



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM  
SEDIMENTOS DA BAÍA DO ALMIRANTADO,  
ILHA REI GEORGE, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

**MARCELO DA SILVA GOMES**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de S. Sarkis**

**São Paulo  
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

△

*Determinação de Elementos Metálicos em  
Sedimentos da Baía do Almirantado, Ilha Rei  
George, Península Antártica.*

**MARCELO DA SILVA GOMES**



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear Materiais.

Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de S. Sarkis

São Paulo  
-1999-

*“Aos meus pais Heráclito e Dalva que sempre me incentivaram a crescer e a aprender”.*

## Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de utilizar as suas dependências.

Ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis pela orientação.

As grandes amigas Daniela Nanni e Elisa K. Shibuya que acompanharam, suportaram e ajudaram em todas as etapas deste trabalho, principalmente nos momentos críticos, os quais não foram poucos e que só nós sabemos como foram!!!!.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosalinda C. Montone (IO-USP) pela ajuda, informação e disponibilidade em atender sempre que necessitei, digamos, toda semana!

Ao Prof. Dr. Paulo R. Santos (IGC-USP) pela grande contribuição na conclusão final do trabalho com respeito a **geologia** da Baía do Almirantado.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Inês Cantagalo (IPEN) por ter confiado e cedido seu laboratório para as dissoluções das amostras.

Ao grande companheiro de minha vida Prof. Dr. Walter Alves Neves (IB-USP) por estar presente em todos os momentos, pelo enorme incentivo e lógico pela ajuda nas análises estatísticas multivariadas.

Ao Maurício, Walter e Lucilena por terem ajudado nas etapas experimentais de trabalho com o dito Element!

Ao João C. Ulrich por ser uma peça chave do laboratório no que diz respeito ao controle de qualidade.

Ao grande amigo Luciano A. Xavier por sempre ouvir, opinar e discutir os nossos problemas da vida.

Aos amigos de Portland Ana Lúcia dos Reis, Osana A. Antunes e Ubirajara Ignácio por estarem sempre dispostos no que der e vier, principalmente no que diz respeito a nossa grande amizade.

Aos colegas do IPEN, Mônica, Dra. Ivone, Isabel, as secretárias Elsa e Edna e a amiga bodyguard Barbie (Suzi).

Aos meus irmãos Karla e Felipe que amo tanto e a minha linda sobrinha Mayara.

Aos sempre presentes amigos e protetores do outro plano, que por infinitas vezes me ajudaram e me direcionaram sempre para o bem e para o correto.

E aqueles que de uma forma ou outra colaboraram para a realização deste trabalho, o qual é mais uma etapa de minha vida...

O meu obrigado.

Marcelo da Silva Gomes

## RESUMO

### *Determinação de Elementos Metálicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica.*

Marcelo da Silva Gomes

Em ambientes naturais, tanto a matéria orgânica como os elementos metálicos tendem a concentrar-se preferencialmente na superfície dos sedimentos, os quais são materiais arenosos e/ou argilosos presentes nos fundos de sistemas aquáticos. Este tipo de material não mostra somente as características atuais da situação ambiental da região, mas também as informações acumuladas de períodos passados.

O estudo dos elementos metálicos possibilita correlacionar zonas de interação ambiental, onde haja contaminação do meio por indústrias ou fontes devido a atividades humanas na região ou mesmo por mudanças ambientais naturais.

O propósito deste trabalho é apresentar uma metodologia para a determinação da concentração de vários elementos metálicos, tais como, Pb, Cd, Ni, Zn, Li, Sn, U, Al, Fe e Cu, sendo estes minoritários e majoritários, presentes em amostras de sedimentos utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica sequencial (AAS) e a espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS).

Inicialmente foram realizados estudos básicos das duas técnicas, tais como, efeito matriz, recuperado, limite de detecção. Para a validação da metodologia foram utilizados materiais de referência de sedimentos, sendo que a procedência destes materiais englobam vários sistemas aquáticos distintos.

A área de estudo foi a Baía do Almirantado, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago das Ilhas Shetland do Sul, Península Antártica. Foram analisadas amostras coletadas em 12 pontos distintos da Baía.

Essas amostras de sedimentos foram dissolvidos em um sistema fechado de microondas da marca CEM Corporation (650 W). Para a dissolução utilizou-se uma mistura ácida contendo HNO<sub>3</sub>, HCl e HF. Foram realizadas as análises em triplicata para

cada amostra coletada. Para o estudo dos resultados obtidos das amostras utilizou-se Análise de Componentes Principais.

Na análise dos materiais de referência, observou-se que a porcentagem de recuperação obtida está numa faixa de 85 a 130 %, sendo que para a grande maioria dos elementos esta porcentagem está na faixa entre 95 a 105 %, verificando-se que o sistema de digestão das amostras escolhido, bem como o método instrumental de análise, estavam adequados para a quantificação dos elementos analisados.

Para as amostras de sedimentos da Baía do Almirantado, observou-se que existe uma certa homogeneidade em toda a região. Os elementos metálicos analisados apresentaram-se com um mesmo perfil de concentração em todos os pontos de amostragem. Comparando-se os valores obtidos das amostras de sedimentos com valores de outros pesquisadores que estudaram sedimentos do mesmo continente, mas de regiões distintas, verificou-se que os resultados estão dentro de uma variação apresentada pelos trabalhos publicados. Isto indica que o tipo de sedimento, a concentração metálica, e as características de sedimentação são similares com os de outras regiões do mesmo continente.

Entretanto, através da utilização da Análise de Componentes Principais observou-se características distintas da região. Essas características estão relacionadas com a geologia da ilha e se distribuem de uma forma geográfica ao longo do Baía do Almirantado.

## ABSTRACT

### *Determination of Metallic Elements in Sediments from Admiralty Bay, King George Island, Antarctic Peninsula.*

**Marcelo da Silva Gomes**

In natural environments, the organic matter, as well as the metallic elements, tend to concentrate preferentially in the surface of the sediments (sandy and/or clay materials present in the bottom of aquatic systems). This type of material doesn't show only the current environmental characteristics of the area, but also the accumulated information of previous periods.

The study of the metallic elements allows for correlating difference zones of environmental interaction, where there is contamination by industries or by sources of human activities or even by natural environmental changes.

The purpose of this work is to present a methodology for the determination of the several concentration metallic elements, such as Pb, Cd, Ni, Zn, Li, Sn, U, Al, Fe and Cu, being them minor and major elements, present in sediment samples, by using the sequential atomic absorption spectrophotometry (AAS) and the high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICPMS) techniques.

Initially, basic studies of both techniques were undertaken, such as recovered, matrix effect and detection limit. For the validation of the methodology, reference materials of sediments were used. The origin of these materials includes several different aquatic systems.

The study area was the Admiralty Bay, which is located in King George Island, Southern Shetland Islands, Antarctic Peninsula. Samples were collected in 12 different points of the Bay.

The sediments were dissolved in a closed microwave vessel system (650 W). For the dissolution, an acid mixture was used, containing HNO<sub>3</sub>, HCl and HF. The analyses were accomplished in triplicate for each collected sample. The results obtained were assessed by means of Principal Components Analysis.

In the analysis of the reference materials, it was observed that the recovery percentage ranged from 85 to 130%. However, for the great majority of the elements, this percentage reached 95 to 105%. In other words, the digestion system of the samples, as well as the instrumental method of analysis, were adequate for the quantification of the analyzed elements.

It was observed that a certain homogeneity of metallic concentration exists in the whole area of Admiralty Bay. The metallic elements analyzed presented the same concentration profile in all the sampled areas. When the values obtained were compared to the values obtained by other authors, who studied sediments of the same continent, but in different areas, it was verified that the results are within the range of the studies published. This indicates that the sediment type, the metallic concentration, and the sedimentation characteristics are similar to other areas of the same continent.

However, through the use of Principal Component Analysis, different characteristics were observed for the area. The characteristics are related to the geology of the island and they present a geographic pattern of distribution along the Admiralty Bay.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
1.1. A Península Antártica.....	08
1.2. Poluição na Península Antártica.....	10
1.3. Estudos Realizados na Península Antártica no Contexto Ambiental.....	12
1.4. Geologia da Baía do Almirantado.....	14
1.4.1. Rochas Mesozóicas.....	16
1.4.2. Intrusões Ígneas.....	18
1.4.3. Rochas Terciárias.....	20
1.5. Hidrologia da Baía do Almirantado.....	28
2. Objetivos.....	32
2.1. Relevância.....	33
3. Parte Experimental - Trabalho de Campo.....	34
3.1. Área de Estudo e Amostragem.....	34
3.2. Coletas de Sedimentos Marinhos.....	38
3.3. Estocagem das Amostras.....	40
4. Metodologia.....	41
4.1. Elementos Majoritários.....	41
4.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	41
4.1.2. Histórico.....	42
4.1.3. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	43
4.1.4. A Chama.....	45
4.1.5. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica Sequencial.....	47
4.2. Elementos Minoritários.....	49
4.2.1. Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS).....	49
4.2.2. Histórico.....	49
4.2.3. Espectrômetro de Massa Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS).....	52
4.2.4. A Fonte de Plasma.....	54
4.2.5. Extração Iônica.....	57
4.2.6. Analisadores de Massas.....	58
4.2.6.1. O Analisador de Massas Quadrupólo (ICP-MS).....	58

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
1.1. A Península Antártica.....	08
1.2. Poluição na Península Antártica.....	10
1.3. Estudos Realizados na Península Antártica no Contexto Ambiental.....	12
1.4. Geologia da Baía do Almirantado.....	14
1.4.1. Rochas Mesozóicas.....	16
1.4.2. Intrusões Ígneas.....	18
1.4.3. Rochas Terciárias.....	20
1.5. Hidrologia da Baía do Almirantado.....	28
2. Objetivos.....	32
2.1. Relevância.....	33
3. Parte Experimental - Trabalho de Campo.....	34
3.1. Área de Estudo e Amostragem.....	34
3.2. Coletas de Sedimentos Marinhos.....	38
3.3. Estocagem das Amostras.....	40
4. Metodologia.....	41
4.1. Elementos Majoritários.....	41
4.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	41
4.1.2. Histórico.....	42
4.1.3. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	43
4.1.4. A Chama.....	45
4.1.5. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica Sequencial.....	47
4.2. Elementos Minoritários.....	49
4.2.1. Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS).....	49
4.2.2. Histórico.....	49
4.2.3. Espectrômetro de Massa Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS).....	52
4.2.4. A Fonte de Plasma.....	54
4.2.5. Extração Iônica.....	57
4.2.6. Analisadores de Massas.....	58
4.2.6.1. O Analisador de Massas Quadrupólo (ICP-MS).....	58

---

4.2.6.2. O Analisador de Massas de Alta Resolução (HR-ICP-MS)...	60
5. Metodologia Experimental.....	62
5.1. Etapas de Estudo.....	62
5.2. Materiais.....	63
5.2.1. Soluções Padrão Estoque.....	63
5.2.2. Soluções Padrão Utilizadas no Presente Trabalho.....	65
5.3. Caracterização das Técnicas Analíticas.....	66
5.3.1. Figuras de Mérito.....	67
5.3.1.1. Efeito Matriz.....	67
5.3.1.2. Limite de Detecção.....	70
5.3.1.3. Estudo da Porcentagem de Recuperação.....	72
5.4. Dissoluções das Amostras de Sedimentos e de Materiais de Referências em Microondas com Sistema Fechado.....	73
5.5. Análises de Material de Referência.....	77
5.6. Validação da Metodologia.....	78
5.7. Análises das Amostras de Sedimentos Antárticos.....	83
5.7.1. Análise Multivariada.....	84
6. Condições Experimentais.....	86
6.1. Calibração do Espectrômetro de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo.....	86
6.2. Calibração do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	93
7. Resultados e Discussão.....	96
7.1. Figuras de Mérito.....	96
7.1.1. Efeito Matriz.....	96
7.1.2. Limite de Detecção.....	98
7.1.3. Estudo da Porcentagem de Recuperação.....	101
7.2. Análise de Material de Referência.....	104
7.3. Validação da Metodologia.....	117
7.4. Análise de Amostras de Sedimentos Antárticos.....	133
7.5. Comparação Dos Resultados Obtidos Com Outros Autores.....	167
8. Conclusões.....	169

