



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (Pt, Pd e Rh) EMITIDOS
POR CONVERSORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVEIS: UM
ESTUDO REALIZADO EM SOLOS LOCALIZADOS ÀS MARGENS
DA RODOVIA DOS BANDEIRANTES NO ESTADO DE
SÃO PAULO**

CLAUDIA PETRONILHO RIBEIRO MORCELLI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo**

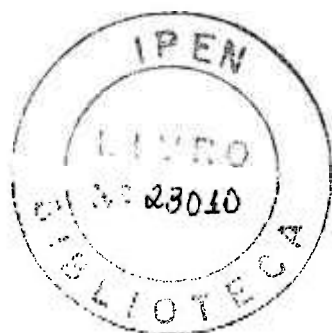
**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (Pt, Pd e Rh) EMITIDOS POR
CONVERSORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVEIS: UM ESTUDO
REALIZADO EM SOLOS LOCALIZADOS ÀS MARGENS DA RODOVIA DOS
BANDEIRANTES NO ESTADO DE SÃO PAULO.**

CLAUDIA PETRONILHO RIBEIRO MORCELLI



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO

2004

A coisa de maior extensão no mundo é o universo, a mais rápida é o pensamento, a mais sábia é o tempo e a mais cara e agradável é realizar a vontade de Deus.

Tales de Mileto

Aos meus pais.

À Edílson, Caio e Lucas que está para chegar.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, minha orientadora, pelo incentivo, apoio, amizade e confiança em meu trabalho.

Ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, do Laboratório de Caracterização Isotópica do IPEN, pela colaboração e sugestões nos ensaios realizados por ICP-MS.

À Dra. Jacinta Enzweiler, do Laboratório de Geoquímica da UNICAMP, pelo fornecimento dos materiais de referência e pela colaboração, permitindo a utilização dos laboratórios para preparação das amostras coletadas por XRF e dos botões de NiS.

Ao Dr. Joel Barbujianni Sigolo, do Instituto de Geociências da USP, pelo auxílio nas coletas realizadas.

À Dra Maria de Fátima Andrade, do Instituto Astronômico e Geofísico da USP, pelas informações sobre o sentido preferencial dos ventos.

Ao MSc. Maurício H. Kakazu, pelo auxílio no laboratório do LCI-IPEN.

À MSc. Maria Aparecida Vendemiatto, pelo auxílio no laboratório do LG da UNICAMP

À Dra Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, da Supervisão do LAN-IPEN, por ter apoiado e autorizado a execução deste trabalho.

Aos pesquisadores e corpo técnico do LAN-IPEN, Casimiro, Deborah, Edson A., Edson M., Maria José, Mitiko, Regina, Ricardo, Rose e Vera.

Aos colegas, Alessandra, Andreza, Cássio, Celina, Cláudio, Eufêmia, Luciana, Marília, Marcelo, Osman, Roberto e Rubens.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho

Ao IPEN, pelo apoio material.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO	3
1.1 Objetivos e relevância do trabalho	12
2 CATALISADORES AUTOMOTIVOS	13
2.1 Definição	14
2.2 Funcionamento do catalisador automotivo	18
2.3 Incorporação de platina, ródio e paládio no meio ambiente provenientes dos gases de exaustão de veículos automotores pelos catalisadores e seus riscos para a saúde	22
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
3.1 Análise de solo	25
3.2 Análise de EGP	29
3.2.1 A técnica do <i>fire-assay</i>	31
3.2.2 Coprecipitação	33
3.2.3 Técnicas analíticas para análise de EGP	34
3.2.3.1 Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido	35
3.2.3.1.1 Análise de EGP por ICP-MS	37
3.2.3.1.2 Interferências isobáricas na análise de EGP por ICP-MS	39
3.2.3.2 Análise por ativação com nêutrons	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Amostragem de solos	48
4.1.1 Amostragem de solo realizada na Rodovia dos Bandeirantes	50
4.1.2 Características do local de amostragem	52
4.2 Equipamentos	55
4.3 Reagentes utilizados	56

4.4 Soluções utilizadas	57
4.5 Tratamento das amostras coletadas	58
4.6 Procedimento para análises das amostras por INAA	58
4.6.1 Obtenção dos dados por INAA	59
4.7 Procedimento para preparação de pastilhas por XRF	59
4.8 Preparação das amostras por <i>fire-assay</i>	60
4.9 Procedimento experimental para preparação do botão de sulfeto de níquel	61
4.10 Procedimento experimental para a INAA	63
4.10.1 Preparação do padrão de EGP	63
4.10.2 Dissolução do botão de sulfeto de níquel	63
4.10.3 Procedimento para irradiação	63
4.11 Procedimento experimental para o <i>fire-assay</i> seguido pelo HR-ICP-MS	63
4.11.1 Procedimento para dissolução do botão de NiS e coprecipitação com Te	65
4.11.2 Curva analítica de calibração	66
4.11.3 Condições de operação doHR- ICP-MS	66
4.12 Fluxograma do procedimento	67
5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	68
5.1 Discussões sobre os resultados obtidos para os materiais de referência-INAA	69
5.2 Discussões sobre os resultados obtidos para materiais de referência-HR-ICP-MS	74
5.3 Resultados obtidos por FA-NiS-INAA para o material de referência BCR723	79
5.3.1 Resultados obtidos por FA-NiS-CopTe-ICP-MS para o material de referência BCR-723	80
5.4 Considerações sobre a avaliação da incerteza	83
5.4.1 Considerações Gerais	83
5.4.2 Confiabilidade e avaliação da incerteza na determinação dos EGP por ICP-MS em amostras ambientais	84
5.5 Limite de detecção	88
5.6 Estudos alternativos ao uso do <i>fire-assay</i>	89
6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	92
6.1 Resultados obtidos para Pt, Pd e Rh a partir das amostras de solo coletadas na Rodovia dos Bandeirantes (SP348)	92
6.2 Determinação de outros elementos e sua distribuição no solo adjacente à SP348	105

6.2.1 Determinação de elementos relacionados ao tráfego e sua distribuição no solo adjacente à SP348	105
6.3 Estudos de correlação	112
7 CONSIDERAÇÕES GERAIS	118
8 APÊNDICES	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (Pt, Pd e Rh) EMITIDOS POR CONVERSORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVEIS: UM ESTUDO REALIZADO EM SOLOS LOCALIZADOS ÀS MARGENS DA RODOVIA DOS BANDEIRANTES NO ESTADO DE SÃO PAULO.

Claudia Petronilho Ribeiro Morcelli

RESUMO

Os principais componentes ativos dos conversores catalíticos automotivos são os elementos do grupo da platina (EGP) Pt, Pd e Rh. Devido à abrasão da superfície dos catalisadores, estes elementos estão sendo disseminados no meio ambiente, de maneira até agora não tão bem conhecida. O presente trabalho apresenta o primeiro estudo realizado no Brasil para avaliar os níveis de Pt, Pd e Rh no ambiente, provenientes dos catalisadores automotivos. Foram analisados solos coletados às margens da Rodovia dos Bandeirantes, no Estado de São Paulo, pela técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de alta resolução (HR-ICP-MS) após fusão coletora com sulfeto de níquel e coprecipitação com telúrio. Outros elementos presentes no solo foram analisados por análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e fluorescência de raios X (XRF). Os resultados obtidos mostraram teores mais altos que a abundância natural desses elementos na crosta terrestre. As mais altas concentrações dos EGP foram encontradas a 40 cm da rodovia, observando-se uma redução de cerca de 90% nos teores a uma distância de cerca de 440 cm da pista. Elementos comumente presentes nos gases de exaustão dos veículos automotivos, como, Zn, Ba e Cu, mostraram uma correlação positiva com os EGP, sugerindo uma fonte comum. Os resultados indicam que as concentrações dos EGP nos solos adjacentes à rodovia dos Bandeirantes são diretamente influenciadas pelas condições de tráfego e distância da pista, o que caracteriza os conversores catalíticos como fonte desses elementos. Foram encontrados teores na faixa de 1,1 a 58 ng g⁻¹ para Pd; 0,3 a 17 ng g⁻¹ para Pt; e 0,07 a 8,2 ng g⁻¹ para Rh. Os valores obtidos para Pt e a razão Pt/Pd foram menores que os obtidos em estudos similares realizados em outros países, devido a diferenças na razão Pt/Pd nos conversores catalíticos utilizados no Brasil. Este estudo poderá ser utilizado como uma referência para estudos futuros visando uma avaliação da poluição de áreas urbanas do Brasil pelos EGP.

PLATINUM GROUP ELEMENTS (Pt, Pd e Rh) EMITTED BY AUTOMOTIVE CATALYTIC CONVERTERS: A STUDY IN ROADSIDE SOILS OF BANDEIRANTES ROAD IN SÃO PAULO STATE.

Claudia Petronilho Ribeiro Morcelli

ABSTRACT

The main active components of car catalyts are the platinum group elements (PGE) Pt, Pd and Rh. Due to surface abrasion of the catalyst during car operation, these elements are being spread into the environment to an as-yet incompletely known extent. In the present work, the first study concerning the assessment of Pt, Pd and Rh levels in the environment originated by catalytic converters in Brazil is presented. Roadside soils of Bandeirantes road in the State of São Paulo were analyzed by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS) after fire assay with nickel sulfide and tellurium coprecipitation. Other elements present in the soil samples were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence (XRF). The results obtained showed PGE concentration levels higher than the continental crust levels. The highest concentrations of the PGE were found at 40 cm of the roadway. At about 440 cm of the road the concentrations were ca. 90% reduced in relation to 40 cm distance. Traffic-related elements such as Zn, Ba and Cu, originated from automobile exhausts, were positively correlated to the PGE, suggesting a common source. The results indicate that the PGE concentrations in the roadside soils are directly influenced by traffic conditions and distance, which characterizes their catalytic converters origin. The measured concentration levels were in a range from 1.1 to 58 ng g⁻¹ for Pd; from 0.3 to 17 ng g⁻¹ for Pt; from 0.07 to 8.2 ng g⁻¹ for Rh. Lower levels of Pt and lower Pt/Pd ratios in relation to similar studies in other countries were observed due to the different Pt/Pd ratio in Brazilian automobile catalytic converters. This study can be used as a preliminary reference for further studies aiming a monitoring of PGE pollution in urban areas of Brazil.

1 INTRODUÇÃO

A poluição no meio ambiente, em especial a poluição do ar, tem sido intensificada com o aumento da urbanização em países em desenvolvimento e tem alcançado a mesma extensão que nos países desenvolvidos. Nas áreas metropolitanas, o problema da poluição do ar representa uma grave ameaça à qualidade de vida da população; nestas regiões, a poluição provocada pela emissão de gases por veículos automotores tem sido maior do que a provocada pelas atividades industriais.

Nos últimos 60 anos, a frota mundial de veículos saltou de 40 milhões para cerca de 700 milhões e há uma projeção para que chegue a 920 milhões no ano de 2010 (Kaspar *et al.*, 2003). Segundo Faiz *et al.* (1990), os países em desenvolvimento detêm 10% da população global de automóveis, 20% de caminhões e ônibus e consomem cerca de 20% da energia para transporte no mundo, sendo que 35% são consumidos somente pelos Estados Unidos.

O Brasil, assim como outros países em desenvolvimento, apresenta um excessivo crescimento em suas regiões metropolitanas. O Estado de São Paulo possui uma situação preocupante, pois detém 40% da frota automotiva nacional. Segundo dados da Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo (PRODESP), a frota motorizada no Estado de São Paulo, em 2001, era de aproximadamente 13,2 milhões de veículos e, na região metropolitana de São Paulo (RMSP), de 7 milhões de veículos. A frota de veículos do ciclo diesel (caminhões, ônibus, microônibus, caminhonetes e vans) no

Estado de São Paulo é composta por 988,5 mil, sendo 419,4 mil na RMSP (Cetesb, 2004).

Em 1986, foi criado no Brasil o Programa de Controle da Poluição do ar por veículos automotores (PRONCOVE), pelo Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA). A Lei Federal nº 8723 de 28 de outubro de 93 definiu os limites de emissão para veículos leves e pesados. A partir de 1992, todo carro zero-quilômetro passou a atender aos padrões estabelecidos com o uso de catalisadores automotivos. A partir de 1997, para atender aos padrões de emissão do PRONCOVE, os veículos automotores passaram a sair de fábrica equipados com catalisador automotivo e injeção eletrônica de combustível.

Os veículos automotores, por meio dos gases de exaustão, emitem para a atmosfera poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂). O catalisador oxida CO e HC em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) e ao mesmo tempo reduz o NO_x a gás nitrogênio (N₂) (Moldovan *et al.*, 2002).

O PRONCOVE foi baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos novos atendam a limites máximos de emissão.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em âmbito nacional, é o órgão técnico conveniado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), para assuntos referentes ao PRONCOVE, tendo também a responsabilidade pela implantação e operacionalização do programa. Todos os novos modelos de veículos e motores nacionais e importados são submetidos obrigatoriamente à avaliação quanto à emissão de poluentes, sendo, para tanto, analisados os parâmetros de engenharia do motor e do veículo relativos à emissão de poluentes, e submetidos a ensaios de laboratório, nos quais as emissões de escapamento são quantificadas e comparadas aos limites máximos em vigor. Limites máximos de emissão

de poluentes foram fixados, com valores específicos para três categorias distintas: veículo leve passageiros (automóveis), veículo leve comercial (pick-up, van, utilitários, etc.) e veículo pesado (ônibus e caminhões).

O PRONCOVE, desde a sua implantação, reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97% (Cetesb, 2004).

O termo conversor catalítico designa genericamente um reator metálico, de aço inoxidável, instalado no sistema de escapamento. O catalisador, que é constituído de uma colméia cerâmica ou metálica (monolito), é impregnado por componentes ativos e também alguns elementos do grupo da platina (EGP) (Pd, Pt e Rh).

No Brasil os catalisadores automotivos têm sido utilizados há pouco mais de 10 anos, e em sua composição é utilizada cerca de 1,5 g de massa em média dos EGP. Os catalisadores possuem, em geral, uma vida útil de, no mínimo, 80.000km. Devido ao fato de os veículos brasileiros serem movidos a gasohol (gasolina e álcool - 8:2) e a álcool, os catalisadores automotivos utilizados possuem principalmente Pd/Rh (gasohol) e Pd/Mo (álcool) (Degussa).

O PRONCOVE também tem zelado pela qualidade dos combustíveis por meio de parceria com a Petróleo Brasileiro SA (PETROBRÁS) e a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). Este programa vem conseguindo resultados expressivos como a retirada do chumbo da gasolina, a adição de álcool à gasolina e redução gradativa do teor de enxofre no óleo diesel (Cetesb, 2004).

O CONAMA definiu ainda as diretrizes gerais para a implantação dos Programas de Inspeção e Manutenção (I/M), em relação aos aspectos de emissão de poluentes, ruído de veículos em uso e o novo Código de Trânsito Brasileiro que condiciona o licenciamento anual de veículo à sua aprovação nestes programas. Os programas de I/M devem ser implantados e gerenciados pelos Órgãos Estaduais de Meio Ambiente em

conjunto com seus Municípios, de acordo com as necessidades e possibilidades de cada um. A implantação desta etapa apresentará direta e definitivamente o PRONCOVE para a população (Cetesb, 2004).

A eficiência dos catalisadores automotivos é indiscutível, apresentam como vantagem a redução da emissão de poluentes pelos veículos automotores, porém seu desgaste e deterioração disseminam para o meio ambiente material particulado ou pó contendo Pt, Pd e/ou Rh (Barefoot, 1998). O solo adjacente a rodovias tem sido um importante objeto de estudo para se verificar a presença antrópica do material emitido pelos catalisadores automotivos e o conseqüente depósito dos elementos Pd, Pt e Rh. A análise de amostras de solo coletadas em várias partes do mundo tem confirmado a presença destes EGP próximo a rodovias.

No caso da platina, sua emissão se dá na forma de óxido ou metal, em partículas cujo tamanho é na faixa de alguns nanômetros (nm), ligadas a pequenas partículas do material de cobertura do catalisador. A platina é inerte sob condições atmosféricas porém, quando em contato com os componentes do solo sua reatividade aumenta (Schafer & Puchelt, 1998).

A distribuição dos EGP em solos coletados em rodovias tem-se caracterizado pelo forte decréscimo no teor desses EGP com a distância da cabeceira da pista e, em relação à profundidade. Os EGP tendem a ficar depositados na fração superior do solo entre 0 a 10 cm (Schafer & Puchelt, 1998). Vários autores têm observado este mesmo comportamento (Ely *et al.*, 2001, Morton *et al.*, 2001; Zereini *et al.*, 2001; Cinti *et al* 2002).

Estudos que analisaram o elemento Pt em solos próximos à rodovias, chegaram à mesma conclusão: os maiores valores de Pt ficam restritos a pontos mais próximos à cabeceira da rodovia e decrescem para valores de *background* a uma distância de 5-10 m (Wei & Morrison, 1994; Heinrich *et al.*, 1996)

Estudos comparativos realizados com amostras de solo coletadas na cidade de Roma, Itália, entre 1992 e 2001, mostraram que o teor de platina aumentou em seis vezes neste período de tempo, evidenciando o acúmulo de Pt neste compartimento ambiental após a introdução do uso dos conversores catalíticos. Os teores encontrados foram de 0,8 a 6,3 ng g⁻¹, em 1992 e de 7 a 23,7 ng g⁻¹ para os mesmos locais de amostragem em 2001. Os locais de coleta das amostras foram selecionados levando-se em conta vários fatores, entre eles a intensidade de tráfego (Cinti *et al.* 2002).

Ely *et al.* (2001) observaram a presença de EGP devido à ação antrópica em amostras de solo adjacentes a rodovias nos Estados Unidos. Em seus estudos também encontraram os EGP Pt, Pd e Rh acima da abundância crustal. O teor de platina encontrado variou de 62 a 73 n g⁻¹, o de paládio de 18 a 31 n g⁻¹ e o de ródio de 3 a 7 n g⁻¹. Neste trabalho, uma correlação positiva entre os EGP e os elementos Ni, Cu, Zn e Pb, que também são eliminados nos gases de exaustão dos veículos, foi observada. Estes autores sugerem a remoção dos EGP dos solos de áreas urbanas, quando o enriquecimento por EGP for economicamente viável, evitando assim que entrem na cadeia alimentar.

Morton *et al.* (2001) analisaram amostras de solos coletadas próximas a rodovias na cidade do México, e encontraram teores de EGP com valores maiores em até duas ordens de grandeza em relação aos valores da crosta continental. Os maiores valores observados para Pt, Pd e Rh foram 300, 70 e 40 µg/L, respectivamente. Estes resultados representam uma acumulação de 10 anos de uso dos catalisadores automotivos naquele país. Concluíram que o teor de EGP encontrado estava diretamente relacionado às condições de tráfego e distância da pista. A frota de veículos é estimada em 4 milhões, sendo 1,6 milhões de veículos equipados com catalisadores. A obrigatoriedade da utilização deste dispositivo no México data de 1994.

Schaefer *et al.* (1998) realizaram vários estudos de transferência de Pt, Pd e Rh

do solo contaminado de rodovias para várias espécies de plantas. Plantas como espinafre e agrião tiveram seu crescimento verificado em meio contaminado e não contaminado de solo arenoso e de solo argiloso. Após seis semanas, plantas e solo foram analisados para a determinação de Pt, Pd e Rh por ICP-MS e foram detectadas transferência dos elementos citados dos solos contaminados para as plantas. O comportamento de transferência dos EGP do solo para os vegetais foi: Pd > Pt > Rh. Comentam que a transferência de Pd foi similar a dos elementos Cu e Zn e, em alguns casos, à do elemento Cd.

Zereini *et al.* (1998) analisaram amostras de solo em Hanau (Hessen, Alemanha) e observaram a existência de duas fontes antrópicas de EGP: os conversores catalíticos de automóveis e plantas industriais de processamento de EGP. As duas fontes apresentaram diferentes relações interelementares dos EGP (especialmente a relação Pt/Rh).

No Reino Unido, Farago *et al.* (1998) analisaram Pt e Pd em solo e material particulado, coletados em áreas de alto e baixo fluxo de tráfego no sudeste da Inglaterra, e encontraram concentrações de Pt na faixa <0,30 - 40,1 ng g⁻¹ e Pd na faixa de 2,1 - 57,9 ng g⁻¹. Os maiores teores de Pt foram associados a altas densidades de tráfego. As amostras coletadas em ruas de menor fluxo de tráfego apresentaram as menores concentrações dos EGP citados.

Zereini *et al.* (1997) realizaram estudos para elucidar a possibilidade de biodisponibilidade de Pt e Rh realizando experimentos nos quais os catalisadores automotivos, do tipo três vias usados, foram colocados em contato com solo e/ou água. Avaliaram vários parâmetros como pH e concentração de cloreto e enxofre para monitorar a solubilidade desses EGP. A solubilidade total máxima em água a pH=1 foi de 0,35%-0,5% para a Pt e 1,0% para o Rh do material catalítico introduzido, enquanto para o solo, onde o pH variou de 5-8, a solubilidade total foi baixa e constante, 0,01-0,025% para Pt e

0,05% para Rh. Citam também que uma maior concentração de enxofre no solo afeta a solubilidade da Pt de forma positiva enquanto o Rh se mantém inalterado. Após estes estudos, chegaram à conclusão de que o processo de alteração em solos, após transporte como partículas em suspensão, é de menor importância, já que as espécies de EGP tiveram um comportamento praticamente inerte. Por outro lado, os experimentos mostraram que a mobilidade dos EGP depende do fator tempo. Neste trabalho, o período de observação foi de 2- 5 meses, um período maior pode levar a uma maior mobilidade. O comportamento para os elementos Pt e Rh foram similares.

Ballach (1997) observou que a platina exibiu uma inesperada alta taxa de acumulação nas camadas superiores do solo próximo a grandes rodovias na Alemanha, poucos anos após a introdução dos conversores catalíticos. Seus estudos mostraram que a platina solúvel (Pt^{4+}) se acumula em altas taxas em algumas raízes e, em maior grau, em solos.

Alt *et al.* (1993) demonstraram claramente a presença antrópica de Pt ao compararem a concentração obtida para este EGP em diferentes tipos de solo. Para solos cultivados, não cultivados e coletados próximo a rodovias obtiveram concentrações de Pt de 0,14 - 1,12 – 20,9 $\mu g/Kg$, respectivamente.

Metodologias analíticas têm sido desenvolvidas para a determinação de traços de EGP em amostras ambientais e clínicas. Existem muitos trabalhos sobre a ação da platina no meio ambiente, porém pouco se sabe sobre ródio e paládio. A Alemanha vem realizando estudos sistemáticos sobre a contaminação do meio ambiente por EGP provenientes de catalisadores automotivos. A concentração de Pt , em solos, próximo a rodovias neste país tem chegado a 760 vezes os níveis considerados “normais” (Barefoot, 1998).

Heinrich *et al.* (1996) determinaram os EGP em solos próximos a Wiesbadener Kreuz (rodovia Frankfurt-Koln), e encontraram um considerável aumento no teor de Pt (até 330 ng g^{-1}), Pd ($6,6 \text{ ng g}^{-1}$) e Rh ($7,5 \text{ ng g}^{-1}$).

Nos gases de exaustão dos veículos, a platina se encontra principalmente na forma metálica. Nesta forma, a platina não é encontrada em plantas. Após certo período de tempo, a Pt, e outros EGP que podem acompanhar a Pt, são submetidos a agentes químicos e biológicos. As espécies metálicas podem ser transformadas em outras espécies biodisponíveis. As propriedades dos solos analisados são importantes para trabalhos experimentais cujo enfoque seja a biodisponibilidade.

Uma importante questão é citada por Barefoot (1999): há necessidade de serem preparados materiais de referência ambientais, contendo valores certificados para baixos teores de EGP, particularmente Pt, Pd e Rh. Estes materiais poderiam ser utilizados no desenvolvimento de técnicas analíticas e metodologias para a determinação de traços dos EGP. Este autor comenta que os catalisadores com alto teor de platina e materiais geológicos de referência não são adequados para este tipo de pesquisa.

A utilização da espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) tem sido muito utilizada para análise dos EGP (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) e ouro na área de geociências e mais especificamente para a análise de Pt, Pd e Rh em amostras ambientais, provenientes dos mais diferentes tipos de matriz. O grande interesse pela técnica de ICP-MS para este tipo de análise se deve à possibilidade de obter resultados analíticos com grande precisão e exatidão, mesmo para amostras com concentração na faixa de ultra-traços (ng g^{-1} ou pg g^{-1}), comum a estes elementos.

Mesmo com o auxílio desta poderosa técnica, a análise dos EGP em amostras ambientais é difícil devido ao baixo teor elementos presente na matriz de estudo. No caso de amostras geológicas, um procedimento comum é o uso do ICP-MS após a utilização de

uma técnica de pré-concentração. O fire-assay com sulfeto de níquel tem sido adequado para este fim. O fire-assay é uma técnica de pré-concentração na qual o recolhimento dos EGP e Au é feito em botões de chumbo ou de sulfeto de níquel. Durante a fusão, a matriz é dissolvida e os metais nobres são completamente fracionados em um coletor insolúvel. As perdas dos EGP praticamente não ocorrem no caso de se utilizar o sulfeto de níquel como coletor insolúvel (Assif & Parry, 1989). A grande massa de amostra utilizada na fusão coletora (10 a 50g) permite uma diminuição nos problemas causados devido à heterogeneidade da distribuição das fases que contêm os metais nobres e a coprecipitação com telúrio permite a separação quase completa dos metais nobres da maior parte dos constituintes da matriz geológica.

No presente trabalho, para a determinação dos EGP nas amostras de solo coletadas no meio ambiente, foram utilizadas uma pré-concentração (fire-assay-NiS), separação dos EGP do botão de NiS após dissolução (coprecipitação com telúrio) e uma técnica analítica sensível, a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido de alta resolução (HR-ICP-MS). Outros elementos de interesse no estudo realizado foram determinados pelas técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) e análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Para a dissolução do coprecipitado utilizou-se ácido clorídrico. Essa metodologia tem-se mostrado eficaz na análise de EGP em muitos trabalhos realizados como o de Jackson *et al.* (1990), Juvonen *et al.* (1994).

1.1 Objetivos e Relevância do trabalho

O objetivo do trabalho realizado foi estudar a liberação para o meio ambiente dos EGP, Pd, Pt e Rh, devido à emissão de material particulado proveniente do desgaste dos catalisadores de automóveis, em solos próximos à rodovia dos Bandeirantes (SP 348), no Estado de São Paulo. Não existem ainda, no Brasil, estudos sobre a presença no meio ambiente de EGP, proveniente de conversores catalíticos utilizados em veículos automotores.

O caráter inédito do trabalho está no fato de que estes são os primeiros dados a se obter no Brasil sobre a presença dos referidos elementos no meio ambiente, e são os primeiros dados referentes à presença dos EGP Pt, Pd e Rh provindos de catalisadores automotivos no Brasil.

Para alcançarmos o objetivo estabelecido, a experiência adquirida nos laboratórios de análise por ativação neutrônica (LAN), no laboratório de caracterização isotópica (LCI), ambos do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), no laboratório de geoquímica da Universidade de Campinas (LG-UNICAMP) e no instituto de geociências da Universidade de São Paulo (IG-USP) em trabalhos anteriores, foi de grande valia, pois foi o conjunto destas experiências que permitiu a realização do trabalho.

2 CATALISADORES AUTOMOTIVOS

O controle e limitação dos poluentes emitidos por veículos automotores, hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), é realizado predominantemente com o uso dos catalisadores catalíticos de três vias (TWC's), o qual promove a transformação desses poluentes em substâncias não tão nocivas como dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e água (Palácios *et al.*, 2000).

Como já mencionado anteriormente, no Capítulo 1, os principais componentes ativos desses catalisadores são os metais nobres Pt, Rh e Pd, os quais pertencem ao grupo dos EGP. Já é sabido que estes elementos estão sendo disseminados no meio ambiente, principalmente devido à abrasão da superfície do catalisador durante o funcionamento do veículo, e sua extensão ainda não é completamente conhecida (Palácios *et al.*, 2000). Na Figura 2.1, a seguir é possível visualizar as diversas formas de deposição do material particulado emitido por veículos automotores.

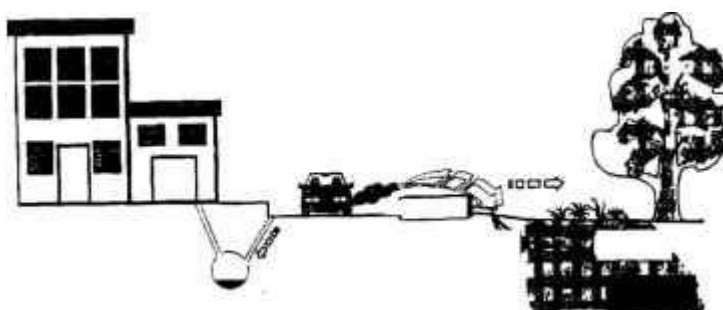


Figura 2.2. Formas de deposição do material particulado no meio ambiente

(Eckhardt *et al.*, 1999)

2.1 Definição

O catalisador é constituído por uma "colméia" metálica ou de cerâmica (cordierita – $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), formada por minúsculos canais que perfazem uma alta área específica (Ravindra *et al.*, 2004). Sobre essa colméia são impregnados aproximadamente 1,5 a 2,5 gramas de metais preciosos, em partículas nanométricas com diâmetro de 1 a 10 nm (Artelt *et al.*, 1999), os quais constituem o catalisador propriamente dito. A seguir o catalisador é enrolado em uma manta termoexpansiva, que fixa, veda, isola termicamente e dá proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é inserido dentro de uma carcaça de aço inoxidável, dando origem ao "conversor catalítico". Esse conjunto é instalado no cano de escape do automóvel.



Figura 2.2 – Catalisador automotivo (Degussa)

Os metais nobres são fixados na superfície do “washcoat” comumente pela impregnação de ácido hexacloroplatínico IV ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de sais de Pd e Rh, cloreto de paládio (PdCl_2) e cloreto de ródio (RhCl_3). A redução dos precursores em H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ resulta na ação catalítica dos EGP (Ravindra *et al.*, 2004).

A colméia do tipo corderita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Mg}$) é recoberta por uma camada porosa que consiste em 90% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além dos EGP, também são impregnados no suporte dos catalisadores promotores como o óxido de cério (CeO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2), estabilizadores estruturais como óxido de bário (BaO) e óxido de lantânio (La_2O_3), além de outros óxidos, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxido de níquel (NiO). A base metálica melhora a “performance” do catalisador, agindo principalmente como promotora das reações de catalisação desejadas ou estabilizadora para retardar os efeitos de envelhecimento do catalisador (Moldovan *et al.*, 1999, Moldovan *et al.*, 2002; Kaspar *et al.*, 2003).

Atualmente, a combinação e concentração dos EGP presentes nos catalisadores são variáveis e sua proporção está relacionada com o desempenho desejado, necessário para os diferentes tipos de veículos. Utilizam-se como catalisadores Pt, Pd/Rh, Pt/Rh, Pt/Pd/Rh, sendo a percentagem dos EGP inferior a 0,1% em massa, em relação ao material bruto (Ravindra *et al.*, 2004). No Brasil emprega-se uma mistura de paládio-ródio (para veículos a gasolina) e paládio-molibdênio (para veículos a álcool).

Estudos recentes mostram que o fato de o paládio ser mais barato tem levado ao desenvolvimento e pesquisa de conversores catalíticos com menor teor de platina, com maior presença deste elemento na composição deste dispositivo e à base de Pd/Rh (Farrauto & Heck, 1999).

O ródio está presente nos catalisadores de automóveis em menor quantidade do que a platina. A substituição de Pd por Pt nos catalisadores tem aumentado e recentemente o elemento Ir foi introduzido em catalisadores chamados DeNO_x, desenvolvidos no Japão, os quais possuem a capacidade de reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio nos gases de exaustão (Merget & Rosner, 2001).

Na Europa, para carros a gasolina, usualmente uma proporção de 5:1 é utilizada para Pt/Rh e Pd/Rh, enquanto nos Estados Unidos esta proporção é de 10:1. Os conversores catalíticos de três vias possuem tipicamente 0,08% Pt, 0,04% de Pd e 0,007% de Rh (Ravindra *et al.*, 2004).

As partículas emitidas juntamente com os gases da exaustão do veículo têm origem a partir da abrasão e deterioração do próprio catalisador, que apresenta um determinado tempo de vida útil. Os metais preciosos Pt, Rh e Pd estão presente em massa com cerca de 1,5 g em média destes elementos, combinados ou isoladamente. Dependendo do projeto do catalisador, o mesmo pode possuir uma vida útil de no mínimo 80.000km (Degussa).

