FURUKAWA; WOLANSKI; MUELLER, 1997). Por serem regiões com menor energia cinética, permitem a deposição do material suspenso. O projeto *the Blue Carbon initiative* (BC) destaca o fato de o carbono sequestrado em ambientes costeiros, diferentemente do que ocorre em ecossistemas terrestres, poder permanecer estocado em seu sedimento por longuíssimos períodos de tempo (de séculos a milênios) (DUARTE; MIDDELBURG; CARACO, 2005; IACONO et al., 2008).

A pressão demográfica e o desenvolvimento têm levado ao aumento da liberação de metais no meio ambiente, incluindo uma extensa quantidade de esgoto, principalmente em países emergentes onde estão localizados 90% dos manguezais (MARCHAND et al., 2012). A alta afinidade da matéria orgânica, MO, em complexar metais (NISSENBAUM; SWAINE, 1976) somada à característica dos manguezais de capturar partículas suspensas resulta no aumento da concentração daqueles metais no sedimento desses ambientes, impactando seus organismos bentônicos e, conforme (WANG et al., 2013), as próprias plantas. Considerando a toxicidade e persistência de metais de transição, esses representam um risco para os ecossistemas dos manguezais, impactando sua biodiversidade e o importante papel que desenvolvem na natureza em benefício da própria sociedade humana.

⁹ fotógrafo, imagem disponível em: <http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/DC_mangue/>, acesso em 12 de fevereiro de 2017.

A.6.1 Metais em manguezais

Em ambientes estuarinos, como em manguezais, os metais se espalham pelas diferentes fases e tecidos componentes do sistema, podendo ser encontrados na coluna d'água, no sedimento, nas plantas e nos animais. Sendo assim, a amostragem para um dado estudo é pensada conforme os objetivos pretendidos.

Em análises de toxicidade, por exemplo, torna-se importante compreender as formas físicas e químicas que um metal assume, considerando fatores como o estado de oxidação, precipitação e adsorção, a complexação e a formação de compostos organometálicos (HAMELINK *et al.*, 1994), sendo esta especiação, portanto, especialmente mais importante do que a concentração total na compreensão dos efeitos sobre a biota (KELLY *et al.*, 2012). O equilíbrio entre as diferentes espécies de um metal depende de inúmeros fatores ambientais, como: temperatura, salinidade, oxigenação e pH da água, concentração de MO e de outros poluentes, a granulometria do sedimento, a energia cinética no sistema de marés, dentre muitos outros, incluindo a própria biota e seus próprios ciclos.

Muitas vezes o intuito do estudo é a aferição da concentração total dos metais no ambiente estudado, não importando com quais espécies químicas o metal está associado.

Em todo caso, a coluna d'água num manguezal está mais exposta e sujeita a variações momentâneas em suas propriedades e composição, por exemplo, devido à diluição por uma chuva ou qualquer outro evento pontual no tempo e no espaço. Já o sedimento, por sua vez, principalmente em camadas inferiores, está mais protegido, sofrendo os efeitos das variações ambientais sob um ritmo mais lento. Desta maneira, o sedimento tende a representar a situação daquele ambiente de forma mais consistente ao longo do tempo, com menor variação, fornecendo uma fotografia mais confiável para determinados estudos históricos, como é o caso do presente trabalho (SIMPSON *et al.*, 2005).

Considerando que a maior parte dos organismos são encontrados acima dos 10 *cm* de profundidade do sedimento, havendo espécies que habitam somente a camada mais superficial de 0 – 1 *cm* de profundidade, a determinação da concentração de contaminantes entre 0 – 2 e 2 – 10 *cm* de profundidade do sedimento tem se mostrado suficiente (SIMPSON *et al.*, 2005).

Esses são alguns aspectos que atentam para a importância da amostragem e seu adequado planejamento a fim de que torne representativos os resultados obtidos posteriormente com as análises laboratoriais.

A.7 Metais em sedimento: desafio analítico

Metais estão, muitas vezes, presentes no sedimento em baixíssimas concentrações. A sua análise, considerando o mínimo de preparo de amostra, tal como com o uso de suspensões ou a análise direta de sólidos, é algo interessante por economizar procedimentos laboratoriais mais complexos, tais como a digestão ou métodos de pré-concentração. Esta economia de procedimentos aumenta a chamada frequência analítica do método e representa um ganho de tempo valioso para o processo analítico e a ciência em geral. Atender a esta demanda, exige técnicas e equipamentos cada vez mais apurados e que guardam especificidades quanto ao seu custo (aquisição e manutenção), sensibilidade, seletividade, frequência analítica, facilidade de operação, dentre outros.

Algumas destas técnicas estão consolidadas na quantificação de metais tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (CHAND; PRASAD, 2013), a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (LIANG et al., 2012), a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) (HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2015) e com atomização em chama (F AAS) (ALVES et al., 2001), além da voltametria (JOST et al., 2016).