9. Referências Bibliográficas.....	171
Anexo 1.....	182
10. Espectrofotometria de Absorção Atômica - Teoria.....	183
10.1.Princípios do Método de Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	183
10.2.Absorbância.....	187
10.3.A Relação Absorbância - Concentração.....	189
10.4. Linhas de Ressonância.....	191
10.5.Bibliografia.....	192
Anexo 2.....	193
11.Certificados dos Materiais de Referência.....	193

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Concentrações naturais e antropogênicas para alguns metais traços.....	4
Tabela 2. Emissões mundiais de metais traços na atmosfera (1000 t/ano).....	5
Tabela 3. Concentração de metais ( $\mu\text{g/g}$ ) em sedimentos contaminados e não contaminados.....	5
Tabela 4. Pontos de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado.....	36
Tabela 5. Latitude, longitude e data das coletas de amostras de sedimentos antárticos na Baía do Almirantado.....	37
Tabela 6. Profundidade de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado.....	38
Tabela 7. Etapas de estudo.....	62
Tabela 8. Soluções padrão estoque monoelementares utilizadas para as análises por AAS e por HR-ICPMS.....	63
Tabela 9. Soluções padrão estoque multielementares utilizadas para as análises por AAS e por HR-ICPMS.....	64
Tabela 10. Condições Operacionais Otimizadas para as Análises por HR-ICPMS.....	87
Tabela 11. Massa dos íons metálicos detectados no multiplicador de elétrons.....	88
Tabela 12. Condições Operacionais Otimizadas para Análises Realizadas com AAS-FS 220 Varian.....	94
Tabela 13. Condições operacionais otimizadas para a análise dos elementos Fe, Zn, Cr, Ni e Cu por AAS.....	95
Tabela 14. Condições operacionais otimizadas para a análise dos elementos Al, K, Mg e Mn por AAS.....	95
Tabela 15. Limite de detecção, sensibilidade e $\sigma$ para os elementos minoritários.....	98
Tabela 16. Limite de detecção, sensibilidade e $\sigma$ para os elementos majoritários.....	98
Tabela 17. Valores experimentais obtidos de limite de detecção para o HR-ICPMS e AAS e outras técnicas analíticas.....	99
Tabela 18. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos minoritários.....	102
Tabela 19. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos majoritários.....	103
Tabela 20. NIST 1646a – Estuarine Sediment.....	105
Tabela 21. MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements.....	107
Tabela 22. Valores de concentrações informativos por vários laboratórios para alguns elementos do material MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements. (Anexo2).....	109

Tabela 23. Média das concentração informativas dos elementos não certificados e valores obtidos para o material MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements. ....	109
Tabela 24. NIST 2704 – Buffalo River Sediment. ....	111
Tabela 25. Porcentagem de recuperação dos elementos analisados presentes nos materiais de referência. ....	113
Tabela 26. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia. ....	117
Tabela 27. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia. ....	118
Tabela 28. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia. ....	118
Tabela 29. MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements. ....	130
Tabela 30. Porcentagem de recuperação das 8 amostras analisadas do material de referência MURST-ISS-A1, médias entre as amostras. ....	131
Tabela 31. Resultados obtidos para os elementos Li e Cd em sedimentos marinhos antárticos. ....	133
Tabela 32. Resultados obtidos para os elementos Sn e Pb em sedimentos marinhos antárticos. ....	134
Tabela 33. Resultados obtidos para os elementos U e Al em sedimentos marinhos antárticos. ....	135
Tabela 34. Resultados obtidos para os elementos Fe e Zn em sedimentos marinhos antárticos. ....	136
Tabela 35. Resultados obtidos para os elementos Cu e Ni em sedimentos marinhos antárticos. ....	137
Tabela 36. Estatística descritiva das concentrações dos elementos metálicos estudados para os pontos de amostragem. ....	143
Tabela 37. Matriz de correlação dos elementos analisados por HR-ICPMS e AAS presentes nos sedimentos da Baía do Almirantado. ....	146
Tabela 38. Correlações mais significativas. ....	147
Tabela 39. Variação Total explicada pelos componentes gerados. ....	153
Tabela 40. Correlação entre as variáveis e os componentes principais gerados. ....	156
Tabela 41. Coordenadas principais. ....	157
Tabela 42. Pontos de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado. ....	158
Tabela 43. Resultados obtidos por outros pesquisadores em sedimentos marinhos antárticos. ....	167

## Índice de Figuras

Figura 1. Principais processos envolvendo metais traços no meio ambiente.....	2
Figura 2. A Península Antártica.....	8
Figura 3. Mapa geológico da Baía do Almirantado, Ilha Rei George.....	15
Figura 4. Fluxograma esquemático das rochas mesozóicas da Baía do Almirantado.....	17
Figura 5. Fluxograma esquemático dos componentes das Intrusões Ígneas presente na Baía do Almirantado.....	19
Figura 6. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, divisão dos supergrupos e grupos presentes.....	20
Figura 7. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do supergrupo da Ilha Rei George (parte 1).....	21
Figura 8. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do supergrupo da Ilha Rei George (parte 2).....	22
Figura 9. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do supergrupo da Ilha Rei George (parte 3).....	23
Figura 10. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do supergrupo do Campo Gelado de Kraków.....	24
Figura 11. Composição geológica das regiões demarcadas na Baía do Almirantado.....	26
Figura 12. Mapa esquemático da textura dos sedimentos presentes na Baía do Almirantado <sup>93</sup> .....	27
Figura 13. Desenho esquemático das correntes presentes em Ponta Thomas na Baía do Almirantado. Corrente de entrada (fundo) pelo estreito de Bransfield, corrente de saída (superfície).....	30
Figura 14. Desenho esquemático da circulação das correntes marítimas de superfície na Baía do Almirantado, de acordo com Rakusa-Suszczewski.....	31
Figura 15. Localização da área de estudo na Baía do Almirantado – Ilha Rei George, Arquipélago Shetland do Sul, Antártica.....	34
Figura 16. Mapa esquemático dos pontos de coleta da Baía do Almirantado – Península Antártica.....	36
Figura 17. Coletas de sedimentos marinhos utilizando um pegador de fundo inóx (van-veen).....	39
Figura 18. Seleção do material coletado.....	40
Figura 19. Representação esquemática de um aparelho de absorção atômica de feixe simples.....	43

Figura 20. Processos de produção de átomos gasosos de metais, absorção e emissão das respectivas energia.....	46
Figura 21. Diagrama esquemático de um típico instrumento de ICP-MS onde é mostrado seus componentes principais. ....	53
Figura 22. Desenho esquemático da fonte de Plasma. ....	55
Figura 23. Fonte de Plasma.....	56
Figura 24. Interface de amostragem do ICP-MS. ....	57
Figura 25. Diagrama esquemático das barras do quadrupólo mostrando uma trajetória de um íon e as voltagens aplicadas.....	58
Figura 26. HR-ICP-MS ELEMENT. Analisador : 1- interface do plasma, 2- focalizador e transferidor óptico, 3- acelerador e focalizador do feixe, 4- fenda de entrada, 5- setor magnético, 6- setor elétrico, 7- fenda de saída, 8- multiplicador de elétrons, 9- SEM. ....	61
Figura 27. Fluxograma do processo de dissolução de sedimentos via microonda com sistema fechado. ....	76
Figura 28. Programa de qualidade do GCI-IPEN para balão volumétrico de 50 mL.....	81
Figura 29. Intensidade do ${}^7\text{Li}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução. ....	89
Figura 30. Intensidade dos isótopos de ${}^{112}\text{Cd}$ e ${}^{114}\text{Cd}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	89
Figura 31. Intensidade do ${}^{112}\text{Cd}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	90
Figura 32. Intensidade dos isótopos de ${}^{120}\text{Sn}$ e ${}^{124}\text{Sn}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	90
Figura 33. Intensidade do ${}^{120}\text{Sn}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	91
Figura 34. Intensidade do ${}^{208}\text{Pb}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	91
Figura 35. Intensidade do ${}^{238}\text{U}$ em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.....	92
Figura 36. Efeito matriz para o Ni, Sn, Li e Cd. Intensidade em função do fator de diluição da matriz.....	97
Figura 37. Efeito matriz para o Pb e U. Intensidade em função do fator de diluição da matriz. ....	97
Figura 38. Estudo do recuperado para o $\text{Pb}^{207}$ em matriz de sedimentos. ....	101
Figura 39. Estudo do recuperado para o $\text{Li}^7$ em matriz de sedimentos.....	102
Figura 40. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência NIST 1646a para os elementos estudados. ....	106

Figura 41. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência MURST-ISS-A1 para os elementos estudados. ....	110
Figura 42. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência NIST 2704 para os elementos estudados. ....	112
Figura 43. Valores obtidos para o Alumínio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	120
Figura 44. Valores obtidos para o Cromo no material de referência MURST-ISS-A1. ....	120
Figura 45. Valores obtidos para o Cádmio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	121
Figura 46. Valores obtidos para o Urânio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	121
Figura 47. Valores obtidos para o Cobalto no material de referência MURST-ISS-A1. ....	122
Figura 48. Valores obtidos para o Zinco no material de referência MURST-ISS-A1. ....	123
Figura 49. Valores obtidos para o Manganês no material de referência MURST-ISS-A1. ....	123
Figura 50. Valores obtidos para o Ferro no material de referência MURST-ISS-A1. ....	124
Figura 51. Valores obtidos para o Chumbo no material de referência MURST-ISS-A1. ....	124
Figura 52. Valores obtidos para o Estanho no material de referência MURST-ISS-A1. ....	125
Figura 53. Valores obtidos para o Potássio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	125
Figura 54. Valores obtidos para o Magnésio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	126
Figura 55. Valores obtidos para o Cobre no material de referência MURST-ISS-A1. ....	126
Figura 56. Valores obtidos para o Níquel no material de referência MURST-ISS-A1. ....	127
Figura 57. Valores obtidos para o Titânio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	127
Figura 58. Valores obtidos para o Vanádio no material de referência MURST-ISS-A1. ....	128
Figura 59. Valores obtidos para o Lítio no material de referência MURST-ISS-A1. Elemento não certificado e também não referência. ....	129
Figura 60. Concentração em $\mu\text{g/g}$ dos elementos lítio, chumbo e níquel em função dos pontos de coleta de sedimentos. ....	138
Figura 61. Concentrações de lítio, chumbo e níquel presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97. ....	138
Figura 62. Concentração em $\mu\text{g/g}$ dos elementos urânio e estanho em função dos pontos de coleta de sedimentos. ....	139
Figura 63. Concentrações de urânio e estanho presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97. ....	139
Figura 64. Concentração em $\mu\text{g/g}$ dos elementos zinco e cobre em função dos pontos de coleta de sedimentos. ....	140
Figura 65. Concentrações de zinco e cobre presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97. ....	140
Figura 66. Concentração em $\mu\text{g/g}$ dos elementos alumínio e ferro em função dos pontos de coleta de sedimentos. ....	141

Figura 67. Concentrações de alumínio e ferro presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.....	141
Figura 68. Concentração em $\mu\text{g/g}$ do elemento cádmio em função dos pontos de coleta de sedimentos.....	142
Figura 69. Concentração de cádmio presente nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.....	142
Figura 70. Concentração média de Cu, Li, Ni, Pb e Zn nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.....	144
Figura 71. Concentração média de Fe e Al nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.....	144
Figura 72. Concentração média de Sn e U nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.....	145
Figura 73. Concentração média de Cd nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.....	145
Figura 74. Correlação da concentração de U em função da concentração de Zn.....	148
Figura 75. Correlação da concentração de Ni em função da concentração de Pb.....	149
Figura 76. Correlação da concentração de Al em função da concentração de Li.....	149
Figura 77. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Li.....	150
Figura 78. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Cd.....	150
Figura 79. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Pb.....	151
Figura 80. Correlação da concentração de Ni em função da concentração de Cu.....	151
Figura 81. Correlação da concentração de Sn em função da concentração de Al.....	152
Figura 82. Porcentagem da variância obtida para as concentrações dos elementos metálicos presentes nos sedimentos da Baía do Almirantado em função do número de componentes principais obtidos.....	154
Figura 83. Posição bidimensional das séries estudadas.....	158
Figura 84. Posição tridimensional das séries estudadas.....	160
Figura 85. Regiões de composição similar dos sedimentos presentes na Baía do Almirantado – Península Antártica.....	162

## 1. Introdução

Os sedimentos são materiais arenosos e/ou argilosos presentes nos fundos de rios, estuários, mares e oceanos.