Estes novos poluentes que estão sendo depositados no meio ambiente tem levado os pesquisadores a realizar estudos sobre sua determinação com dois objetivos. O primeiro é avaliar os riscos que sua liberação possam causar ao ser humano e ao meio ambiente, já que a forma metálica destes elementos é inerte, porém seus compostos como hexacloroplatina e complexos de tetracloroplatina entre outros, são sensibilizadores potenciais (Rosner & Merget, 1999). Alguns complexos de platina se ligam a nitrogênio e enxofre das proteínas produzindo uma sensível redução da atividade enzimática essencial (Moldovan *et al.*, 2001). A forma química final destes elementos, sua transformação no meio ambiente, e a repercussão dessas transformações nos organismos vivos, são de grande interesse. O segundo objetivo deste tipo de pesquisa é permitir que a indústria

automobilística avalie a extensão do problema em seu estágio inicial, permitindo melhoras na tecnologia dos catalisadores, seja tornando os EGP mais eficientes ou desenvolvendo tecnologias alternativas.

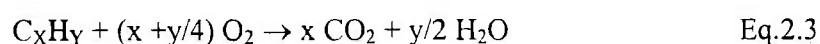
No Brasil, existem dois grandes fabricantes de catalisadores para automóveis, a Umicore (comprou a divisão de catalisadores automotivos da Degussa), que atua desde 1990, e a Engelhard, desde 2000. O mercado é considerado nacional, pois as importações do produto são feitas pelas empresas fabricantes destes no Brasil, que encomendam de suas matrizes no exterior, sendo que as importações de catalisadores são baixas e correspondem a 6,8% no mercado, considerados dados de 2000 (Brasil, 2001).

2.2 Funcionamento do catalisador automotivo

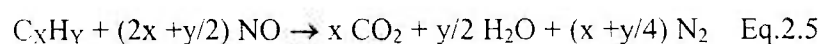
Existem dois tipos de catalisadores: o conversor catalítico e o conversor catalítico de três vias. A diferença básica entre os dois é que no de três vias o conversor é posicionado na frente do conversor de oxidação, sendo possível, desta forma, também a redução dos gases NO_x , além dos gases CO e HC. Os elementos Pt e Pd participam da oxidação do HC e CO enquanto o Rh é usado na redução do NO_x (Moldovan *et al.*, 2002).

Os catalisadores, em geral, são substâncias que aceleram determinadas reações ou tornam-nas possíveis, sem reagirem. No caso dos catalisadores automotivos, as reações que são aceleradas, são as que transformam poluentes (CO, NO_x e C_xH_y) em compostos menos prejudiciais à saúde (CO_2 , H_2O e N_2); essas reações são, por exemplo:

- Reações de oxidação



- Redução NO_x



Tal como acontece com qualquer catalisador, também os automotivos podem sofrer "envenenamento" e, em conseqüência, perder sua ação catalítica; sendo assim, devem ser utilizadas gasolinas sem compostos de chumbo ou outros aditivos prejudiciais ao catalisador, além de se empregarem somente óleos lubrificantes recomendados pelo fabricante do veículo. Também impactos, superaquecimento, furos etc. no conversor podem comprometer o desempenho do catalisador ou, até mesmo, inutilizá-lo completamente. Outro problema delicado quanto ao catalisador é o fato de ele ser fabricado para um determinado tipo de combustível. Se houver variações consideráveis na percentagem de álcool na gasolina, além de o motor do veículo exigir regulagens constantes, o catalisador também terá o seu funcionamento comprometido.

O odor característico que muitos sentem dentro do veículo é provocado pela impregnação do dióxido de enxofre no catalisador que, quando queimado, produz sulfeto de hidrogênio, que possui cheiro forte e característico.

Os mecanismos que podem ocorrer no envelhecimento de um catalisador e reduzir sua atividade catalítica são:

- reações exotérmicas produzidas na superfície do catalisador, como efeito da atividade do mesmo à temperatura gradiente axial e radial, podem produzir reações de sinterização indesejáveis (interação dos EGP com a base metálica, formando ligas), volatilização metálica, mudanças no estado de oxidação, etc.;

- efeito químico de componentes tóxicos (S e Pb presentes no combustível e Zn e P normalmente adicionados em aditivos e lubrificantes), produzido principalmente pela adsorção irreversível ou por mudanças nas reações induzidas por estes elementos na superfície catalítica;
- perda mecânica da superfície ativa ligada ao material de suporte resultante da densificação e quebra da camada de recobrimento (washcoat) do monolito. A vibração do motor devido ao seu trabalho de forma cíclica também favorece o processo e pode ser considerada a causa principal da emissão dos metais nobres para o meio ambiente (Merget & Rosner, 2001).

As principais reações que ocorrem nesses catalisadores são a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos e a redução do NO_x . Tendo em vista que as reações de oxidação e de redução são realizadas de forma simultânea, é necessário manter a relação entre os poluentes e o O_2 próxima ao ponto estequiométrico. Assim, utilizam-se sensores de O_2 que controlam o teor deste gás em regiões próximas ao catalisador. Estes procedimentos resultam numa inerente oscilação do teor de oxigênio na mistura reacional, a qual é minimizada pela presença do óxido de cério no sistema. A função do CeO_2 é fornecer oxigênio da sua própria rede cristalina, quando a mistura está com falta de O_2 , voltando a recombinar-se, quando a mistura se encontra com excesso de O_2 .

De modo geral, as legislações referentes às emissões automotivas prevêem verificações periódicas do nível de emissões dos motores da frota circulante. No Brasil, por exemplo, estas avaliações tiveram início em 1997. Essas avaliações, associadas à crescente conscientização do problema de poluição do ar das grandes cidades, têm tornado a durabilidade do catalisador automotivo um tema de extrema relevância.

O envelhecimento ou desativação é um fenômeno inerente a todos os catalisadores utilizados em processos químicos. No caso dos catalisadores automotivos, a queda de atividade é um processo complexo que envolve várias modalidades básicas de desativação, sendo essas de natureza térmica, química e mecânica.

2.3 Incorporação de platina, ródio e paládio provenientes dos gases de exaustão de veículos automotores no meio ambiente e seus riscos para a saúde

O estudo de como os EGP se tornam quimicamente/bioquimicamente ativos e sua mobilidade e interação com as diversas matrizes ambientais, sob diferentes condições, é importante para prever os possíveis riscos à saúde humana que estes elementos possam provocar.

Os EGP são lançados no meio ambiente como partículas em meio aos gases de exaustão, quimicamente na forma metálica ou de óxidos. A exposição de forma natural do ser humano a estes elementos é baixa. A principal forma de exposição ambiental é pela inalação dessas partículas que contêm quantidades muito baixas de EGP (traços). Por outro lado, a ingestão de partículas representa uma exposição de menor importância (Gebel, 1999).

A impregnação ou recobrimento dos EGP, Pt, Pd e Rh, presentes nos catalisadores se dá pela redução à sua forma metálica a partir de solução de ácido hexacloroplatinico (IV) ($\text{PtCl}_6\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), cloreto de paládio (PdCl_2) e cloreto de ródio (RhCl_3) (Moldovan *et al.*, 1999).

O aumento de Pt, Rh e Pd pode ter efeitos deletérios sobre a saúde da população, em geral pelo contato direto com o material particulado, por inalação ou através de alimentos e água (Barefoot, 1999).

Compostos sintéticos de Pt, com diferentes estados de oxidação, e um material particulado contendo Pt, coletado no teto de um túnel de uma rodovia da Áustria, foram adicionados a um solo argiloso húmico, com o objetivo de verificar a biodisponibilidade da Pt emitida por catalisadores. As interações físicas e químicas foram investigadas pela

eluição das espécies de Pt com diferentes solventes polares e agentes complexantes. Neste estudo, Lustig *et al.* (1996) concluíram que o comportamento químico dos compostos de platina estudados (K_2PtCl_4 , PtO_2 e $NaPtCl_6$) em solo húmico foi afetado. A platina coletada no túnel foi oxidada em maior grau no solo do que a Pt metálica.

Na Suécia, Rauch & Morrison (1999) determinaram a concentração de platina em *Asellus aquaticus* coletado em 2 rios urbanos e em um reservatório de água pluvial. A análise de água e sedimentos indicaram que a platina nos rios urbanos foi encontrada principalmente nos sedimentos, que são a maior fonte de platina para *Asellus aquaticus*.

Sob o ponto de vista toxicológico, as espécies solúveis de EGP são as mais biodisponíveis e possuem potencial para afetar diretamente organismos e plantas, porém poucos trabalhos têm sido realizados nesta área (Moldovan *et al.*, 2002).

Há uma preocupação em relação à toxicidade dos EGP emitidos para o meio ambiente, sua forma química e transformações química e bioquímica e de que forma possam afetar os organismos vivos e os seres humanos. Os complexos halogenados de hexacloroplatina amônio e hexacloroplatina IV e II de sódio estão entre os mais potentes alergênicos conhecidos, podendo ser causadores de rinite, conjutivite, asma e urticária. Por esta razão, o risco potencial desses elementos para a saúde deve ser levado em consideração (Moldovan *et al.*, 1999). Em relação à platina muito se conhece, porém sobre os outros EGP muito pouco é conhecido em relação às emissões provenientes de catalisadores de automóveis e seus efeitos para a saúde.

Gebel (1999) comenta que se estima em cerca de 1% a absorção de Pd e Pt após aplicação oral de $PdCl_2$ e $PtCl_4$ em ratos, sendo que a absorção se mostrou maior em animais jovens. Após a ingestão de Pt (aplicação de $PtCl_4$, $Pt(SO_4)_2$, ou Pt metálica, Pd (aplicação de $PdCl_2$) e ródio ($RhCl_3$) foi encontrado o acúmulo destes elementos no fígado

e rins dos animais em estudo. Após a inalação de Pt, Pd e Rh foi detectada grande quantidade destes elementos nos pulmões, rins e ossos. A aplicação intravenosa mostrou uma distribuição menos específica por órgão, podendo ser encontrado Pt e Pd junto ao fígado, rins, baço, pulmões e ossos.

Em estudos com pacientes tratados com quimioterápicos à base de platina, percebeu-se que apenas parte da droga é metabolizada. Em seres humanos com câncer tratados com antitumor à base de platina, foi observado que a quantidade de platina nos pulmões aumenta extremamente muitos meses após o término do tratamento (Gebel, 1999).

Merget (1999), observou efeitos como asma, rinoconjutivite e urticária em trabalhadores de refinarias de metais preciosos e produtoras de catalisadores devido ao contato com os halogenados de platina na forma de sais, apesar de o risco para saúde ser considerado baixo.

Alguns sais de platina estão entre os mais potentes alergênicos. O paládio na forma metálica, em contato com a pele, pode provocar dermatites; este mesmo efeito não pode ser projetado para a inalação do Pd e seus sais. Estudos com os compostos PdCl₂ e RhCl₃ mostraram uma maior incidência de tumores em ratos (Merget & Rosner, 2001). O transporte, transformação, e disponibilidade biológica dos EGP ainda não são bem conhecidos, sendo necessário estudos mais profundos sobre o seu comportamento no meio ambiente.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Análise de solo

O solo costuma ser definido como a parte superficial não consolidada da superfície terrestre. É composto predominantemente por compostos inorgânicos, em torno de 90%, e possui substâncias orgânicas em percentuais variados. Os solos orgânicos não são comuns (Fassbender & Bornemisza, 1987).

No Estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que já possui padrões de qualidade estabelecida para o ar, águas superficiais e política de qualidade para o controle de resíduos sólidos, tem trabalhado para estabelecer um padrão de qualidade para o solo e águas subterrâneas.

Segundo Lemos (2000), um solo ou aquífero pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração pode ser denominada valor de referência de qualidade, sendo este um valor orientador. Um solo é considerado contaminado quando estes valores de referência são ultrapassados.

A análise química de solo é um poderoso instrumento para sua caracterização e verificação de seu comportamento, sendo esta informação útil pois permite estimar a fertilidade do solo (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Uma grande diversidade de tipos de solo é encontrada em climas tropicais, sendo que para determinar as concentrações naturais das substâncias inorgânicas de

interesse ambiental, leva-se em consideração as propriedades do solo que influenciam as condições microambientais.

Alguns elementos encontrados no solo em baixa concentração são apresentados na Figura 3.1. Obviamente, estes teores sofrem variações dependendo da origem de proveniência do solo em relação à rocha mãe.

Os metais, semi-metais e metalóides comumente encontrados no solo são: alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco. Estes elementos em teores acima dos valores de referência são considerados nocivos à saúde pública e podem provocar contaminação do solo (Lemos, 2000).

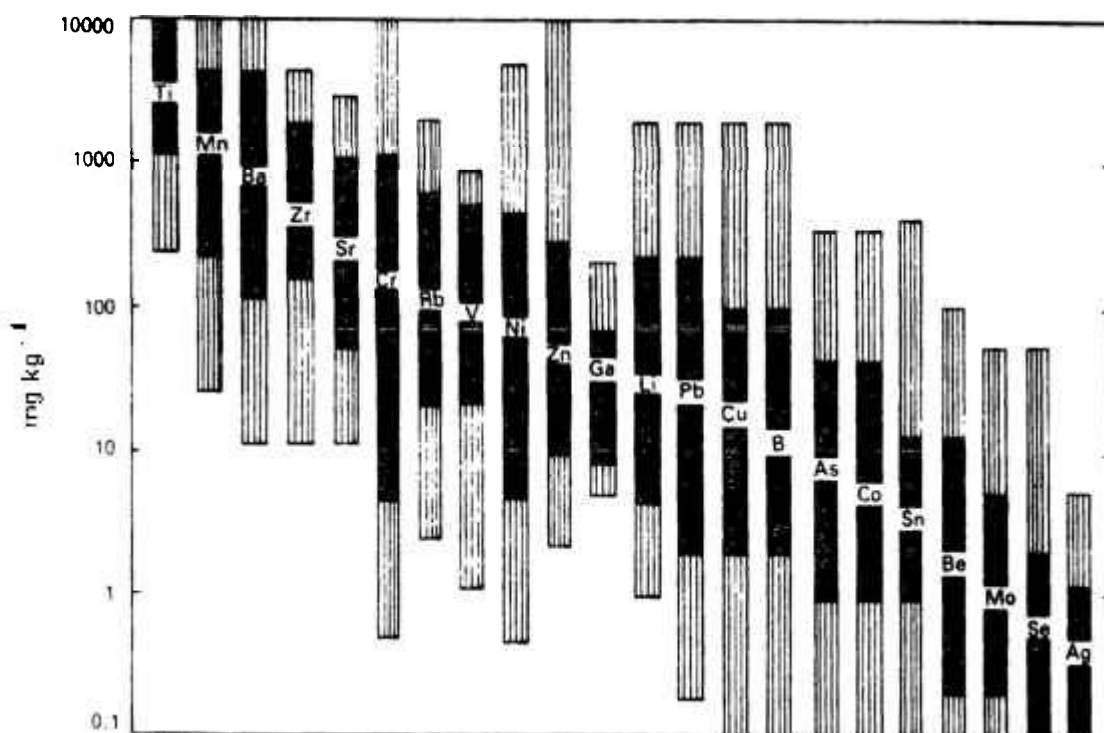


Figura 3.1 – Elementos em baixo teor encontrados em solos (Fassbender & Bornemisza, 1987)

Na Tabela 3.1, são encontrados os valores naturais e de intervenção de concentração de metais em solo, para o Estado de São Paulo. As informações apresentadas fazem parte de tabela apresentada no trabalho de Casarini *et al.* (2001), sobre os valores de intervenção propostos para substâncias inorgânicas em solo.

Os Elementos do Grupo da Platina (EGP), irídio (Ir), ósmio (Os), paládio (Pd), platina (Pt), ródio (Rh) e rutênio (Ru) ocorrem juntos na crosta terrestre, concentrando-se em rochas ígneas máficas. São metais geoquimicamente escassos com abundância inferior a 10 ng g^{-1} na crosta terrestre (Skinner, 1970).

Tabela 3.1 – Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo, mg Kg⁻¹(Casarini *et al.*, 2001)

Substância	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola AP Max.	Residencial	Industrial
Antimônio	<0,5	2,0	5,0	10,0	25
Arsênio	3,50	15	25	50	100
Bário	75	150	300	400	700
Cádmio	<0,5	3	10	15	40
Chumbo	17	100	200	350	1200
Cobalto	13	25	40	80	100
Cobre	35	60	100	500	700
Cromo	40	75	300	700	1000
Mercúrio	0,05	0,5	2,5	5	25
Molibdênio	<25	30	50	100	120
Níquel	13	30	50	200	300
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	-	-	-
Vanádio	275	-	-	-	-
Zinco	60	300	500	1000	1500

Obs.: APM_{ax} – Área de proteção máxima, (-) não estabelecido

3.2 Análise de EGP

Muitos procedimentos de análise empregam uma pré-concentração dos EGP antes da utilização de uma técnica analítica. Uma pré-concentração se faz necessária para a análise de EGP, pois permite o isolamento e enriquecimento do analito, oferecendo vantagens como minimizar o efeito matriz, diminuir o limite de detecção e ainda permitir uma simplificação na medida final em termos de instrumentação analítica.

As técnicas de pré-concentração mais utilizadas, no caso dos EGP, são: o *fire-assay* (técnica na qual é feito o recolhimento dos EGP em botões de chumbo ou sulfeto de níquel) seguido ou não da precipitação (com telúrio metálico), a extração por solvente e a troca iônica através de resinas.

Devido à baixa abundância crustal dos EGP, da ordem de ng g^{-1} a pg g^{-1} , mesmo antes da utilização de uma técnica analítica sensível, é necessária uma metodologia especial para a decomposição da amostra, seguida de uma etapa de pré-concentração dos EGP.

Assim, a análise de EGP requer duas considerações principais: a escolha de um procedimento para concentração dos EGP da matriz e uma técnica analítica para a determinação individual dos metais no concentrado. A importância da primeira consideração se deve também à necessidade de se minimizar os erros de amostragem provocados pela distribuição heterogênea dos EGP em amostras geológicas (Cabri, 1980).

Em vários trabalhos realizados para a determinação de EGP, na verdade são utilizadas várias técnicas em conjunto (Chai *et al.*, 1995; Li-Yun *et al.*, 1991).

A escolha de uma técnica apropriada para a determinação de um elemento-traço, requer o entendimento da capacidade e limitações das diferentes técnicas analíticas disponíveis. Cuidados na preparação das amostras e no tratamento químico devem ser tomados antes da realização das medidas instrumentais. A preparação da amostra e os eventuais tratamentos químicos empregados antes da realização das medidas são etapas fundamentais para a obtenção de resultados confiáveis.

As técnicas químicas utilizadas na pré-concentração podem muitas vezes permitir a separação, assim como o enriquecimento de um analito.

A separação dos EGP é um dos problemas mais difíceis em química analítica. Os elementos podem ocorrer em vários estados de oxidação. Para alguns dos EGP, a redução a metal tem sido observada em contato com trocadores iônicos.

Os EGP têm uma forte tendência a formar complexos, e sempre ocorrem estados de equilíbrio complicados em solução entre os complexos aquosos, que diferem entre si em composição e carga.

Isto se aplica principalmente a ródio e irídio. Os EGP podem também formar complexos com mistura de ligantes, assim como complexos multinucleares (Minczewski *et al.*, 1982).

Importantes técnicas de pré-concentração na análise dos EGP são o *fire-assay* (alia dissolução e pré-concentração) e a coprecipitação.

3.2.1 A técnica do *Fire-Assay*

O *fire-assay* é uma técnica clássica de pré-concentração na qual uma grande massa de amostra (5 a 100g) é misturada com um fluxo apropriado e fundida. Durante a fusão, a matriz é dissolvida e os metais nobres são completamente fracionados em um coletor insolúvel.

A grande massa de amostra utilizada no *fire-assay* permite uma diminuição de problemas causados devido à sua distribuição heterogênea em amostras geológicas.

O método de *fire-assay* mais conhecido baseia-se na separação e pré-concentração de metais nobres presentes em matrizes geológicas, usando o óxido de chumbo como agente coletor. A amostra é misturada a fundentes, óxido de chumbo e um agente redutor e fundida. Após o resfriamento, obtém-se um botão de chumbo que contém os EGP e Au extraídos da amostra. Por aquecimento, o chumbo é oxidado a PbO e separado dos metais nobres. Durante esta separação, há a perda de alguns EGP sob a forma de óxidos voláteis, o que inviabiliza a determinação de Os, Ru e Ir, limitando-se à determinação de Pd, Au, Rh e Pt.

Posteriormente, Robert *et al.* (1971), introduziram o *fire-assay* com NiS. Hoffmann *et al.* (1978) analisaram os EGP utilizando a NAA e a técnica de *fire-assay* com sulfeto de níquel e relatam que a vantagem deste método é que o ouro e todos os EGP podem ser recuperados apenas com duas fusões da amostra. Asif & Parry (1989) para realizar a fusão coletora com massa reduzida utilizaram 1 g de Ni para obter um botão de NiS de menor massa.

A recuperação dos EGP nos botões de NiS e os parâmetros que devem ser considerados para sua avaliação têm sido bastante estudados. Robert *et al.* (1971) sugeriram o uso de um fluxo 1:1 para amostra e coletores, sendo utilizados um fluxo de 20g de NiO e 90g de enxofre. Jackson *et al.* (1990) utilizaram 10g e 5g de Ni como coletor. Assif & Parry (1989) utilizaram 0,5g de Ni e esta quantidade foi suficiente para a recuperação completa dos EGP em amostras com altos teores destes elementos. Para caracterizar as questões referentes à fusão para o FA-NiS, Paukert and Rubeska (1993) propuseram a utilização de dois fatores que definem a recuperação dos EGP no botão de NiS: a) o parâmetro E (extração), o qual é definido como a razão da massa da fase silicática pela fase sulfeto; b) o parâmetro S_c (quantidade enxofre no coletor). Estes autores variaram estes dois parâmetros e chegaram a um valor recomendável de $E=15$ e $S_c=48\%$. Concluíram que a diminuição da massa do botão de NiS não influencia na recuperação dos EGP.

O *fire-assay* com chumbo em conjunto com a AAN foi utilizado por Lahiri *et al.* (1996) na determinação de Au, Ag e Pt. A dissolução do botão foi feita em HNO_3 , os elementos de interesse separados e determinados radiometricamente. Foi feita a coprecipitação dos elementos com $Al(OH)_3$ e o precipitado convertido em Al_2O_3 a 600 °C.

Recentemente Jorge *et al.* (1998) e Shibuya *et al.* (1998) determinaram Au e EGP realizando a pré-concentração com a técnica de *fire-assay* (botões coletores de sulfeto de níquel), em conjunto com a técnica de HR-ICP-MS com laser ablation na análise de materiais geológicos de referência.

3.2.2 Coprecipitação

De acordo com Kolthoff, coprecipitação é a “incorporação de impurezas em um precipitado por substâncias que nas condições experimentais normalmente estariam solúvel na fase líquida”. Na análise de traços, entretanto, o termo é usado de uma forma mais ampla, ou seja, também para os casos nos quais os constituintes traço são precipitados junto com o “carregador” (Minczewski *et al.*, 1982)

Os mecanismos de coprecipitação usualmente incluem a formação de cristais mistos, oclusão e adsorção. A formação de cristais mistos envolve a substituição de íons no entrelaçamento do cristal do carregador pela coprecipitação de íons. Quando ambos os íons são do mesmo tamanho, cristais mistos podem ser formados pelos dois íons. Cristais mistos também podem ser formados por íons de tamanho diferentes, mas a quantidade de íons coprecipitados é limitada e o cristal é descrito como anômalo (Minczewski *et al.*, 1982).

A coprecipitação é favorecida quando o processo de precipitação chega ao equilíbrio lentamente. O cristal é formado pela deposição de sucessivas camadas no núcleo e cada camada individual do sólido está em equilíbrio com as regiões vizinhas da solução no instante em que é formado, devido à composição do sólido mudar continuamente do centro para a parte externa (Minczewski *et al.*, 1982).

A coprecipitação com telúrio é bastante empregada na determinação dos EGP em materiais geológicos. Durante a redução de telúrio IV a telúrio metálico, os metais tendem a coprecipitar quantitativamente, na forma de teluretos. Comparada com outras técnicas de

pré-concentração, a coprecipitação com telúrio é uma técnica rápida, permite uma separação quase que completa dos metais nobres da maior parte dos constituintes da matriz geológica e, sendo o telúrio muito insolúvel em solução aquosa ou clorídrica, poucas mg de telúrio metálico são suficientes para a coprecipitação dos metais em soluções (Sighinolfi *et al.*, 1984).

3.2.3 Técnicas analíticas para análise de EGP

Várias técnicas analíticas se encontram disponíveis atualmente para o estudo de EGP. Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação dos EGP é a NAA (Análise por Ativação com Nêutrons). Outras técnicas analíticas, mais recentes, utilizadas são a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) e mais recentemente a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS).

Faremos aqui uma breve descrição das técnicas de ICP-MS e Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), que foram utilizadas neste trabalho para a análise dos EGP de interesse.

3.2.3.1 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido

A Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) é uma das técnicas analíticas mais sensíveis disponíveis na atualidade. Seu desenvolvimento tem sido contínuo, para aumentar a sensibilidade, seletividade e capacidade de processar rapidamente sinais transientes. (Montaser, 1998).

A técnica de ICP-MS é uma poderosa ferramenta para a determinação de elementos-traço por apresentar características como: facilidade na análise dos espectros, trabalhar com ampla faixa de concentração (6 a 9 ordens de magnitude), excelente limite de detecção (faixa entre 0,001-0,1 ppb) e a possibilidade de se medir a razão isotópica (Rao & Reddi, 2000).

As interferências espectrais apresentadas pela técnica são pequenas, porém as interferências não-espectrais e de efeito matriz tendem a ocorrer com maior incidência para elementos com menor massa atômica.

Outro fator limitante da técnica é a baixa tolerância a grandes quantidades de sais dissolvidos na solução que contenha o analito (Rao & Reddi, 2000).

Recentemente, tem sido grande a utilização da análise de EGP por ICP-MS devido à possibilidade de se obter resultados analíticos com grande precisão e exatidão, mesmo para amostras com concentração na faixa de ultra-traços.

As amostras solubilizadas são aspiradas por um sistema nebulizador e o aerosol, após passar pelo plasma, apresenta uma mistura de átomos, íons, fragmentos moleculares não dissociados e partículas não volatilizadas. Esta mistura é então levada ao espectrômetro através de um cone amostrador seguido por um cone chamado *skimmer*. Um sistema de lentes é colocada atrás do *skimmer* na região de alto vácuo (10^5 - 10^6 Torr) (Rao

& Reddi, 2000).

O sistema quadrupolo funciona como um filtro de massa. Um fluxo estável de íons se mantém pelo eixo das quatro hastes do quadrupolo para a passagem dos íons de uma única massa em determinado tempo. Variando-se os potenciais de rádio frequência (RF) e a DC nas hastes, íons de mesma massa são detectados em um modo seqüencial. Esta operação ocorre rapidamente. A detecção do íon é normalmente complementada utilizando-se detectores multiplicadores de elétrons.

As habilidades para contagem individual dos íons, com baixos sinais de background, resultam em uma excelente sensibilidade para praticamente todos os elementos.

Cerca de 0,2% da amostra é tomada com a finalidade de minimizar a deposição de sólidos no amostrador e no *skimmer*.

Os íons gerados são submetidos a um campo magnético de onde emergem em trajetórias diferentes em função das diferenças na razão massa/carga (Monteiro, 2000). O sinal é medido por um sistema eletrônico associado.

Os sistemas mais modernos de ICP-MS são o sistema analisador de massa com lentes quadrupolo e os de alta resolução (dupla focalização), onde o analisador é constituído por campo magnético e eletrostático (sistema Nier-Johnson).

Uma resolução de até 5000 unidades é alcançada nos analisadores de massa do tipo setor magnético, enquanto nos sistemas de dupla focalização é possível chegar até a 50000 unidades de resolução. Os equipamentos de alta resolução como o utilizado no presente trabalho foram colocados no mercado recentemente (Gray, 1993).

Na Figura 3.2, a seguir, é apresentado um diagrama esquemático de um sistema típico de ICP-MS.

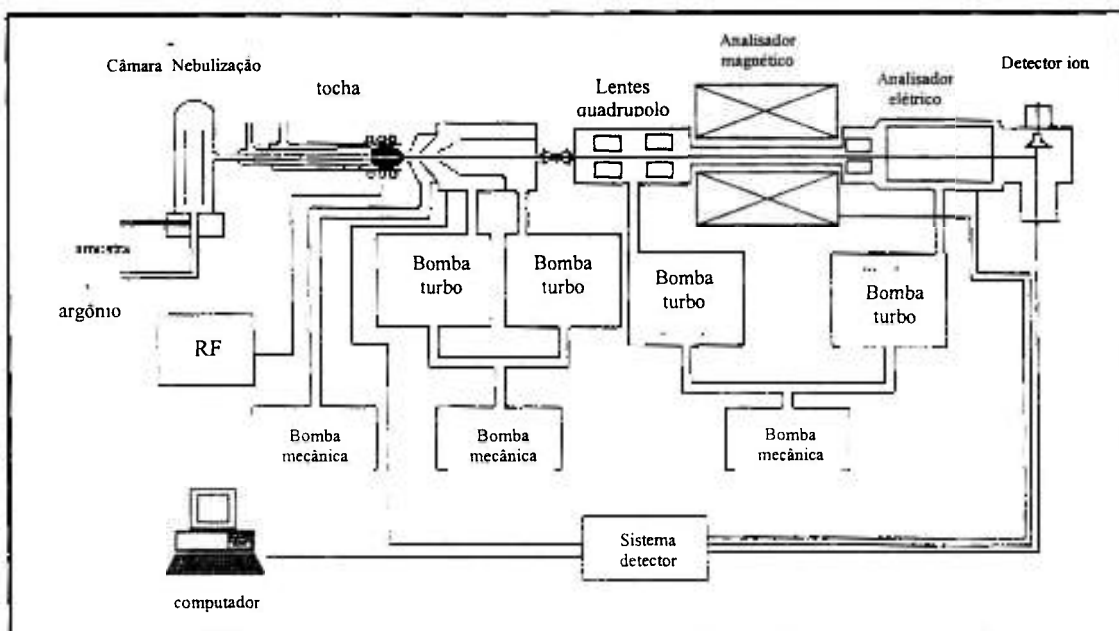


Figura 3.2 Diagrama esquemático de um ICP-MS (Montaser, 1998)

3.2.3.1.1 Análise de EGP por ICP-MS

As análises de EGP por ICP-MS datam de 1987, com estudos de Date *et al.*. Outros pesquisadores como Hall & Pelchat (1984), Chen *et al.* (1996), Jarvis *et al.* (1997) e Barefoot (1998) são os pioneiros na utilização da técnica para a análise de EGP.

O FA-NiS seguido pela análise por ICP-MS tem sido muito utilizado para a análise de EGP em materiais geológicos (Barefoot, 1988; Reddi & Rao, 1999).

Sun *et al.* (1993) determinaram os EGP no material de referência SARM-7, e em alguns materiais geológicos (basaltos, gabros e lamprófiros). Obtiveram um rendimento analítico de 65% para Os, 90% para Au e 100% para os demais EGP com a utilização do FA-NiS, coprecipitação com Te e ICP-MS (Elan 5000, Perkin Elmer).

Enzweiler *et al.* (1995) determinaram Pt, Pd, Ru e Ir em amostras geológicas por diluição isotópica e ICP-MS, utilizando fusão alcalina e coprecipitação com telúrio nos materiais de referência WGB-1, TDB-1, UMT-1, WPR-1, WMG-1 e SARM-7. O limite de detecção obtido variou de 0,3 a 2,0 ng g⁻¹.

Plessen & Erzinger (1998) determinaram os EGP e Au em 20 materiais geológicos de referência (rochas) utilizando o FA-NiS e ICP-MS (VG PlasmaQuad). O Limite de detecção (LD) obtido variou de 1 pg g⁻¹ (Rh) a 23 pg g⁻¹ (Au). O estudo realizado permitiu verificar a distribuição heterogênea dos EGP nos materiais de referência analisados. Os materiais geológicos de referência TDB-1 e WGB-1, que possuem baixíssimos teores de EGP, apresentaram precisão com variação <27% para todos os EGP. Baixo rendimento de recuperação foi observado para Au no material geológico de referência WGB-1 (43,8%). A determinação de Os não foi realizada. A dissolução do resíduo de NiS foi feita em uma mistura de HCl e H₂O₂.

Shibuya *et al.* (1998) e Jorge *et al.* (1998) determinaram EGP e Au nos materiais geológicos de referência WPR-1 e UMT-1, utilizando a técnica de HR-ICP-MS e *laser ablation* para análise direta dos botões de NiS preparados. O LD obtido variou de 0,2 ng g⁻¹ para os elementos Os e Ir a 0,7 ng g⁻¹ para a Pt. A precisão foi melhor do que 16,7% para todos os elementos.

Jin & Zhu (2000) determinaram EGP e Au utilizando fusão com peróxido de sódio, coprecipitação com Te e ICP-MS (Finnigan MAT, dupla focalização) para os materiais

geológicos de referência WGB-1, SARM-7, GBW07288 e GBW072294. O LD obtido variou de 1 a 9 $\mu\text{g g}^{-1}$. Ru e Au apresentaram rendimento em torno de 80%, Ir de 90% e os demais EGP 100%. O elemento ósmio não foi analisado.