Dentre as citadas, destaca-se os métodos ópticos de espectrometria de absorção atômica, GF AAS e F AAS, baseados no fenômeno de absorção de radiação pelos átomos. Equipamentos modernos de alta resolução com fonte contínua, HR-CS AAS, permitem medições multielementares com considerável frequência analítica, resultando numa competitiva relação custo/benefício. Por outro lado, equipamentos mais antigos com fonte de emissão de linha, LS AAS, utilizam lâmpadas compostas pelo próprio elemento analisado a fim de produzirem radiação com a largura de alguns picômetros, tornando-os altamente seletivos (BORGES et al., 2005).

A seletividade é sempre uma questão a ser levantada. Depende de como o analito se comporta perante uma dada técnica, considerando também a influência dos outros componentes amostrais. A sobreposição de sinais, por exemplo, pode prejudicar a precisão ou mesmo impedir a determinação da concentração de certos analitos, embora ajustes e correções possam ser experimentados na tentativa de contornar estas situações. Em todo o caso, há a necessidade de validação dos métodos para se assegurar a exatidão dos resultados obtidos.

A.8 Alguns dos metais habitualmente estudados e usos comuns

A presença de metais em sedimento serve como elemento de diagnóstico da ação antrópica sobre ambientes impactados. Conhecer os usos que a sociedade faz dos metais em seus processos industriais e hábitos culturais auxilia na identificação das origens

desses poluentes, fornecendo as evidências balizadoras para eventuais mudanças e decisões políticas. Abaixo, uma sequência não exaustiva de usos associados a alguns dos elementos habitualmente analisados em trabalhos de avaliação de impacto ambiental antropológico:

Cd

O cádmio, N° CAS: 7440-43-9, símbolo Cd, é utilizado como anticorrosivo, pigmento e na manufatura de pilhas e baterias, bem como em componentes eletrônicos e reatores nucleares (SÃO PAULO (Estado). CETESB, 2016a).

Zn

O zinco, N° CAS: 7440-66-6, símbolo Zn, é utilizado na indústria automobilística, na construção civil e de eletrodomésticos, em ligas, na galvanização, na indústria cerâmica, de borracha e tintas, bem como na indústria têxtil, para enriquecimento de solos, para preservação de madeira e na fabricação de pilhas secas, além da indústria farmacêutica em bloqueadores solares, desodorantes e para tratamentos de micoses, acne e em xampu anticaspas (SÃO PAULO (Estado). CETESB, 2016d).

Cu

O cobre, N° CAS: 7440-50-89, símbolo Cu, é utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubos e encanamentos, na formação de ligas metálicas e também na agricultura, no tratamento de água, na preservação de materiais (madeira, couro e tecidos) e como aditivo em alimentos (SÃO PAULO (Estado). CETESB, 2016c).

Pb

O chumbo, N° CAS: 7439-92-1, símbolo Pb, é utilizado puro para diversos fins e em compostos químicos, para soldas, lâminas de proteção contra raios X, revestimento automotivo, cabos e na formação de várias ligas metálicas, além de utilizado também em baterias, acumuladores, esmaltes, vidros, na borracha e em bases de tintas e pigmentos (SÃO PAULO (Estado). CETESB, 2016b).

Valores e padrões de referência para a concentração de metais em água e solo foram estabelecidos e continuarão a ser revisados. Um dos agentes nacionais que atuam nesse sentido é o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA.

CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente-SISNAMA, foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90. (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - MMA, 2017)

Dentre as competências do CONAMA, está a de estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, atentando especialmente aos recursos hídricos. Alguns de seus valores estabelecidos são apresentados a seguir, Tabelas 3 e 4, incluindo os valores de concentração limites estabelecidos para o Pb, elemento foco das análises desenvolvidas no presente estudo.

Tabela 3 – Valores de referência para concentrações de metais em solo.

Concentrações de metais em solo [mg/kg]

Meio	Cd	Cu	Pb	Zn	Comentário	Referência
solo	1,3	60	72	300	Valor de Prevenção	CONAMA 420/2009

Tabela 4 – Valores de referência para concentrações de metais em água.

Concentrações de metais em água [mg/L]

Meio	Cd	Cu	Pb	Zn	Comentário	Referência
potável	0,005	2	0,01	5	VMP potabilidade	PORTARIA 2914/2011
subterrânea	0,005	2	0,01	5	VMP consumo humano	CONAMA 396/2008
doce	0,001	0,009	0,01	0,18	VMP classe 1 e 2	CONAMA 357/2005
salobra	0,005	0,005	0,01	0,09	VMP classe 1	CONAMA 357/2005
salina	0,005	0,005	0,01	0,09	VMP classe 1	CONAMA 357/2005