Em ambientes naturais, tanto a matéria orgânica como os elementos metálicos tendem a concentrar-se preferencialmente na superfície dos sedimentos<sup>1,2,3</sup>.

Em um sistema aquático com grandes dimensões e alta dinâmica (velocidade e nível da água), os sedimentos de fundo proporcionam importantes aspectos para o estudo deste compartimento. Com relação aos elementos metálicos, estes estão presentes em diferentes níveis de concentração nos sedimentos de fundo, desde partes por bilhão (ppb ou  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), partes por milhão (ppm ou  $\text{mg}/\text{kg}$ ) chegando a níveis percentuais.

Esses elementos estão sujeitos a um mecanismo de acumulação variável. Pode ser na forma de precipitação ou por interações entre cargas dos metais com a matriz<sup>1,2,3</sup>. Como consequência, esses metais são incorporados na parte cristalina do sedimento<sup>4</sup>.

Este tipo de material não mostra somente as características atuais da situação ambiental da região, mas também as informações acumuladas de períodos passados.

Na medida em que o sistema aquático apresentar uma estabilidade no fluxo e nível de água, este promoverá informações mais realísticas do ambiente em que se apresenta, refletindo a real condição do meio ambiente.

Os sedimentos podem ser depositados e permanecerem por longos períodos de diferentes durações e, em processos diagenéticos, podem formar rochas sedimentares.

O metal presente nos sedimentos de fundo é função de sua composição química e mineralógica devido estar relacionado ao tamanho dos grãos das partículas<sup>5</sup>. A grande maioria dos metais pesados estão associados com as frações finas dos sedimentos.

O efeito da acumulação de metais nas frações finas podem ter muita importância nos efeitos da vida aquática. A influência de parâmetros químicos e físicos (incluindo os componentes majoritários) tem sido intensivamente investigada e discutida como as fontes, o transporte e a interação dos metais traços com a matriz <sup>6</sup>.

O estudo dos elementos metálicos possibilita correlacionar zonas de interação ambiental, onde haja contaminação do meio por indústrias ou fontes devido a atividades humanas na região ou mesmo por mudanças ambientais naturais.

O aumento da concentração de metais nos sedimentos numa região, pode estar correlacionado com alguma fonte poluente, definida como fonte antropogênica<sup>7</sup>, por via natural ou não. Estes dados podem ajudar a levantar um perfil de concentração, permitindo a localização destas fontes como também no levantamento de um mapa da região discriminando as principais localidades das áreas geradoras das contaminações.

Devido às diversas formas químicas dos metais nos sedimentos, os elementos metálicos apresentam diferentes mobilidade, modo de complexação e biodisponibilidade no meio, conforme pode ser visto na Figura 1.

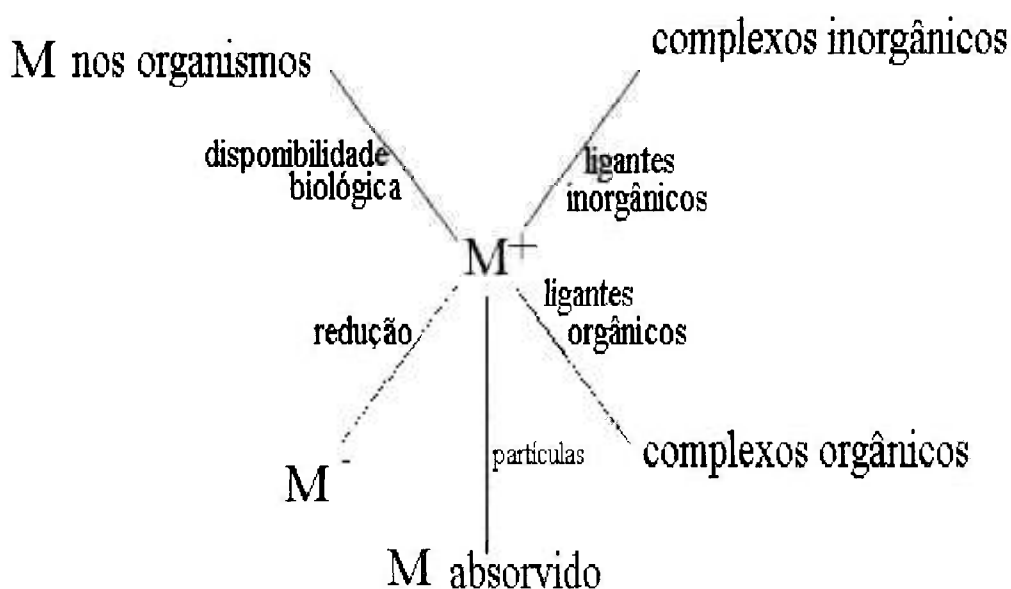


Figura 1. Principais processos envolvendo metais traços no meio ambiente. <sup>8</sup>

A determinação da concentração de metais presentes nestes materiais na forma biodisponível é fundamental em estudos relativos à avaliação da qualidade ambiental em regiões costeiras, rios e lagos. Devido a essa alta capacidade de troca com o meio, esses metais biodisponíveis acabam sendo os precursores de contaminação da biota existente.

O processo de contaminação da biota da região por metais pode estar correlacionado com uma relevância ecotoxicológica proveniente de processos naturais de troca do metal presente no sedimento com o meio ambiente<sup>9</sup>.

Sob o ponto de vista de controle ambiental os elementos metálicos de maior importância são aqueles que apresentam características tóxicas e/ou antropogênicas, tais como, Pb, Cd, Ni, Zn, Li, Sn, U, Al, Fe e Cu.

O cobre e o zinco aparecem em sedimentos numa faixa de concentração de aproximadamente 10 µg/g em peso seco em áreas intactas a 2000 µg/g em peso seco nas áreas impactadas. Por comparação das áreas intactas e impactadas, a concentração de zinco em sedimentos estuarinos varia de níveis de base de menos de 100 µg/g a 3000 µg/g em peso seco<sup>10</sup>.

Os níveis de concentração de cádmio em sedimentos marinhos são menores do que 0,5 µg/g em peso seco, mas podem chegar a valores mais altos como 60 µg/g em áreas diatomáceas onde ocorrem escoamentos de níveis perto da Península Antártica<sup>11.12</sup>. Valores encontrados nas superfícies de sedimentos variam de zero a um máximo de 200 µg/g em peso seco em áreas contaminadas da Baía de Nápoles<sup>13</sup>. A concentração de cádmio em sedimentos tipicamente variam em torno de 0,2 µg/g a 10 µg/g em peso seco<sup>10</sup>.

Para o chumbo, os valores presentes nas superfícies dos sedimentos de fundo provenientes de oceanos estão na ordem de 8 a 80 µg/g em peso seco<sup>14.15</sup>. Concentrações altas de chumbo foram encontradas mais em materiais que contém barro (47 a 80 µg/g em peso seco) do que em materiais que contém lodo (13 a 17 µg/g em peso seco). A variação da concentração de chumbo em sedimentos de costas oceânicas é muito grande, tipicamente entre 10 e 100 µg/g em peso seco<sup>11</sup>. Entretanto, os locais cujas concentrações estão muito acima do normal da região, estão sempre localizados perto de municípios e

regiões industriais. Níveis de concentração de chumbo encontrados em sedimentos estuarinos podem ser mais altos ainda, por exemplo, Bryan e Langston <sup>10</sup> listam valores de chumbo inorgânico em sedimentos estuarinos de fundo variando-se de 25 a 2700 µg/g em peso seco.

Em estuários localizados perto de descargas industriais, o estanho apresenta concentrações elevadas, excedendo 1000 µg/g em peso seco <sup>10</sup>. Em sistemas não contaminados, essas concentrações caem em torno de duas a três ordens de magnitude. Níveis de organoestanho são também elevados em estuários afetados por fontes antropogênicas.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas concentrações naturais e antropogênicas para alguns metais. Esta Tabela mostra como é a variação da concentração desses metais em diferentes regiões, como na crosta terrestre, na água do mar, e também a quantidade em que são introduzidos no meio ambiente por processos de erosão e por queima fóssil.

Tabela 1. Concentrações naturais e antropogênicas para alguns metais traços.<sup>16</sup>

	Unidade	Pb	Cd	Cu	Zn
Concentração na crosta terrestre	mg/Kg	15	0,2	45	40
Concentração na água do mar	µg/L	0,002	0,1	2	3
Total quantidade nos oceanos	10 <sup>6</sup> t	2,8	140	2800	4200
Introdução por erosão	10 <sup>3</sup> t/ano	150	0,5	325	720
Introdução por queima fóssil	10 <sup>3</sup> t/ano	34	0,2	2,1	37

As fontes antropogênicas elevam a concentração dos elementos metálicos em relação ao próprio enriquecimento natural. Estas diferenças de concentrações podem ser observadas na Tabela 2, onde estão mostradas as concentrações dos elementos metálicos fornecidos ao meio ambiente por fontes naturais e antropogênicas.

Tabela 2. Emissões mundiais de metais traços na atmosfera (1000 t/ano).<sup>17</sup>

Metal	Fontes naturais	Fontes antropogênicas
Cd	0.96	7.3
Cu	19	56
Ni	26	47
Pb	19	449
Zn	4	314

Assim, pode-se concluir que as emissões de metais por fontes que não são naturais, fornecem um rápido enriquecimento dos mesmos, ocasionando uma poluição da região. Na Tabela 3 pode-se observar as diferenças de concentrações de alguns metais em sedimentos de regiões de controle (não contaminadas) e regiões contaminadas.

Tabela 3. Concentração de metais ( $\mu\text{g/g}$ ) em sedimentos contaminados e não contaminados.<sup>18</sup>

Sedimento	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
<i>Fifth of Clyde, Escócia</i>							
Área controlada (média)	3.4	37	$6.3 \times 10^4$	50	86	19	160
Área contaminada (máx.)	7	210	$6.1 \times 10^4$	70	320	100	830
<i>Estuários do Sudoeste Inglês</i>							
Área controlada (média)	0.3	19	$1.9 \times 10^4$	28	39	28	98
Área contaminada (máx.)	1.2	2500	$5.8 \times 10^4$	32	290	1700	3500
<i>Costa da Califórnia</i>							
Área controlada (média)	0.33	8.3	-	9.7	6.1	-	43
Área contaminada (máx.)	66	940	-	130	580	-	2900

Em estuários e ambientes costeiros, os sedimentos servem como um repositório de metais pesados. Eles podem liberar esses metais para águas vizinhas por três maneiras: por desorção das partículas suspensas pelo contato com a água do mar, por desorção dos sedimentos de fundo e por difusão de águas intersticiais subsequentes de alterações diagenéticas dos sedimentos<sup>19</sup>.

O transporte de elementos metálicos está fortemente associado com o tamanho das partículas, como também o detrito orgânico presente no meio.

Os sedimentos podem conter várias substâncias (areia, íons cloretos, ácidos húmicos, etc.) que complexem ou quelatam os íons metálicos <sup>20</sup>. A complexação dos metais traços com a matéria orgânica, primariamente a sedimentação de compostos húmicos, é um importante mecanismo para o seu transporte.

A remobilização do sedimento irá depender meramente das alterações hidrodinâmicas na coluna d'água, da densidade e da massa das partículas transportadas.

Alternativamente, se ressuspensos, por repetidos ciclos, podem ser transportados por longas distâncias. Os metais presentes podem participar de ciclos envolvendo biotransformações, volatilizações, deposições, melhoria na eficiência de processos de biomagnificação para a cadeia trófica. A oscilação entre diferentes processos biológicos pode determinar o destino dos metais no meio ambiente.