Morton *et al.* (2001) determinaram Pt, Pd e Rh por ICP-MS (VG PlasmaQuad 3) no material de referência WPR-1 (peridotito alterado), apresentando erros relativos de respectivamente 4%, 3% e 31%. O material de referência utilizado possui um teor alto de Pt, Pd e Rh, 285, 235 e 13,4 ng g^{-1} , respectivamente. Na metodologia analítica utilizada, o solo foi digerido com uma mistura de ácidos, foi realizada uma secagem e, por duas vezes, foi feita dissolução com água régia. A solução foi então filtrada e realizada a coprecipitação com telúrio. O resíduo de filtração foi dissolvido com água régia e adicionado HNO_3 a 1% para medidas por ICP-MS.

A determinação de EGP em materiais biológicos também tem sido realizada sem necessidade de tratamento prévio, apenas com diluição em HNO_3 (1-2%), (Begerow *et al.*, 1997; Farago *et al.*, 1998).

3.2.3.1.2 Interferências Isobáricas na análise de EGP por ICP-MS

As interferências espectroscópicas aumentam quanto mais abundante os constituintes da amostra, assim como aumenta o risco de contaminação da amostra durante sua manipulação. O problema se torna mais sério em baixas concentrações e especialmente em matrizes complexas. A determinação de constituintes traço por ICP-MS em amostras complexas é também suscetível a múltiplas interferências não-espectroscópicas,

tipicamente a supressão da sensibilidade do sinal. Uma forma eficaz de superar estes problemas é o uso da diluição isotópica (ID) ICP-MS.

Várias interferências espectroscópicas (íons poliatômicos, íons duplamente carregados e óxidos refratários) e não espectroscópicas (efeito matriz) são possíveis nas análises de EGP por ICP-MS (Rao & Reddi, 2000).

As interferências espectrais são causadas por íons poliatômicos ou moleculares que apresentam a mesma razão massa/carga do analito (isobáricas), podendo ser devido à sobreposição de isótopos de diferentes elementos ou sobreposição de íons poliatômicos.

As principais causas da presença de íons poliatômicos são as reações de recombinação que ocorrem entre os íons quando estes deixam a região mais quente do plasma, e a não atomização das moléculas pelo plasma, o que ocorre principalmente para óxidos refratários.

A intensidade de formação destes interferentes depende basicamente da concentração do elemento interferente na amostra, de seu potencial de ionização (no caso de íons de dupla carga) e da estabilidade do íon poliatômico formado.

Uma correção matemática é possível quando as medidas das amostras são comparadas à medida de soluções de concentrações conhecidas do referido elemento interferente.

Zischa & Wegscheider (1999) comentam que numerosas interferências espectrais podem ser esperadas nas análises de EGP por ICP-MS. Estas interferências aumentam principalmente devido à presença de íons poliatômicos (ArCu^+ , ArZn^+) e óxidos refratários (HfO^+ , MoO^+ , RbO^+ , SrO^+ , TaO^+ , YO^+ , ZrO^+), vide Apêndice 1. Interferências isobáricas causadas por $^{106}\text{Cd}^{2+}$ e $^{108}\text{Cd}^{2+}$, íons duplamente ionizados, $^{206}\text{Pb}^{2+}$ e a contribuição de massas vizinhas podem causar interferências. Segundo estes autores, a

determinação dos isótopos ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{106}Pd e ^{108}Pd livre de interferência na presença de elementos interferentes é difícil, mesmo que as medidas sejam realizadas em um equipamento de alta resolução.

Apesar de métodos de pré-concentração (fire-assay, resinas de troca-iônica e coprecipitação) serem eficientes em combinação com o ICP-MS, a determinação de EGP em amostras de solo e *road-dust* não é fácil por constituírem matrizes complexas. A determinação de traços em matrizes complexas é suscetível a múltiplas interferências não-espectrais (Akatsuka & McLaren, 1999).

Akatsuka & McLaren (1999) tentaram contornar estes problemas na determinação de Pt em baixos teores, ordem de ng g^{-1} , com o uso da diluição isotópica, e remoção de elementos interferentes em resina de troca-iônica. Conseguiram diminuir o branco analítico e melhorar o LD.

A calibração externa, que é realizada pela leitura de soluções padrão de concentração conhecida do elemento de interesse, pode gerar resultados imprecisos, se estiverem presentes na amostra substâncias interferentes em concentração suficiente para causar interferências múltiplas, devido à ausência dessas mesmas espécies químicas na solução para calibração. Estes efeitos têm sido compensados utilizando-se a adição de padrão e padrões internos.

A utilização da diluição isotópica apresenta limitações, pois há a necessidade da disponibilidade de dois isótopos livres de interferências por sobreposição de espécies poliatômicas.

3.2.3.2 Análise por Ativação com nêutrons

A Análise por Ativação tem sido utilizada como uma técnica analítica sensível para a detecção e determinação de um grande número de elementos. Devido à sua alta sensibilidade, é muito utilizada para a análise de traços, sendo que o método ainda oferece como vantagem o fato de ser uma técnica não destrutiva.

A Análise por Ativação com Nêutrons se baseia na formação de radionuclídeos dos elementos na amostra quando esta é submetida a um bombardeamento com nêutrons. Os nêutrons produzem espécies radioativas de mesmo número atômico e diferente número de massa. A massa aumenta de uma unidade após o bombardeamento (De Soete, 1972). A reação mais comumente utilizada é do tipo (n, γ) , vide Figura 3.3.

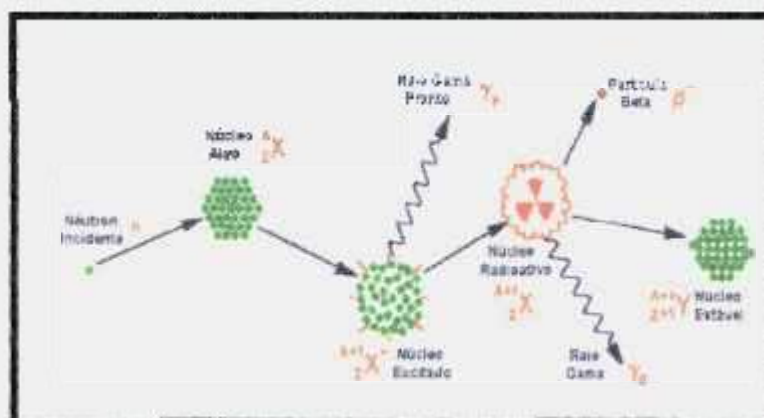


Figura 3.3 Esquema bombardeamento do núcleo atômico

O nuclídeo formado emite radiação gama com energia e meia-vida características permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos diferentes elementos. A análise qualitativa é feita por meio da identificação das energias da radiação gama induzida. A análise quantitativa é baseada na intensidade dos picos no espectro de raios gama.

Ativação neutrônica é o termo geral utilizado para a irradiação de materiais com nêutrons, sendo que o procedimento envolve três passos:

- bombardeamento da amostra com nêutrons;
- medida da radiação induzida em um sistema de espectrometria gama com detetor de Ge hiperpuro;
- análise dos espectros de raios gama ;

Os picos de raios gama no espectro mostram os elementos presentes na amostra, e a área dos picos são proporcionais à quantidade de cada elemento.

A probabilidade da ocorrência de uma reação nuclear depende da natureza do núcleo alvo e da energia dos nêutrons bombardeados. Esta probabilidade ou secção de choque é usualmente maior para as reações com nêutrons térmicos, do tipo (n, γ) . A produção de átomos radioativos N^* é igual à diferença entre a razão de formação e a razão de decaimento, ou seja:

$$dN^* / dt = \phi \sigma N - \lambda N^* \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde ϕ é o número de partículas bombardeadas ou fluxo (n^0 de partículas/cm² s⁻¹), σ é a secção de choque da reação expressa em cm²/átomo alvo (10^{-24} cm²/núcleo, também

chamado barns), N é o número de núcleos alvo disponíveis e λ é a constante de decaimento característica (Williard, 1988). O número de núcleos alvo é dado por:

$$N = w N_A f / M \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde w é a massa do nuclídeo pai, N_A é a constante de Avogadro, M é o peso atômico do elemento e f é a fração isotópica do nuclídeo alvo. A integração da Eq. 3.1 pelo tempo de irradiação nos dá o número de núcleos radioativos ao final do período de irradiação, aí teremos:

$$N^* = \phi \sigma N / \lambda (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{Eq. 3.3}).$$

A atividade induzida A , após a irradiação pelo tempo t é o produto $\lambda \cdot N^*$. Substituindo $0.693 / t_{1/2}$ pela constante de decaimento (λ) no termo exponencial da equação 3.3 temos:

$$A = \phi \sigma N [1 - \exp(-0.693 t / t_{1/2})] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde t é o tempo de irradiação. Durante o período de irradiação ocorre o decaimento de alguns dos radionuclídeos produzidos (Williard *et al.*, 1988).

O termo em parênteses na equação 3.4 é o fator de saturação S . O fator S representa a razão entre a quantidade de atividade produzida durante o período de irradiação e a produzida em tempo infinito. Aos valores (1, 2, 3, 4, ..., α), para $t / t_{1/2}$ o fator S corresponde aos valores 0.50, 0.75, 0.87, 0.94, ..., 1.00, respectivamente. A atividade induzida atinge 98% do valor de saturação no período de irradiação igual a seis meias-vida (Williard *et al.*, 1988).

A duração da irradiação é determinada pela intensidade do fluxo de nêutrons, pela meia-vida do radioisótopo e pela matriz. Na prática, uma amostra é raramente irradiada por mais de uma ou poucas meias-vida, devido ao fato de o fator S atingir rapidamente seu valor máximo, (1,00) (Williard *et al.*, 1988).

Para o decaimento de atividades interferentes de curta duração é comum o procedimento de espera de um certo período de tempo entre o final da irradiação e as medidas da atividade induzida. A atividade deve ser corrigida, levando-se em conta o decaimento do radionuclídeo.

A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) consiste na irradiação da amostra seguida pela espectrometria de raios gama de alta resolução.

Na análise por ativação também é possível se utilizar a separação radioquímica, que é um procedimento de separação realizado após a irradiação. Nesse caso, chama-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons com Separação Radioquímica (RNAA). Neste procedimento, a amostra irradiada é submetida a um tratamento químico, que permite o isolamento e purificação do elemento de interesse. A adição de carregadores é necessária para manter o comportamento químico do elemento analisado e eliminar problemas como os de adsorção, comum a baixas concentrações.

O objetivo da separação radioquímica é o de reduzir interferentes e melhorar a sensibilidade e precisão na espectrometria gama, ou seja, medida da radiação emitida pela amostra em detectores de alta resolução de Ge hiperpuro, ou mais sensíveis e de baixa resolução como os de NaI (Tl).

Nas determinações quantitativas, geralmente é usado o método comparativo. Amostra e padrão são irradiados, em conjunto, nas mesmas condições, a um determinado fluxo de nêutrons. A concentração da amostra é calculada comparando-se à atividade do elemento no padrão (de concentração conhecida). Desta forma:

$$C_A = C_P (A_A M_P / A_P M_A) e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde:

C_A = concentração do elemento na amostra

C_P = concentração do elemento no padrão

A_A = Atividade do elemento na amostra

A_P = Atividade do elemento no padrão

M_A = massa do elemento na amostra

M_P = massa do elemento no padrão

λ = constante de decaimento do isótopo formado

t = tempo de decaimento radioativo

A técnica da análise por ativação é altamente sensível, oferece a vantagem da eliminação do “branco analítico”, ou seja, da não contaminação por materiais reagentes, já que o material a ser analisado se encontra “marcado”.

A fusão coletora com NiS seguida pela INAA é um procedimento bastante utilizado para a análise de EGP. Em muitos trabalhos os sulfetos de EGP insolúveis são recolhidos após dissolução do botão de NiS em ácido clorídrico a quente. O resíduo contendo os EGP

são acondicionados em papel de filtro, irradiados e os radioisótopos de EGP determinados por espectrometria gama. (Hoffman *et al.*, 1978; Asif & Parry, 1990; Jorge *et al.*, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem de solos

A amostragem de solos no meio ambiente deve ser representativa, já que a variabilidade é característica inerente a este compartimento ambiental.

Segundo Keith (1988), vários aspectos devem ser considerados num processo de amostragem ambiental, como a identificação das fontes de variabilidade e seu significado, e o desenvolvimento de um plano de amostragem para o aumento do nível de confiança dos dados obtidos.

O solo, por ser heterogêneo, apresenta uma grande variação na sua natureza física e química, podendo haver diferenças consideráveis em amostras retiradas de uma mesma área. O solo deve ser armazenado à baixa temperatura para evitar a perda de espécies voláteis (ex. mercúrio, selênio). A sua contaminação deve ser evitada; por esta razão é recomendado o uso de materiais à base de politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno e polietileno nas amostragens. Os recipientes utilizados para o transporte das amostras até o laboratório devem ser aqueles que minimizem as possibilidades de contaminação (Rubio & Ure, 1993).

Outro fator a ser considerado é o tratamento e a interpretação dos dados obtidos, devido ao fato de os elementos presentes em uma amostra ambiental sofrerem a ação de fatores físicos e químicos (reações químicas, fotoquímicas e bioquímicas), que ocorrem em sistemas ambientais.

A amostragem de solo, à margem de rodovias, com o objetivo de analisar os EGP, tem sido realizada de formas diversas, tendo como característica principal o início da coleta a uma distância de 10 a 50 cm da pista e retirada da fração superficial do solo, de 2 a 10 cm de profundidade (Boyd *et al.*, 1997; Zereini *et al.*, 1998; Schaefer & Puchelt, 1998; Morton *et al.* 2001).

Neste trabalho, as amostras foram coletadas na fração superficial do solo, horizonte "A". Na Figura 4.1, a seguir, é possível observar as camadas distintas, típicas em solos.

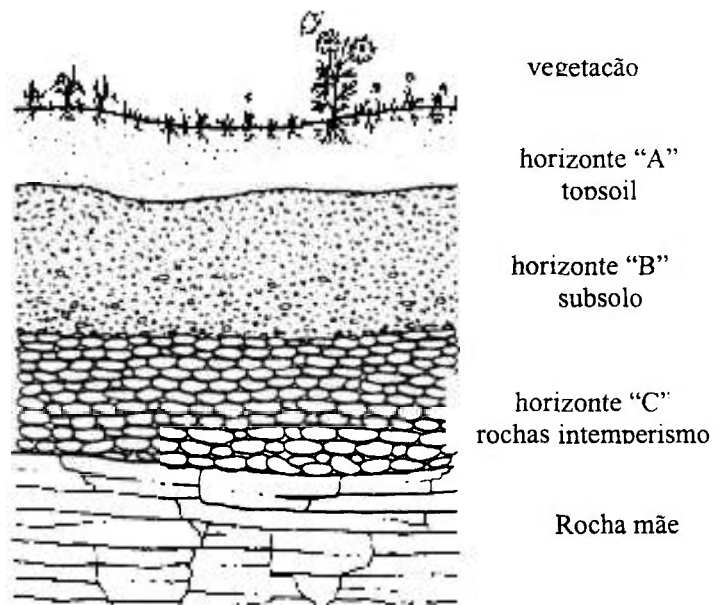


Figura 4.1 Perfil de solo mostrando seus horizontes (Manahan, 1994)

4.1.1 Amostragem de solo realizada na Rodovia dos Bandeirantes

O local escolhido para amostragem na Rodovia dos Bandeirantes foi seu trecho de maior densidade de tráfego, entre as cidades de São Paulo e Jundiaí.

A escolha da Rodovia dos Bandeirantes para a realização deste trabalho se deu pelo grande tráfego de veículos diário, estimado em 30.000 veículos por dia, e também pela relativa facilidade de coleta, já que próximo à pista há canteiros que permitem a realização de uma amostragem representativa, o que seria mais difícil em rodovias como a Dutra, que não tem espaço entre as pistas.

Para que fosse possível realizar a amostragem, foi enviada para a Concessionária do Sistema Anhanguera/Bandeirantes (Autoban) uma carta solicitando uma autorização para a execução da coleta.

Foram escolhidos quatro pontos diferentes de amostragem, entre os Km 26 e 55, cujas características são descritas no item 4.1.2. Em cada ponto amostrado, foram retiradas 30 amostras e preparadas 6 amostras compostas, sendo que, no total, foram coletadas 120 amostras e obtido um total de 24 amostras compostas. A distância da pista para o local onde se iniciou a amostragem foi de 40 cm, sendo os demais pontos de coleta a cada 1m na horizontal até 5m e a cada 1m na vertical por 4m, resultando para cada ponto uma área de estudo de 20m².

Um esquema do procedimento adotado na amostragem se encontra na Figura 4.2.

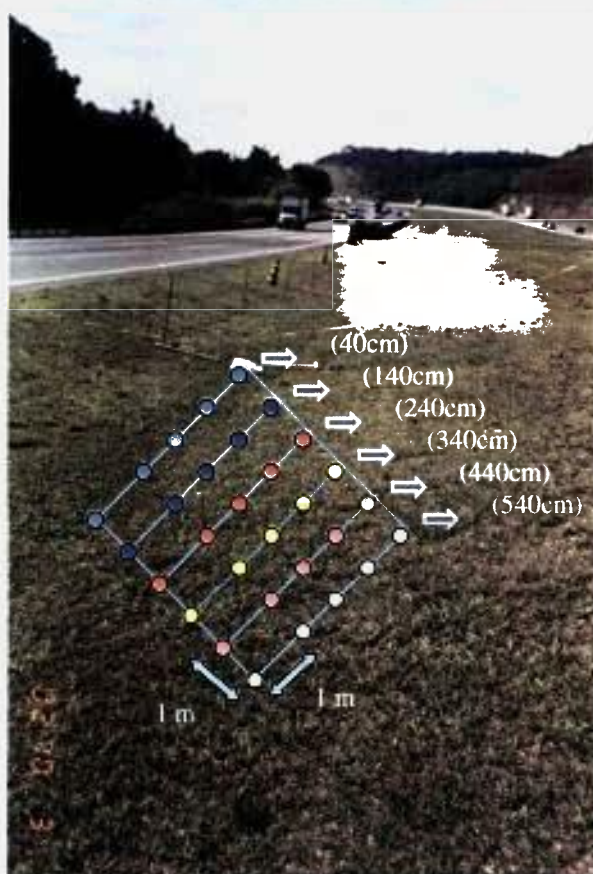


Figura 4.2 Esquema do procedimento utilizado para amostragem na SP 348

Foi levado em consideração que, para esta área, o vento característico pós frontal era no sentido Sudeste, sendo, portanto, a melhor localização para coleta o lado oeste, o que favoreceu sua realização no canteiro central da rodovia. As informações sobre o vento preferencial nos foram dadas pelo Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo.

Em cada um dos pontos escolhidos, uma amostra do solo com 5cm de profundidade foi retirada utilizando-se um amostrador (tubo de polietileno de 4cm^2) e acondicionada em saco plástico para posterior tratamento no laboratório. Não houve necessidade do resfriamento das amostras para transporte até o laboratório, pois os

elementos de interesse a serem analisados não sofrem influência por este fator. (vide Figura 4.3).



(a)



(b)

Figura 4.3 Amostragem realizada na Rodovia dos Bandeirantes em (a) acondicionamento de amostra e em (b) demarcação do ponto a ser amostrado

4.1.2 Características dos locais de amostragem

O solo coletado nos pontos amostrados foi caracterizado como aterro de beira de estrada, latossolo amarelo. Sua localização geográfica pode ser observada nos mapas encontrados nos apêndices 2 a 4.

As coletas foram realizadas nos Kms 31, 39, 45 e 53 da Rodovia dos Bandeirantes e nas Figuras 4.4 a 4.5 são apresentadas fotos dos locais de amostragem.

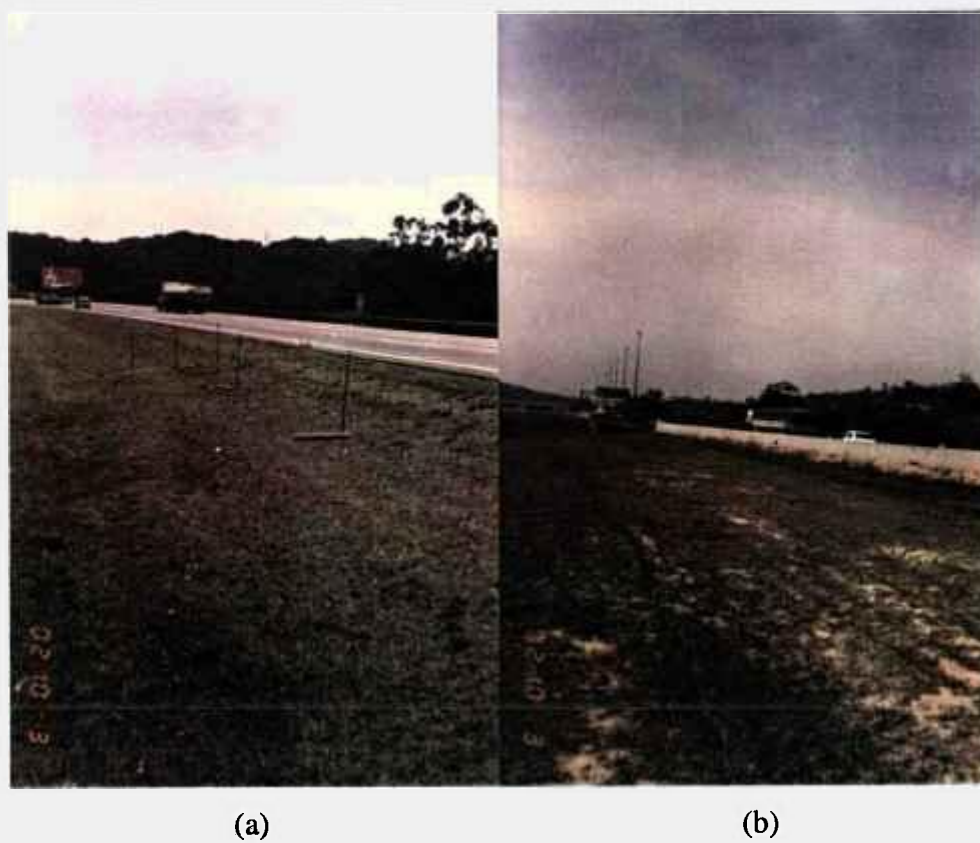


Figura 4.4 Locais de amostragem na Rodovia SP348 (a) Km 31 (b) Km 39



(a)



(b)

Figura 4.5 Locais de amostragem na Rodovia SP348 (a) Km 45 (b) Km 53

4.2 Equipamentos

Para a realização do presente trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- * Mufla, EDG (IG-UNICAMP);
- * moinho de ágata (IG-UNICAMP)
- * Espectrômetro de raios γ (IPEN) constituído de:
 - detector de Germânio Hiperpuro GX2020, Canberra, com resolução (FWHM) de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co ;
 - 1510-01 Processador de Sinal Integrado – S100 MCA;
 - micro computador do tipo IBM/PC e impressora Epson LX300
- * Espectrômetro de fluorescência de raios X , Philips PW2404, equipado com tubo de ródio (IG - UNICAMP)
- * Espectrômetro HR-ICP-MS, Element, Finnigan MAT (Lab. Caracterização Isotópica-IPEN)

4.3 Reagentes utilizados

Para preparação das soluções utilizadas e tratamentos das amostras analisadas foram utilizados os seguintes reagentes:

- ácido clorídrico (HCl) Merck P.A.
- ácido clorídrico (HCl) Suprapur Merck
- ácido nítrico (HNO₃) Suprapur Merck
- tetraborato de sódio (Na₂B₄O₇) Merck
- carbonato de sódio (Na₂CO₃) Merck
- níquel em pó (Ni) INCO
- enxofre purificado Merck
- telúrio em pó GMBH Co
- solução padrão de EGP SPECPURE ALFA AESAR
- solução padrão de Cu SPEX CHEMICAL
- solução padrão de Ni SPEX CHEMICAL
- solução padrão de Zn SPEX CHEMICAL
- solução padrão Rb SPEX CHEMICAL
- solução padrão Sr SPEX CHEMICAL
- solução padrão Y ALDRICH Co
- solução padrão Hf ALDRICH Co
- cloreto de estanho II (SnCl₂) Merck
- cera em pó (Hoescht)

4.4 Soluções utilizadas

- **Solução de telúrio (2000ppm)** - dissolveu-se 200mg de Te metálico em água régia. A solução foi levada à secura, adicionou-se 5 mL HCl e o resíduo formado foi dissolvido em 100mL de HCl a 10%.
- **Solução de cloreto estanoso (1M)** - 13,5g de $\text{SnCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 18 mL de HCl 6M e o volume foi levado a 60 mL com água Milli-Q.
- **Soluções para curva de calibração (ICP-MS)** - para a preparação dessas soluções foi realizada a diluição da solução padrão multielementar de EGP da Alfa Aesar com concentração de $100\mu\text{g/mL}$ de cada um dos EGP (Pt, Pd, Rh, Ir, Os e Ru) com água Milli-Q. Foram preparadas soluções multielementares com as seguintes concentrações: 0,2 ng/mL, 0,4 ng/mL, 0,5 ng/mL, 0,8 ng/mL, 1 ng/mL, 2 ng/mL e 5 ng/mL.
- **Soluções para correção de interferências nas análises por ICP-MS** - a preparação dessas soluções foi realizada pela diluição de soluções padrão da Spex Chemical e Aldrich Co. de Cu, Sr, Rb, Y, Zn (correção para análise de Pd e Rh), Ni (correção para análise de Ru) e Hf (correção para análise de Pt) com água Milli-Q. A concentração original foi de 10.000 ng/mL para as soluções de Cu, Ni e Hf e de 1.000 ng/mL para as demais. Foram preparadas soluções com concentração de: 20 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL e 150 ng/mL para Cu e Ni; 40ng/mL, 80 ng/mL e 120 ng/mL para Sr, Rb, Y e Zn e 10ng/mL, 20ng/mL e 40 ng/mL para Hf.

4.5 Tratamento das amostras coletadas

No laboratório, após a retirada da grama presente na superfície das amostras, foi feita a secagem em estufa a 40°C, em béqueres, e, após a secagem, foi realizada a peneiração, sendo separada para análise a fração < 2mm. As amostras foram moídas em moinho de ágata a uma granulometria < 75µm. Após o tratamento descrito foram realizados diferentes procedimentos para análises de fire-assay seguida por INAA, fire assay seguido por ICP-MS, Fluorescência de Raios-X (XRF) e INAA.

4.6 Procedimento para análise das amostras por INAA

Para a análise por INAA foi tomado o seguinte procedimento:

- pesar cerca de 100mg de amostra em sacos de polietileno de 10 mm²
- fechar os saquinhos com seladora
- acondicionar amostra e os materiais de referência basalto BE-N (ING-GII) e SOIL-7 (IAEA) em recipiente de alumínio
- realizar a irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN (8h a um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

Foram realizadas duas séries de contagens, com 5 e 10 dias após a irradiação.

Os tempos de contagem para amostras e padrões, para 5 e 10 dias de decaimento, foram de 5400s e 7200s, respectivamente.

No Apêndice 5 encontram-se uma tabela com os elementos encontrados nos solos e seus dados nucleares.

4.6.1 Obtenção de dados por INAA

Com a utilização do Programa S100, foi feita a aquisição dos dados dos espectros das amostras e padrão. A análise dos espectros foi realizada pelo programa de computação, VISPECT 2 em linguagem TURBO BASIC, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica, pelo Dr. Denis Picot (1989), o qual localiza os picos, determina seus centróides, calcula as energias e a área de cada pico, bem como o desvio padrão a ela associado.

Os valores obtidos para as áreas dos picos são divididos pelo tempo de contagem e os resultados finais expressos em contagens por segundo.

O cálculo das concentrações foi realizado com o auxílio do programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica, IPEN, SP.

4.7 Procedimento para preparação de pastilhas para XRF

As pastilhas ($\varnothing=40\text{mm}$) foram preparadas pela mistura de 9g de amostra e 1,5 g de cera em pó (Hoeschst, Alemanha), as quais foram cuidadosamente homogeneizadas e prensadas por 1 minuto a 119 Mpa.

Na Figura 4.6 é possível visualizar a etapa da moagem das amostras e pastilhas preparadas para a análise de XRF.

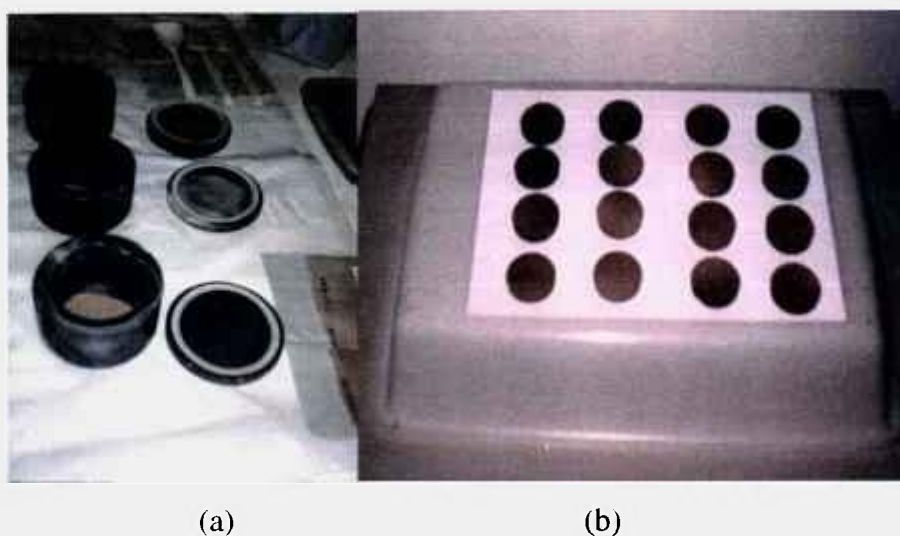


Figura 4.6 (a) Moagem das amostras de solo coletado para preparação pastilhas XRF; (b) Pastilhas preparadas para análise por XRF

Em um espectrômetro de fluorescência de Raios X seqüencial (PW2404, Philips), equipado com tubo de ródio, foi realizada a leitura das amostras para a determinação de vários elementos (maiores e traços).

O procedimento analítico descrito em detalhes se encontra em Zambello & Enzweiler (2002).

4.8 Preparação das amostras para o fire-assay

As amostras coletadas, preparadas como descrito anteriormente, foram calcinadas, para eliminação da parte orgânica, a 200°C por 2h e a 650°C por 4h.

Os materiais de referência foram pesados diretamente sem nenhum tratamento prévio.

4.9 Procedimento experimental para preparação do botão de sulfeto de níquel

Os botões de NiS foram preparados como a seguir. A Figura 4.7 mostra o procedimento descrito e a Figura 4.8 o botão de NiS.

- pesar cerca de 1 g de Ni em balança analítica
- pesar cerca de 0,75g de enxofre purificado balança analítica
- pesar cerca de 10g Na_2CO_3 em balança semi-analítica
- pesar cerca de 20g $\text{Na}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ em balança semi-analítica
- homogeneizar os reagentes sem a amostra (é possível visualizar melhor a dispersão do níquel)
- juntar amostra calcinada, cerca de 15g pesados em balança analítica
- homogeneizar amostras aos outros reagentes e transferir para cadinho de argila refratário
- levar à mufla a 650°C , colocar os cadinhos inclinados (melhor formação do botão)
- levar a temperatura para 950°C , manter por 30 minutos
- levar a temperatura para 1050°C , manter por 30 minutos
- após fusão e após resfriamento quebrar cadinho, com martelo
- separar o botão da escória com uma pinça
- armazenar e identificar o botão em saquinhos de polietileno



Figura 4.7 Preparação botões de NiS



Figura 4.8 Botão de sulfeto de níquel (NiS)

4.10 Procedimento experimental para o fire-assay seguido pela INAA

4.10.1 Preparação do padrão de EGP

Em papel de filtro, MILLIPORE HA 0.22 μm , foram pipetados 50 μL de uma solução padrão, da SPECPURE ALFA AESAR com concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada um dos EGP e Au. A concentração de cada EGP e Au no papel de filtro foi de 50 μg .

4.10.2 Dissolução do botão de NiS

A dissolução do botão é semelhante para INAA e ICP-MS, sendo, que no procedimento para o ICP-MS, a dissolução do botão deve ser total.

A dissolução do botão de NiS foi realizada como a seguir:

- macerar o botão em almofariz de ágata
- pesar novamente o botão de NiS (perda máxima de 2% em massa)
- transferir o botão de NiS macerado para um béquer de 150mL
- adicionar 20mL de HCl concentrado
- manter em chapa aquecida por 3,5h a 85/90⁰C (para INAA)
- filtrar a vácuo , papel de filtro Millipore 0.22µm
- secar o resíduo de filtração em dessecador

O papel de filtro, contendo o resíduo da filtração, foi dobrado, acondicionado em saquinho de polietileno e selado para posterior irradiação.

4.10.3 Procedimento para irradiação

O padrão e o resíduo de filtração foram submetidos a dois tipos de irradiação: curta (5 min) em um fluxo de nêutrons de $4 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e longa (8h) em um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As condições de irradiação e os elementos analisados se encontram no Apêndice 6.