APÊNDICE B – Elementos do estudo ambiental realizado junto ao grupo NEMAR

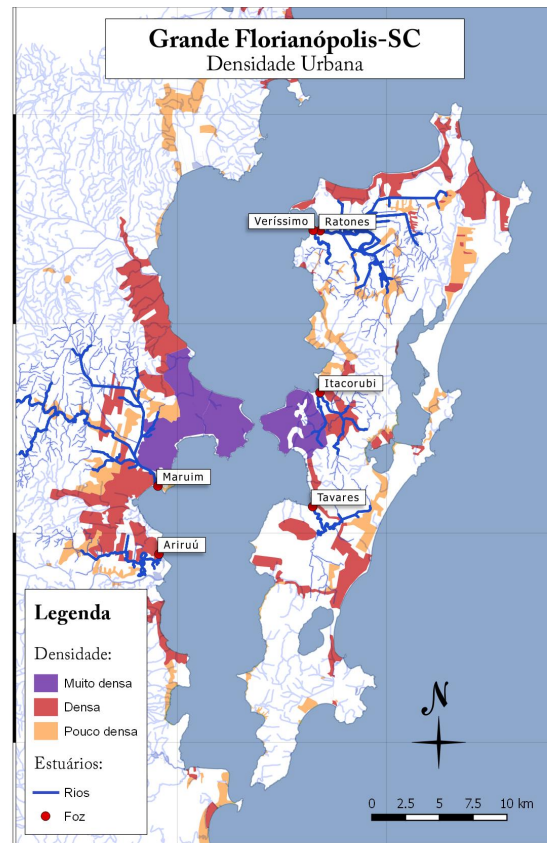
Este apêndice traz mais aspectos relacionados ao estudo ambiental, destacando áreas de interesse desse campo em Florianópolis e descreve vivências do autor junto ao grupo de pesquisa NEMAR da UFSC (vinculado ao Centro de Ciências Biológicas), relacionadas aos estudos, expedições e amostragens realizadas.

B.1 Alguns estuários de Florianópolis, sua estruturação legal, órgãos e instituições relacionados

Todo o nosso contexto ambiental, no qual estamos inseridos enquanto civilização, motivou e envolveu o presente trabalho. Como um ponto de partida para um primeiro contato prático do autor com a pesquisa científica nesta área, tomou-se como referencial o trabalho de doutorado do professor Paulo Pagliosa (PAGLIOSA; FONSECA; BARBOSA, 2006), no qual aborda seis estuários localizados na grande Florianópolis-SC. Os estuários do rio Rato-nes (RA) e do rio Veríssimo, cujas bacias estão em considerável medida dentro da Estação Ecológica de Carijós, o estuário do rio Tavares, ainda hoje rodeado pelo manguezal e pelo pântano salgado da Reserva Extrativista Marinha do Pirajubaé, além dos estuários dos rios Itacorubi (IT), A-ri-riú (AR) e Maruim (MA), esses sob maior impacto do crescimento urbano. Os quatro

primeiros deles estão localizados na parte insular de Florianópolis enquanto os últimos dois na costa continental do aglomerado urbano, Figura 22. No universo destes estuários, destacam-se duas unidades de conservação, UCs: a Estação Ecológica de Carijós, que abrange a foz dos rios Ratone e Veríssimo, e a Reserva Extrativista Marinha do Pirajubaé, abrangendo a foz do rio Tavares. Estas duas UCs estão, dentre outros órgãos e instituições, sob os cuidados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA, criado em 22 de fevereiro de 1989 pela Lei nº 7.735, e do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, ICMBio, uma autarquia criada em 28 de agosto de 2007 pela Lei 11.516. Ambos, institutos vinculados ao Ministério do Meio Ambiente, ao lado da Agência Nacional de Águas, ANA, e outros órgãos. Estas duas grandes áreas protegidas, implantadas em meio à cidade de Florianópolis, atestam a forte vocação histórica e atual da cidade para um íntimo e consciente relacionamento com o meio ambiente, uma verdadeira vocação, que dá sentido a esforços acadêmicos que busquem munir a sociedade com dados e informações pertinentes ao tema.

Figura 22 – Dens. urb. em Florianópolis.



Fonte: Elaborada pelo autor

Sobre o IBAMA, destaca-se:

A atribuição do IBAMA na questão de acidentes e emergências ambientais, estabelecida no Decreto nº 6.099/2007, é de prestar assistência e apoio operacional às instituições públicas e à sociedade, realizando ações de coordenação, controle, supervisão, normatização, monitoramento e orientação da execução das ações federais referentes às emergências ambientais.¹

Figura 23 – Logo IBAMA.



Fonte: <www.ibama.gov.br>

Sobre o ICMBio, destaca-se:

Cabe ao Instituto [ICMBio] executar as ações do Sistema Nacional de Unidades de Conservação, podendo propor, implantar, gerir, proteger, fiscalizar e monitorar as UCs instituídas pela União. Cabe a ele ainda fomentar e executar programas de pesquisa, proteção, preservação e conservação da biodiversidade e exercer o poder de polícia ambiental para a proteção das Unidades de Conservação federais.²

Figura 24 – Logo ICMBio.



Fonte: <www.icmbio.gov.br>

A Estação Ecológica de Carijós, Esec Carijós, criada pelo Decreto nº 94.656, de 20 de julho 1987, teve o seu conselho consultivo criado pelo IBAMA através da portaria nº 77 de 29 de maio de 2001, na qual são listados os diversos agentes integrantes, dentre os quais: associações de moradores, a FATMA, o próprio IBAMA, o CREA, o SINDUSCON, dentre outros, incluída a própria UFSC e a UNISUL. Conselho este que tem por finalidade contribuir para a efetiva implantação da Unidade e cumprimento dos seus objetivos de criação. Nesta UC foram realizadas as vivências de acompanhamento das atividades de campo junto ao grupo NEMAR, descritas no apêndice do trabalho, e também a coleta dos sedimentos, cuja análise qualitativa permitiu a obtenção da sua composição elementar.