A análise deste tipo de material pode ser utilizada para controle ambiental e detecção da poluição por metais <sup>21,22</sup>. Quando comparados com as águas, os sedimentos permitem produzir um registro integral da poluição por metais com um esforço menor de amostragem <sup>23</sup>. A concentração dos metais geralmente excede aquela presente na coluna d'água por 3 a 5 ordens de magnitude <sup>10</sup>.

O estudo de elementos metálicos presentes nestes materiais tem sido muito investigado por vários pesquisadores pelo uso de diferentes técnicas analíticas, tais como: a espectrometria de absorção atômica com diferentes formas de introdução de amostras, como por exemplo, a vaporização eletrotérmica, forno de grafite, slurry, análise em fluxo (FIA) etc. <sup>7,24,25,26,27,28,29</sup>, a análise por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES), espectrometria de massa (ICP-MS) <sup>30,31,32</sup>, análise por ativação neutrônica (NAA) <sup>33</sup> e protônica (PAA) <sup>34</sup>.

Neste trabalho, o sistema utilizado para medir os elementos majoritários foi um espectrofotômetro de absorção atômica seqüencial. A vantagem do sistema seqüencial vem

a ser a diminuição do tempo de análise, menor quantidade de amostra e conseqüentemente, menos quantidade de reagente, gases e portanto menor custo de análise.

Para a análise dos elementos minoritários, foi utilizado um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma acoplado. O HR-ICPMS é a combinação de uma fonte de plasma com a técnica de espectrometria de massa. Esta técnica representa, no momento, o método mais poderoso nas análises de elementos traços<sup>35</sup>.

## 1.1. A Península Antártica

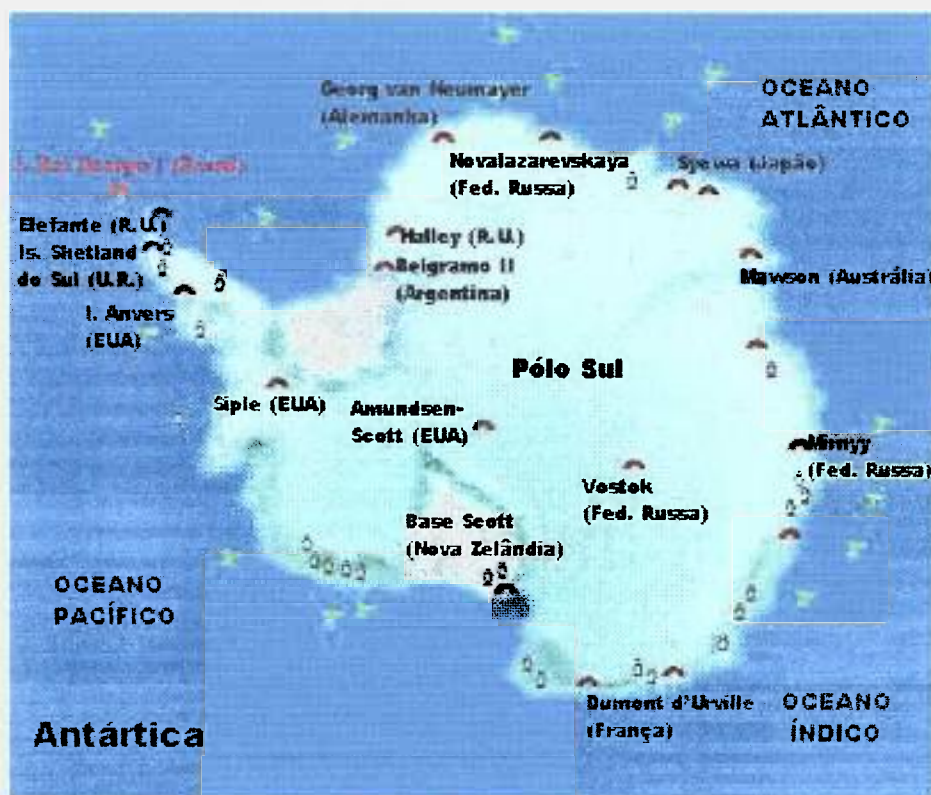


Figura 2. A Península Antártica.

O Continente Antártico apresenta uma área total de 14 milhões de km<sup>2</sup> e um litoral com 17.968 km de extensão.

O clima da região apresenta baixas temperaturas variando conforme a latitude, elevação e a distância do oceano; a Antártica da parte leste apresenta um clima mais frio do que a região situada na parte oeste devido a sua alta elevação; a Península Antártica tem o clima mais moderado: as maiores temperaturas ocorrem em janeiro ao longo da costa e ligeiramente abaixo da temperatura de congelamento do água.

Cerca de 98% do continente é formado por uma camada grossa de gelo e 2% de rocha árida, com elevação média entre 2.000 e 4000 m; as montanhas alcançam até 4.897 m de altura; as áreas costeiras livres de gelo incluindo as partes da ilha sul de Victoria, ilha Wilkes, e a área da Península Antártica, e partes da ilha de Ross no estuário de McMurdo;

geleiras estão presentes ao longo de mais da metade do litoral e blocos de gelo flutuantes constituem 11% da área do continente.

Os recursos naturais não apresentam exploração, mas ferro, cromo, cobre, ouro, níquel, platina e outros minerais, carvão natural e hidrocarbonetos foram achados em pequenas quantidades. A concentração dos metais foi tão baixa que uma exploração para fins comerciais era inviável.

Na Península Antártica somente há a presença de pessoas que exercem atividades específicas de pesquisa.

A parte administrativa do continente antártico é regida por um acordo governamental entre os países associados através do *Tratado Antártico*, assinado em 1 de dezembro de 1959 que entrou em vigor em 23 de junho de 1961, estabelecendo a estrutura legal para o governo da Antártica. A administração é organizada através dos membros do tratado consulativo.

## 1.2. Poluição na Península Antártica

A Antártica tem sofrido dramáticas mudanças nos últimos milhões de anos. Nos últimos 750.000 anos, ocorreram os chamados ciclos de Milankovitch, muito bem registrados nas colunas de sedimentos obtidas dos fundos marinhos pelos oceanográficos, graças ao estudo das variações nas concentrações dos isótopos de oxigênio. Ao longo de períodos de cerca de 120.000 a 150.000 anos, houve um progressivo resfriamento da atmosfera de nosso planeta e um decorrente aumento da calota de gelo polar, seguido de um período de 10.000 a 20.000 anos de aquecimento e derretimento das mesmas, ocasionando uma elevação do nível do mar.

As atividades industriais, a queima de combustíveis fósseis, a queima de vegetação, etc., têm introduzido na atmosfera terrestre enormes quantidades dos chamados gases estufa, como o dióxido de carbono e outros, que podem induzir um aquecimento global da mesma, e logo, um degelo das calotas polares.

Ao mesmo tempo em que o aquecimento global da atmosfera terrestre é induzido provocando a redução da camada de ozônio da estratosfera terrestre, ocorre aumento da incidência da radiação ultravioleta sobre a biosfera, em especial, como se tem observado até o presente momento, sobre a região antártica. Os efeitos do aumento da incidência de radiação UV, põem em risco desde o fitoplâncton até os grandes mamíferos antárticos, e até mesmo, o próprio homem.

De modo geral, podemos citar os seguintes impactos ambientais que estão atuantes na região antártica:

- 1- Contaminação generalizada, mas ainda de baixos níveis ecotoxicológicos, devido ao transporte pelas correntes de ventos de outros continentes para a Antártica, de organoclorados (PCB's, pesticidas) e de metais pesados.

- 2- Contaminação mais elevada, especialmente na área de algumas das estações de pesquisa polares, como por exemplo, em McMurdo (EUA), por PCB's efluentes de esgotos sanitários, lixões, etc.
- 3- Derrames de petróleo e seus derivados, devido a acidentes com navios.
- 4- Atividades turísticas, principalmente por lixo deixado nos locais de visita, atividades predatórias, etc.
- 5- Grandes volumes de pesticidas organoclorados foram utilizados em muitos países, o transporte de seus resíduos à Antártica, pelas correntes de vento pode ter sido muito grande.

Assim, até a longínqua região antártica está sob ameaça dos impactos ambientais que, induzidos pelo homem, tanto nessa região, como também em regiões muito distantes dela, acabam atingindo-a.

Mesmo com tantas emissões de poluentes na atmosfera, pode-se ainda dizer que a Antártica apresenta níveis muito baixos de poluentes, por exemplo, a concentração ambiental de produtos químicos em grande parte do continente não tem se alterado suficientemente do seu estado natural para causar algum efeito notável na biota da região

### **1.3. Estudos de Metais Realizados na Península Antártica no Contexto Ambiental**

As pesquisas realizadas no continente antártico, com relação a impactos ambientais, utilizam diversos tipos de amostras, nas quais tem-se o intuito de buscar parâmetros referentes a poluição e contaminação da região.

Kureishy et al.<sup>37</sup>, durante a 7ª expedição realizada para a Antártica, coletaram como objetos de estudo amostras de zooplâncton, Krill, líquens, musgo, sedimentos e penas de pinguins para análises de contaminação de metais pesados. Nas amostras de Krill, dentre todos os tipos de materiais coletados, foram as que apresentaram o valor mais alto de concentração para o cobre. Nos sedimentos obtiveram-se altas concentrações para a maioria dos elementos traços, cobre, cádmio, cobalto e níquel. Os musgos e líquens apresentam altos valores de cobre, mas cádmio, cobalto e níquel estiveram abaixo do limite de detecção da técnica. Nas penas de pinguins o único metal detectado foi o cobre, apresentando uma concentração de 15,3 µg/g em peso seco.

McLaren et al.<sup>38</sup>, I. A. Alam et al.<sup>39</sup> e Merlin et al.<sup>40</sup> estudaram os elementos traços presentes em sedimentos marinhos antárticos, na região da Ilha Peter Ioy até a Ilha Horse Shoe, no Mar de Ross e na região do Oceano Índico, respectivamente. Os resultados destes pesquisadores são comparados com os obtidos neste trabalho no capítulo de comparação de resultados com outros autores.

Barbante<sup>41</sup>, Wolff et al.<sup>36</sup>, Bolshov et al.<sup>42</sup> estudaram a neve e testemunhos de neve, buscando levantar uma base de contaminação de elementos químicos nocivos ao homem e também um perfil de contaminação da região durante períodos industriais. Por exemplo, quando Wolff<sup>36</sup> correlaciona as concentrações de chumbo obtidas nos testemunhos de gelo com o grande aumento de chumbo emitido na atmosfera no período pré-industrial.

Nolting et al.<sup>43</sup> determinaram metais traços na água do mar antártico e levaram em conta a relação de metais como cádmio, cobre e ferro com os ciclos biogeoquímicos

marinhos da região. Neste trabalho é relatado as concentrações dos metais dissolvidos nos mares Scotia e Weddell e nos seus respectivos confluentes. A concentração máxima de cádmio obtida foi de 0,7 - 0,8 nM, para o cobre foi de 3 - 3,5 nM sendo que para este metal verificou-se um aumento de concentração com o aumento da profundidade. A concentração de ferro aumentou de 2 nM na superfície para 4 nM a 100 m de profundidade.

McClurg <sup>44</sup> e Malcolm et al. <sup>45</sup> utilizaram como material de estudo o fígado de focas antárticas na detecção de metais traços como cobre, cádmio e zinco. Neste estudo, esses pesquisadores correlacionaram a contaminação desses animais com sua cadeia alimentar. Uma vez verificado que lulas da região apresentaram grande quantidade desses metais traços em seus fígados, e estando esses animais presentes na cadeia alimentar das focas antárticas, pode-se concluir que esses cefalópodes são a provável fonte de metais para as focas antárticas.

## 1.4. Geologia da Baía do Almirantado <sup>46,47,48</sup>

A Baía do Almirantado é cortada por uma característica tectônica principal da ilha - o da Enseada de Ezcurra que separa o domínio mesozóico do norte do domínio terciário meridional, Figura 3.

Na parte interna da Baía do Almirantado, numerosas seções mesozóicas vulcânico-sedimentar estão disponíveis. Elas são representadas pelo Grupo Angra do Cardozo (no oeste) e pelo Grupo Enseada de Martel (no leste e norte) que provavelmente pertencem ao jurássico superior.