4.11 Procedimento experimental para o fire-assay seguido pelo HR-ICP-MS

A análise por ICP-MS, por permitir análise de ultra-traços e apresentar baixos LD, da ordem de ng Kg^{-1} , exige muitos cuidados em relação à preparação do material a ser utilizado na análise, com o objetivo de se evitar problemas de contaminação, que são críticos devido ao baixo teor do elemento de interesse a ser detectado.

A vidraria a ser utilizada para a análise por ICP-MS deve ser lavada de acordo com procedimentos adequados, para se evitar qualquer tipo de contaminação, devido à alta sensibilidade da técnica analítica. Foi necessário lavar todo o material a ser utilizado com ácido nítrico a 30% e água deionizada por 24hs e com solução de ácido nítrico suprapuro e água Milli-Q por mais 24 hs.

Os frascos da Nalgene utilizados para estocar as soluções resultantes da dissolução dos EGP foram previamente lavados, secos em estufa e tarados, com o procedimento acima descrito.

Os recipientes de teflon foram lavados com água-régia, fervidos com água deionizada e água Milli-Q, e secos em estufa a 50°C.

4.11.1. Procedimento para dissolução do botão de NiS e coprecipitação com Te

O procedimento utilizado para dissolução do botão de NiS e coprecipitação com telúrio foi realizado como descrito a seguir:

- transferir o NiS macerado para o pote de teflon
- adicionar 20mL de HCl suprapur e fechar o frasco
- levar à chapa de aquecimento a 150°C, banho de areia, até completa dissolução do botão
- esperar esfriar o frasco
- adicionar 5 mL de água Milli-Q e 2 mL da solução de Te
- tampar o frasco e aquecer a 90°C
- adicionar 10 mL da solução de SnCl₂ gota a gota
- tampar o frasco e aguardar 10 min.

- adicionar mais 1 mL da solução de Te
- fechar o frasco e esperar o precipitado coagular (cerca de 30 min.)
- filtrar em sistema a vácuo
- lavar o precipitado com solução de HCl suprapur a 10%
- com uma pinça e uma micropipeta transferir o precipitado para o frasco de teflon utilizando 2mL de HCl suprapur e 2mL de HNO₃ suprapur
- adicionar 10 mL água Milli-Q
- transferir a solução com um funil para um frasco de polietileno tarado
- completar com água Milli-Q em balança semi-analítica para 50g
- armazenar a solução para leitura

4.11.2. Curva analítica de calibração

A curva de calibração externa foi preparada a partir da diluição de uma solução multielementar de EGP (Pt, Pd, Rh, Ir, Os e Ru), Specpure, ALFAESAR (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) com uma solução de mesma acidez dos botões dissolvidos de NiS. Foram preparadas soluções contendo 0,2 - 0,4, - 0,8 - 1,0 - 2,0 - 5,0 - 10,0 e 20,0 ng mL^{-1} .

As curvas analíticas de calibração obtidas para cada elemento analisado são apresentadas nos Apêndice 7 a 13.

4.11.3. Condições de operação do HR-ICP-MS

As condições de operação do ICP-MS se encontram no Apêndice 14.

4.12 Fluxograma do procedimento

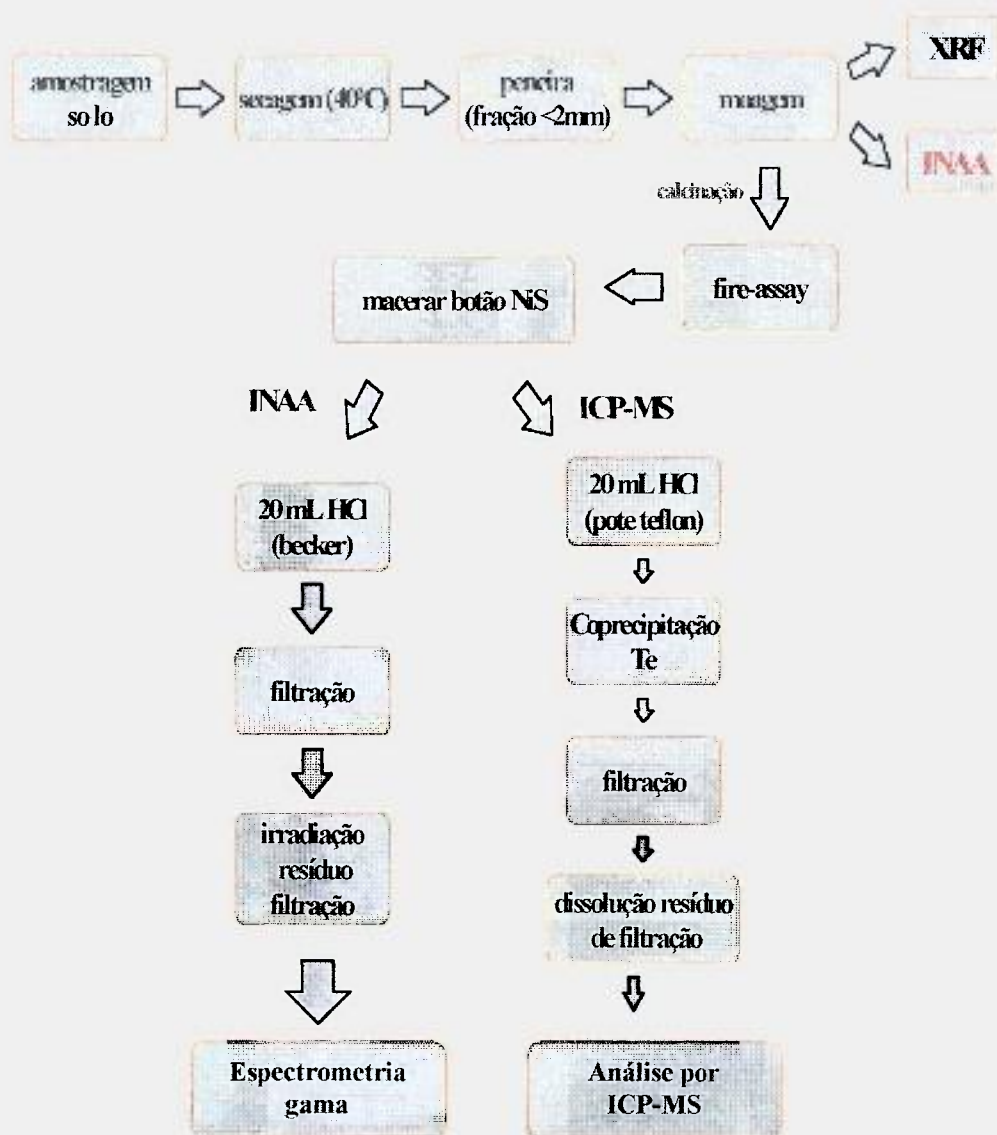


Figura 4.9 Fluxograma do procedimento analítico

5 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A validação da metodologia a ser empregada foi realizada pela análise de materiais geológicos de referência.

Os materiais de referência GPt-3 e GPt-4 (peridotito e piroxênio peridotito - IGGE-China) foram analisados utilizando-se o fire-assay e a análise por ativação com nêutrons instrumental (FA-AANI) e o fire-assay seguido por coprecipitação com telúrio e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (FA-ICP-MS). Na figura 5.1 é possível observar os resultados obtidos para os materiais de referência citados.

Os materiais de referência analisados apresentam baixos teores para a maioria dos EGP presentes na matriz. Pela técnica de HR-ICP-MS, foi possível a determinação de todos os elementos, o que não ocorreu para a AANI, devido a não ter sido alcançado o limite de detecção.

Com base nos resultados obtidos nos testes realizados com os materiais geológicos de referência, optou-se pela utilização do FA com sulfeto de níquel seguido do HR-ICP-MS para as análises de solo coletadas.

A seguir uma discussão sobre os resultados obtidos para cada uma das técnicas estudadas são apresentados e os limites de detecção calculados.

5.1 Discussões sobre os resultados obtidos para os materiais de referência – INAA e ICP-MS

No caso da INAA, os resultados encontrados para os materiais de referência GPt-3 e GPt-4, para a maioria dos elementos analisados, estão de acordo com os valores recomendados, conforme pode ser observado na Figura 5.1, na qual os valores se encontram normalizados em relação aos valores certificados.

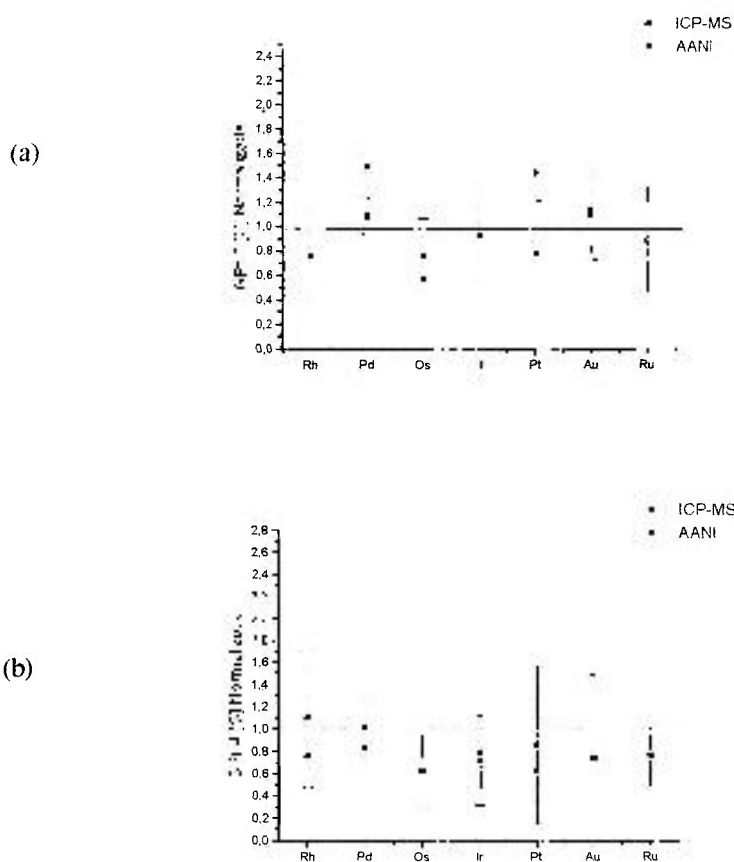


Figura 5.1 Resultados obtidos por FA-AANI e FA-ICP-MS para os materiais de referência GPt-3 (a) e GPt-4 (b)

No material de referência GPt-3, os elementos Au e Ir apresentaram erros relativos de 9 e 7 % em relação aos valores recomendados. Os teores obtidos para Pd e Pt foram maiores que os valores recomendados (erros relativos de 54% e 44% respectivamente). Por outro lado, a concentração de ósmio obtida foi menor que a recomendada (erro relativo de 43%). Outro problema encontrado em relação ao elemento ósmio é que, durante a dissolução do botão de NiS, ele é oxidado a tetróxido de ósmio (OsO_4), que é um composto volátil.

No material geológico de referência GPt-4, foi observado para Pd e Pt erros relativos de 17,5% e 38%, respectivamente. Deve-se observar que, para teores tão baixos (faixa de ng g^{-1}), variações maiores são observadas, e que os valores dos materiais de referência analisados são valores recomendados e não certificados. Para os elementos Rh e Ir, os valores concordam com os recomendados. Em nenhum dos dois materiais de referência foi possível determinar o Ru.

Um dos grandes problemas encontrados no procedimento adotado, são as possíveis perdas dos EGP na dissolução do botão de NiS. Um ponto delicado do procedimento é a escolha do tempo de digestão do botão, de modo a se obter a menor concentração de níquel no precipitado, para se evitar a interferência dos radioisótopos produzidos pelo níquel por ativação com nêutrons no espectro de raios gama dos EGP, sem que haja dissolução do resíduo que contém os EGP. Já foi demonstrado (Urban *et al.*, 1995) que no botão de sulfeto de níquel formam-se inclusões de sulfetos e ligas dos EGP, que podem influir na solubilidade dos EGP no ácido clorídrico. Também a quantidade de água utilizada na lavagem do precipitado é um fator importante, pois deve haver uma relação ótima entre lavagem do precipitado, para se retirar ao máximo os íons cloreto, que interferem na

determinação dos radioisótopos de meia-vida curta, pela formação por ativação com nêutrons do radioisótopo ^{38}Cl ($t_{1/2} = 37,28$ min), e a dissolução do precipitado.

Jorge *et al.* (1999) ao analisarem os EGP e Au, por fusão coletora com NiS e AAN, nos materiais de referência CHR-BKg, UMT-1, WPR-1, WMG-1, GPt-4, GPt-5 e GPt-6, concluíram que a insolubilidade dos EGP é dependente das condições da dissolução, sendo crítico depender desta premissa para determinar estes elementos quantitativamente.

Para se verificar esses fatores apontados, foram também realizadas análises com botões obtidos a partir de solo dopado com EGP e Au (teor da ordem de 7 ng g^{-1}). O rendimento químico obtido para as condições experimentais utilizadas foi de 76% e 80% respectivamente para Pd e Pt. Parry (1989) obtiveram um rendimento químico de 75% e 81% para Pd e Pt, respectivamente, em condições experimentais semelhantes à utilizada neste trabalho, na análise do material de referência SARM-7. Estes estudos explicariam os valores menores obtidos, enquanto que os valores mais altos poderiam estar relacionados ao fato de os valores dos materiais geológicos de referência serem recomendados e não certificados.

Na determinação de EGP e por INAA após fusão coletora com sulfeto de níquel, há a possibilidade de interferências espectrais de núclídeos produzidos por reações secundárias. Para se obter uma melhor sensibilidade, há a necessidade de se utilizar um fluxo de nêutrons mais intenso e um maior tempo de irradiação. Interferências mais significativas são notadas para a Pt, com uma interferência provocada pela ativação do Au [$^{197}\text{Au} (n,\gamma)^{198}\text{Au}(n,\gamma)^{199}\text{Au}$]. A platina é medida pelo radioisótopo ^{199}Au (Xiaolin *et al.*, 1985).

Nas condições experimentais utilizadas, também foram notadas interferências espectrais na determinação dos elementos de meia-vida curta (não detecção de Rh no GPt-

3), provavelmente decorrentes da presença de ^{38}Cl no espectro, proveniente da ativação do cloro do ácido clorídrico utilizado para a dissolução do botão. Este problema pode ser resolvido aumentando-se a quantidade de água na lavagem do resíduo obtido após a dissolução do botão de sulfeto de níquel, tomando-se o cuidado de não haver dissolução desse resíduo.

Foi observado nos espectros analisados uma alta atividade para os radioisótopos ^{57}Ni e ^{65}Ni , proveniente de resíduos de níquel do botão. Esta interferência provavelmente não permitiu a detecção do elemento Ru que, por estar presente em baixa concentração, produziu picos de baixa intensidade que podem ter sido encobertos.

A NAA é bem conhecida por sua exatidão, porém quando se trata da determinação de EGP e Au em teores de ng g^{-1} , os resultados obtidos dependem de vários aspectos ainda não totalmente compreendidos. Entre eles devem ser citados a adequação dos reagentes da fusão coletora à amostra, e possíveis perdas dos EGP que podem ocorrer durante a dissolução do botão de sulfeto de níquel e na filtração do precipitado.

Baseados nos resultados obtidos nos testes de otimização realizados, pode-se concluir que um maior tempo de dissolução do botão de NiS “limpa” o espectro, permite a determinação quantitativa da maioria dos elementos (rendimento da ordem de 90%), o que evidencia um bom desempenho da técnica de fire-assay.

Outra importante conclusão baseada nestes testes é que na irradiação curta, a determinação de Pd por meio do radioisótopo $^{109\text{m}}\text{Pd}$ ($t_{1/2}=4,69$ min) deve ser feita amostra por amostra. Isto é, cada amostra e respectivo padrão devem ser irradiados e medidos em seguida à irradiação. No procedimento utilizado, 2 amostras e 1 padrão foram irradiados simultaneamente, porém verificou-se que as medidas realizadas após já não apresentaram o ^{105}Pd no espectro de raios γ obtido.

Obteve-se para o Pd, um rendimento médio de 89% para os resultados obtidos a partir da irradiação curta, enquanto que para a irradiação longa o rendimento médio foi de 64%. Isto se dá devido ao decaimento do ^{109}Pd ($t_{1/2}=13,5\text{h}$) entre a irradiação longa e a contagem, o que causa um maior erro na estatística de contagem.

Já a Pt apresentou um rendimento de médio de 75% nos testes realizados.

5.2 Discussões sobre os resultados obtidos para os materiais de referência – HR-ICP-MS

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos para as análises realizadas por FA-HR-ICP-MS para os materiais geológicos de referência GPt-3, GPt-4 e WPR-1 (peridotito alterado, CANMET-Canadá).

Tabela 5.1 Concentração de EGP nos materiais de referência GPt-3, GPt-4 e WPR-1
(ng g^{-1})

MR	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
GPt-3 (n=3)	13,1 ± 6,6 VC: 14,7 ± 2,7	1,0 ± 0,5 VC: 1,3 ± 0,3	5,0 ± 0,7 VC: 4,6 ± 0,6	7,3 ± 3,0 VC: 9,6 ± 2,0	4,0 ± 1,6 VC: 4,3 ± 0,5	5,0 ± 0,7 VC: 6,4 ± 0,9
GPt-4 (n=3)	1,9 ± 0,7 VC: 2,5 ± 0,2	3,5 ± 1,7 VC: 4,3 ± 0,8	61 ± 17 VC: 60 ± 9	1,5 ± 0,8 VC: 2,4 ± 0,4	3,4 ± 1,9 VC: 4,7 ± 1,1	43 ± 32 VC: 58 ± 5
WPR-1 (n=3)	25,3 ± 3,5 VC: 22 ± 4	11,4 ± 0,6 CV: 13,4 ± 0,9	210 ± 44 VC: 235 ± 9	12,5 ± 6,4 VP: 13	10,3 ± 3,7 VC: 13,5 ± 1,8	212 ± 32 VC: 285 ± 12

MR= material de referência; n=número de determinações; VC=valor certificado; VP=valor provisório

Pelos resultados obtidos para os materiais de referência analisados, Tab. 5.1 constatou-se experimentalmente a potencialidade da técnica de ICP-MS para a análise de EGP em materiais geológicos contendo baixo teor destes elementos.

Para os materiais de referência GPt-3 e GPt-4, os valores obtidos foram inferiores aos valores certificados, exceto para o elemento Pd. Os resultados obtidos para os materiais de referência WPR-1 apresentaram boa reprodutibilidade, exceto para o elemento Ir. Os erros relativos variaram de 2 a 27%, exceto para o elemento Os.

Para os elementos de interesse para este trabalho, Pd, Pt e Rh, foram obtidos, respectivamente, erros relativos de 9%, 22% e 23%, para o material de referência GPt-3, 2%, 25% e 24%, para o material de referência GPt-4 e 11%, 25% e 15% para o material de referência WPR-1.

O alto desvio padrão observado para os materiais GPt-3 e GPt-4 pode estar relacionado à não homogeneidade destes materiais e também a diferenças no rendimento obtido no fire-assay para os EGP.

Neste trabalho, estudos realizados com botões de NiS preparados a partir do WPR-1 mostraram um aumento no recolhimento dos EGP de 10-15% ao mudarmos a relação S/fluxo+amostra. Em muitos procedimentos, o botão de NiS é quebrado ou pulverizado antes da dissolução ácida, mas alguns autores comentam sobre perdas ocorridas dos EGP durante este processo (Boisvert *et al.*, 1991). Neste trabalho, melhores resultados foram obtidos quando o botão de NiS foi quebrado em pedaços maiores. A coprecipitação com telúrio após a digestão do botão de NiS com HCl melhora o recolhimento dos EGP (Shazali *et al.*, 1987), porém valores menores que os certificados para materiais de referência foram observados (Jackson *et al.*, 1990).

A recuperação dos EGP nos botões de NiS e os parâmetros que devem ser considerados para sua avaliação tem sido bastante estudados. Robert *et al.* (1971) sugeriram o uso de um fluxo 1:1 para amostra e coletores, sendo utilizado um fluxo de 20g de NiO e 90g de enxofre. Parry *et al.* (1988) e Jackson *et al.* (1990) utilizaram 10g e 5g de Ni como coletor. Assif & Parry (1989) utilizaram 0,5g de Ni e esta quantidade foi suficiente para a recuperação completa dos EGP em amostras com altos teores destes elementos. Para caracterizar as questões referentes à fusão para o FA-NiS. Paukert and Rubeska (1993) propuseram a utilização de dois fatores que definem o rendimento dos

EGP no botão de NiS: a) o parâmetro E (taxa de extração), o qual é definido como a razão da massa da fase silicática pela fase sulfeto; b) o parâmetro S_c (quantidade de enxofre no coletor). Estes autores variaram estes dois parâmetros em largos intervalos e um valor de $E=15$ e $S_c=48\%$. Concluíram também que a diminuição da massa do botão de NiS não influencia na recuperação dos EGP.

Jackson *et al.* (1990) discutem a baixa recuperação dos EGP nos botões de NiS. Frimpong *et al.* (1995) estudaram os problemas na recuperação dos EGP em botões de NiS quando a concentração dos EGP se encontra na faixa de nanograma por grama. Estes autores observaram que a recuperação de Ru, Rh, Pd e Pt em amostras de cromitos, que possuem concentração menor que 10 ng g^{-1} de EGP, foi reprodutível. O coeficiente de partição ($K_d = \frac{[PGE]_{\text{sulfeto}}}{[PGE]_{\text{silicato}}}$) obtido para amostras de cromito foi 103 vezes menor do que o obtido para um minério de EGP (SARM-7), mostrando que quantidades significativas de Ru, Rh, Pd e Pt fracionaram na fase silicática e não foram recuperados no botão de NiS, quando 1g de coletor (Ni) foi utilizado. Neste trabalho, foi observado, na análise do material WPR-1, que uma razão $>5\%$ para $S/\text{fluxo} + \text{amostra}$, aumentou em cerca de 15% a recuperação dos EGP.

Outro fator importante é a homogeneidade dos materiais de referência analisados. Plessen & Erginzer (1998) determinaram os EGP em vinte materiais de referência diferentes, rochas, por FA-NiS e ICP-MS e, concluíram que os EGP estavam distribuídos de forma não homogênea nestes materiais, mesmo sendo utilizada a massa de 50g de amostra. A homogeneidade dos materiais GPt-3 e GPt-4 foi verificada por Yan *et al.* (1998), por um teste de variância, considerando massas de amostras maiores do que 10g. De acordo com esses autores, Pt e Pd são os elementos mais críticos dos seis EGP quando se trata de homogeneidade da amostra e foram escolhidos para avaliar a homogeneidade

desses materiais de referência.

McDonald (1998), ao realizar a análise de EGP em diferentes materiais geológicos, observou coeficientes de variação na faixa de 1 a 100%, dependendo da massa da amostra e concentração dos EGP. De acordo com Plessen & Erginzer (1998), a exatidão dos valores certificados em baixas concentrações deve ser questionado. Verma (1996) observou erros de 10 a 100% em dados certificados para a maioria dos EGP.

Vários problemas de interferências com espécies poliatômicas, encontradas nos primeiros resultados das análises de EGP por ICP-MS, neste trabalho, foram resolvidos. A questão dos interferentes foi estudada com base em outros trabalhos e, experimentalmente, o elemento que apresentou maiores problemas, mesmo considerando os principais interferentes como Cu e Ni (devido ao botão de NiS) e Sr, Zn, Y e Rb, foi o paládio. Uma tabela com os principais interferentes para Pd, Pt e Rh se encontra no apêndice 1.

No caso do elemento paládio é possível uma interferência a partir de um trîmero de cloro que apresenta a mesma massa do ^{105}Pd . O problema foi resolvido utilizando-se para a preparação das soluções da curva de calibração o mesmo meio utilizado para a dissolução do resíduo obtido na coprecipitação com telúrio, já que a fonte para esta interferência é a presença de ácido clorídrico nas soluções a serem medidas por ICP-MS.

Foi realizada a correção de interferentes para ^{103}Rh ($^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$), ^{105}Pd ($^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$) e ^{195}Pt ($^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$). A interferência observada pela presença dos óxidos de estrôncio ($^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}$), rubídio ($^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$) e zinco ($^{67}\text{Zn}^{36}\text{Ar}$) foram inferiores a 0,03%.

O elemento platina apresentou melhora nos resultados obtidos após realização da correção da interferência do Hf; posteriormente esta interferência passou a ser corrigida pelo próprio software utilizado no equipamento de ICP-MS do IPEN.

Neste trabalho, os desvios observados para os resultados obtidos podem ser atribuídos a perdas durante o processo do FA-NiS, na dissolução do botão de NiS e a coprecipitação com telúrio. Zischa and Wegscheider (2000) estimaram em cerca de 10-30% a incerteza padrão na determinação de Au, Pd, Pt e Rh quando a lixiviação com água-régia ou fire-assay são as técnicas utilizadas para preparar as amostras antes do ICP-MS, dependendo do analito e dos métodos analíticos utilizados. De acordo com estes autores, a determinação de Au e Pt pode ser realizada com pequenas incertezas enquanto que as incertezas na determinação de Pd e Rh são afetadas pela matriz e o método utilizado.

Para finalizar esta discussão podemos atribuir os erros observados para os materiais GPt-3 e GPt-4 principalmente ao baixo teor de EGP presente nestes materiais, a sua heterogeneidade e às incertezas nos valores certificados. No caso do material WPR-1, uma boa reprodutibilidade foi obtida, exceto para o Ir, confirmando a homogeneidade deste material. Meisel & Moser (2003) observaram desvios acima de 23% na determinação de Ir no material WPR-1.

5.3 Resultados obtidos por FA-NiS-INAA para o material de referência BCR-723

Nos estudos realizados no presente trabalho analisamos também o material de referência BCR-723, *road dust*. A finalidade desses estudos foi de se analisar uma matriz ambiental, com valores para Pd, Pt e Rh certificados, mesmo não sendo tão similar às amostras ambientais coletadas, já que não há solo como material de referência.

Os resultados obtidos para as análises do material BCR-723 por INAA não foram favoráveis.

Nas irradiações curta e longa, não foi possível observar a presença dos EGP de interesse, o que significa que a concentração desses elementos está abaixo do L.D. da técnica.

A massa utilizada de *road dust*, 1,5 g, provavelmente não foi suficiente para que os fotopicos dos radioisótopos gerados pela ativação com nêutrons se sobrepusessem ao intenso fotopico do ^{65}Ni , devido à alta concentração deste elemento no botão.

O limite de detecção calculado na primeira fase deste trabalho, quando utilizamos 15g de material de referência (GPt-3 e GPt-4) para o FA-INAA foi de 1 ng g^{-1} , 2 ng g^{-1} e $1,4 \text{ ng g}^{-1}$ respectivamente para Pd, Pt e Rh. Baseado nestes dados, teoricamente, para 1,5 g de amostra, considerando o teor destes elementos no *road dust*, estaríamos trabalhando acima do limite de detecção, porém na prática isto não ocorreu.

5.3.1 Resultados obtidos por FA-NiS-CopTe-HR-ICP-MS para o material de referência BCR-723

Os resultados obtidos para as análises realizadas para o material de referência BCR-723 utilizando o FA-NiS-CopTe-ICP-MS encontram-se na Tabela 5.2.

Ao analisarmos os resultados obtidos, podemos afirmar que a recuperação do paládio no botão de NiS a partir do material de referência *road dust* BCR-723 foi de 95% e de 35% e 48% para Pt e Rh, respectivamente. O desvio padrão relativo obtido para estas análises foi de 30%, 19% e 18% para Pd, Pt e Rh, respectivamente. Os valores dos desvios padrão relativos apresentados no certificado para o BCR-723 foram de 30%, 4% e 9% para Pd, Pt e Rh, respectivamente.

Tabela 5.2 Teor dos EGP Pd, Pt e Rh no material de referência BCR-723 (ng g^{-1}) por fire-assay, coprecipitação com telúrio e HR-ICP-MS

	Pd	Pt	Rh
Este trabalho (n=4)	5,7±1,7	28,4±5,3	6,1±1,1
Valor certificado	6,0±1,8	81,3±3,3	12,8±1,2

n = número de determinações

Na Figura 5.2, podemos observar os valores certificados e obtidos para a análise do material de referência BCR-723.

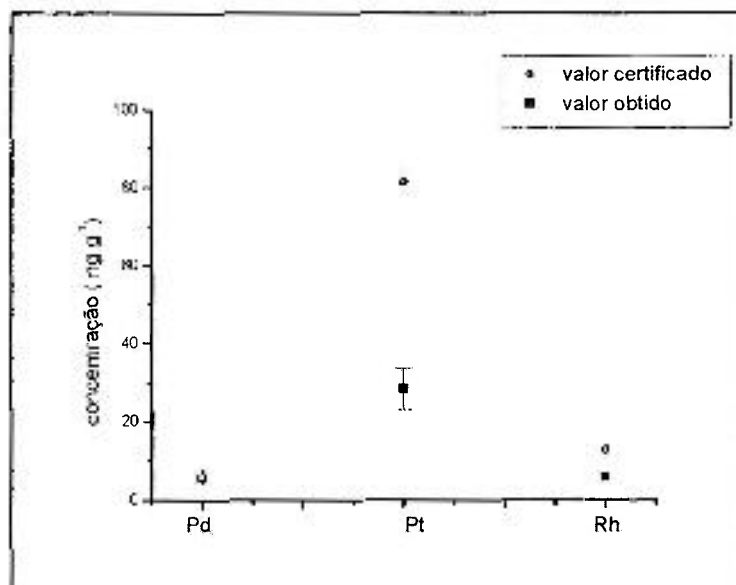


Figura 5.2 Resultados EGP (Pd, Pt e Rh) para o material de referência BCR-723

Na literatura, não foi encontrado nenhum trabalho em que tenha sido realizada a análise do material BCR-723 utilizando-se o FA-NiS-ICP-MS, para que uma comparação fosse possível.

No informativo sobre o BCR-723, é citada a utilização do FA-NiS e ICP-MS em um dos laboratórios que participou da certificação. Não é citada a utilização da coprecipitação com telúrio e os desvios relativos para este laboratório foram de 17%, 6% e 12% para Pd, Pt e Rh e a recuperação dos EGP no material de 105%, 102% e 91% para Pd, Pt e Rh respectivamente.

Whiteley & Murray (2003) analisaram o material de referência BCR-723 para validar a metodologia empregada para a determinação de Pd, Pt e Rh em solos e *road dust* coletados na Austrália. Para a realização destas análises foi utilizada a dissolução das

amostras com água-régia em microondas e realizada a determinação dos EGP por ICP-MS, porém o procedimento não está descrito claramente.

Gómez *et al.* (2001) analisaram o material de referência BCR-723, dissolvendo a amostra com água-régia e ácido fluorídrico em forno de microondas seguindo-se a análise por ICP-MS.

Os resultados apresentados correspondem a quatro determinações. Para conclusões mais concretas acerca do procedimento empregado, um maior número de análises deveriam ser feitas, porém, o equipamento de ICP-MS apresentou problemas durante o período final de análise, o que impediu a continuação dos experimentos.

Na Figura 5.3 são apresentados os rendimentos, em percentagem, obtidos nas análises dos materiais de referência (GPt-3, GPt-4, WPR-1 e BCR-723), analisados durante todo este trabalho utilizando o fire-assay seguido por coprecipitação com telúrio e ICP-MS.

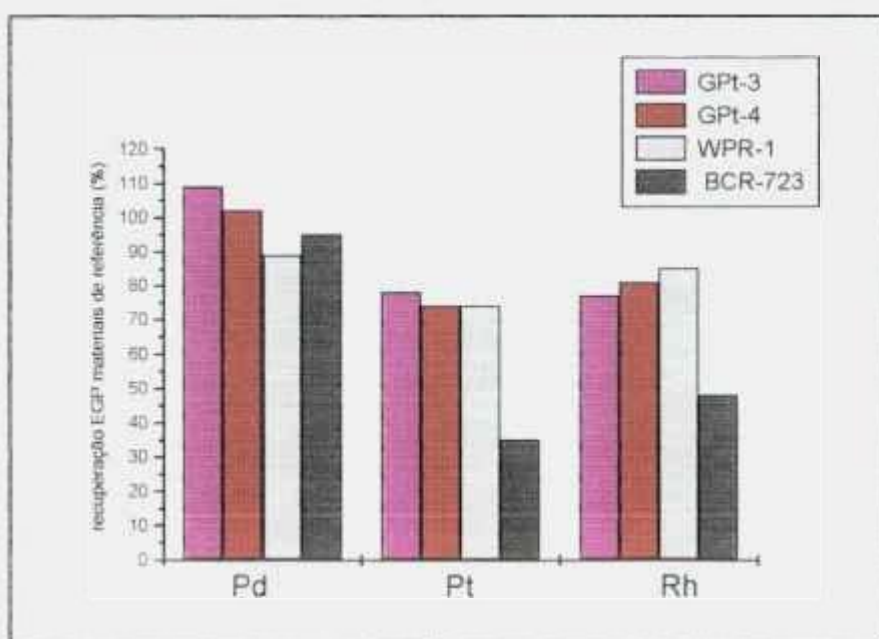


Figura 5.3 Recuperação EGP (Pd, Pt e Rh) para materiais de referência (%)

5.4 Considerações sobre a avaliação da incerteza

5.4.1 Considerações Gerais

A incerteza de medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos ao mensurando (INMETRO, 2003).