¹ disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/institucional/sobre-o-ibama/sobre-o-ibama-atribuicoes>>, acesso em 12 de junho de 2017.

² disponível em: <<http://www.icmbio.gov.br/portal/oinstituto>>, acesso em 12 de junho de 2017.

B.2 Vivências junto ao grupo NEMAR e coleta de sedimentos na Esec Carijós

As atividades do presente trabalho ligadas à Esec Carijós, Figura 25, se deram graças à oportunidade de contato do autor com o Núcleo de Estudos do Mar, NEMAR, uma unidade de Pesquisa, capacitação de Recursos Humanos e Extensão em Ciências do Mar, vinculado ao Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Desse contato, decorreu a participação do autor em algumas das atividades de campo desenvolvidas pelo núcleo. Tais atividades estiveram ligadas a uma pesquisa científica acerca do comportamento de uma espécie de caranguejo visada comercialmente, principalmente no que se refere ao período conhecido como "andada", período de acasalamento, em que os indivíduos deixam as tocas para os cortejos e batalhas pela procriação. Tal estudo possibilitará, por exemplo, uma definição mais precisa do período necessário ao defeso, durante o qual a extração é proibida para proteger a espécie e mesmo garantir a sustentabilidade da prática extrativista.

Figura 25 – Península da Daniela.



Fonte: Elaborada pelo autor a partir de imagem do SIGSC ³

Sob este prisma, acompanhando os trabalhos do grupo, o autor participou de 4 expedições ao todo à estação ecológica. Para cada uma das expedições, compunha-se um grupo formado, além do autor, por 2 ou 3 pesquisadores do próprio NEMAR. As visitas eram coordenadas pelo professor Paulo Pagliosa e as datas eram definidas para coincidirem com as mínimas de marés previstas para cada período, ciclo este de aproximadamente 15 dias. As visitas ocorreram nos dias: 16 de dezembro de 2016, 02 e 15 de janeiro e 14 de fevereiro de 2017, todas com saída do NEMAR, na UFSC, na primeira hora da manhã, por volta das 7h30.

³ Sistema de Informações Geográficas de Santa Catarina (SIGSC) <<http://sigsc.sc.gov.br/>>

Figura 26 – Transeptos de pesquisa.



Fonte: Elaborada pelo autor / SIGSC

O roteiro principal repetido em cada expedição pode ser acompanhado pela Figura 26, e resumido da seguinte maneira: ao se chegar no final da rua que dá face ao mangue, estabelece-se ali uma base. O grupo, então, prepara-se e adentra o mangue. Caminha até o ponto inicial do primeiro *transepto*⁴. Neste ponto, um dos integrantes do grupo inicia um percurso retilíneo de 100 metros de comprimento direcionado a uma área ainda não perturbada do mangue, contando os indivíduos da espécie em questão ao longo do trajeto, considerando uma largura de 10 metros. À disposição, estão: um contador manual analógico e um carretel de linha de pesca com 100 metros de comprimento. De modo que aquele que observa pode se concentrar na identificação dos indivíduos, sem a necessidade de ocupar a cabeça com números. Ao atingir o fim da linha, aos 100 metros, os demais membros da equipe se juntam a ele e, dali, partem para o ponto inicial do segundo transepto, assim sucessivamente. Em cada ponto inicial, enquanto um dos integrantes executa o percurso de contagem, os que ficam fazem ali a coleta de água e medição da temperatura do solo.

Na referida expedição do dia 14 de fevereiro de 2017, foi realizada pelo autor a coleta das amostras de sedimentos para a análise e caracterização da composição elementar da matriz sedimentar deste habitat, executada no presente trabalho. A coleta se deu na foz do rio localizado entre os transeptos 1 e 3, uma amostra em seu talvegue e outra em sua margem, conforme numeração respectiva ao lado, Figura 27.

As tarefas de pesquisa desenvolvidas dentro da estação foram as seguintes:

- Contagem de crustáceos;
- Medição da temperatura do solo; e
- Coleta de amostras de água.

Figura 27 – Pontos de coleta.



Fonte: Elaborada pelo autor / SIGSC

⁴ percurso transversal de um dado corpo arquitetônico, como numa catedral. Em ecologia, utilizado no contexto da delimitação de áreas como técnica de registro de dados, como para a contagem e identificação de indivíduos

Anexos

ANEXO A – Composição elementar dos
sedimentos amostrados (ICP-MS,
TotalQuant).

Tabela 5 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 1ª Parte.