A parte exterior da Baía, entre Estreito de Bransfield e entre as enseadas de Martel-Ezcurra, expõe uma completa seção quase contínua pelo terciário (possivelmente eoceno ao mioceno mediano) de complexos vulcânico-sedimentar - O Supergrupo Ilha Rei George.

A seção principal do supergrupo está ao longo das orlas ocidentais da Baía do Almirantado. Sua base é exposta na Ilha de Dufayel (Enseada de Ezcurra), e seu topo apresenta-se às costas meridionais da Enseada de Martel.

Um trabalho geológico mais detalhado na área da Baía do Almirantado e sua vizinhança foi empreendido por cientistas britânicos fundados em estação de campo na Península de Keller entre 1948 e 1960. Hawkes <sup>49</sup> realizou uma síntese da geologia da Ilha Rei George que é distinta entre cinco complexos rochosos:

1 - O Grupo Ilha de Pingüim (plioceno a recente): olivina-basáltica, tufos, hiperstena-augita-andesitas e augita-andesitas;

2 - O Grupo Ponta Hennequin (mioceno mediano): hiperstena-augita-andesitas, tufos, augita-andesitas e andesitos basálticos;

3 - O Grupo Península de Campos (? a mioceno): andesitos basálticos, hiperstena-augita-andesitas e augita-andesitas;

4 - O Conjunto de Intrusões Ígneas (cretáceo recente ao terciário): quartzo-gabros, granodioritos e quartzo-dioritos;

5 - O grupo Jurássico Vulcânico (jurássico superior): piroxênio-andesitos, tufos, basaltos e riolitas.

Barton <sup>50</sup>, em trabalho mais recente, reconhece estes mesmos grupos citados acima determinados por Hawkes <sup>49</sup>, e mais três novos complexos rochosos:

6 - O Grupo Anca de Leões (plioceno);

7 - O Grupo Enseada de Ezcurra (mioceno ao cretáceos superior);

8 - O Grupo Ilha de Dufayel (mioceno ao cretáceos superior).

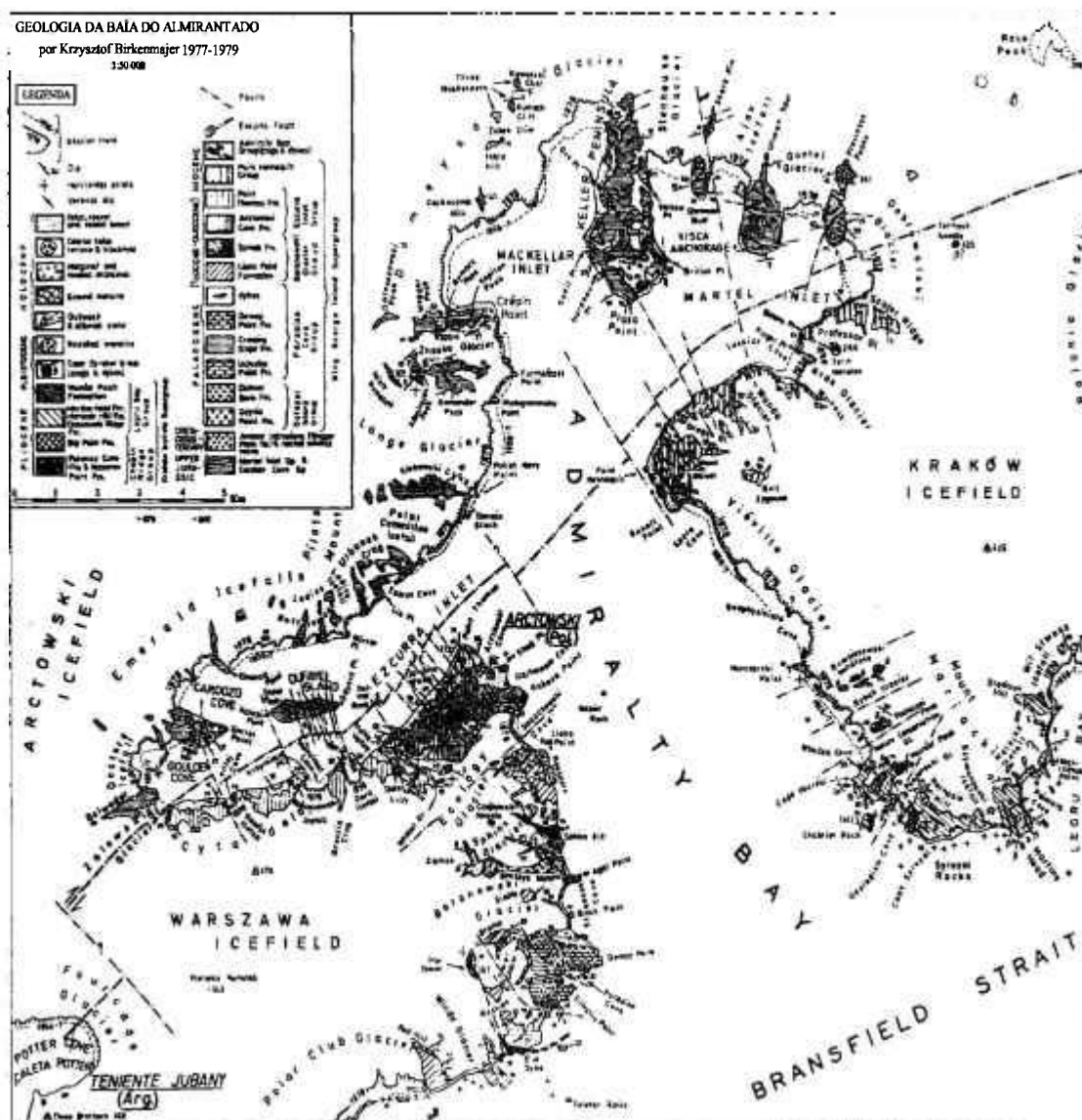


Figura 3. Mapa geológico da Baía do Almirantado, Ilha Rei George.

### 1.4.1. Rochas Mesozóicas

Birkenmajer <sup>46</sup> distinguiu dois grupos de rochas mesozóicas na Baía do Almirantado, o Grupo Enseada de Martel (leste da enseada de MacKellar) e o Grupo Angra do Cardozo (oeste da enseada de MacKellar). A relação mútua destes grupos ainda não foi resolvida devido a falta de exposições satisfatórias na área crítica (Enseada de MacKellar e Geleira de Domeyko). Estes dois grupos bem como a composição rochosa de cada um pode ser vista na Figura 4.

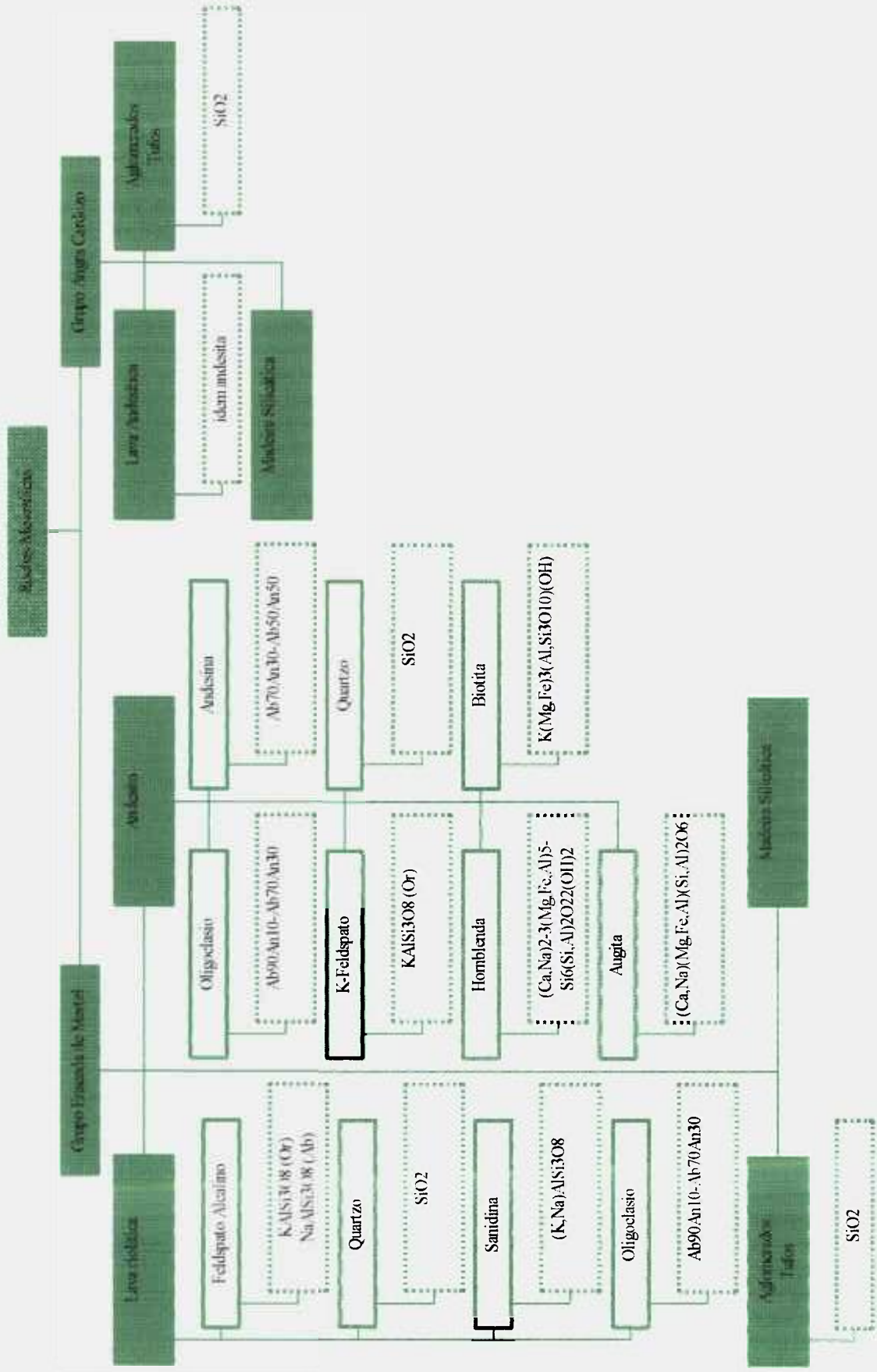


Figura 4. Fluxograma esquemático das rochas mesozóicas da Baía do Almirantado, divisão dos grupos presentes.

## 1.4.2. Intrusões Ígneas

Os Grupos Enseada de Martel e Angra de Cardozo são cortadas por pequenos diques e veias de composição variável de diorítico a gabróica. Estes tipos de intrusões referem-se ao Conjunto Intrusões Ígneas.

Nestas intrusões tem-se geralmente a presença de piritas e mineralização com quartzo-pirita.

O composto ortopiroxênio e piroxênio estão representados pela fórmula  $XYZ_2O_6$ , onde  $X = Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Li^+$ ,  $Y = Mn^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$  e  $Z = Si^{4+}, Al^{3+}$ .

Os componentes dessas intrusões podem ser vistos na Figura 5.