Em alguns estudos, a incerteza é geralmente estimada pela consideração de parâmetros do método como um todo, tais como recuperação e precisão, ao invés de se avaliar as contribuições individuais. A principal desvantagem desta metodologia é dar pouca informação ao analista sobre as maiores fontes de incertezas para um método (Oliveira, 2004).

O primeiro guia que estabelece regras gerais para avaliar e expressar a incerteza de medição, ISOGUM (Guide to the Expression of Uncertainty and Measurement), surgiu em 1993, com o objetivo de se padronizar internacionalmente as questões de medição analítica (Ramos, 2003).

No Brasil, somente em meados de 2002 o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) passou a exigir uma sistemática de avaliação e cálculo das incertezas em medições, realizadas em laboratório de química (Ramos, 2003).

No presente trabalho, a avaliação da incerteza associada aos resultados está fora do escopo do trabalho e será objeto de trabalhos futuros, devido à sua complexidade no que se refere ao levantamento de todas as variáveis envolvidas na determinação dos EGP, desde a coleta das amostras no meio ambiente até as medidas realizadas por ICP-MS.

5.4.2 Confiabilidade e avaliação da incerteza na determinação dos EGP por ICP-MS em amostras ambientais

Os EGP são encontrados em baixos teores no meio ambiente e sua determinação está propensa a erros mesmo quando métodos altamente sensíveis são utilizados em combinação com técnicas de preparo de amostras que garantam a qualidade dos dados obtidos. Dados precisos são um pré-requisito para a interpretação de dados relacionados à presença de EGP no meio ambiente e possíveis efeitos toxicológicos destes elementos (Zischa & Wegscheider, 2001).

Dificuldades relacionadas à determinação dos EGP incluem o recolhimento incompleto após preparação ou digestão da amostra e interferências observadas ao se utilizar métodos instrumentais (Zischa & Wegscheider, 2001).

A confiabilidade na determinação de metais nobres, em amostras ambientais, em relação aos métodos de decomposição de amostras, fusão coletora com sulfeto de níquel e lixiviação com água-régia em frascos fechados, em combinação com ICP-MS, foram discutidos por Zischa & Wegscheider (2001).

Na Figura 5.4 é apresentado o diagrama de causa e efeito, com as fontes de incerteza, listado por Zischa & Wegscheider (2001), para o caso da determinação dos EGP por fusão coletora com NiS e ICP-MS. Foram analisados o material de referência UMT-1 e a amostra Dust T1992.

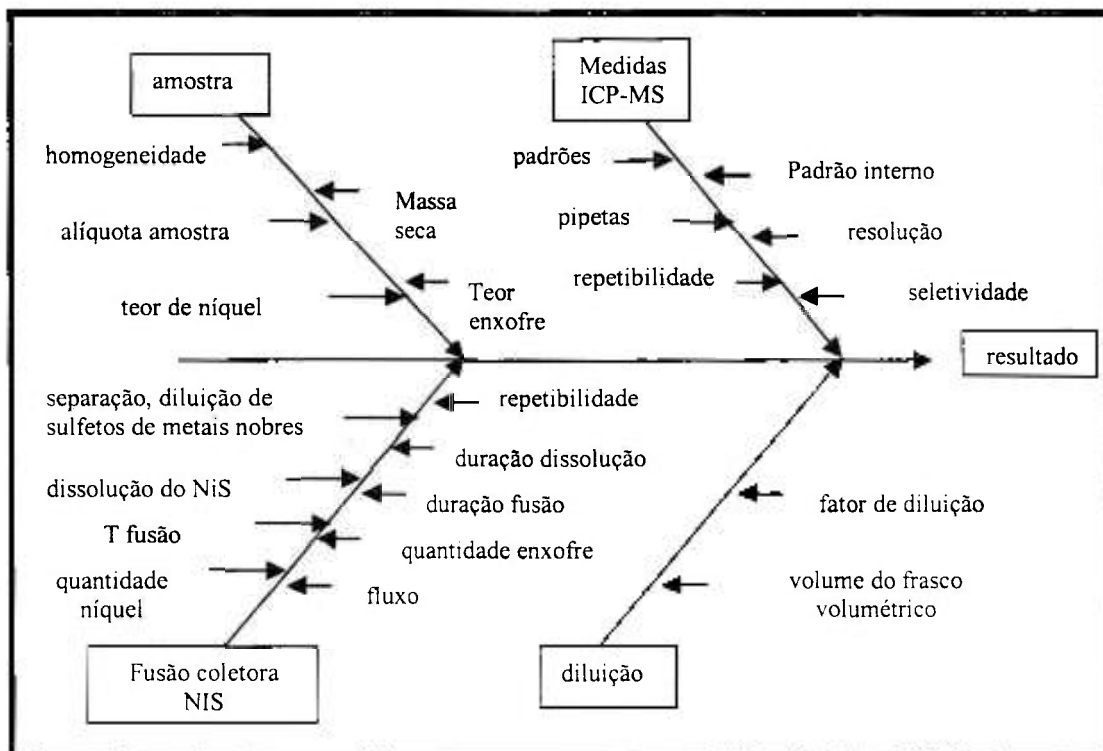


Figura 5.4 Diagrama de causa e efeito para a determinação de EGP por ICP-MS após fusão coletora com NiS segundo Zischa & Wegscheider (2001)

Na análise de Au, Pd, Pt e Rh, utilizando-se a fusão coletora com NiS como técnica de preparação das amostras e análise subsequente por ICP-MS, considerando a contribuição das etapas individuais e dos métodos analíticos, foi calculada uma incerteza padrão de 10-30% (Zischa & Wegscheider, 2001).

Na Figura 5.5 é possível observar a contribuição da incerteza no resultado final para os elementos Au, Pd, Pt e Rh, para a lixiviação com água-régia e fusão coletora com NiS seguido pelo uso do ICP-MS.

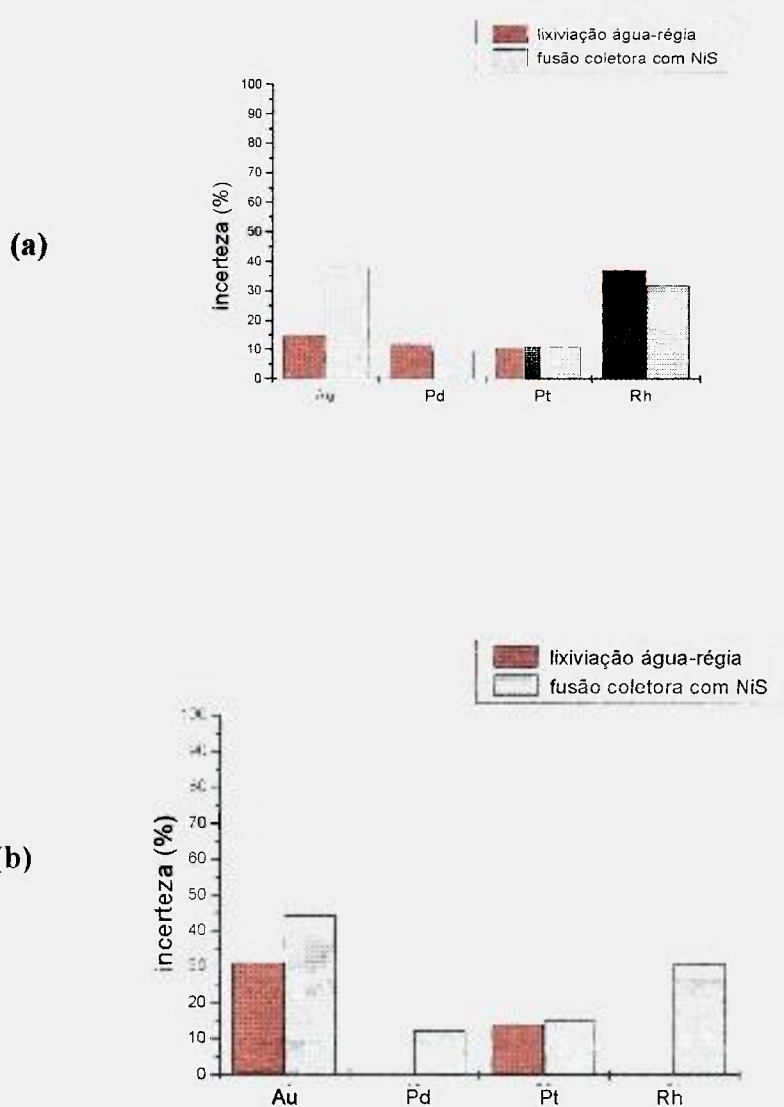


Figura 5.5 Incerteza (%) para determinação de Au, Pd, Pt e Rh

(a) UMT-1; (b) Dust T1992 (Zischa & Wegscheider, 2001)

O material de referência UMT-1 possui valores certificados de $48,2 \pm 4,4 \text{ ng g}^{-1}$ para Au, $104,2 \pm 5,9 \text{ ng g}^{-1}$ para Pd, $128,3 \pm 9,8 \text{ ng g}^{-1}$ para Pt e $9,8 \pm 2,9 \text{ ng g}^{-1}$ para Rh. Para concentrações mais baixas valores maiores de incerteza são esperados, como pode acontecer com amostras de solo.

5.5 Limites de detecção

Os Limites de detecção (L.D.), apresentados na Tabela 5.4, foi calculado conforme a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apresentada por Long and Winefordner (1993). Este limite de detecção é um número apresentado em unidades de concentração e expressa a menor concentração do elemento que pode ser detectada como sendo aquela que se difere estatisticamente do branco analítico e, no caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

Na Tabela 5.3 estão relacionados os limites de detecção, calculados para os elementos analisados, para as diferentes técnicas empregadas.

Tabela 5.3- Limites de detecção para EGP e Au para os materiais analisados nas condições analíticas empregadas (3σ)

Técnica	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Ru
INAA (ng)	1,4	1	4	0,06	2	0,01	3
ICP-MS (ng)	0,04	0,1	0,004	0,03	0,7	0,01	0,07

5.6 Estudos alternativos ao uso do fire-assay

A fusão coletora com sulfeto de níquel é uma técnica clássica de pré-concentração usada em materiais geológicos. Entretanto, este procedimento apresenta desvantagens como ser demorado, alto custo, adequação dos reagentes da fusão coletora à amostra e possíveis perdas durante o processo de dissolução do sulfeto de níquel. No trabalho realizado, estudaram-se a ataque ácido com água régia e com uma mistura de HF+HCl+HNO₃ como alternativas para a fusão coletora com sulfeto de níquel para a pré-separação dos EGP. Após a pré-separação, realizou-se a coprecipitação dos EGP com telúrio seguida de ICP-MS. Para este estudo, foi utilizado o material de referência WPR-1 (peridotito alterado), da CANMET (Canadá).

O objetivo destes ensaios foi o de se comparar metodologias alternativas para a pré-separação dos EGP em amostras geológicas, visando a análise dos EGP Pt, Pd e Rh .

A análise foi realizada a partir de 0,5g de amostra. Para o ataque ácido com HF+HCl+HNO₃, conforme Morton *et al.* (2001), adicionou-se à amostra 5mL de HCl, 5 mL de HNO₃ (65 % s.p.) e 6 mL HF (40%) e a mistura foi levada à chapa de aquecimento, a 80-90⁰C por 4h. A mistura foi filtrada e a solução proveniente da filtração foi levada à secura e, após adição de HCl suprapuro, foi realizada a coprecipitação com telúrio. Para o ataque com água régia, foram adicionados à amostra 8mL de água-régia em um frasco de teflon e a mistura foi levada à chapa de aquecimento por 2h, a solução foi filtrada e o filtrado também foi levado à secura. Após a adição de HCl suprapuro, foi realizada a coprecipitação com telúrio pela adição de soluções com 1000 ppm de Te e SnCl₂ 1M. As soluções preparadas foram medidas no espectrômetro HR-ICP-MS.

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados obtidos para as análises de Pt, Pd e Rh no material geológico de referência WPR-1.

Tabela 5.4 Teor de EGP (Pt, Pd e Rh) em ng g^{-1} no material geológico de referência WPR-1 aplicando-se diferentes metodologias

Elemento	Pd	Pt	Rh
Ataque com água-régia			
1	133	127	2,99
2	147	90	2,96
3	194	164	3,43
Média	158±32	127±37	3,1±0,3
Ataque com HF+HCl+HNO₃			
1	155	228	7,0
2	193	210	5,4
3	202	176	5,8
Média	183±25	205±26	6,1±0,8
Fusão coletora com NiS			
1	276	252	10,6
2	221	217	5,9
Média	246±39	235±25	8,3±3,3
VR	235±9	285±12	13,4±0,9

A fusão coletora com NiS e coprecipitação com Te apresentou melhores resultados para Pd e Pt (erros relativos de 5 e 18%), com boa precisão (desvio padrão relativo inferior a 20%). O valor obtido para o elemento Rh na fusão coletora apresentou o melhor rendimento entre as metodologias aplicadas, 62%. O ataque com HF+HCl+HNO₃ apresentou rendimento de 78% e 72% para Pd e Pt, respectivamente, apresentando boa reprodutibilidade nas análises (desvios inferiores a 15% entre as réplicas). Para o Rh, houve um rendimento de 46 % e 13 % de desvio entre as réplicas. Morton *et al.* (2001), utilizando a mesma metodologia e o mesmo material de referência, obtiveram os rendimentos de 96%, 97% e 130% para Pt, Pd e Rh respectivamente. O ataque com água régia apresentou os menores rendimentos, 77% para Pd, 45% para Pt e 33% para Rh, e os

resultados menos reprodutíveis (desvios padrão relativos entre 10 e 30%). Deve-se considerar que a matriz de solo apresenta diferenças consideráveis em relação ao material de referência utilizado, e que os tipos de compostos de EGP presentes no solo podem ser diferentes dos presentes no material de referência estudado. Porém, ainda não existem disponíveis materiais de referência de solo com valores certificados ou recomendados dos EGP para realizar este estudo.

Para os EGP de interesse ambiental, Pt, Pd e Rh, baseados nas condições experimentais empregadas no presente estudo, a fusão coletora com NiS apresentou melhores resultados que a lixiviação com $\text{HF}+\text{HCl}+\text{HNO}_3$. A primeira metodologia citada apresenta como vantagem melhorar o limite de detecção nas medidas por ICP-MS, por utilizar uma maior massa de amostra e permitir uma pré-concentração, e a segunda ser um método mais rápido e mais barato de separação dos EGP Pt, Pd e Rh. No caso do ataque com a mistura de ácidos, um fator de correção para o rendimento teria que ser utilizado, já que houve uma boa reprodutibilidade entre as réplicas.

Os limites de detecção (3σ), para as condições analíticas empregadas, foram de 0,2 ng para Pt, 0,4 ng para Pd e 0,04 ng para Rh para a fusão coletora e 0,8 ng g^{-1} para Pt, 1,6 ng g^{-1} para Pd e 0,16 ng g^{-1} para Rh para o ataque ácido.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados obtidos para Pt, Pd e Rh em amostras de solo coletadas na Rodovia dos Bandeirantes (SP348)

As amostras de solo coletadas na SP348 foram analisadas utilizando-se a fusão coletora com sulfeto de níquel, seguida por coprecipitação com telúrio e análise por ICP-MS, como estabelecido anteriormente.

A metodologia de FA-INAA apresentou Limites de Detecção superiores aos necessários para as análises de EGP em solos.

A metodologia do fire-assay seguida pela coprecipitação com telúrio, utilizada no presente trabalho, envolve muitas etapas químicas até que seja realizada a medida por ICP-MS. O meio analisado é extremamente complexo e podem ocorrer interferências isobáricas provenientes dos reagentes utilizados nas várias etapas e também da matriz.

Neste trabalho, as interferências provenientes da matriz foram avaliadas em amostras de solo e observou-se um aumento na concentração de 11%, 9,7% e 5,7% para Rh, Pd e Pt, respectivamente. No referido ensaio, utilizou-se para a construção da curva de calibração, além da solução padrão de EGP, uma mistura de soluções, provenientes da dissolução de botões de NiS preparados a partir das amostras de solo. Os valores mencionados foram obtidos pela comparação com os resultados obtidos pelo procedimento normalmente utilizado para as mesmas amostras.

Os resultados obtidos para Pt, Pd e Rh nas amostras de solo coletadas nos Kms 31, 39, 45 e 53 da SP 348 encontram-se nas Tabelas 6.1 a 6.4 e nas Figuras 6.1 a 6.3.

A 440cm da rodovia, a concentração dos EGP passou a valores 90% inferiores aos dos observados a 40cm da pista, o que indica a origem antrópica dos EGP de interesse. Estas variações não foram observadas para outros EGP, reforçando que estes resultados sugerem uma proveniência antrópica, relacionada aos catalisadores automotivos.

A partir dos resultados obtidos, podemos observar que os elementos Pd, Pt e Rh apresentaram, para os pontos estudados, valores acima da abundância crustal. Segundo Wedepohl, (1995), a abundância crustal é de $0,4 \text{ ng g}^{-1}$, $0,4 \text{ ng g}^{-1}$ e $0,06 \text{ ng g}^{-1}$ respectivamente para Pd, Pt e Rh. Este valor sugerido será usado como parâmetro para discussão dos resultados obtidos, já que não há informações na literatura sobre os valores para EGP em solos brasileiros para comparação. Dados para solos naturais de diferentes áreas geográficas (Cinti *et al.*, 2002) sugerem que, para o elemento Pt, concentrações entre $2\text{-}5 \text{ ng g}^{-1}$ podem ser consideradas como *background* geológico para solos com diferentes formações geológicas. Levando-se em consideração esta informação, o teor do elemento Pt encontrado no presente trabalho é maior em uma ordem de magnitude.

Tabela 6.1 – Teor de EGP nas amostras de solo coletadas no Km31 da SP 348 (ng g⁻¹)

Distância da pista		Pd	Rh	Pt
40 cm	1	59,7±2,0	7,3±0,2	13,1±0,3
	2	56,7±1,8	7,1±0,1	13,0±0,4
	Média±1s	58±2	7,2±0,1	13,1±0,1
140 cm	1*	12,6±0,7	3,9±0,1	5,2±0,2
240 cm	1	5,8±0,2	3,4±0,02	3,1±0,1
	2	8,5±0,5	3,7±0,04	3,6±0,2
	Média±1s	7,1±1,9	3,5±0,2	3,4±0,4
340 cm	1	8,6±0,4	3,6±0,1	3,7±0,1
	2	8,5±0,4	3,9±0,1	3,9±0,1
	Média±1s	8,5±0,1	3,8±0,2	3,8±0,1
440 cm	1	8,8±0,6	1,30±0,06	3,2±0,1
	2	7,7±0,5	1,24±0,06	3,5±0,1
	Média±1s	8,2±0,8	1,27±0,04	3,3±0,2
540 cm	1	4,8±0,4	0,93±0,05	1,72±0,06
	2	3,5±0,3	0,72±0,04	1,23±0,08
	Média±1s	4,2±0,9	0,83±0,15	1,48±0,35

* s=desvio percentual relativo do valor medido

Tabela 6.2 – Teor de EGP nas amostras de solo coletadas no Km39 da SP 348 (ng g⁻¹)

Distância da pista		Pd	Rh	Pt
40 cm	1	45,1±3,1	8,3±0,7	16,8±1,0
	2	45,8±3,4	8,1±0,6	17,9±1,1
	Média±1s	45±0,5	8,2±0,1	17,4±0,7
140 cm	1	36,1±2,3	6,02±0,41	10,1±0,5
	2	34,1±2,2	6,04±0,38	11,2±0,6
	Média±1s	35,1±1,4	6,03±0,01	10,8±0,6
240 cm	1	24,9±1,9	4,5±0,3	7,5±0,3
	2	18,6±1,4	2,5±0,2	4,6±0,2
	Média±1s	21,7±4,4	3,5±1,4	6,0±2,0
340 cm	1	17,6±1,0	2,5±0,2	4,1±0,2
	2	15,9±1,2	2,3±0,2	3,8±0,2
	Média±1s	16,7±1,2	2,4±0,2	4,0±0,2
440 cm	1*	19,8±1,6	2,5±0,2	2,4±0,2
540 cm	1	8,8±0,7	1,39±0,10	2,6±0,1
	2	8,3±0,7	1,40±0,10	3,7±0,2
	Média±1s	8,5±0,3	1,40±0,01	3,1±0,8

* s=desvio percentual relativo do valor medido

Tabela 6.3 – Teor de EGP nas amostras de solo coletadas no Km 45 da SP 348 (ng g⁻¹)

Distância da pista		Pd	Rh	Pt
40 cm	1	39,4±2,9	5,9±0,4	6,2±0,5
	2	40,8±2,4	6,2±0,5	6,3±0,3
	Média±1s	40,1±1,0	6,0±0,2	6,3±0,1
140 cm	1	6,3±0,5	0,92±0,05	1,48±0,08
	2	8,7±0,5	1,31±0,08	2,31±0,18
	Média±1s	7,5±1,7	1,1±0,3	1,9±0,6
240 cm	1	4,7±0,4	0,46±0,04	2,2±0,2
	2	5,4±0,5	0,62±0,06	1,0±0,3
	Média±1s	5,1±0,5	0,54±0,11	1,6±0,8
340 cm	1	3,7±0,4	0,46±0,03	0,85±0,19
	2	3,6±0,4	0,38±0,02	0,84±0,15
	Média±1s	3,6±0,1	0,42±0,06	0,84±0,01
440 cm	1	2,2±0,3	0,23±0,01	0,46±0,09
	2	2,3±0,7	0,28±0,02	0,54±0,11
	Média±1s	2,2±0,1	0,25±0,03	0,50±0,05
540 cm	1	1,5±0,6	0,08±0,0003	0,30±0,06
	2	1,3±0,4	0,06±0,002	0,31±0,06
	Média±1s	1,4±0,1	0,07±0,01	0,31±0,01

Tabela 6.4 – Teor de EGP nas amostras de solo coletadas no Km 53 da SP 348 (ng g⁻¹)

Distância da pista		Pd	Rh	Pt
40 cm	1	20,0±1,5	2,4±0,3	7,8±0,5
	2	15,2±1,0	2,2±0,2	6,4±0,3
	Média±1s	17,6±3,4	2,3±0,1	7,1±1,0
140 cm	1	6,8±0,7	0,92±0,10	1,3±0,2
	2	6,9±0,8	0,85±0,08	1,2±0,1
	Média±1s	6,8±0,1	0,88±0,05	1,2±0,1
240 cm	1*	3,3±0,2	0,46±0,02	1,3±0,1
340 cm	1*	2,8±0,2	0,37±0,04	1,5±0,1
440 cm	1*	1,2±0,1	0,15±0,02	Nd
540 cm	1	1,2±0,1	0,15±0,01	0,54±0,05
	2	1,1±0,1	0,12±0,01	0,69±0,08
	Média±1s	1,1±0,1	0,13±0,02	0,61±0,11

* s=desvio percentual relativo do valor medido

Nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 onde são apresentados, na forma de gráfico, os resultados das Tabelas 6.1 a 6.4, é possível visualizar a distribuição dos EGP (Pt, Pd e Rh) nas adjacências da SP 348. Podemos observar o comportamento dos elementos paládio, platina e ródio em relação à distância da cabeceira da pista. Um maior depósito é observado, para os elementos estudados, a 40 cm da pista ($40\text{ cm} > 1,4\text{ m} > 2,4\text{ m} > 3,4\text{ m}$). Este comportamento se repetiu nos quatro pontos de amostragem. O material particulado tende a se depositar em maior quantidades no solo próximo à cabeceira da pista. Este comportamento tem sido observado para a platina em vários trabalhos (Zereini *et al.*, 1998; Scafefer & Puchelt, 1998; Morton *et al.*, 2001; Cinti *et al.*, 2002).

O teor obtido para o elemento paládio (Pd) nas amostras de solo analisadas apresentou variação de 58 a $1,1\text{ ng g}^{-1}$, para a platina (Pt) 17 a $0,3\text{ ng g}^{-1}$ e para o ródio (Rh) 8,2 a $0,07\text{ ng g}^{-1}$. Considerando-se o maior valor de concentração obtido para cada elemento, em relação à abundância crustal, podemos afirmar que as concentrações encontradas foram maiores em duas ordens de magnitude para Pd e Rh e 40 vezes maior para Pt. As maiores concentrações de EGP foram encontradas a 40 cm da rodovia.

Em outros estudos relativos ao elemento Pt, proveniente de catalisadores automotivos, em solos próximo a rodovias, na Inglaterra (Jarvis *et al.*, 2001), maiores teores foram observados, superiores a 500 ng g^{-1} . Uma menor concentração de Pt é esperada em solos brasileiros pois os catalisadores automotivos aqui utilizados possuem em sua constituição principalmente Pt e Rh. A Pt encontrada pode ser atribuída à grande quantidade de veículos importados nos últimos anos.

Também foi possível observar que os teores de Pd, Pt e Rh decresceram em relação à distância da cidade de São Paulo. Esse comportamento poder estar relacionado à densidade de tráfego, pois após a entrada para a cidade de Jundiaí, logo após o pedágio, o

número de veículos na rodovia cai consideravelmente.

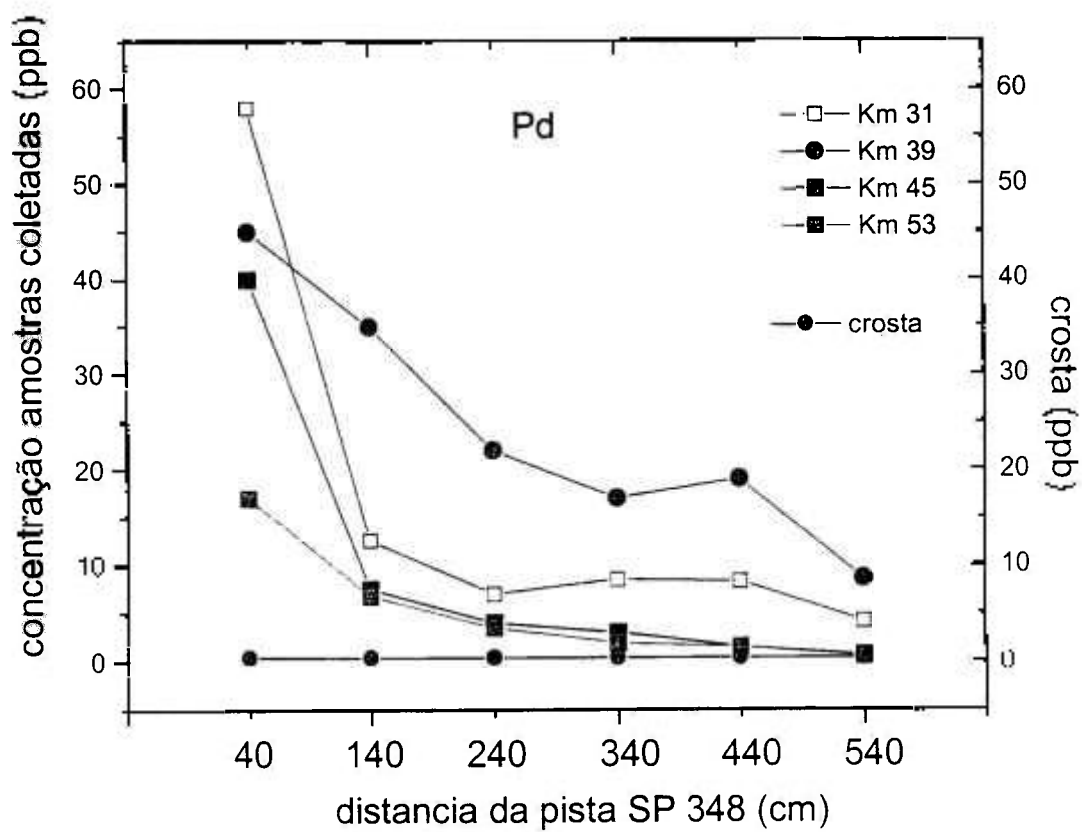


Figura 6.1 Distribuição de Pd em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP348

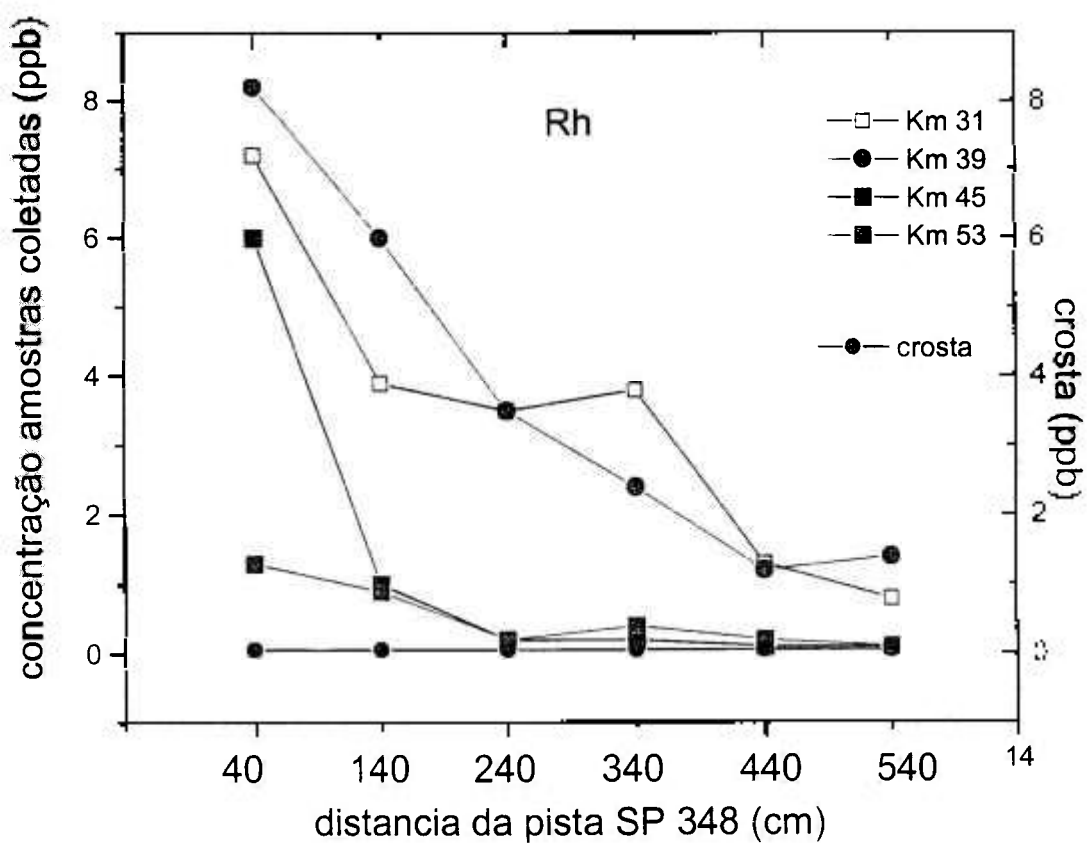


Figura 6.2 Distribuição de Rh em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP 348

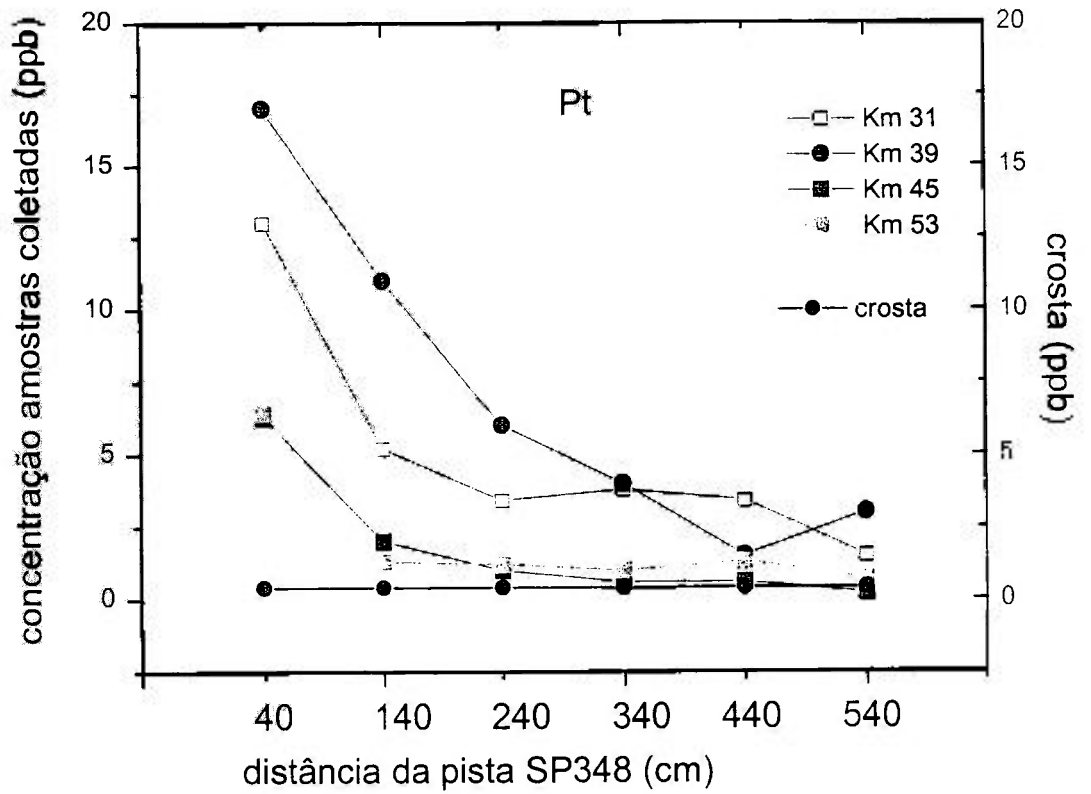


Figura 6.3 Distribuição de Pt em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP 348

Um comportamento diferente pode ser observado nos resultados obtidos para as amostras coletadas no Km 39, próximo ao pedágio. Observa-se nesse ponto para o Pd uma curva com inclinação menos pronunciada. O mesmo comportamento se observa para Pt, demonstrando um maior alcance do material particulado neste ponto.