	SED-TAL		SED-MAR	
	AR	ARI	AR	ARI
H	0	0	0	0
He	0	0	0	0
Li	$7,14 \times 10^2$	$1,15 \times 10^3$	$1,06 \times 10^3$	$7,76 \times 10^2$
Be	$2,70 \times 10^1$	$3,70 \times 10^1$	$3,80 \times 10^1$	$2,10 \times 10^1$
B	$2,21 \times 10^4$	$1,83 \times 10^4$	$3,41 \times 10^4$	$1,79 \times 10^4$
C	0	0	0	0
N	0	0	0	0
O	0	0	0	0
F	0	0	0	0
Ne	0	0	0	0
Na	$1,00 \times 10^6$	$1,28 \times 10^6$	$1,36 \times 10^6$	$1,06 \times 10^6$
Mg	$1,14 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$1,68 \times 10^6$	$1,25 \times 10^6$
Al	$5,87 \times 10^6$	$8,78 \times 10^6$	$8,97 \times 10^6$	$6,29 \times 10^6$
Si	0	0	0	0
P	0	$1,56 \times 10^2$	$1,20 \times 10^1$	$1,77 \times 10^2$
S	0	0	0	$8,50 \times 10^1$
Cl	$1,92 \times 10^6$	$3,54 \times 10^6$	$2,76 \times 10^6$	$4,16 \times 10^6$
Ar	$8,47 \times 10^{10}$	$2,98 \times 10^{10}$	$1,05 \times 10^{11}$	$3,02 \times 10^{10}$
K	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0
Sc	$2,16 \times 10^4$	$2,10 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$	$1,60 \times 10^4$
Ti	$3,89 \times 10^4$	$3,72 \times 10^4$	$5,62 \times 10^4$	$2,85 \times 10^4$
V	0	0	0	0
Cr	$8,37 \times 10^4$	$3,02 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5$	$2,71 \times 10^4$
Mn	$4,83 \times 10^6$	$7,25 \times 10^6$	$7,91 \times 10^6$	$5,52 \times 10^6$
Fe	$5,24 \times 10^6$	$7,86 \times 10^6$	$8,28 \times 10^6$	$5,96 \times 10^6$
Co	$1,19 \times 10^3$	$1,92 \times 10^3$	$1,85 \times 10^3$	$1,31 \times 10^3$
Ni	0	0	$6,70 \times 10^1$	0
Cu	$1,72 \times 10^3$	$2,51 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$1,77 \times 10^3$
Zn	$1,22 \times 10^4$	$2,05 \times 10^4$	$1,79 \times 10^4$	$1,27 \times 10^4$

Tabela 6 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 2ª Parte.

	SED-TAL		SED-MAR	
	AR	ARI	AR	ARI
Ga	$3,86 \times 10^3$	$5,48 \times 10^3$	$5,66 \times 10^3$	$3,91 \times 10^3$
Ge	$1,32 \times 10^2$	$1,08 \times 10^2$	$2,35 \times 10^2$	$7,70 \times 10^1$
As	$7,09 \times 10^3$	$5,09 \times 10^3$	$9,97 \times 10^3$	$4,37 \times 10^3$
Se	0	0	0	0
Br	$2,38 \times 10^5$	$2,31 \times 10^5$	$2,50 \times 10^5$	$1,60 \times 10^5$
Kr	0	0	0	0
Rb	$1,24 \times 10^4$	$1,78 \times 10^4$	$1,78 \times 10^4$	$1,21 \times 10^4$
Sr	$1,22 \times 10^4$	$1,45 \times 10^4$	$1,51 \times 10^4$	$9,98 \times 10^3$
Y	$2,22 \times 10^3$	$3,24 \times 10^3$	$3,12 \times 10^3$	$2,23 \times 10^3$
Zr	$3,58 \times 10^3$	$4,68 \times 10^3$	$5,18 \times 10^3$	$3,48 \times 10^3$
Nb	$3,91 \times 10^2$	$6,80 \times 10^1$	$4,27 \times 10^2$	$7,10 \times 10^1$
Mo	$3,94 \times 10^2$	$4,58 \times 10^2$	$4,39 \times 10^2$	$2,50 \times 10^2$
Ru	0	0	1,00	1,00
Rh	0	0	1,00	0
Pd	$1,64 \times 10^2$	$4,90 \times 10^1$	$9,21 \times 10^2$	$3,30 \times 10^1$
Ag	$1,20 \times 10^1$	$1,80 \times 10^1$	$3,60 \times 10^1$	2
Cd	0	0	0	0
In	9,00	$1,30 \times 10^1$	9,00	9,00
Sn	$1,71 \times 10^4$	$5,73 \times 10^3$	$2,31 \times 10^4$	$5,07 \times 10^3$
Sb	$1,10 \times 10^1$	6,00	$2,70 \times 10^1$	0
Te	0	0	0	0
I	$2,01 \times 10^6$	$6,28 \times 10^5$	$5,10 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$
Xe	0	0	0	0
Cs	$1,26 \times 10^3$	$1,90 \times 10^3$	$1,85 \times 10^3$	$1,25 \times 10^3$
Ba	$2,53 \times 10^4$	$3,28 \times 10^4$	$3,40 \times 10^4$	$2,09 \times 10^4$
La	$5,25 \times 10^3$	$7,70 \times 10^3$	$7,47 \times 10^3$	$5,02 \times 10^3$
Ce	$1,08 \times 10^4$	$1,67 \times 10^4$	$1,62 \times 10^4$	$1,09 \times 10^4$
Pr	$1,64 \times 10^3$	$2,36 \times 10^3$	$2,27 \times 10^3$	$1,52 \times 10^3$
Nd	$5,08 \times 10^3$	$7,45 \times 10^3$	$7,01 \times 10^3$	$4,68 \times 10^3$
Sm	$8,35 \times 10^2$	$1,23 \times 10^3$	$1,14 \times 10^3$	$7,97 \times 10^2$

Tabela 7 – Composição elementar dos sedimentos amostrados (ICP-MS) - 3ª Parte.