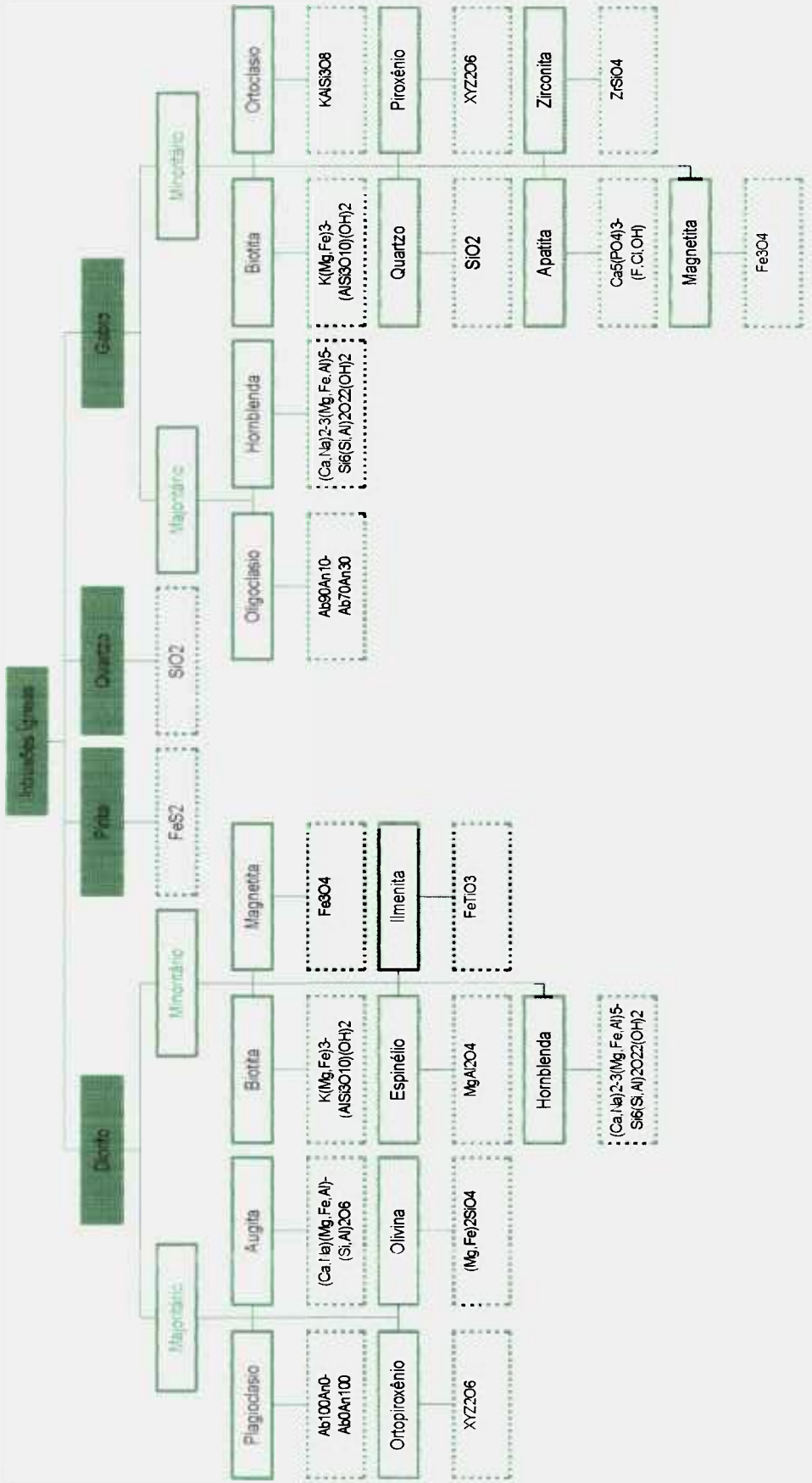


Figura 5. Fluxograma esquemático dos componentes das Intrusões Ígneas presente na Baía do Almirantado.

### 1.4.3. Rochas Terciárias

As rochas terciárias encontradas na Baía do Almirantado apresentam-se em dois Supergrupos, o Ilha Rei George e o Campo Gelado de Kraków.

O Supergrupo Ilha Rei George (provavelmente eoceno até o meio mioceno) apresenta-se até 2700 m de espessura, e o Supergrupo Campo Gelado de Kraków (plioceno e Pleistoceno) apresenta-se com mais de 600 m de espessura. Estes supergrupos estão separados um do outro por um período de falha transcorrêntica na período Mioceno-Plioceno, associado com uma atividade vulcânica intensiva - grupos intrusivos da Baía do Almirantado.

O Supergrupo Ilha Rei George é dividido em seis outros grupos enquanto que o Supergrupo Campo Gelado de Kraków é dividido em somente dois outros grupos, Figura 6. Cada grupo apresenta um tipo de formação específica, Figura 7,8, 9 e 10.

As notações An, Ab e Or são respectivamente:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anortita),  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albita) e  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (ortoclásio).



Figura 6. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, divisão dos supergrupos e grupos presentes.



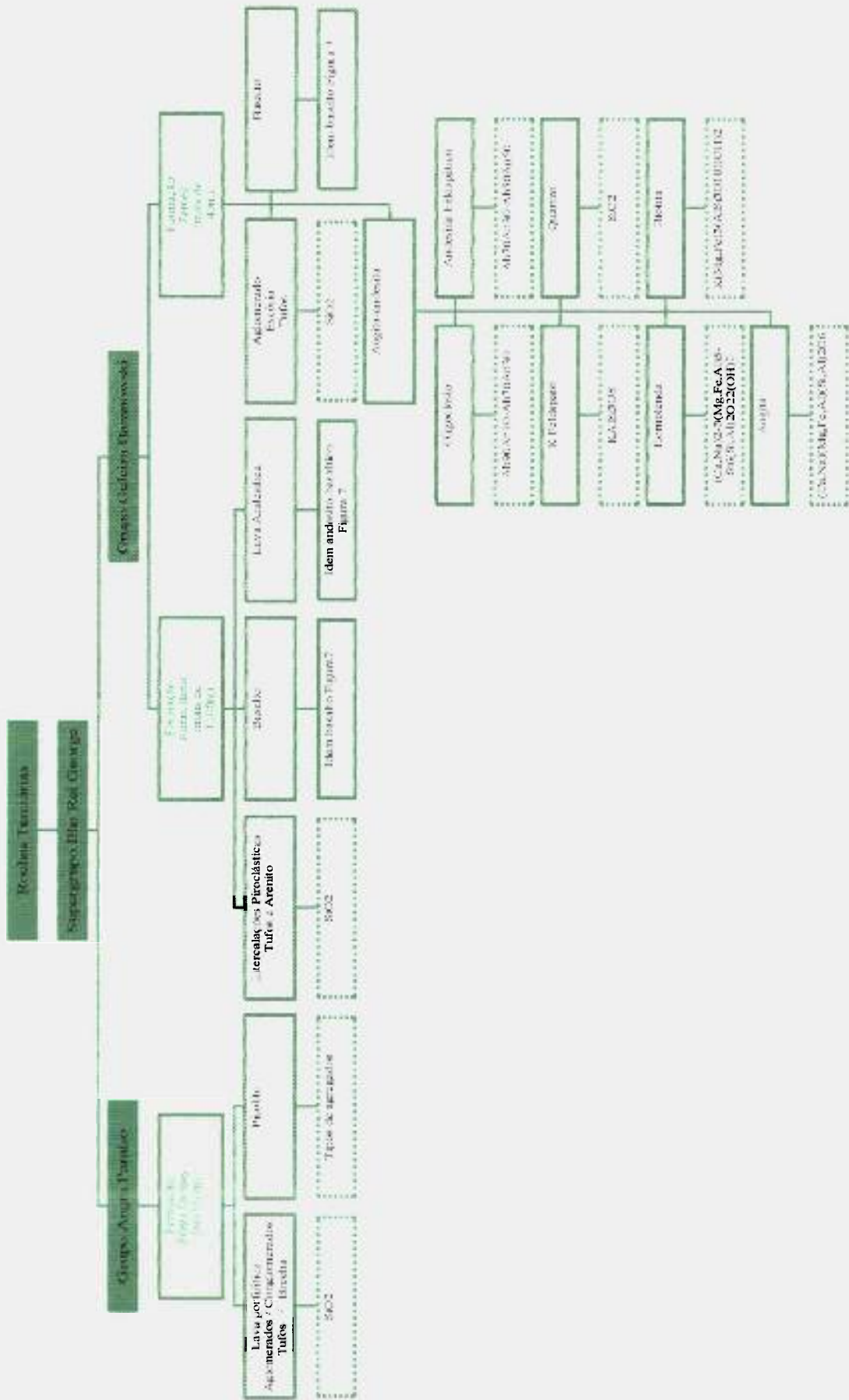


Figura 8. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação em cada grupo do Supergrupo Ilha Rei George (parte 2).

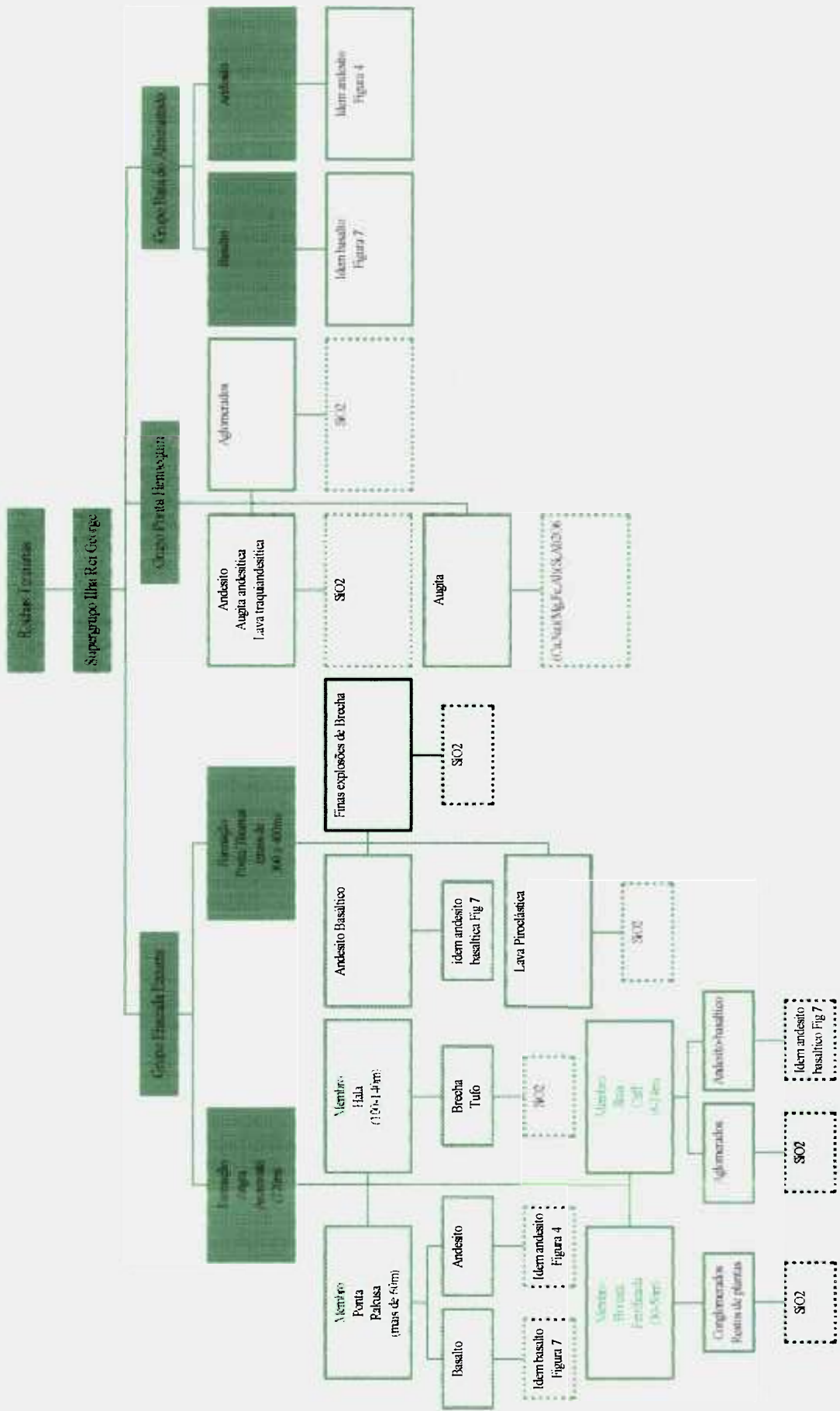


Figura 9. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do Supergroupo Ilha Rei George (parte 3).