O comportamento acima relacionado pode ser atribuído ao fato de um maior desgaste do conversor catalítico ocorrer no pedágio. Neste ponto, é frequente a parada dos veículos e a retomada brusca de velocidade, o que leva a emissões excessivas de gases pelo sistema de exaustão. Segundo Zereini *et al.* (1998), a redução e o aumento da velocidade do veículo provoca uma maior emissão dos EGP presentes no conversor catalítico para o meio ambiente, se comparado quando o veículo se encontra em uma situação de movimento constante. Esta mudança na velocidade altera o desempenho do veículo por representar um grande “stress” físico ao catalisador e ao sistema de exaustão (flutuação da temperatura, condições de oxido-redução, concentração dos componentes da exaustão). A aceleração também leva a um aumento na temperatura dos gases da exaustão.

Zereini *et al.* (2001) encontrou teores de Pt 50% superiores em amostras de solo coletadas num trecho de rodovia onde os motoristas aumentavam a velocidade do veículo para emergir no tráfego do que em amostras coletadas em entradas nas quais os motoristas diminuíam a velocidade.

A concentração dos EGP de interesse decresceu do km 39 para o km 53. Nesta parte da rodovia, a densidade de tráfego decresce devido à existência de uma importante saída para a cidade de Jundiaí; conseqüentemente menores teores dos EGP de interesse foram observados.

A razão Pt/Rh é relativamente constante a 1,7, variando de 0,54 a 4,4, exceto para o km 53 (razão Pt/Rh varia de 1,36 a 4,7) e difere significativamente dos estudos realizados

por Jarvis *et al.* (2001) para amostradas coletadas nas adjacências das maiores rodovias inglesas, onde se obteve a razão Pt/Rh de 7,1 variando de 4,5 a 15,8. Barefoot (1999) em seus estudos observou uma razão de Pt/Rh em cerca de 5:1 ou 6:1, porém a razão Pt/Pd foi de 0,3-0,4 em todos os locais amostrados. Jarvis *et al.* (2001) encontraram uma razão média de 6,6 com variação de 2,01 a 26,6. A razão Pd/Rh foi mais variável, de 2 a 20. A alta variabilidade da razão Pt/Pd comparadas com a de Pt/Rh sugerem um comportamento químico diferente entre Rh e Pd.

Os conversores catalíticos produzidos entre 1984 e 1992 possuíam uma relação característica entre Pt e Rh, e uma razão relativamente constante de Pt e Rh (~5:1 ou 6:1) tem sido observado em amostras ambientais (Zereini *et al.*, 1997, Schafer & Puchelt, 1998). Desde então, o desenvolvimento dos conversores catalíticos levou a uma extensa gama de combinações e concentrações de Pt, Pd e Rh e à introdução de catalisadores compostos apenas de Pd-Rh, Pt-Rh, Pt somente, ou catalisadores com Pt-Pd-Rh. Estas diferenças na composição dos conversores catalíticos podem trazer mudanças na concentração destes metais em amostras ambientais.

O teor do elemento Pd tem aumentado em catalisadores automotivos novos, sendo esperadas possíveis conseqüências no meio ambiente e na saúde humana. O Pd, entre os EGP, é o que possui maior mobilidade devido às suas propriedades químicas e pode ser bioacumulado por plantas em maiores quantidades do que Pt e Rh (Zereini *et al.*, 2001).

No presente trabalho, os EGP Ir e Ru, apresentaram concentração de $2,6 \mu\text{g Kg}^{-1}$ e $3,4 \mu\text{g Kg}^{-1}$ respectivamente. Estes elementos apresentaram valor de concentração constante para todas as amostras analisadas.

Na figura 6.4 podemos observar o comportamento do teor de irídio e rutênio em alguns pontos analisados. O padrão de distribuição destes elementos foi verificado por

estes EGP não estarem presentes nos catalisadores automotivos. Na crosta continental a concentração destes elementos é de $0,04 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para Ir e Ru, segundo Wedepohl (1995). Esta é mais uma confirmação de que os elementos Pd, Pt e Rh encontrados nas amostras coletadas são derivados dos conversores automotivos.

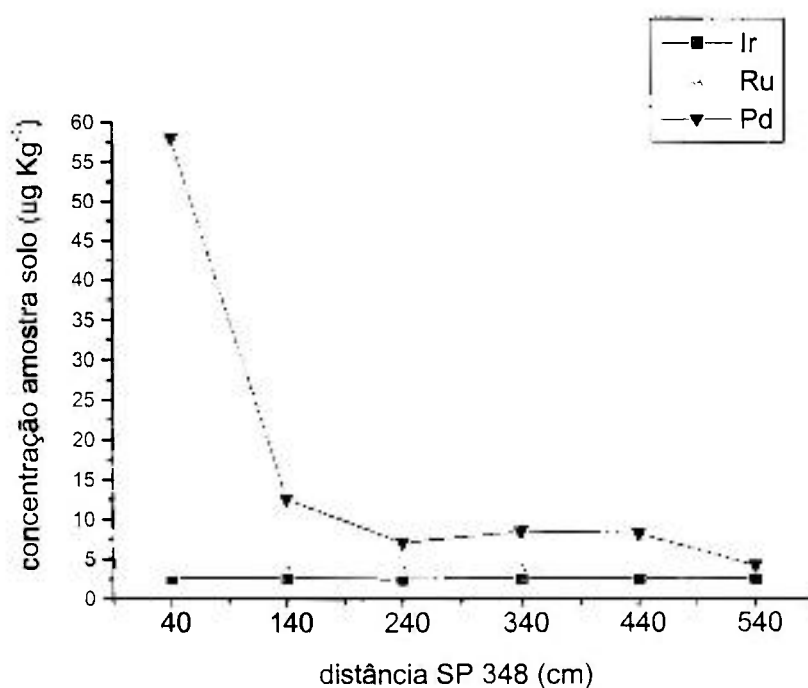


Figura 6.4 Distribuição de Ir, Ru e Pd em amostras de solo coletadas nas adjacências da

SP348 – km 31

6.2 Determinação de outros elementos no solo e sua distribuição no solo adjacente à Rodovia dos Bandeirantes

Com o objetivo de caracterizar a composição inorgânica dos solos em estudo, foram realizadas análises por INAA e XRF. Nos Apêndices 15 a 22 encontram-se os resultados obtidos para essas análises, e nos Apêndices 23 e 24, os valores obtidos para os materiais de referência Soil-7 (INAA) e GSS-2 (XRF), analisados para controle de qualidade dos resultados.

Os resultados para os elementos cuja análise foi possível pelas técnicas de INAA e XRF são uma contribuição para o conhecimento da constituição das amostras coletadas na Rodovia dos Bandeirantes.

6.2.1 Determinação de elementos relacionados ao tráfego e sua distribuição no solo adjacente à Rodovia dos Bandeirantes

Além dos EGP, em muitos trabalhos, tem sido verificada a concentração dos elementos chamados “traffic related” (relacionados com os veículos automotivos) nas amostras ambientais coletadas para se verificar se estes elementos também estão sendo disseminados no meio ambiente (Schafer & Puchelt, 1998; Zereini *et al.*, 2001; Gómez *et al.*, 2001; Moldovan *et al.*, 2002)

Segundo Kaspar *et al.* (2003), os principais componentes de um catalisador automotivo, além dos EGP, são a alumina (Al_2O_3), empregada como suporte na superfície,

os óxidos de cério e zircônio ($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$), utilizados como promotores de oxigênio (oxygen storage promoters) e os óxidos de bário e lantânio ($\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3$) que são utilizados como estabilizadores da alumina. Moldovan *et al.* (2002), além destes óxidos, cita também os óxidos de titânio, ítrio e níquel (TiO_2 , Y_2O_3 e NiO) como constituintes dos catalisadores automotivos.

O material carregador, principalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tem sido modificado pelo uso de estabilizadores, i.e., La, Si, Ba, etc, para manter áreas de alta superfície após variações de temperatura até 1100°C , no ambiente com alto teor de água dos gases de exaustão. A dispersão dos componentes dos metais nobres cataliticamente ativos tem sido estabilizada pela sinterização com óxidos de terras raras na formulação do catalisador. O sensor de O_2 eletrotérmico baseado em zircônia proporciona “feed-back” controlado por computador do processo de combustão para manter a relação ar/combustível dentro de uma faixa estreita para que o catalisador de três vias seja eficiente (Farrauto & Heck, 1999).

Outros elementos que têm sido estudados são o cobre (Cu) e o molibdênio (Mo), que também são constituintes do catalisador automotivo, e zinco (Zn), que se encontra presente em óleos lubrificantes como aditivos para reduzir o desgaste de atrito do motor e a oxidação do óleo e chumbo (Pb), presente na forma de aditivo nos combustíveis.

Nas Figuras 6.5 a 6.8, a seguir, são apresentados os resultados obtidos para os elementos Ba, Cu, Pb e Zn nos pontos amostrados, assim como os valores de alerta recomendados pela Cetesb, conforme tabela 3.1.

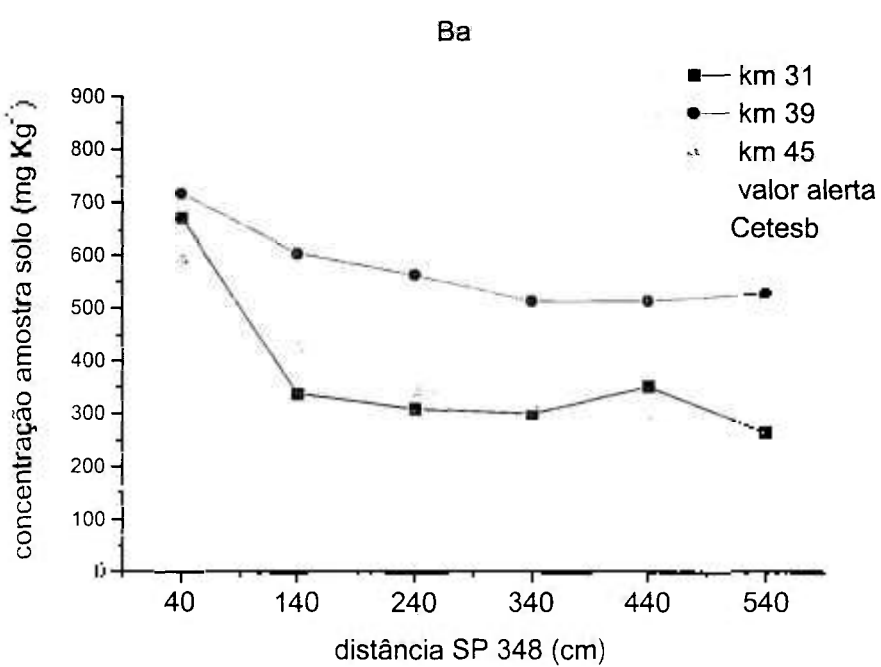


Figura 6.5 Distribuição de Ba em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP348

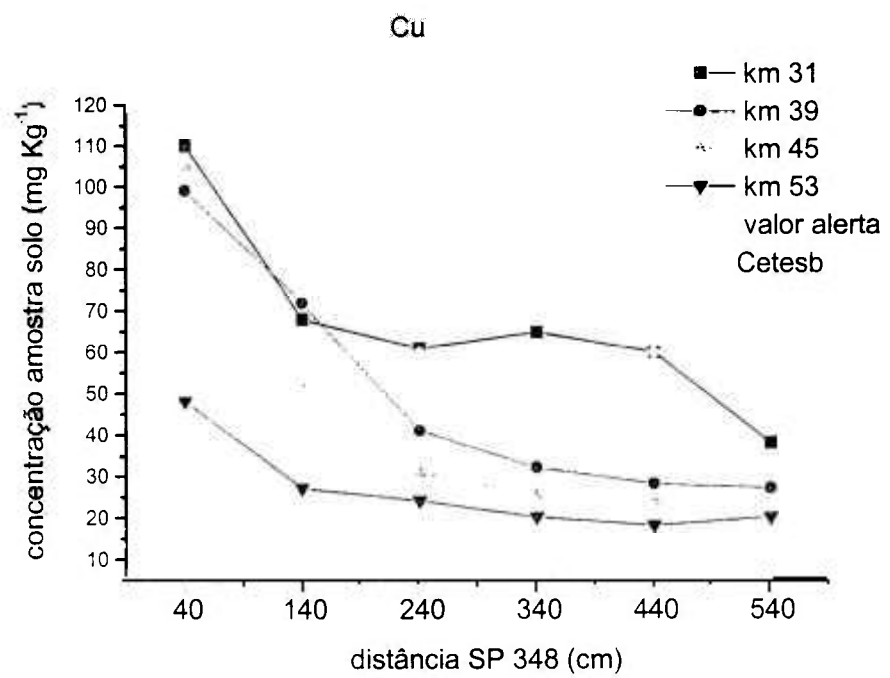


Figura 6.6 Distribuição de Cu em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP348

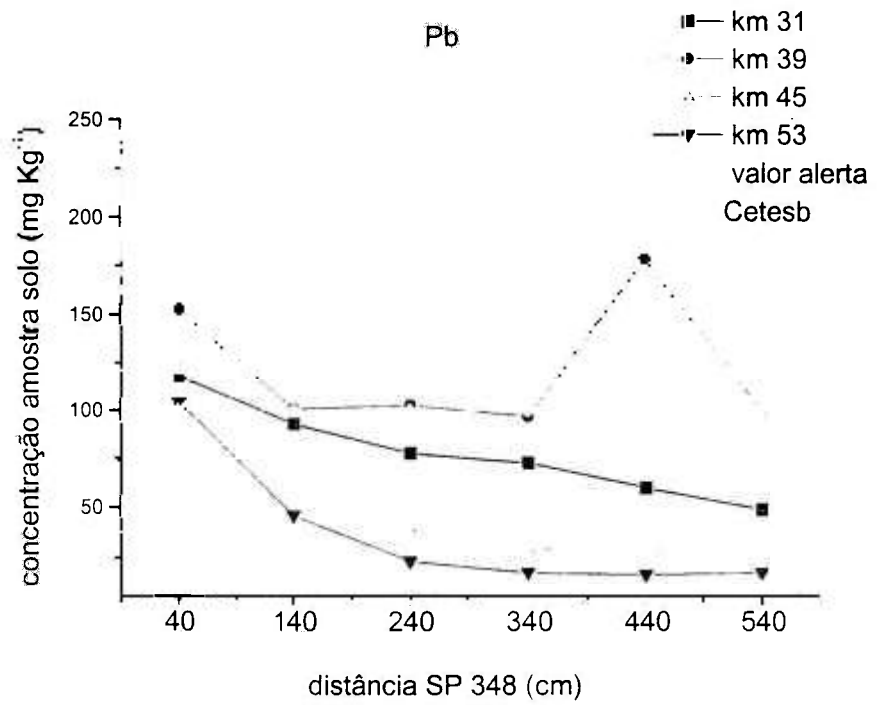


Figura 6.7 Distribuição de Pb em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP348

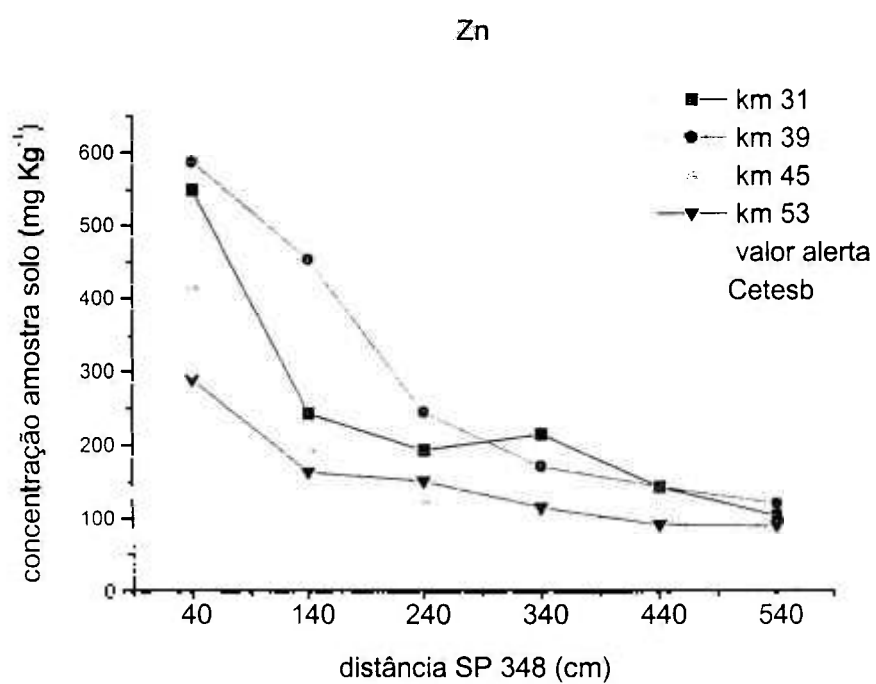


Figura 6.8 Distribuição de Zn em amostras de solo coletadas nas adjacências da SP348

Observando as Figuras 6.5 a 6.8, percebe-se que os elementos Ba, Cu, Pb e Zn apresentaram um comportamento semelhante ao dos EGP, com valores decrescentes afastando-se da rodovia.

Ba, Zr, La e Ce estão presentes a forma de aditivos nos conversores catalíticos. Óxidos de La e Zr são adicionados ao “washcoat” como estabilizantes (Rauch *et al.*, 2000). O elemento Ce, empregado como promotor nos conversores catalíticos, é usado numa proporção de 20 para 100 em relação à platina (Ce/Pt) (Zereini *et al.*, 2001).

Entretanto, observou-se uma razão La/Ce constante para todas as amostras, indicando, neste caso, ser o Ce originado do solo. Como observado por Jarvis *et al.* (2001), as concentrações naturais no solo são tipicamente de algumas dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$ e o Ce originado dos catalisadores não altera significativamente estes valores.

Estudos realizados na Alemanha mostraram uma forte correlação entre a concentração dos EGP e de Pb, Cu e Zn, e a distância da pista nas rodovias estudadas, mostrando ainda uma influência significativa das emissões dos veículos nas concentrações encontradas nos solos (Schaefer & Puchelt, 1998).

Os elementos Ce e Zr não apresentaram variação significativa entre os valores obtidos nas amostras analisadas.

6.3 Estudos de Correlação

Nas Tabelas 6.5 a 6.8 são apresentados os coeficientes de correlação (r) obtidos a partir da concentração das amostras de solo coletadas na Rodovia dos Bandeirantes para os EGP (Pd, Pt e Rh) e alguns outros elementos (Ba, Ce, Cu, Mo, Pb, Zn e Zr)

O coeficiente de correlação (r) é utilizado estatisticamente para medir o grau de associação da relação linear entre duas variáveis (Motulsky, 1995).

O cálculo de r é feito como apresentado na Eq. 6.1.

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\left(\sum (x_i - \bar{x})^2\right) \left(\sum (y_i - \bar{y})^2\right)}}$$

Equação 6.1

O valor de r varia entre -1 e $+1$, sendo que $r=0$ significa que não há correlação. Valores de r entre $0,00$ a $0,19$ correspondem a uma correlação bem fraca, de $0,20$ a $0,39$ a uma correlação fraca, de $0,40$ a $0,69$ a uma correlação moderada, de $0,70$ a $0,89$ a correlação é forte e de $0,90$ a $1,00$ a correlação é muito forte. As variáveis são representadas por x_i e y_i e as médias dos dois conjuntos de dados por \bar{x} e \bar{y} .

Para o cálculo do coeficiente de relação r foram utilizados o programa SPSS e os resultados obtidos por FANiS-CopTe-ICP-MS para Pd, Pt e Rh, os obtidos por Fluorescência de Raios-X para Ba, Cu, Mo, Pb Zn e Zr e para Ce os obtidos por análise por ativação com nêutrons instrumental. O coeficiente calculado é relação de todos os resultados encontrados em cada ponto amostrado, levando-se em consideração a distância da pista.

Tabela 6.5 Coeficientes de Correlação entre EGPs (Pt, Pd e Rh) e alguns metais a partir da concentração encontrada em solos coletados na SP 348 – km 31

	Pd	Rh	Pt	Ba	Ce	Cu	Mo	Pb	Zn	Zr
Pd	1,00									
Rh	0,86	1,00								
Pt	0,98	0,91	1,00							
Ba	0,99	0,82	0,98	1,00						
Ce	0,47	0,67	0,59	0,53	1,00					
Cu	0,94	0,93	0,98	0,95	0,73	1,00				
Mo	0,69	0,86	0,74	0,62	0,40	0,68	1,00			
Pb	0,85	0,97	0,92	0,83	0,73	0,93	0,88	1,00		
Zn	0,97	0,95	0,99	0,96	0,58	0,97	0,78	0,93	1,00	
Zr	-0,33	0,10	-0,26	0,10	-0,10	-0,25	0,42	0,06	-0,18	1,00

Tabela 6.6 Coeficientes de Correlação entre EGPs (Pt, Pd e Rh) e alguns metais a partir da concentração encontrada em solos coletados na SP 348 – km 39

	Pd	Rh	Pt	Ba	Ce	Cu	Mo	Pb	Zn	Zr
Pd	1,00									
Rh	0,99	1,00								
Pt	0,94	0,98	1,00							
Ba	0,92	0,96	0,99	1,00						
Ce	0,18	0,17	0,16	0,29	1,00					
Cu	0,96	0,99	0,99	0,98	0,15	1,00				
Mo	0,72	0,84	0,73	0,50	0,56	0,71	1,00			
Pb	0,57	0,48	0,46	0,71	0,26	0,13	0,43	1,00		
Zn	0,97	0,99	0,99	0,96	0,98	0,99	0,94	0,15	1,00	
Zr	-0,66	-0,68	-0,64	-0,65	-0,30	-0,64	-0,40	0,11	-0,69	1,00

Tabela 6.7 Coeficientes de Correlação entre EGPs (Pt, Pd e Rh) e alguns metais a partir da concentração encontrada em solos coletados na SP 348 - Km 45

	Pd	Rh	Pt	Ba	Ce	Cu	Mo	Pb	Zn	Zr
Pd	1,00									
Rh	0,94	1,00								
Pt	0,89	0,92	1,00							
Ba	0,91	0,84	0,84	1,00						
Ce	0,55	0,69	0,62	0,44	1,00					
Cu	0,88	0,91	0,79	0,73	0,70	1,00				
Mo	0,65	0,60	0,44	0,54	0,45	0,72	1,00			
Pb	0,80	0,82	0,73	0,85	0,67	0,68	0,40	1,00		
Zn	0,95	0,96	0,94	0,87	0,64	0,92	0,68	0,74	1,00	
Zr	-0,22	-0,29	-0,35	0,01	-0,45	-0,26	0,37	-0,14	-0,20	1,00

Tabela 6.8 Coeficientes de Correlação entre EGPs (Pt, Pd e Rh) e alguns metais a partir da concentração encontrada em solos coletados na SP 348 -km 53

	Pd	Rh	Pt	Ba	Ce	Cu	Mo	Pb	Zn	Zr
Pd	1,00									
Rh	0,91	1,00								
Pt	0,89	0,93	1,00							
Ba	0,89	0,78	0,82	1,00						
Ce	0,46	0,65	0,54	0,29	1,00					
Cu	0,82	0,89	0,80	0,59	0,70	1,00				
Mo	0,62	0,60	0,48	0,46	0,39	0,66	1,00			
Pb	0,71	0,72	0,64	0,79	0,61	0,50	0,31	1,00		
Zn	0,94	0,96	0,96	0,81	0,56	0,90	0,66	0,62	1,00	
Zr	-0,20	-0,27	-0,29	0,05	-0,58	-0,39	0,31	-0,02	-0,22	1,00

Os coeficientes de correlação entre Pt, Pd, Rh e Cu e Zn foram iguais ou superiores a 0,80 em todas as amostras analisadas, o que aponta a uma fonte comum, que são os gases de exaustão dos veículos automotivos. O chumbo também apresentou correlações próximas com Pt, Pd e Rh. Zereini *et al.* (2001) encontrou uma concentração média de Pb cerca de 5000 vezes a de Pt. Neste trabalho, uma relação muito menor, da ordem de 30, foi obtida, devido ao uso de gasolina sem Pb no Brasil desde 1983.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre Pt, Pd, Rh e Ba foram iguais ou maiores que 0,82 em todas as amostras, o que também sugere os catalisadores como fonte comum.

Os coeficientes de correlação obtidos para Pt, Pd, Rh e Zr foram negativos, mostrando que no caso em estudo, Pt, Pd e Rh não estão associados a Zr.

A partir dos resultados obtidos com os estudos de correlação, é possível concluir que, juntamente com os elementos Pd, Pt e Rh, também estão sendo disseminados no meio ambiente elementos como Ba, Zn e Cu devido ao desgaste dos catalisadores.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo do trabalho, realizar a determinação de EGP (Pd, Pt e Rh) em amostras de solos coletadas próximo a rodovias, para se verificar o depósito destes elementos devido ao desgaste dos catalisadores de automóveis, foi plenamente atingido.

O caráter inédito do trabalho está no fato de que estes são os primeiros dados a se obter no Brasil sobre a presença dos referidos elementos no meio ambiente.

Uma única rodovia foi estudada e as informações obtidas podem servir de parâmetro para outros trabalhos que venham a ser realizados.

O fire-assay com sulfeto de níquel seguido pela coprecipitação com telúrio e análises por ICP-MS mostraram um bom desempenho para as amostras de solo analisadas, apesar de o procedimento analítico ser laborioso.

Os testes estatísticos utilizando a correlação de Pearson mostraram uma forte correlação positiva entre os EGP e elementos como Ba e Cu, que também são constituintes dos catalisadores automotivos, e Zn, considerado elemento “traffic-related”.

Do ponto de vista analítico, a realização deste trabalho foi de grande relevância para consolidar a parceria entre o LAN, o LCI e o IG-UNICAMP para a análise de EGP em amostras geológicas e ambientais. Poucos laboratórios no Brasil realizam este tipo de análise, e consideramos que a experiência adquirida pelos pesquisadores participantes deste trabalho será muito útil para a pesquisa científica envolvendo os aspectos analíticos, ambientais e os possíveis efeitos na saúde decorrentes da emissão antrópica dos EGP ao ambiente.

O fire-assay com NiS, apesar de ser uma técnica clássica, e de ser utilizado até comercialmente para determinação de EGP em alguns laboratórios, é até hoje objeto de

estudo, principalmente em relação à sua aplicabilidade para baixos teores de EGP, já que o recolhimento destes elementos no botão de NiS ocorre de formas diversas, formando diferentes fases no botão formado, dependendo da composição da matriz (material geológico) a ser analisada.

A quebra e dissolução do botão de NiS é um ponto crucial para a realização da análise. Se o botão for pulverizado a dissolução ocorre mais rapidamente, porém há perda de EGP devido às possíveis incrustações no almofariz de ágata; se for quebrado em pedaços maiores, não há perda de EGP durante o processo, porém o tempo de dissolução é maior.

A coprecipitação com telúrio é efetiva para separar os EGP, mas sua realização depende do controle de fatores como condições analíticas adequadas (temperatura, acidez do meio), qualidade dos reagentes e habilidade do analista.

A análise de EGP exige que técnicas analíticas de alta sensibilidade sejam utilizadas, como são o ICP-MS e INAA, escolhidas para serem empregadas no trabalho. Após nossos estudos, a técnica de ICP-MS se mostrou mais adequada para ser utilizada em nossos estudos ambientais.

Sobre a INAA, o maior problema encontrado foi o alto limite de detecção para Pt, Pd e Rh. Isso se deve principalmente ao alto teor de Ni presente no botão, já que a alta atividade originada por este elemento encobriu os fotopicos dos EGP presentes em pequena quantidade nos espectros de raios gama gerados pela amostra.

A viabilidade da INAA se torna questionável também se pensarmos nas dificuldades práticas para realizar um estudo ambiental, onde um grande número de amostras é analisado. Os tempos de meia-vida dos radioisótopos gerados pelos elementos Pd e Rh são curtos, e para se obter melhores resultados há a necessidade de se irradiar separadamente as amostras, como comprovado por estudos realizados no início do

trabalho. A irradiação de cada amostra separadamente torna mais demorada a análise e também causa maior exposição do analista à irradiação. Outro fator que é uma desvantagem, é que a análise de Pt, Pd e Rh não é simultânea como no ICP-MS. A análise do elemento Pt não é possível na irradiação curta, sendo necessário realizar um outro tipo de irradiação, mais longa, para obter o radioisótopo de Pt ($Au\ 199$) que é usado na análise.

Para a determinação da Pt por INAA, a questão da sensibilidade também se repete por problemas de ordem prática, como o tempo necessário para a proteção radiológica liberar a amostra para manuseio após a irradiação, cerca de 48 horas, que é a meia-vida do radioisótopo medido. Então, as medições no espectrômetro de raios gama ocorrem geralmente após já terem decorridos dois períodos de meia-vida, o que, para estes elementos, piora a qualidade dos dados obtidos, devido à baixa atividade e pior estatística de contagem.

A análise por HR-ICP-MS se mostrou mais adequada para os estudos realizados e, até chegarmos aos resultados desejados vários estudos tiveram de ser realizados. Os maiores problemas encontrados foram em relação às interferências isobáricas para os EGP, agravadas devido às várias etapas químicas a que as amostras eram submetidas. Antes de se chegar à solução límpida, transparente e incolor utilizada para as medições no equipamento um caminho árduo era percorrido. A técnica é altamente sensível e uma vez estabelecida as condições de análise é rápida e eficiente.

Após ser possível a análise dos EGP de interesse, nossa preocupação constante foi com a qualidade dos dados obtidos para as amostras ambientais. Devido à falta de um material de referência cuja matriz fosse solo, outros materiais geológicos foram analisados. Todos os trabalhos ambientais realizados em outros países, dos quais temos conhecimento, utilizaram o material WPR-1 para validar a metodologia utilizada.

Todo analista químico deseja um rendimento analítico de 100% em suas análises, apesar de que rendimentos inferiores, se reprodutíveis, sejam aceitáveis. O rendimento médio que obtivemos, considerando os materiais de referência GPt-3, GPt-4 e WPR-1 foi de 100% par Pd, 75% para Pt e 81% para Rh. Acreditamos que estes valores garantam a confiabilidade nos dados obtidos para as análises do solo realizadas. Devido às muitas dificuldades encontradas no estabelecimento da metodologia a ser utilizada, apesar de muitos ensaios terem sido realizados com estes materiais, apenas um pequeno número de ensaios (n=3), após a otimização, puderam ser considerados. A grande massa de amostra utilizada, de 10 a 15 g, e o alto custo destes materiais, não permitiram que, após o estabelecimento da metodologia, um número maior de ensaios fosse realizado.

Para a análise do material de referência road-dust (BCR-723), novos ensaios devem ser realizados. Os testes realizados por ICP-MS necessitam de otimização e, para ser possível a realização da INAA, com certeza um botão obtido a partir de uma massa maior de amostra será necessário. Acreditamos que, apesar de ser um material de referência ambiental, relacionado com os catalisadores, ainda não é o material de referência ideal para este trabalho, já que a sua composição não é similar à do solo. Consideramos que os materiais de referência avaliados foram adequados para a validação do método.

As principais conclusões do trabalho realizado podem ser resumidas como a seguir:

- Nas amostras de solo coletada na SP348, em São Paulo, os elementos Pt, Pd e Rh foram encontrados em concentrações muito acima do *background* geológico.
- As altas concentrações de Pt, Pd e Rh encontradas no solo adjacente à rodovia sugerem uma fonte antropogénica. Os três referidos elementos são empregados nos conversores catalíticos.

- Elementos como Ba, Zn e Cu, relacionados ao tráfego, e os EGP de interesse apresentaram correlação positiva, o que indica para uma fonte comum, os gases de exaustão dos veículos automotores.
- Os resultados obtidos indicam que a concentração de EGP nas amostras de solo coletadas próximo à rodovia é influenciada diretamente pelas condições de tráfego e distância.
- As partículas emitidas do conversor catalítico contendo EGP estão restritas aos pontos mais próximos à rodovia.
- Teores menores de Pt e uma relação Pt/Pd menor foram observadas ao se comparar estes valores com estudos similares devido a diferente relação Pt/Pd utilizada nos conversores catalíticos brasileiros.
- A razão média de Pb/Pt foi muito menor do que o valor observado em estudos realizado na Europa, devido ao uso de gasolina isenta de Pb no Brasil.
- O presente estudo pode ser utilizado como uma referência preliminar para estudos futuros que tenham como objetivo a monitoração da poluição de EGP em áreas urbanas no Brasil.