	SED-TAL		SED-MAR	
	AR	ARI	AR	ARI
Eu	$1,53 \times 10^2$	$2,32 \times 10^2$	$2,24 \times 10^2$	$1,50 \times 10^2$
Gd	$6,83 \times 10^2$	$1,02 \times 10^3$	$9,21 \times 10^2$	$6,48 \times 10^2$
Tb	$8,70 \times 10^1$	$1,28 \times 10^2$	$1,17 \times 10^2$	$8,10 \times 10^1$
Dy	$5,30 \times 10^2$	$7,73 \times 10^2$	$7,03 \times 10^2$	$4,90 \times 10^2$
Ho	$8,90 \times 10^1$	$1,22 \times 10^2$	$1,17 \times 10^2$	$8,30 \times 10^1$
Er	$2,54 \times 10^2$	$3,43 \times 10^2$	$3,45 \times 10^2$	$2,39 \times 10^2$
Tm	$4,10 \times 10^1$	$5,40 \times 10^1$	$5,20 \times 10^1$	$3,60 \times 10^1$
Yb	$2,84 \times 10^2$	$4,01 \times 10^2$	$3,78 \times 10^2$	$2,57 \times 10^2$
Lu	$4,10 \times 10^1$	$5,50 \times 10^1$	$5,20 \times 10^1$	$3,60 \times 10^1$
Hf	$2,36 \times 10^2$	$3,02 \times 10^2$	$2,82 \times 10^2$	$1,96 \times 10^2$
Ta	1,00	1,00	1,00	0
W	$1,46 \times 10^2$	$1,90 \times 10^1$	$1,35 \times 10^2$	$3,50 \times 10^1$
Re	0	2,00	0	0
Os	0	0	0	1,00
Ir	2,00	2,00	2,00	0
Pt	3,00	3,00	3,00	1,00
Au	$6,35 \times 10^2$	$2,60 \times 10^1$	$6,06 \times 10^3$	$9,60 \times 10^1$
Hg	$1,00 \times 10^3$	$2,87 \times 10^2$	$1,89 \times 10^3$	$5,23 \times 10^2$
Tl	$1,15 \times 10^2$	$1,63 \times 10^2$	$1,60 \times 10^2$	$1,06 \times 10^2$
Pb	$5,87 \times 10^3$	$8,64 \times 10^3$	$8,42 \times 10^3$	$5,82 \times 10^3$
Bi	$1,16 \times 10^2$	$1,44 \times 10^2$	$1,73 \times 10^2$	$9,20 \times 10^1$
Th	$1,04 \times 10^4$	$1,55 \times 10^4$	$1,45 \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$
U	$3,40 \times 10^3$	$5,08 \times 10^3$	$3,10 \times 10^3$	$2,01 \times 10^3$

ANEXO B – Composição elementar dos
MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS, *TotalQuant*).

Tabela 8 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 1ª Parte.