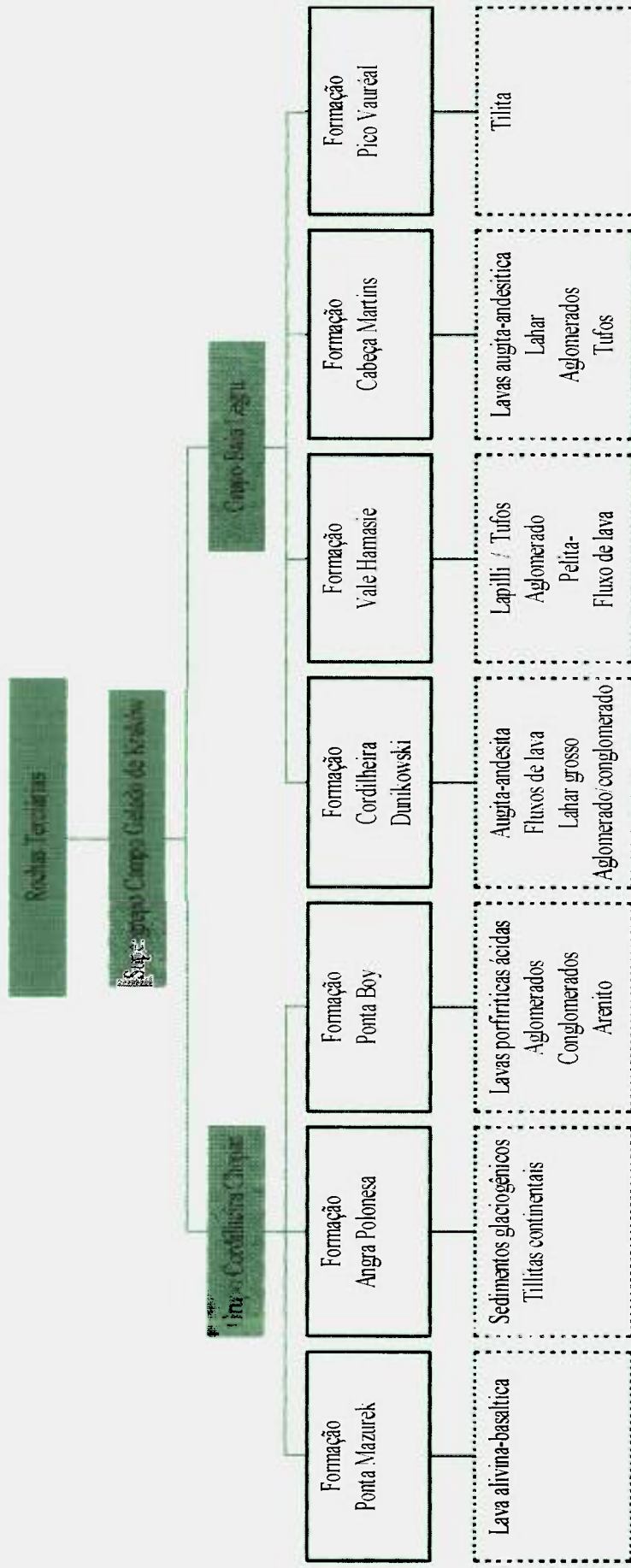


Figura 10. Fluxograma esquemático das rochas terciárias da Baía do Almirantado, tipos de rochas presentes em cada formação de cada grupo do Supergrupo Campo Gelado de Kraków.

Os sedimentos apresentam uma variabilidade na sua composição local devido a presença de diferentes aglomerados rochosos nas costas da Baía, Figura 11. Estas diferenças decorrem de uma formação geológica específica de cada região da Baía, havendo diferenças nos tipos de rochas mais antigas (mesozóicas e intrusões ígneas) até as mais recentes (terciárias).

Toda a Baía do Almirantado apresenta uma geologia específica no que diz respeito a suas praias. Essas praias são determinadas por uma formação talude, ou seja, de inclinação. Devido a esta inclinação, encontram-se muitas praias suspensas, ou seja, locais acima do nível do mar com características de praias. Também é observado nas encostas da Baía do Almirantado formações de morainas. Essas morainas são demarcações promovidas pelas erosões glaciais ocorridas em toda a região promovidas pelos degelos e arrastes de geleiras sob o continente.

Tanto o tipo de rocha como a influência das correntes marinhas que adentram a Baía podem determinar uma predominância da textura sedimentar do local, ou seja, a sua granulometria, isto pode ser visto na Figura 12. Em locais onde a corrente é mais efetiva, há a predominância de sedimentos com uma textura com granulometria maior do que onde as correntes não apresentam tanto impacto. Nestes locais de alta dinâmica das correntes, os sedimentos não tem tempo suficiente para decantarem e formarem as chamadas lamas, determinando assim a predominância de areias e cascalhos. Nos locais onde a dinâmica aquática é mais "calma" os sedimentos com granulometria mais fina, lama e argila, podem decantar e promover a predominância do local.

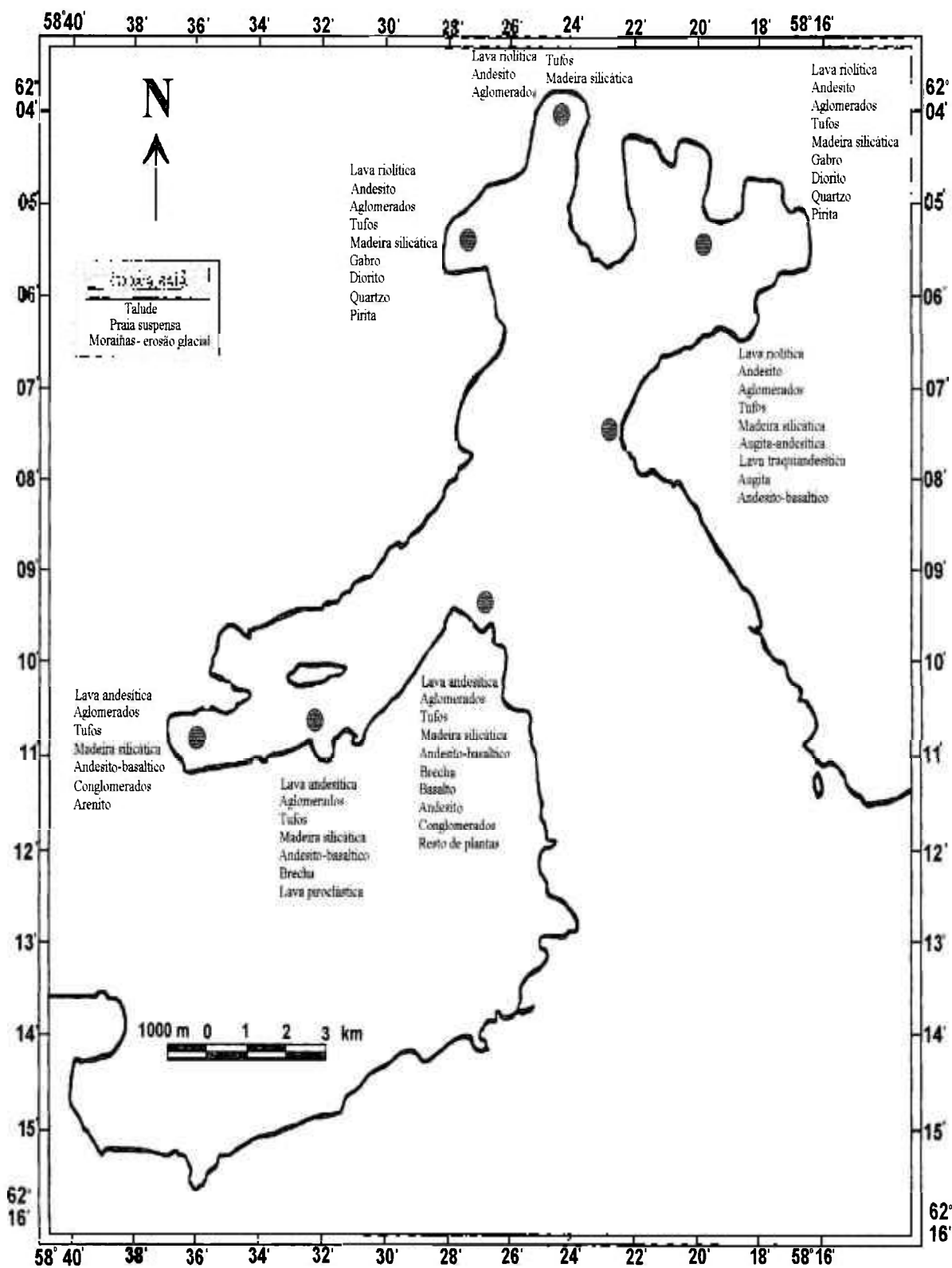


Figura 11. Composição geológica das regiões demarcadas na Baía do Almirantado.

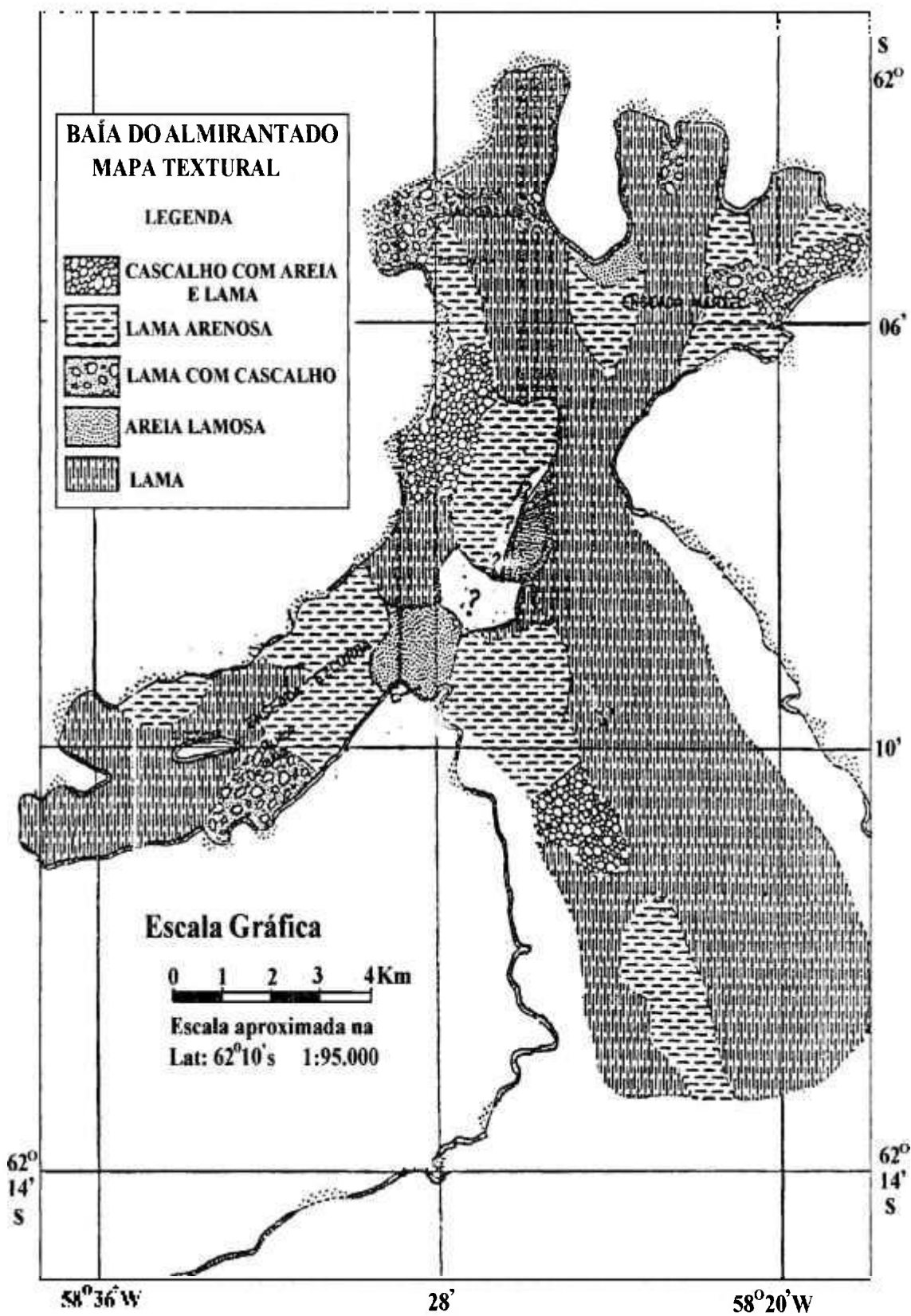


Figura 12. Mapa esquemático da textura dos sedimentos presentes na Baía do Almirantado<sup>93</sup>.