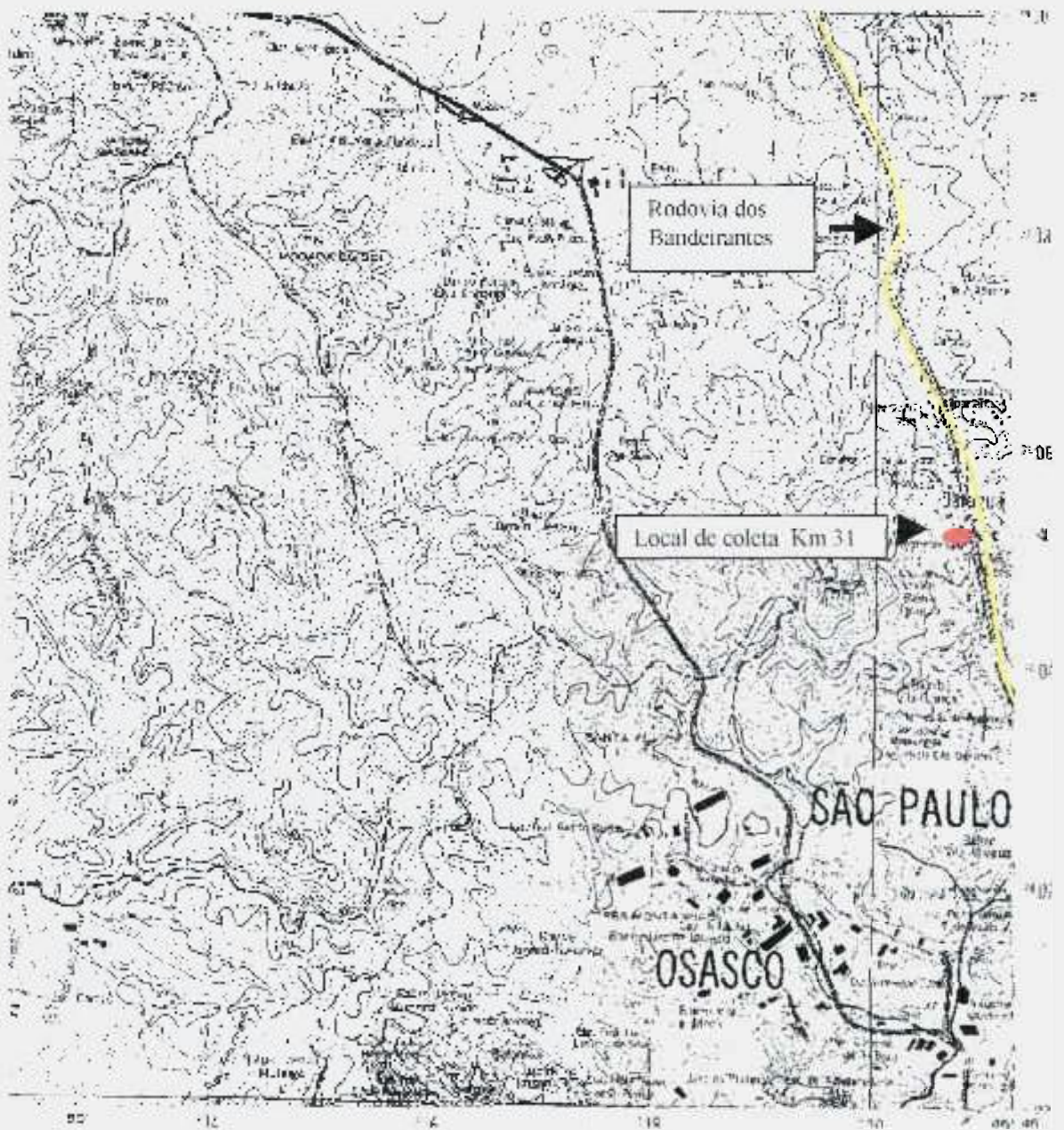
8. APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Abundância isotópica e possíveis interferentes na determinação de Rh, Pt e Pd por ICP-MS

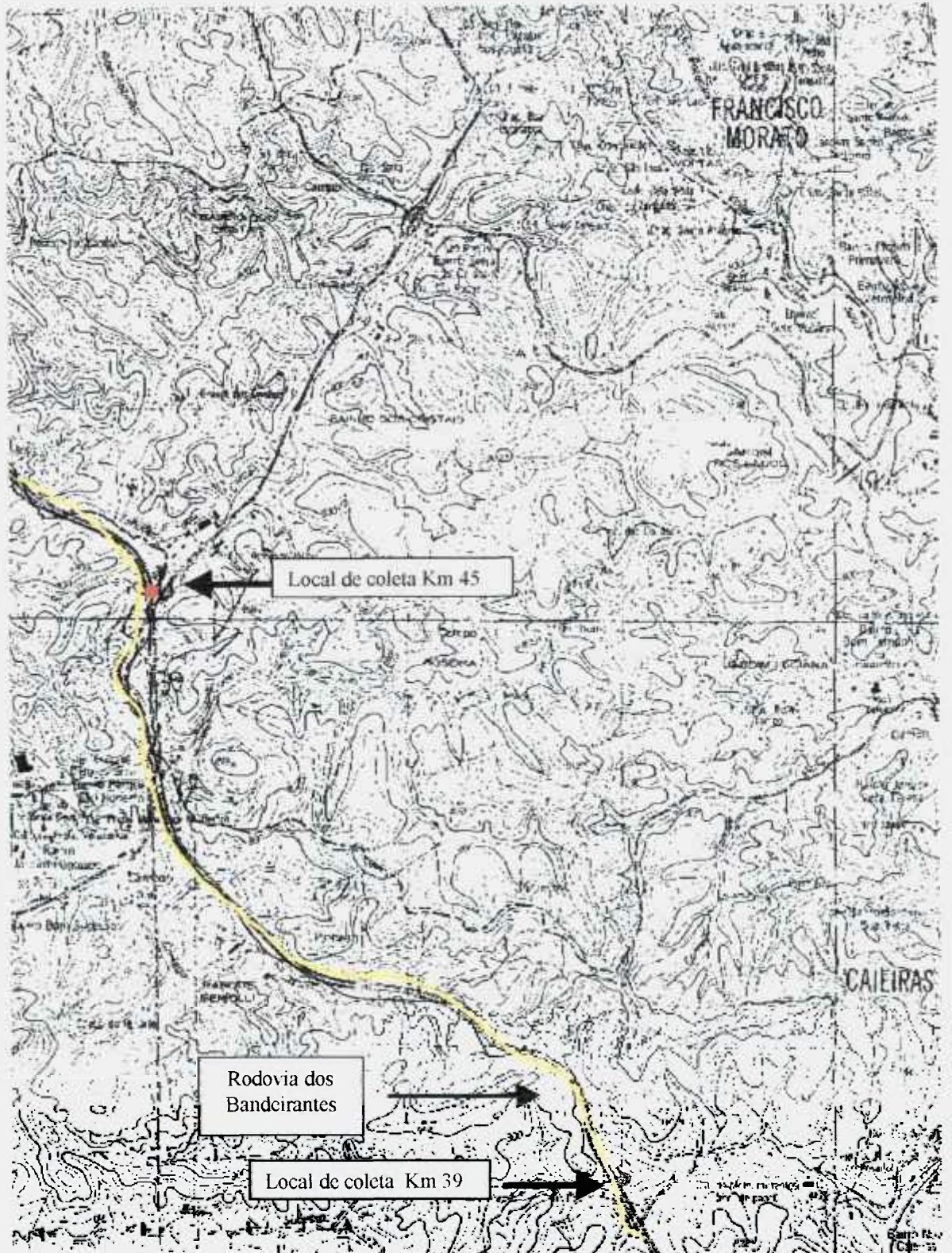
elemento	abundância isotópica (%)	interferentes possíveis
^{103}Rh	100	$^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ $^{67}\text{Zn}^{36}\text{Ar}$ $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$ $^{206}\text{Pb}^{2+}$
^{105}Pd	22,33	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}, ^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}$ $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$
^{106}Pd	27,33	$^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}$ $^{89}\text{Y}^{17}\text{O}$
^{108}Pd	26,46	^{106}Cd $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ ^{108}Cd
^{194}Pt	32,90	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{195}Pt	33,80	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$

obs.: informações obtidas em Zischka & Wegscheider (1999)

APÊNDICE 2 – Localização geográfica dos locais de amostragem



APÊNDICE 3 – Localização geográfica dos locais de amostragem



APÊNDICE 5– Tabela com alguns radioisótopos comuns em solos e seus dados nucleares

Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	Meia-vida
As	⁷⁶ As	559,2	26,3h
Ba	¹³¹ Ba	496,3	11,5d
Br	⁸² Br	776,6	35,8h
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5d
Co	⁶⁰ Co	1332,4	5,2a
Cr	⁵¹ Cr	320,0	27,8d
Cs	¹³⁷ Cs	795,8	2,07a
Eu	¹⁵² Eu	1407,5	12,2a
Fe	⁵⁹ Fe	1098,6	44,5d
Hf	¹⁴⁰ Hf	482,2	13,3a
La	¹⁴⁰ La	1595,4	40,3h
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,4	6,75d
Mo	⁹⁹ Mo	140,6	66h
Na	²⁴ Na	1368,4	14,96h
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,4	11,1d
Rb	⁸⁶ Rb	1076,6	18,66d
Sb	¹²² Sb	564,2	2,7d
Sc	⁴⁶ Sc	889,4	83,8d
Se	⁷⁵ Se	264,6	119,77d
Sm	¹⁵³ Sm	103,2	46,2h
Ta	¹⁸² Ta	1121,2	114,5d
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	72,3d
Th	²³³ Pa	311,8	27d
U	²³⁹ Np	277,5	2,36d
Yb	¹⁶⁹ Yb	63,5	30,6d
	¹⁷⁵ Yb	396,1	101 h
Zn	⁶⁵ Zn	1115,4	243,9d

APÊNDICE 6

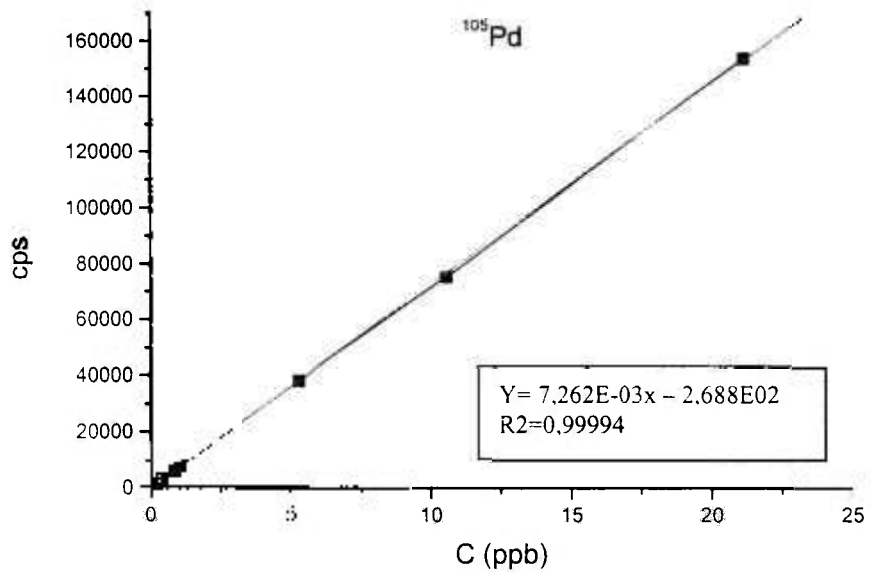
Tabela 1 - Condições utilizadas na análise de EGP na irradiação curta e longa

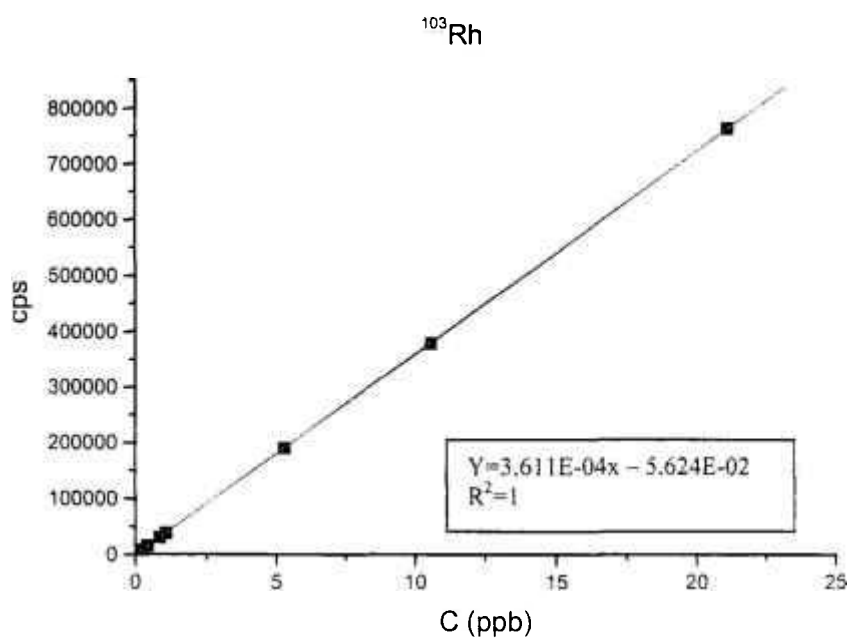
Condição	Irradiação Curta	Irradiação longa
Tempo de irradiação	5m	8h
Fluxo de nêutrons	$2 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Tempo de contagem	180 s	50000 s
recipiente	polietileno	alumínio
Elementos analisados	Rh e Pd	Pt, Pd (48 h) Ir, Au, Os, Ru (7 d)

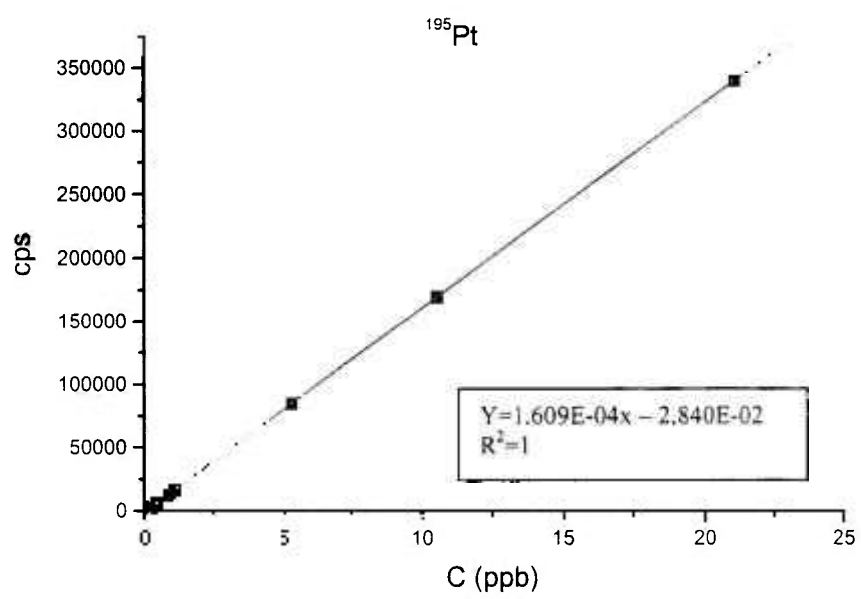
Tabela 2 – Radioisótopos dos EGP e Au e seus dados nucleares

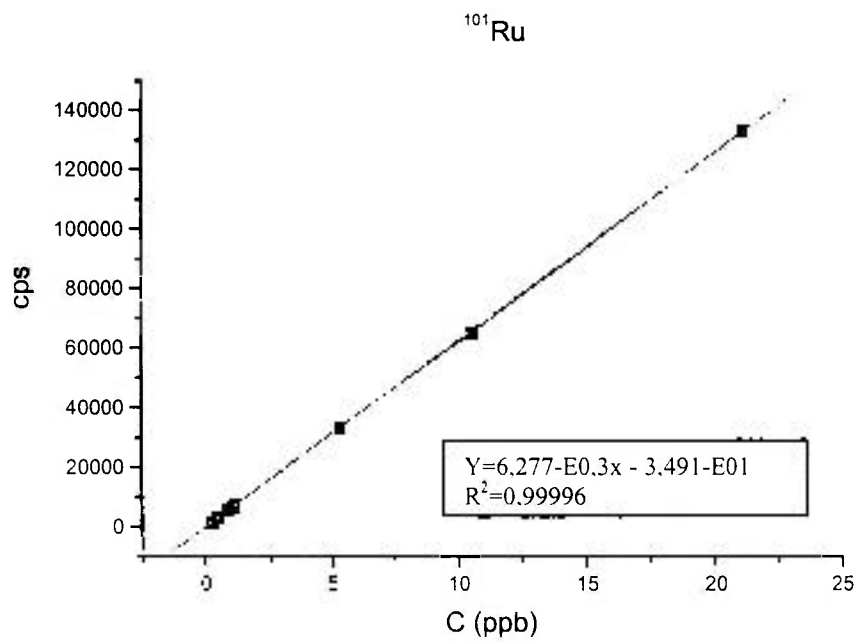
Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	Meia Vida
Rh	$^{104\text{m}}\text{Rh}$	51,4	4,4 min
Pd	$^{109\text{m}}\text{Pd}$	188,9	4,69 min
Pd	^{109}Pd	88,0	13,5 h
Os	^{191}Os	129,4	14,6d
Ir	^{192}Ir	316,5	74,4 d
Pt	^{199}Au	158,3	3,15 d
Ru	^{103}Ru	497,0	38,9 d
Au	^{198}Au	411,8	2,7 d

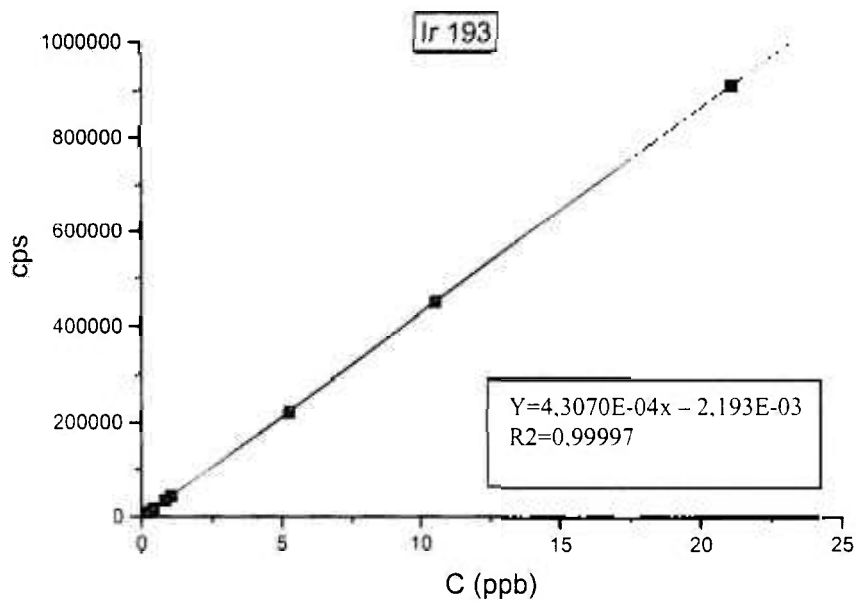
APÊNDICE 7 – Curva de calibração ¹⁰⁵Pd

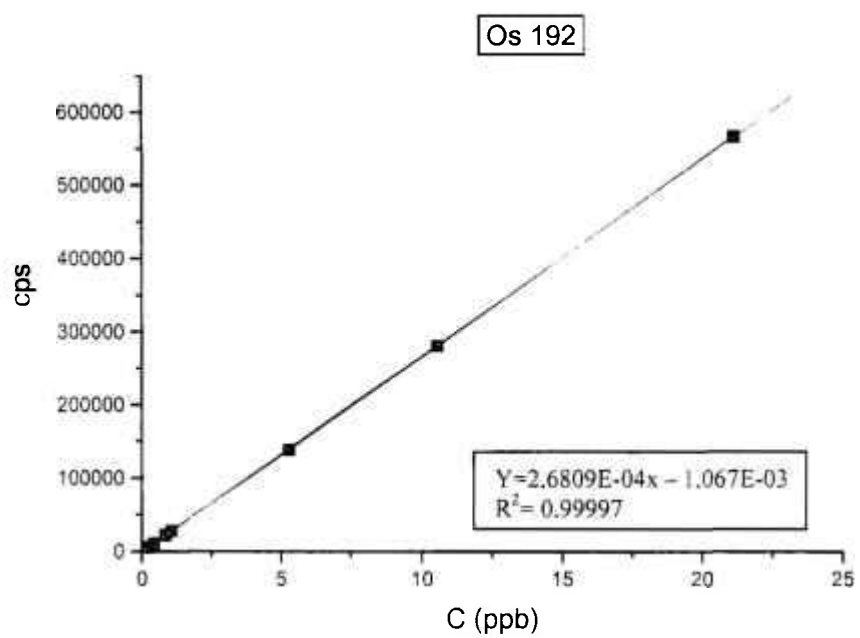


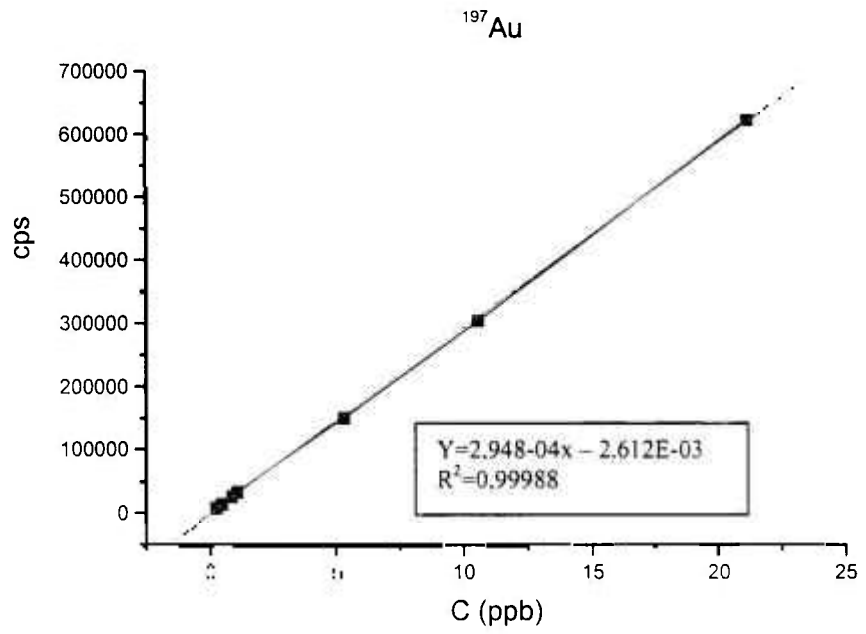
APÊNDICE 8 - Curva de calibração ^{103}Rh 

APÊNDICE 9 - Curva de calibração ^{195}Pt 

APÊNDICE 10 - Curva de calibração ^{101}Ru 

APÊNDICE 11 - Curva de calibração ^{193}Ir 

APÊNDICE 12 - Curva de calibração ^{192}Os 

APÊNDICE 13 - Curva de calibração ^{197}Au 

APÊNDICE 14 - Condições de operação do HR-ICP-MS

Plasma indutivamente acoplado

Resolução	300
RF power	1350 W

Fluxo de gás Argônio

Sample gas	1,0 L min ⁻¹
Gás de arraste	0,92 L min ⁻¹
Gás refrigerante	15 L min ⁻¹

Parâmetros aquisição de dados

Estatística de contagem	10x2(runs and passes)
Sample uptake rate	1 mL min ⁻¹

Cones

Skimmer e amostrador	níquel
----------------------	--------

Isótopos medidos (abundância isotópica %)

¹⁰¹Ru (17.07), ¹⁰³Rh (100), ¹⁰⁵Pd (22.23), ¹⁹²Os (41.0),
¹⁹³Ir (62.7) and ¹⁹⁵Pt (33.8)

APÊNDICE 15 – Resultados obtidos por INAA para as amostras coletadas do Km 31 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
As	3,0±0,1	5,8±0,3	6,9±0,3	8,8±0,4	7,4±0,3	4,1±0,1
Ba	505±76	326±49	347±52	292±44	297±24	247±1
Br	5,8±0,2	5,1±0,2	6,4±0,2	6,8±0,2	4,0±0,2	3,7±0,3
Ce	84±9	82±9	81±9	79±8	81±3	65±7
Co	7,2±0,7	9,3±0,9	12,1±1,2	12,5±1,3	21±0,1	11,6±1,2
Cr	94±3	62±2	63±2	74±3	81±3	48±2
Cs	1,6±0,1	2,5±0,1	3,2±0,1	3,2±0,2	3,8±0,1	3,4±0,9
Eu	0,93±0,04	0,98±0,04	1,09±0,04	1,08±0,04	1,31±0,08	0,94±0,10
Fe	34439±1584	33610±1546	37270±1714	45575±2096	47881±1879	28542±1067
Hf	7,4±0,8	8,5±1,0	8,7±1,0	9,2±1,1	7,1±0,5	7,4±1,0
La	37±1	36±1	38±1	36±1	37±1	33±3
Lu	0,21±0,01	0,38±0,02	0,42±0,02	0,38±0,02	0,38±0,02	0,37±0,01
Mo	4,4±0,5	6,1±0,7	5,3±0,6	4,7±0,6	3,5±0,4	Nd
Na	7919±529	2865±191	1921±128	1598±107	968±65	805±71
Nd	27±2	28±2	27±2	28±2	29±2	31±7
Rb	57±11	65±12	68±13	51±10	85±14	68±7
Sb	3,1±0,9	1,7±0,5	1,3±0,4	1,7±0,5	1,2±0,3	0,6±0,1
Sc	4,8±0,2	9,2±0,4	11,3±0,5	14,2±0,6	16,4±0,6	9,9±0,5
Se	0,38±0,11	0,55±0,16	0,68±0,17	0,64±0,19	0,33±0,09	0,36±0,10
Sm	5,3±0,1	6,1±0,2	4,9±0,1	6,0±0,2	6,1±0,2	4,3±0,3
Ta	1,1±0,1	1,3±0,1	1,4±0,1	1,41±0,1	1,3±0,2	1,6±0,2
Tb	0,55±0,12	0,76±0,17	0,92±0,21	0,78±0,18	0,92±0,07	0,53±0,09
Th	11±1	11±1	10±1	10±1	11±1	8,6±0,8
U	2,9±1,0	6,0±0,7	5,4±0,6	4,6±0,5	3,8±0,4	4,3±0,9
W	1,6±0,2	2,7±0,3	3,2±0,2	4,5±0,4	3,8±0,4	2,9±0,7
Yb	1,1±0,2	2,8±0,4	3,1±0,4	2,1±0,3	2,6±0,4	2,8±0,2
Zn	501±72	206±30	183±26	215±31	139±30	98±8

Tabela 6.2. Resultados obtidos por INAA para as amostras coletadas do Km 39 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

APÊNDICE 16 - Resultados obtidos por INAA para as amostras coletadas do Km 39 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
As	6,0±0,1	7,8±0,2	19,4±0,4	20,4±0,4	29±3	29±3
Ba	450±2	355±2	400±2	265±1	412±3	425±3
Br	2,8±0,2	3,1±0,3	2,4±0,3	Nd	2,4±0,1	2,4±0,2
Ce	81±8	58±6	70±7	56±6	82±4	71±1
Co	5,4±0,6	4,8±0,5	6,7±0,7	5,5±0,6	7,2±0,5	8,6±0,1
Cr	71±2	53±2	55±2	46±1	56±7	56±7
Cs	2,2±0,5	2,7±0,7	4,7±1,2	3,9±1,0	4,3±0,1	4,7±0,1
Eu	0,97±0,10	0,66±0,07	1,10±0,11	0,93±0,10	1,3±0,08	1,3±0,08
Fe	30817±1152	23176±866	24905±931	20516±767	23933±252	24585±965
Hf	8,5±1,1	7,2±0,9	8,1±1,1	8,0±1,0	9,2±0,6	9,0±0,6
La	38±2	29±2	41±3	Nd	53±1	49±1
Lu	0,25±0,01	0,18±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,30±0,01	0,32±0,01
Mo	Nd	Nd	Nd	Nd	0,03±0,02	0,04±0,02
Na	5806±515	3356±298	1764±156	Nd	943±84	700±63
Nd	34±8	26±6	40±9	34±8	69±7	41±4
Rb	47±5	48±5	79±9	63±7	85±1	99±2
Sb	2,5±0,1	2,1±0,1	1,7±0,1	1,1±0,1	1,8±0,1	1,0±0,1
Sc	3,9±0,2	4,5±0,2	6,7±0,3	6,0±0,3	7,5±0,3	7,8±0,3
Se	0,13±0,05	0,17±0,07	0,40±0,11	0,31±0,08	0,25±0,04	1,04±0,01
Sm	5,1±0,3	4,1±0,2	6,1±0,4	5,2±0,3	11,0±3,5	9,7±3,1
Ta	0,83±0,09	0,66±0,07	0,93±0,10	0,76±0,08	0,87±0,08	0,84±0,08
Tb	0,36±0,06	0,27±0,05	0,47±0,08	0,38±0,07	0,62±0,0,05	0,67±0,05
Th	9,0±0,9	7,5±0,7	9,4±0,9	8,0±0,8	11,4±0,1	9,8±0,1
U	2,2±0,5	2,0±0,4	2,5±0,5	2,0±0,4	2,9±0,8	3,0±0,7
W	1,1±0,4	0,27±0,01	1,9±0,5	3,7±0,7	0,13±0,03	0,23±0,01
Yb	1,5±0,1	1,2±0,1	1,9±0,1	2,0±0,1	2,6±0,1	2,9±0,1
Zn	525±41	341±26	224±17	136±10	132±27	112±23

APÊNDICE 17 - Resultados obtidos por INAA para as amostras coletadas do Km 45 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
As	7,1±1,1	5,7±0,9	6,1±1,0	6,7±1,1	6,6±1,1	3,1±0,5
Ba	326±168	259±133	246±127	206±106	200±103	140±72
Br	6,2±0,3	5,5±0,3	5,7±0,3	6,6±0,4	5,0±0,4	2,9±0,3
Ce	69±10	60±8	63±9	58±8	61±8	42±6
Co	5,7±0,8	5,4±0,8	5,6±0,8	4,9±0,7	5,5±0,8	4,5±0,7
Cr	63±18	59±17	52±15	46±13	50±15	30±9
Cs	1,5±0,1	1,9±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1	2,4±0,1	1,5±0,1
Eu	0,89±0,16	0,84±0,15	0,81±0,15	0,71±0,13	0,79±0,14	0,68±0,12
Fe	25872±5066	21453±4201	22592±4424	20597±4033	22177±4343	15162±2969
Hf	7,7±0,7	8,3±0,7	8,6±0,7	8,5±0,7	8,1±0,7	5,8±0,5
La	59±1	54±1	55±1	51±1	49±1	46±1
Lu	0,32±0,02	0,38±0,03	0,43±0,03	0,42±0,03	0,46±0,03	0,35±0,03
Mo	6,4±1,0	6,4±0,1	4,4±0,7	4,9±0,8	5,3±0,9	4,2±0,7
Na	7441±106	3382±48	1861±27	1478±21	917±13	455±7
Nd	66±7	57±6	56±6	55±6	53±6	49±5
Rb	35±1	32±1	32±1	28±1	32±1	25±1
Sb	5,3±0,1	2,4±0,1	1,5±0,1	1,2±0,1	1,3±0,1	0,34±0,04
Sc	4,9±0,9	6,0±1,1	7,3±1,4	6,9±1,3	7,5±1,4	5,3±1,0
Se	0,20±0,05	0,26±0,08	0,32±0,08	0,36±0,09	0,35±0,09	0,17±0,05
Sm	8,4±0,1	7,8±0,1	8,0±0,1	7,5±0,1	7,2±0,1	7,0±0,1
Ta	0,83±0,19	0,85±0,19	0,81±0,18	0,87±0,20	0,95±0,21	0,65±0,15
Tb	0,42±0,17	0,43±0,18	0,42±0,18	0,39±0,16	0,43±0,18	0,41±0,17
Th	8,5±1,2	8,1±1,1	8,9±1,2	8,2±1,1	8,7±1,2	6,5±0,9
U	4,7±0,8	4,7±0,8	4,8±0,3	5,3±0,4	5,3±0,9	4,2±0,7
W	3,5±0,9	nd	2,0±0,7	1,5±0,9	9,5±1,8	nd
Yb	2,1±0,5	2,5±0,6	2,7±0,7	2,7±0,7	2,8±0,7	2,2±0,5
Zn	349±86	170±42	117±29	88±22	88±22	31±8