	RS-3			PACS-2		
	certificado	AR	ARI	certificado	AR	ARI
H	-	0	0	-	0	0
He	-	0	0	-	0	0
Li	$5,00 \times 10^4$	$2,34 \times 10^3$	$2,38 \times 10^3$	$3,22 \times 10^4$	$1,48 \times 10^3$	$1,52 \times 10^3$
Be	$2,50 \times 10^4$	$1,04 \times 10^2$	$1,18 \times 10^2$	$1,00 \times 10^3$	$3,50 \times 10^1$	$4,50 \times 10^1$
B	$6,00 \times 10^4$	$1,08 \times 10^7$	$1,04 \times 10^7$	-	$9,79 \times 10^6$	$1,08 \times 10^7$
C	-	0	0	$3,30 \times 10^7$	0	0
N	-	0	0	-	0	0
O	-	0	0	-	0	0
F	$4,00 \times 10^1$	0	0	-	0	0
Ne	-	0	0	-	0	0
Na	-	$9,66 \times 10^5$	$9,18 \times 10^5$	$3,45 \times 10^7$	$5,52 \times 10^6$	$5,41 \times 10^6$
Mg	-	$3,20 \times 10^6$	$2,86 \times 10^6$	$1,47 \times 10^7$	$3,07 \times 10^6$	$3,12 \times 10^6$
Al	-	$1,28 \times 10^7$	$1,03 \times 10^7$	$6,62 \times 10^7$	$6,75 \times 10^6$	$7,38 \times 10^6$
Si	-	$1,77 \times 10^7$	$1,86 \times 10^7$	$2,80 \times 10^8$	$1,85 \times 10^7$	$1,90 \times 10^7$
P	-	0	0	$9,60 \times 10^5$	0	8,00
S	-	0	0	$1,29 \times 10^7$	0	0
Cl	-	0	0	$3,00 \times 10^7$	$9,92 \times 10^5$	$2,15 \times 10^5$
Ar	-	0	0	-	$2,58 \times 10^8$	$5,40 \times 10^8$
K	-	0	0	$1,24 \times 10^7$	0	0
Ca	-	0	0	$1,96 \times 10^7$	0	0
Sc	$1,50 \times 10^4$	$1,68 \times 10^5$	$1,55 \times 10^5$	-	$1,81 \times 10^5$	$1,76 \times 10^5$
Ti	-	$2,76 \times 10^5$	$2,43 \times 10^5$	$4,43 \times 10^6$	$3,08 \times 10^5$	$2,81 \times 10^5$
V	$1,80 \times 10^5$	$1,12 \times 10^5$	$1,02 \times 10^5$	$1,33 \times 10^5$	$4,19 \times 10^4$	$3,94 \times 10^4$
Cr	$1,80 \times 10^5$	$1,27 \times 10^5$	$1,28 \times 10^5$	$9,07 \times 10^4$	$6,60 \times 10^4$	$6,67 \times 10^4$
Mn	-	$2,24 \times 10^7$	$2,12 \times 10^7$	$4,40 \times 10^5$	$2,34 \times 10^7$	$2,35 \times 10^7$
Fe	-	$2,03 \times 10^7$	$1,95 \times 10^7$	$4,09 \times 10^7$	$2,30 \times 10^7$	$2,38 \times 10^7$
Co	$1,50 \times 10^5$	$1,27 \times 10^4$	$1,15 \times 10^4$	$1,15 \times 10^4$	$6,23 \times 10^3$	$6,18 \times 10^3$
Ni	$3,80 \times 10^5$	$6,04 \times 10^4$	$5,44 \times 10^4$	$3,95 \times 10^4$	$2,09 \times 10^4$	$2,10 \times 10^4$
Cu	$3,10 \times 10^5$	$9,01 \times 10^4$	$8,39 \times 10^4$	$3,10 \times 10^5$	$1,48 \times 10^5$	$1,45 \times 10^5$
Zn	$6,10 \times 10^5$	$6,76 \times 10^5$	$6,35 \times 10^5$	$3,64 \times 10^5$	$1,97 \times 10^5$	$1,98 \times 10^5$

Tabela 9 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 2ª Parte.

	RS-3			PACS-2		
	certificado	AR	ARI	certificado	AR	ARI
Ga	$1,50 \times 10^4$	$1,62 \times 10^4$	$1,56 \times 10^4$	-	$1,41 \times 10^4$	$1,44 \times 10^4$
Ge	-	$1,40 \times 10^3$	$1,36 \times 10^3$	-	$1,03 \times 10^3$	$1,04 \times 10^3$
As	$5,00 \times 10^4$	$1,00 \times 10^5$	$9,60 \times 10^4$	$2,62 \times 10^4$	$1,01 \times 10^5$	$9,97 \times 10^4$
Se	$3,00 \times 10^3$	0	0	$9,20 \times 10^2$	0	0
Br	-	$8,64 \times 10^4$	$1,00 \times 10^5$	-	$4,72 \times 10^4$	$1,03 \times 10^5$
Kr	-	0	0	-	0	0
Rb	$8,00 \times 10^4$	$1,32 \times 10^4$	$1,25 \times 10^4$	-	$1,67 \times 10^3$	$1,74 \times 10^3$
Sr	$5,00 \times 10^4$	$1,69 \times 10^5$	$1,65 \times 10^5$	$2,76 \times 10^5$	$1,48 \times 10^5$	$1,49 \times 10^5$
Y	$2,70 \times 10^4$	$6,15 \times 10^3$	$5,64 \times 10^3$	-	$2,00 \times 10^3$	$2,05 \times 10^3$
Zr	$3,40 \times 10^5$	$9,50 \times 10^4$	$9,16 \times 10^4$	-	$2,98 \times 10^4$	$2,92 \times 10^4$
Nb	$2,50 \times 10^4$	$6,74 \times 10^3$	$6,31 \times 10^3$	-	$3,48 \times 10^3$	$3,51 \times 10^3$
Mo	$1,30 \times 10^4$	$1,29 \times 10^3$	$1,15 \times 10^3$	$5,43 \times 10^3$	$2,80 \times 10^3$	$2,82 \times 10^3$
Ru	-	1,00	0	-	3,00	1,00
Rh	-	5,00	4,00	-	4,00	3,00
Pd	-	$2,43 \times 10^2$	$2,19 \times 10^2$	-	$1,04 \times 10^2$	$9,30 \times 10^1$
Ag	-	$7,59 \times 10^2$	$5,69 \times 10^2$	$1,22 \times 10^3$	$5,47 \times 10^2$	$6,07 \times 10^2$
Cd	$5,00 \times 10^3$	$3,19 \times 10^3$	$3,11 \times 10^3$	$2,11 \times 10^3$	$1,55 \times 10^3$	$1,76 \times 10^3$
In	-	$4,80 \times 10^1$	$4,00 \times 10^1$	-	$2,05 \times 10^2$	$2,00 \times 10^2$
Sn	$6,00 \times 10^4$	$1,13 \times 10^4$	$1,16 \times 10^4$	$1,98 \times 10^4$	$1,43 \times 10^4$	$1,49 \times 10^4$
Sb	-	$2,57 \times 10^3$	$2,69 \times 10^3$	$1,13 \times 10^4$	$9,57 \times 10^3$	$1,00 \times 10^4$
Te	-	$2,00 \times 10^1$	$3,50 \times 10^1$	-	$4,60 \times 10^1$	$1,30 \times 10^1$
I	-	$1,00 \times 10^4$	$1,40 \times 10^4$	-	$6,94 \times 10^4$	$8,27 \times 10^4$
Xe	-	0	0	-	0	0
Cs	$9,00 \times 10^3$	$3,94 \times 10^3$	$3,72 \times 10^3$	-	$1,02 \times 10^3$	$1,07 \times 10^3$
Ba	$2,70 \times 10^5$	$7,51 \times 10^5$	$7,52 \times 10^5$	-	$6,98 \times 10^5$	$7,47 \times 10^5$
La	$3,00 \times 10^4$	$7,51 \times 10^3$	$7,08 \times 10^3$	-	$1,10 \times 10^3$	$1,17 \times 10^3$
Ce	$7,00 \times 10^4$	$1,85 \times 10^4$	$1,72 \times 10^4$	-	$3,28 \times 10^3$	$3,43 \times 10^3$
Pr	-	$2,83 \times 10^3$	$2,66 \times 10^3$	-	$5,95 \times 10^2$	$6,56 \times 10^2$
Nd	-	$9,13 \times 10^3$	$8,60 \times 10^3$	-	$2,26 \times 10^3$	$2,48 \times 10^3$
Sm	-	$1,83 \times 10^3$	$1,64 \times 10^3$	-	$5,35 \times 10^2$	$6,02 \times 10^2$