APÊNDICE 18 - Resultados obtidos por INAA para as amostras coletadas do Km 53 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
As	3,0±0,3	1,7±0,2	0,06±0,01	0,72±0,07	0,67±0,06	0,60±0,06
Ba	2221±75	1787±60	3219±59	3638±123	3411±115	3645±123
Br	4,5±0,2	2,7±0,2	1,5±0,1	0,9±0,2	0,9±0,2	1,2±0,2
Ce	225±56	233±58	237±59	208±52	181±45	207±52
Co	16±4	13±3	20±5	20±5	19±5	22±5
Cr	130±14	45±5	26±3	26±3	26±3	28±3
Cs	4,2±0,4	3,0±0,3	3,2±0,3	3,1±0,3	2,3±0,2	2,4±0,2
Eu	3,1±0,8	3,2±0,8	3,3±0,9	3,2±0,8	2,8±0,7	3,1±0,8
Fe	78969±16399	47822±9931	51063±10604	53960±11205	53917±11197	62600±13000
Hf	19±5	11±3	9±2	12±3	14±4	17±4
La	56±1	61±1	60±1	0,02±0,01	nd	nd
Lu	0,35±0,02	0,26±0,02	0,31±0,02	0,30±0,02	0,29±0,02	0,29±0,02
Mo	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Na	4132±147	1161±41	939±33	803±29	812±29	800±28
Nd	50±6	49±6	55±6	50±6	57±7	46±5
Rb	157±62	127±50	162±64	158±62	132±52	145±57
Sb	0,79±0,12	0,29±0,05	0,15±0,02	0,14±0,02	0,15±0,02	0,14±0,02
Sc	14±3	13±3	16±3	16±3	14±3	15±3
Se	0,88±0,29	0,81±0,24	0,56±0,21	0,59±0,22	0,69±0,23	1,01±0,30
Sm	8,8±1,5	9,2±1,6	9,4±1,6	8,6±1,5	7,3±1,2	8,0±1,4
Ta	2,5±0,2	1,2±0,1	1,9±0,2	2,2±0,2	1,8±0,2	2,2±0,2
Tb	1,3±0,3	1,3±0,3	1,1±0,3	1,1±0,3	1,0±0,3	1,1±0,3
Th	21±6	13±3	12±3	11±3	10±3	12±3
U	2,6±0,5	1,4±0,3	1,4±0,3	1,3±0,2	1,0±0,2	1,2±0,2
W	0,57±0,28	nd	0,21±0,26	1,2±0,5	nd	nd
Yb	2,5±0,6	2,0±0,5	2,2±0,5	2,2±0,5	1,8±0,4	1,9±0,5
Zn	592±145	208±51	171±42	140±34	92±22	112±27

APÊNDICE 19 - Resultados obtidos por XRF para as amostras coletadas no Km 31 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra (%)	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
SiO₂	55,1	57,7	56,3	53,8	57,1	61,4
TiO₂	0,471	0,657	0,712	0,855	0,823	0,613
Al₂O₃	9,47	16,42	16,78	16,55	18,08	16,88
Fe₂O₃	4,49	5,46	5,77	6,99	7,45	4,84
MnO	0,063	0,081	0,088	0,083	0,135	0,096
MgO	0,65	0,44	0,46	0,49	0,51	0,42
CaO	2,61	1,06	0,83	0,86	0,43	0,39
Na₂O	1,21	0,43	0,29	0,25	0,18	0,18
K₂O	1,70	1,39	1,39	1,11	1,64	1,46
P₂O₅	0,068	0,177	0,158	0,155	0,162	0,146
P.F.(650°C)	13,2	13,6	14,6	18,8	15,4	12,0
Soma	89,1	97,4	97,4	100,0	101,9	98,4
($\mu\text{g g}^{-1}$)						
As	2,4	6,0	7,1	9,1	8,9	5,0
Ba	669	338	309	300	351	264
Co	13,4	11,3	11,8	12,0	18,0	10,7
Cr	84	71	70	71	84	56
Cu	110	66	61	65	60	38
Ga	10,8	17,2	16,4	16,1	20,0	17,2
Mo	4,1	3,6	3,1	2,6	1,5	2,4
Nb	16,8	21,4	20,5	18,1	17,8	19,0
Ni	31	29,2	32	37	46	28,6
Pb	118	93	78	73	60	49
Rb	78	76	76	58	78	77
S	1876	686	731	910	603	462
Sn	9,3	7,2	5,1	2,8	3,6	2,7
Sr	211	96	69	59	40	35
V	51	80	93	112	115	78
Y	8,0	21,9	24,3	23,6	29,7	27,6
Zn	549	243	193	215	143	104
Zr	253	302	307	290	227	278

APÊNDICE 20 - Resultados obtidos por XRF para as amostras coletadas no Km 39 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra (%)	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
SiO₂	55,6	59,2	64,0	68,6	68,8	66,7
TiO₂	0,5	0,522	0,535	0,55	0,522	0,49
Al₂O₃	9,41	12,31	14,21	13,74	14,37	15,01
Fe₂O₃	4,08	4,01	4,09	3,86	3,86	3,85
MnO	0,054	0,05	0,059	0,059	0,064	0,071
MgO	0,6	0,51	0,47	0,41	0,43	0,45
CaO	1,8	1,21	0,58	0,36	0,31	0,25
Na₂O	0,93	0,57	0,29	0,22	0,19	0,17
K₂O	1,58	1,72	2,12	2,03	2,19	2,3
P₂O₅	0,13	0,119	0,128	0,124	0,126	0,123
P.F.(650°C)	7,6	12,5	13,7	11,2	10,9	11,4
Soma	82,3	92,7	100,2	101,1	101,7	100,8
($\mu\text{g g}^{-1}$)						
As	6,0	8,7	21,9	24,5	25,3	26,4
Ba	716	605	564	514	514	529
Co	11,3	8,2	6,5	5,8	6,4	6,5
Cr	99	78	67	60	58	60
Cu	99	72	41	32	27,8	27,3
Ga	8,6	9,9	13,2	12,8	12,9	13,5
Mo	3,8	3,3	2,4	2,6	2,6	2,6
Nb	13,9	13,4	13,3	13,1	13,1	12,4
Ni	18,2	15,9	16,7	15,2	15,5	16,2
Pb	153	101	103	97	179	100
Rb	60	70	91	85	89	92
S	1437	1257	993	660	596	622
Sn	4,7	4,2	<2	<2	<2	<2
Sr	195	121	66	47	40	34
V	51	52	55	56	55	56
Y	7,7	10,3	16,0	18,2	18,7	19,1
Zn	587	454	245	171	143	121
Zr	324	321	312	359	354	356

APÊNDICE 21 - Resultados obtidos por XRF para as amostras coletadas no Km 45 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra (%)	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
SiO₂	58,8	60,5	62,5	63,3	64,2	70,2
TiO₂	0,676	0,724	0,764	0,718	0,747	0,703
Al₂O₃	11,47	15,4	17,33	16,59	17,36	16,52
Fe₂O₃	4,53	3,99	4,17	3,67	3,91	3,81
MnO	0,055	0,067	0,061	0,051	0,069	0,056
MgO	0,56	0,36	0,31	0,29	0,27	0,26
CaO	1,47	0,81	0,5	0,46	0,35	0,13
Na₂O	0,77	0,38	0,23	0,2	0,15	0,13
K₂O	1,19	1,09	1,05	0,98	0,94	1,11
P₂O₅	0,138	0,18	0,166	0,146	0,15	0,115
P.F.(650°C)	12,7	13,1	14,2	12,8	11,9	9,9
Soma	92,4	96,6	101,3	99,2	100,0	102,9
($\mu\text{g g}^{-1}$)						
As	<2	3,1	3,4	3,2	3,6	2,0
Ba	594	428	343	315	288	284
Co	8,9	6,5	4,7	5,1	5,0	7,5
Cr	84	68	67	59	61	55
Cu	105	52	31	24,9	24,4	17
Ga	10,3	13,0	15,0	13,4	14,4	14,1
Mo	4,9	3,5	3,4	2,9	3,1	2,5
Nb	17,5	15,6	15,4	14,2	14,1	13,2
Ni	25,3	19,5	18,7	17,0	18,5	18,8
Pb	121	62	39	29,1	27,2	25,1
Rb	49	44	42	37	36	40
S	1303	601	413	459	344	246
Sn	6	<2	<2	<2	<2	<2
Sr	144	79	50	40	27,2	20,5
V	64	68	75	69	73	70
Y	11,9	14,4	17,4	16,3	16,4	20,5
Zn	418	196	126	100	102	49
Zr	361	385	381	348	350	337

APÊNDICE 22 - Resultados obtidos por XRF para as amostras coletadas no Km 53 da Rodovia dos Bandeirantes ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Amostra (%)	40cm	140cm	240cm	340cm	440cm	540cm
SiO₂	58,9	59,2	56,5	59,8	62,9	62,0
TiO₂	0,891	1,029	1,411	1,427	1,344	1,343
Al₂O₃	15,12	19,59	21,76	19,62	17,88	17,91
Fe₂O₃	5,36	5,63	6,13	5,67	5,45	5,86
MnO	0,065	0,09	0,118	0,103	0,09	0,089
MgO	0,88	1,23	1,65	1,37	1,17	1,17
CaO	0,85	0,37	0,29	0,2	0,17	0,16
Na₂O	0,55	0,28	0,23	0,18	0,19	0,18
K₂O	1,91	1,96	3,71	3,86	3,75	3,72
P₂O₅	0,224	0,274	0,27	0,241	0,223	0,226
P.F.(650°C)	10,8	12,8	11,4	10,3	8,5	8,1
Soma	95,6	102,4	103,5	102,7	101,7	100,8
($\mu\text{g g}^{-1}$)						
As	3,9	3,6	<2	2,1	2,3	2,0
Ba	1577	1981	3579	3714	3624	3678
Co	10,8	10,3	12,6	13,5	15,1	17,0
Cr	61	35	18,9	19,1	21,7	23,6
Cu	48	27,2	24,7	20,2	18,1	19,7
Ga	13,9	21,9	23,4	20,3	18,3	18,3
Mo	3,0	2,1	<1	1,1	1,9	1,9
Nb	21,5	21,0	30,9	31,9	29,8	30,5
Ni	17,6	17,5	17,3	14,9	15,0	15,3
Pb	104	46	23,4	17,2	15,9	16,6
Rb	88	100	147	129	118	120
S	800	405	499	403	334	316
Sn	6,5	2,3	3,1	3,2	2,9	3,8
Sr	171	231	284	253	248	252
V	68	75	69	67	66	66
Y	18,9	36	33	28,1	26,6	28,5
Zn	289	163	151	115	91	90
Zr	354	344	268	359	456	530

APÊNDICE 23 – Resultados obtidos para o material de referência SOIL-7 ($\mu\text{g g}^{-1}$) - INAA

Elemento	SOIL-7	
	Obtido	Cert./Recom.
As	13,6±0,5	13,4 ±0,84
Ba	133 ± 16	159 ± 28
Br	7,5± 0,3	7 ± 3
Ca (%)	16,8 ±0,7	16,3± 0,6
Co	8,8 ±0,4	8,9 ± 0,9
Cr	69± 3	60 ± 13
Cs	5,7 ±0,4	5,4 ± 0,7
Fe (%)	2,65±0,05	2,57 ±0,06
Hf	4,8 ±0,2	5,1 ± 0,4
K (%)	1,31 ±0,05	1,21 ±0,07
Na	2430 ± 12	2400±100
Rb	53 ± 9	51 ± 4,5
Sb	1,62 ±0,07	1,7 ± 0,2
Sc	8,50±0,08	8,3 ±0,1
Ta	0,78±0,02	0,8 ± 0,2
Th	8,3 ±0,3	8,2 ± 1,1
U	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,5
Zn	101 ± 9	104 ± 6
La	27,4 ± 0,2	28 ± 1
Ce	63 ± 1	61 ± 7
Nd	25 ± 3	30 ± 6
Sm	4,60±0,03	5,1 ± 0,4
Eu	0,96 ±0,08	1 ± 0,2
Tb	0,6 ±0,08	0,6 ± 0,2
Yb	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,4
Lu	0,36 ±0,02	0,3 ± 0,15

APÊNDICE 24 - Resultados obtidos para o material de referência GSS-2 ($\mu\text{g g}^{-1}$) -XRF

Elemento	GSS-2	
	Obtido	Cert./Recom.
SiO ₂ (%)	71,1±0	73,35±0,2
Al ₂ O ₃ (%)	9,7±0	10,31±0,1
Fe ₂ O ₃ (%)	3,3±0	3,52±0,10
MgO(%)	1,02±0	1,04±0,06
CaO(%)	2.31±0,01	2,36±0,07
Na ₂ O(%)	2,18±0	1,62±0,06
K ₂ O(%)	2,58±0	2,54±0,07
P ₂ O ₅ (%)	0,09±0,01	0,108±0,009
TiO ₂ (%)	0,43±0	0,45±0,02
MnO(%)	0,064±0	0,066±0,003
As	13±1	13,7±1,8
Ba	875±5	930 ±81
Co	12,0±1,4	8,7 ±1,4
Cr	49±2	47 ±6
Cu	13,8±0,1	16,3±1,4
Pb	19±0	27 ±3
S	254,0±0,4	210±50
V	59,5±6,4	62±6
Zn	41±0	42±5
Ni	32±0	19,4±1,9
Zr	207±0	219±23
Sr	179±1	187
Mo	1,2±0,1	0,98± 0,17
Rb	86±0	88± 5
Y	29±0	22± 3
Nb	23±1	27±3
Ga	14±1	12±1
Sn	3,65±0,90	3,0±0,4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKATSUKA, K. & McLAREN, J.W. (1999) Preconcentration separation methods for the determination of trace platinum in environmental samples by ICP-MS. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment.** Ed. Springer, Berlin, 123-131.
- ALT, F.; BAMBAUER, A.; HOPPSTOCK, K.; MERGLER, B.; TOLG, G. (1993) Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content particle size distribution and soluble platinum. **Fresenius J. Anal. Chem.** 346, 693-696.
- ARTELT, S.; LEVSEN, K.; KÖNIG, H. P.; ROSNER, G. (1999) Engine test bench experiments to determine platinum emissions from these three-way catalytic converters. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment,** Eds. Zereini, F. & Alt, F. Ed. Springer, Berlin, 33-44.
- ASIF, M.; PARRY, S.J. (1989) Elimination of reagent blank problems in the fire-assay preconcentration of platinum-group elements and gold with a nickel sulfide bead of less than one gram mass. **Analyst**, 144, 1057-1059.
- ASIF, M.; PARRY, S.J. (1990) Nickel sulphide fire-assay collection of the platinum-group elements and gold for chromitites using reduced bead size. **Mineral.Petrol.**, 42. 321-326.

- BALLACH H. J. (1997) Ozone and heavy metals from automobile catalytic converters. **Environ.Sci.Pollut.Res.** 4 (3), 131-139.
- BAREFOOT, R.R. (1998) Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. **J.Anal.At.Spectrom.** 13, 1077-84.
- BAREFOOT, R.R. (1999) Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. **Trends Anal. Chem.** 18(11), 702-707.
- BEGEROW J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. (1997) Determination of physiological palladium, platinum, iridium and gold levels in human blood using double focusing magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **J.Anal.At.Spectrom.** 12, 1095-1098.
- BEGEROW, J.; DUNEMANN, L. (2000) Internal platinum and palladium exposure of the general population with emphasis on the exposure from automobile exhaust and dental restorative alloys. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment**, Eds. Zereini, F. & Alt, F. Ed. Springer, Berlin, 227-236.
- BEGEROW, J. & DUNEMANN, L. (1997) Mass spectral interferences in the determination of trace elements of precious metals in human blood using quadrupole and magnetic sector field and inductively coupled plasma mass spectrometry. **J.Anal.At.Spectrom.**, 11, 303-306

- BOISVERT, R.; BERGERON, M.; TURCOTTE, J. (1991) Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulphide fire-assay followed by graphite furnace atomic absorption measurements. **Anal.Chim.Acta**, 246, 365-373
- BOYD, R.; NISKAARA, H.; KONTAS, E.; CHEKUSHIN, V.; PAVLOV, V.; OFTEN, M.; REIMANN, C. (1997) Anthropogenic noble-metal enrichment of topsoil in the Monchergorsk area, Kola Peninsula, northwest Russia. **J.Geochem.Explor.**, 58, 283-289.
- BRASIL (2001), Ministério da Justiça, Ato de concentração Econômica no. 08012.003132/2001-55. Secretaria do direito econômico, Departamento de proteção e defesa econômica, Coordenação Geral de controle de mercado.
- CABRI (1980) **Platinum Group Elements. Mineralogy, Geology, Recovery**. Ottawa, Ontario, Geology Division of CIM, V.23, The Canadian Institute of Mining and Metallurgy.
- CASARINI S.C.P.; PINATTI, D.; LEMOS, L.C.; GAETA, M.M. (2001) **Relatório de estabelecimento de valores de orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**: Cetesb, São Paulo.
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – São Paulo (2004)
Disponível em: Emissão Veicular
<http://cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/proncove.asp> Acesso em: 03/03/2004.
- CHAI, C.F.; KONG, P.; MAO, X.Y.; MA, S.L. (1995) Molecular Activation Analysis for Iridium. **J. Radional. Nucl. Chem, Articles.**, v.192, n.1, p- 101-8.

- CHEN, Z.; FRYER, H.P.; LOMGERICH, H.P.; JACKSON, S.E. (1996) Determination of precious metals in milligram samples of sulfides and oxides using inductively coupled plasma mass spectrometry after ion-exchange preconcentration.. **J.Anal.At.Spectrom.** v.11(9), p.805-809.
- CINTI, D.; ANGELONE, M.; MASI, U.; CREMESINI, C. (2002) Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. **Sci.Total.Environ.**, 293, 47-57.
- DATE, A.R.; DAVIS, A.E.; CHEUNG, Y.Y. (1987) The potencial of fire-assay and inductively plasma source mass spectrometry for the determination of platinum-group-elements in geological materials. **Analyst**, 112, 1217-1222.
- DEGUSSA, **Catalisadores automotivos**, catálogo não publicado.
- DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. (1972) **Neutron Activation Analysis**. England: Wiley-Interscience.
- ECKHARDT, J. D.; SCHÄFER, J.; PUCHELT, H.; STÜBEN, D. (1999) Environmental PGE contamination in southwest Germany. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment**, Eds. Zereini, F. & Alt, F. Ed. Springer, Berlin, 47-55.
- ELY J.C.; NEAL, C.R.; KULPA, C.F.; SCHNEEGURT, M.A.; SEIDLER, J.A.; JAIN, J.C (2001) Implications of platinum-group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition. **Environ.Sci.Technol.**, 35, 3816-3822.

- ENZWEILER, .; POTTS, P.J.; JARVIS, K.E. (1995) Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using peroxide fusion and tellurium coprecipitation. *Analyst*, 120(5) , 1391-1395.
- FAIZ, A.; SINHA, K.; WALS, M.; VARMA, A. (1990) **Automotive Air Pollution- Issues and options for developing countries**, Policy, Research, and external affair, Working Papers, Transport, WPS 492, Infrastructure and urban development department, The World Bank, August 1990.
- FARAGO, M.E.; KAVANAGH, P.; BLANKS, R.; KELLY, J.; KAZANTZIZ, G.; THORNTON, I.; SIMPSON, P.R.; COOK, J.J.; DELVES, H.T.; HALL, G.E.M. (1998) Platinum Concentrations in urban dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*, 123 (3), 451-454.
- FARRAUTO, R.J. & HECK, R.M. (1999) Catalytic converters: state of art and perspectives. *Catalysis Today*, 51, 351-360.
- FASSBENDER, H.W. & BORNEMISZA, E. (1987) **Química del suelos con énfases en suelosa da america latina**. Costa Rica: 2ª. Ed. Servicio Editorial IICA (Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura).
- FRIMPONG A., FRYER B.J., LONGERICH H.P., CHEN, Z.; JACKSON S.E. (1995) Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection: problems at nanogram per gram concentrations. *Analyst*, 120, 1675-1680.
- GEBEL, T. (1999) Toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment**, Eds. Zereini, F. & Alt, F. Ed. Springer, Berlin, 245-255.

- GÓMEZ, G.; GÓMEZ, M.; SANCHEZ, J.L.; FERNÁNDEZ, R.; PALACIOS, M.A. (2001) Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter e road-dust. **Sci.Total Environ.**, 269, 131-144.
- GRAY, A.L. (1993) ICP-MS: The improbable ion source. **Spectroscopy Europe**, 5(3), 8.
- HALL G. & PELCHAT, J.C. (1994), Analysis og geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire-assay ICP mass-spectrometry. **Chem.Geol.** 115, 61-72.
- HEINRICH, E.; SCHIMIDT, G.; KRATZ, K.L. (1996) Determination of platinum group elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA. **Fresenius J.Anal.Chem.**, 354, (7-8), 883-885.
- HOFFMAN, E. L.; NALDRETT, A. J.; VAN LOON, J. C.;HANCOCK, R. G. V.; MANSON, A. (1978) The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulfide fire-assay technique on large samples. **Anal. Chim. Acta**, 102, 157-166.
- INMETRO(2003) , Norma NIT-DICLA0-21.
- JACKSON, S.E.; FRYER, B.J.; GOSSE, W.; HEALEY, D.C.; LONGERICH, H.P.; STRONG, D.F. (1990) Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulfide fire-assay collection and tellurium coprecipitation. **Chem.Geol.**, 83, 119-32.
- JARVIS I.; TOTLAND, M.M.; JARVIS K.E. (1997) Determination of the platinum group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation exchange chromatography. **Chem.Geol.**, 143(1), 27-42.

- JARVIS K.E.; PARRY, S.J.; PIPER, J.M. (2001) Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. **Environ.Sci.Technol.**, 35, 1031-1036.
- JIN, X. & ZHU, H. (2000) Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation. **J.Anal.At.Spectrom.**, 15, 747-751.
- JORGE, A.P.S., ENZWEILER, J., SHIBUYA, E.K., SARKIS, J.E.S., FIGUEIREDO A.M.G. (1998) Platinum group elements and gold determination in NiS fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS. *Geostandards Newsletter: J.Geostand.Geoal.*, 22(1), 47-55.
- JORGE A.P.S.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, A.M.G. (1999) Determinação de elementos do grupo da platina e ouro por ativação com nêutrons após fire-assay com sulfeto de níquel. **Geochem. Brasil.**, 13 (1), 41-49.
- JUVONEN, R.; KALLIO, E.; LAKOMAA, T. (1994) Determination of precious metal in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using nickel sulfide concentration comparison with other pre-treatment methods. **Analyst**, 119, 617-621.
- JUVONEN, R., LAKOMAA, T. and SOIKKELI, L. (2002) Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. **Talanta**, 58, 595-603.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. (2003) Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, 77, p.419-449.

- KEITH, H.L. (1998) **Principles of environmental sampling**, 4a. Ed., American Chemical Society.
- LAHIRI, S.; NAYAK, D.; NANDY, M.; DAS, N. R. (1996) Radiochemical preconcentration of noble metals and platinum group metals for nuclear activation analysis. **Radiochem.Acta**, 73, 35-37.
- LEMOS M.M.G. (2000) Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. **Anais do II Seminário Internacional sobre qualidade de solo e águas subterrâneas: Proposta de valores orientadores para o Estado de São Paulo (CETESB)**.
- LI-YUN, J.; YUN, L.; MING, Y.(1991) RNAA in pre-cambrian-cambrian boundary samples by thiourea type chelate resin separation. **Radioanal.Nucl.Chem. Articles**, 151 (1), 107-111.
- LONG, G.L. & WINEFORDER, J.D. (1983) Limit of detection – A closer look at the IUPAC definition. **Anal. Chem.**, 55 (7), 712-724.
- LUSTIG, S.; ZANG, S.; MICHALKE, P.; BECK, W. (1996) Transformation and behavior of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations. **Sci Total Environ.**, 188, 195-204.
- MANAHAN, S. N. (1994) **Environmental Chemistry**, Lewis Publishers, 6th ed., CRC Press, Florida, USA.
- McDONALD, I. (1998) The need of a common framework for collection and interpretation of data in platinum-group element geochemistry. **Geostand.Newsl.** 22(1), 85-91.

- MEISEL T. & MOSER J. (2003) Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 14 geological reference materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** (in press).
- MERGET, R. (1999) Occupational platinum salt allergy. Diagnosis, prognosis, prevention and therapy. In: **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment**, Eds. Zereini, F. & Alt, F. Ed. Springer, Berlin, 257-265.
- MERGET, R. & ROSNER, G. (2001) Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. **Sci.Total Environ.**, 296, 199-208.
- MINCZEWSKI,J.; CHWASTOWSKA,J.; DYBCZYNSKI.J. (1982) **Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis**. England: Ellis Horwood Ltd Publishers..
- MOLDOVAN, M.; GÓMEZ, M.M.; PALACIOS, M.A. (1999) Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. **J.Anal.At.Spectrom.** v.14, p.1163-1169.
- MOLDOVAN, M.; RAUCH, S.; GÓMEZ, M.M.; PALACIOS, M.A. (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium for urban particulates and sediments by freshwater isopod *Asellus aquaticus*. **Water Res.**, 35, 4175-4183.

- MOLDOVAN, M.; PALACIOS, M.A.; GÓMEZ, M.M.; MORRISON, G.; RAUCH, S.; McLEOD, C.; MA, R.; CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; SCHRAMMEL, P.; ZISCHA, M.; PETERSON, C.; WASS, U.; SAENZ, J.C.; SANTAMARÍA, J. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements releases from gasoline and diesel engine catalytic converters. **Sci. Total Environ.**, 296, 199-208.
- MONTASER, A. (1998) **Inductively coupled plasma mass spectrometry**, Wiley-VCH Inc., New York, 5-32.
- MONTEIRO, L.R. (2000) **Desenvolvimento e validação de uma metodologia de análise multielementar em amostras de soro sanguíneo por espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma indutivo**, São Paulo, Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares..
- MORTON, O.; PUCHELT, H.; HERNANDEZ, E.; LOUNEJEVA, E. (2001) Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico city. **J.Geoch.Explor.** 72, 223-227.
- MOSTULSK, H. (1995) **Intuitive Biostatistics**, Oxford University Press, New York
- OLIVEIRA, E.C. (2004) As fontes de incerteza em química analítica quantitativa. **Metrologia & Instrumentação**, fev/mar, 2004.
- OGURI, K.; SHIMODA, G.; TATSUMI, Y. (1999) Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Chem.Geol.** v.157, p.189-97.

- PALACIOS, M.A.; GÓMEZ, M.M.; MALDOVAN, M.; MORRIOSN, G.; RAUCH, S.; MCLEOD, C.; MA, R.; LASERNA, J.; LUCENA, P.; CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; SCHARAMEL, P.; LUSTIG, S.; ZISCHA, M.; WASS, U.; STENBOM, B.; LUNA, M'; SAENZ, J.C.; SANTAMARÍA, J.; TORRENS, J.M. (2000) Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. **Sci Total Environ.**, 25,:1-15.
- PARRY S.J., SINCLAIR I.W., ASIF M (1988) in: **Geo-Platinum-87**, ed. Prichard H.M., Potts, P.J., Bowles J.F.W and Cribb S.J., Elsevier, London, p.29.
- PAUKERT T. & RUBESKA I. (1993) Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button. **Anal. Chim. Acta**, 278, 125-136.
- PICOT, D. (1989) comunicação pessoal.
- PLESSEN, H.G. & ERZINGER J. (1998) Determination of the platinum group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay. **Geostandards Newsletter**, 22, 187-194.
- RAMOS, A.F. (2003) Metrologia Química, Quantificação das incertezas em medições analíticas.
- RAO, C.R.M. & REDDI, G.S. (2000) Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. **Trends Anal.Chem.**, 19 (9),565-586.
- RAUCH, S.; MORRISON, G M.; MOTELICA-HEINO, M.; DONARD, O F X.; MURIS M. (1999) Elemental association and fingerprint of traffic-related metals in road sediments. **Environ Sci Technol.**, 33,3119-3123.

- RAUCH, S. & MORRISON, G.M. (1999) Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus Aquaticus* in urban rivers. **Sci.Total.Environ.**, 235, 261-268.
- RAVINDRA K.; BENCS, L.; GRIEKEN, R.V. (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. **Sci.Total.Environ.**, 318, 1-43.
- REDDI, G.S. & RAO, C.R.M. (1999) Analytical techniques for the determination of precious metals in geological related materials. **Analyst**, 124(11),1531-40.
- ROBERT R.V.D., VAN WYK E. and PALMER R. (1971) Concentration of the noble metals by a fire assay technique using NiS as the collector. **Report, National Institute for Metallurgy, Johannesburg**, No. 1371, 15pp
- ROSNER,G & MERGET, R. (1999)Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts. In: Zereine F., Alt F., editors. **Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment.** Springer, Berlin, 267-281.
- RUBIO, R. & URE, A.M. (1993) Approaches to sampling and sampling pretreatment for metal speciation in soil and sediments. **Inter.J.Environ.Anal.Chem.**, 51, 205-217.
- SCHAFFER, J.; HANNKER, D.; ECHARDT, J.; STBEN, D. (1998) Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. **Sci Total Environ** ; 215,59-67.
- SCHAFFER, J. & PUCHELT, H. (1998) Platinum group metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. **J Geochem Explor.**64,301-314.

- SHAZALI, I.; VANT'DACK, L.; GIBJELS, R. (1987) Determination of precious metals in ores and rocks by thermal neutron activation/gama-spectrometry after pre-concentration by nickel sulphide fire-assay and coprecipitation with tellurium. **Anal.Chim.Acta**, 196, 49-58.
- SHIBUYA, E.K.; SARKIS, J. E. S.; ENZWEILER, J.; JORGE, A.P.S.; FIGUEIREDO, A.M.G. (1998) Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique. **J.Anal.Atom.Spectrom.**, 13, 941-944.
- SIGHINOLFI, G.P.; GORGONI, C. MOHAMED, A. H. (1984) Comprehensive analysis of precious metals in some geological standards by Flameless A.A.Spectrometry. **Geostand.Newsl.**, 8(1), 25-29.
- SKINER, B.J. (1970) **Recursos naturais da Terra**. Tradução Born, H. e Damascenos, E.C. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, p.62-66.
- SUN, M.; JAIN, J.; ZHOU, M.; KERRICH, R. (1993) A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulphide fire assay and tellurium co-precipitation: Applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Canadian J.Appl.Spectrosc.** 38, (4), p.103-8.
- URBAN, H.; ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; TARKIAN, M. (1995) Comparison between the use of sodium and lithium tetraborate in platinum group elements determination by nickel sulphide fire-assay. **Geostand.Newsl.** 18 (1), 105-109.
- VERMA S.P. (1996) Evaluation of accuracy in analytical geochemistry. **Journal of Conference Abstracts**, 1, 650.

- WEDEPOHL K H. (1995) The composition of the continental crust. **Geochim et Cosmochim Acta** , 59,1217-1232.
- WEI, C. & MORRISON, G.M. (1994) Platinum in road dusts and urban river sediments. **Sci.Total.Environ.** 146/147, 169-174.
- WHITELEY, J.D.; MURRAY, F. (2003) Anthropogenic platinum group elements (Pt, Pd e Rh) concentrations in road dusts an roadside soils from Perth. Western Australia. **Sci.Total Environ.**, 317, 121-135.
- WILLIARD, H.H.; MERRIT, L.L.T.; DEAN, J.A. SETTLE, F.A. (1988) **Instrumental Methods of Analysis**. California: 7th edition, Wadsworth Publishing Company, 407-412.
- XIAOLIN, L.; CHUNHAN, T.; JIEQING, Z.; JIAOHUA, X. (1985) Interference by neutron induced second order nuclear reaction in activation analysis of platinum group elements after nickel sulphide fire-assay preconcentration. **J.Radioanal.Chem.** 198(2), 385-392.
- YAN M., WANG C., GU T., CHI Q., ZHANG Z. (1998) Platinum-group element geochemical certified reference materials (GPT1-7). **Geost. Newsl.**, 22(2), 235-246.
- ZAMBELLO, F.R. & ENZWEILER, J. (2002) Multi-element analysis of soils and sediments by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **J. Soils and Sediments** 2(1) 29-36
- ZEREINI, F.; F. SKERSTUPP, B.; ALT, F.; HELMERS, E.; URBAN, H. (1997) Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. **Sci Total Environ.** 206,137-146.

- ZEREINI, F.; DIRKSEN, F.; SKERSTUPP, B.; URBAN, H. (1998) Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): Automotive catalysts versus PGE-processing industries. **Environ.Sci.Pollut.Res.**, 5, (4), p.223-30.
- ZEREINI, F.; SKERSTUPP, B.; RANKENBBURG, F.; DIRKSEN, F.; BEYER, J.M.; CLAUS, T.; URBAN, H. (2000) Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behaviour in soils. In: Zereine F., Alt F., editors. Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment. Springer, pp.73-83.
- ZEREINI, F.; WISEMAN, C.; BEYER, J.; ARTELT, S.; URBAN, H. (2001) Platinum, lead and cerium concentrations of street particulate matter. **J Soils and Sediments**; 2 (2):1-8.
- ZISCHKA, M. & WEGSCHEIDER (1999) Reliability of measurement uncertainty for the determination of Au, Pd, Pt and Rh by ICP-MS in environmentally relevant samples. In: **Antropogenic Platinun-Group Element emissions their impact on man and environment**, Eds.: Zereini. F. & Alt F. Ed. Springer, Berlin, p.201-214.