Tabela 10 – Composição elementar dos MRCs, RS-3 e PACS-2 (ICP-MS) - 3ª Parte.

	RS-3			PACS-2		
	certificado	AR	ARI	certificado	AR	ARI
Eu	-	$4,10 \times 10^2$	$3,89 \times 10^2$	-	$1,93 \times 10^2$	$2,16 \times 10^2$
Gd	-	$1,38 \times 10^3$	$1,35 \times 10^3$	-	$4,87 \times 10^2$	$5,16 \times 10^2$
Tb	-	$2,11 \times 10^2$	$2,05 \times 10^2$	-	$8,70 \times 10^1$	$9,10 \times 10^1$
Dy	-	$1,43 \times 10^3$	$1,41 \times 10^3$	-	$6,72 \times 10^2$	$7,36 \times 10^2$
Ho	-	$2,73 \times 10^2$	$2,61 \times 10^2$	-	$1,42 \times 10^2$	$1,54 \times 10^2$
Er	-	$8,78 \times 10^2$	$8,44 \times 10^2$	-	$4,66 \times 10^2$	$4,79 \times 10^2$
Tm	-	$1,49 \times 10^2$	$1,45 \times 10^2$	-	$8,00 \times 10^1$	$8,90 \times 10^1$
Yb	$3,60 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$	$1,13 \times 10^3$	-	$6,27 \times 10^2$	$7,14 \times 10^2$
Lu	-	$1,81 \times 10^2$	$1,80 \times 10^2$	-	$9,50 \times 10^1$	$1,02 \times 10^2$
Hf	-	$4,04 \times 10^3$	$4,16 \times 10^3$	-	$1,55 \times 10^3$	$1,58 \times 10^3$
Ta	-	$4,12 \times 10^2$	$4,07 \times 10^2$	-	$2,44 \times 10^2$	$2,57 \times 10^2$
W	-	$2,48 \times 10^3$	$2,62 \times 10^3$	-	$9,65 \times 10^2$	$1,01 \times 10^3$
Re	-	5,00	5,00	-	4,00	4,00
Os	-	0	0	-	0	0
Ir	-	3,00	2,00	-	1,00	3,00
Pt	-	$5,30 \times 10^1$	$3,30 \times 10^1$	-	9,00	$1,20 \times 10^1$
Au	-	0	0	-	0	0
Hg	$4,00 \times 10^2$	$1,01 \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$	$3,04 \times 10^3$	$2,45 \times 10^3$	$2,57 \times 10^3$
Tl	-	$8,98 \times 10^2$	$9,21 \times 10^2$	$6,00 \times 10^2$	$5,98 \times 10^2$	$6,28 \times 10^2$
Pb	$2,80 \times 10^5$	$1,35 \times 10^5$	$1,45 \times 10^5$	$1,83 \times 10^5$	$1,85 \times 10^5$	$1,89 \times 10^5$
Bi	-	$1,52 \times 10^3$	$1,52 \times 10^3$	-	$5,11 \times 10^2$	$4,42 \times 10^2$
Th	-	$1,07 \times 10^4$	$1,13 \times 10^4$	-	$9,26 \times 10^2$	$1,00 \times 10^3$
U	-	$1,95 \times 10^4$	$2,18 \times 10^4$	$3,00 \times 10^3$	$7,85 \times 10^3$	$1,00 \times 10^4$