## 1.5. Hidrologia da Baía do Almirantado<sup>51,52,53</sup>

A hidrologia e a hidrodinâmica da Baía do Almirantado são influenciadas por uma troca de águas com o estreito de Bransfield, pela introdução na Baía de água fresca proveniente da ilha e por processos locais característicos de fiordes.

No fundo da Baía há um fluxo de entrada de águas frias de alta salinidade proveniente do estreito de Bransfield. No momento em que prevalece ventos ocidentais parte dessas águas entram para o enseada de Ezcurra, onde o fluxo dessa água vai à superfície na região do peitoril.

Intensivos degelos vem ocorrendo nas ilhas Shetland do Sul como resultado do aquecimento climático da região. Isto provoca o derretimento do gelo presente nas geleiras existentes, cujos detritos caminham diretamente para a entrada no mar, formando principalmente as enseadas da região.

Variações grotescas são notadas na quantidade de matéria mineral suspensa que está presente nas águas de degelo, como lama carregada pela geleira, e pelos detritos que são transportados pelos ventos da ilha para a Baía. A quantidade de matéria mineral transportada é resultado de processos de erosão parecidos com aqueles que são introduzidos pelos degelo de geleiras. A quantidade de suspensões inorgânicas de um período de um ano na Baía do Almirantado varia entre 32264 a 171000 toneladas.

A presença de elevações e formações como um peitoril de fundo causam remoinhos de água que entram na baía do almirantado.

Ventos freqüentes e fortes sopram nesta área causando uma mistura intensiva das águas da superfície. Estratificações térmicas na Baía ocorrem raramente, em períodos de tempo calmo.

Mudanças freqüentes e rápidas ocorrem na salinidade e temperatura, especialmente nas áreas da orla e são o resultado do degelo dos pedaços quebrados das geleiras que circundam a Baía.

A variação da intensidade do fluxo de entrada de água no verão proveniente das geleiras e a saída desse fluxo da bacia também causam grandes mudanças na salinidade da superfície. Os fluxos e regatos seguindo para a Baía do Almirantado trazem uma considerável quantidade de material terrígeno, os quais aumentam a turvação da água.

O reconhecimento das correntes da Baía do Almirantado apresentam uma característica fragmentada, entretanto, a figura geral do movimento dessas águas nesta base parece ser claro.

A maior causa da circulação das águas na Baía e da sua mistura com as águas do estreito de Bransfield são as marés, as quais são irregulares. A direção do movimento das águas na Baía também mudam irregularmente, de 5 a 14 horas.

As águas entram na Baía através do estreito de Bransfield pelo fundo e movem-se primeiramente a noroeste caminhando uma parte para o enseada de Ezcurra e uma outra parte para a região central da Baía.

Um aspecto característico da circulação dessas correntes de saída (produzido pelos ventos) é a extensiva saída da superfície da Baía para o estreito de Bransfield, geralmente no lado leste.

Alguns fluxos principais ocorrem ao longo dos eixos das enseadas de Ezcurra, de Martel e de Mackellar. São causados pelos ventos com direcionamento sudoeste – sul ou norte. As correntes superficiais tem a mesma direção dos ventos. A saída da água da Baía aumenta a sua velocidade quanto mais próxima do estreito de Bransfield.

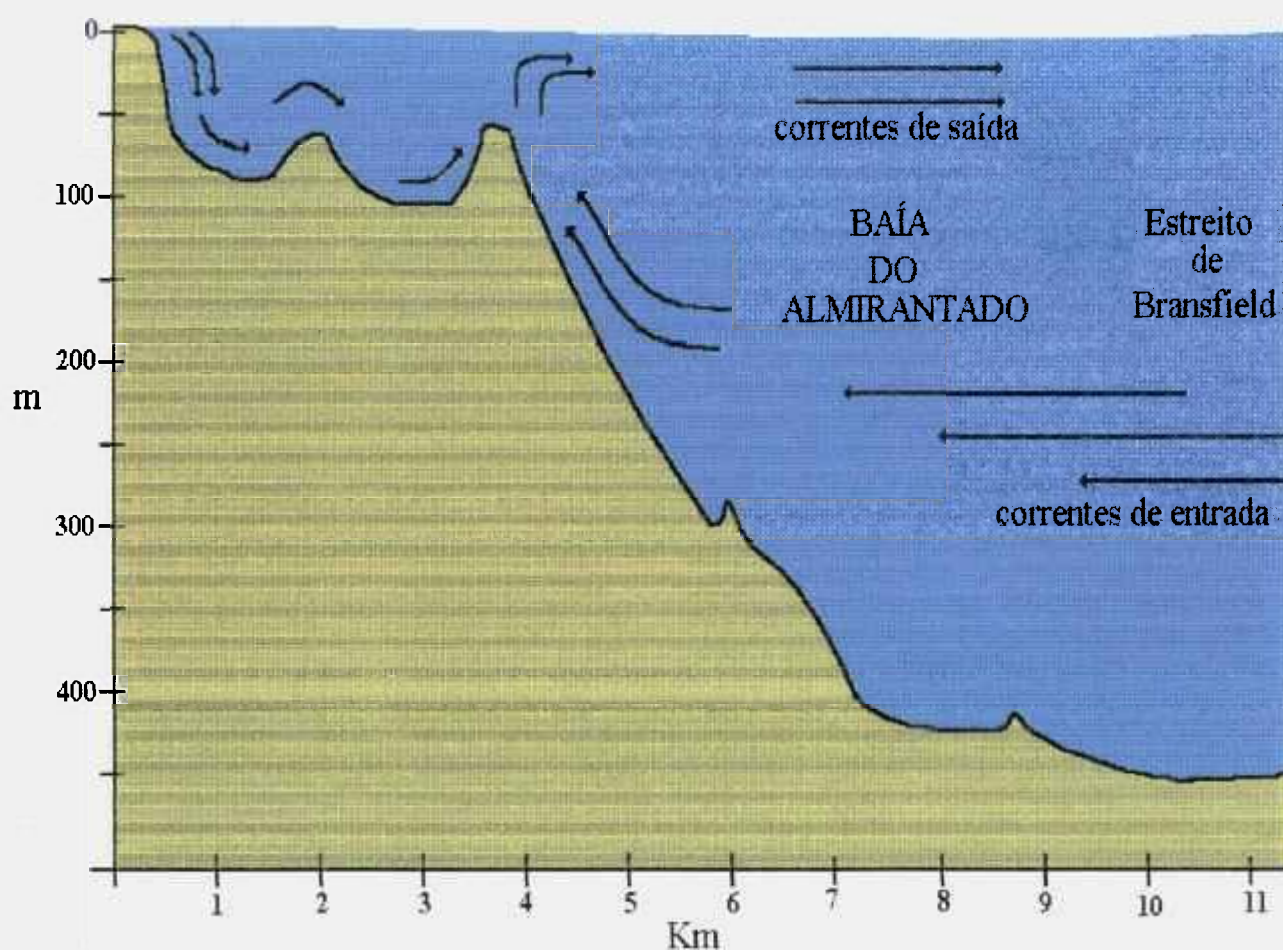


Figura 13. Desenho esquemático das correntes presentes em Ponta Thomas na Baía do Almirantado. Corrente de entrada (fundo) pelo estreito de Bransfield, corrente de saída (superfície).

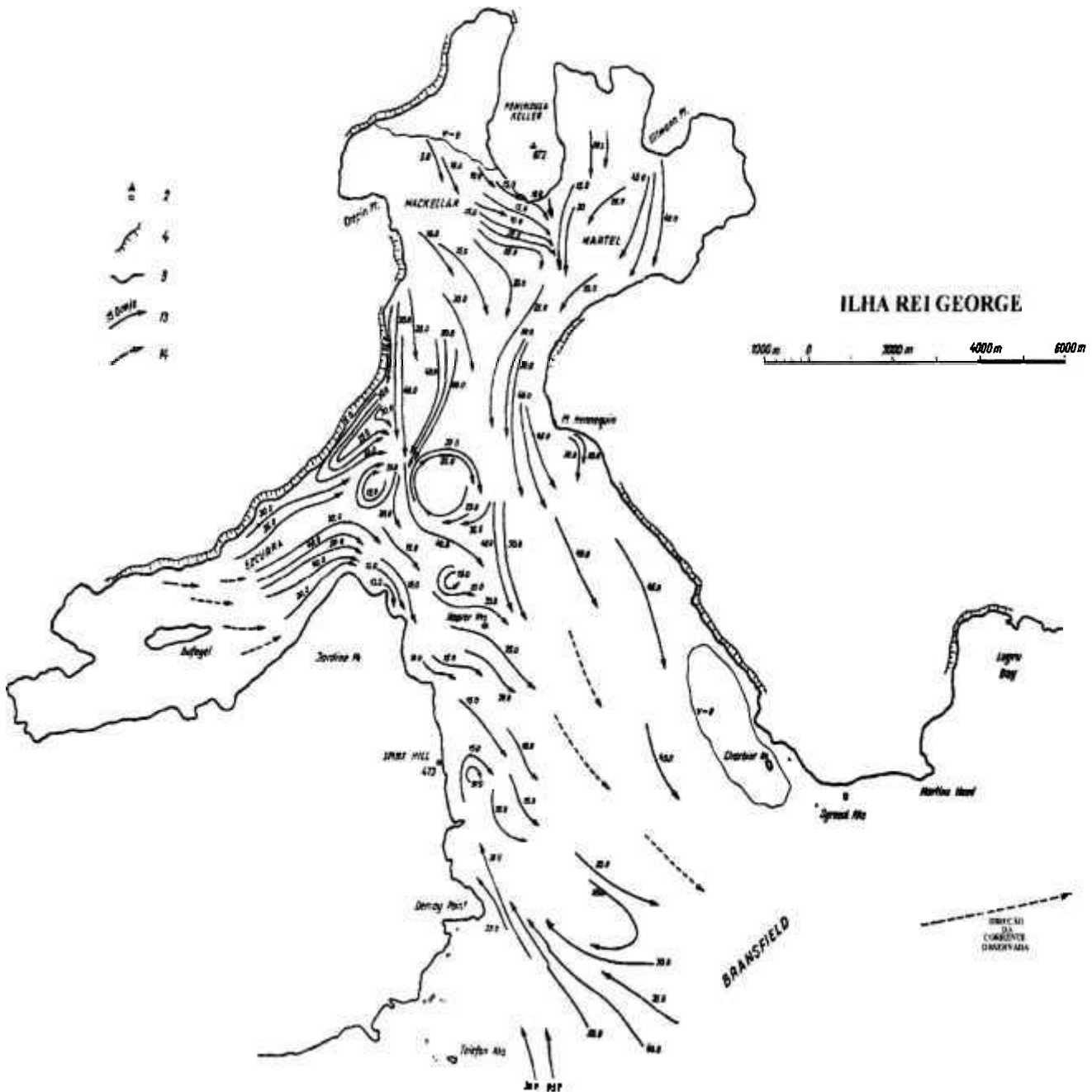


Figura 14. Desenho esquemático da circulação das correntes marítimas de superfície na Baía do Almirantado, de acordo com Rakusa-Suszczewski <sup>48</sup>.

## 2. Objetivos

O propósito deste trabalho é apresentar uma metodologia para a determinação da concentração de vários elementos metálicos, tais como, Pb, Cd, Ni, Zn, Li, Sn, U, Al, Fe e Cu, presentes em amostras de sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica, utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica sequencial (AAS) para a análise dos elementos majoritários e a espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS) para a análise dos elementos minoritários.

Os elementos metálicos a serem analisados serão aqueles que proporcionarão uma relação das suas concentrações obtidas com fontes contaminantes (antropogênicas).

Foi utilizado para o estudo dos resultados obtidos a análise de componentes principais. Este tipo de análise está sendo muito utilizada em química analítica, principalmente pelos grandes estudos e aplicações que a quimiometria vem trazendo a este tipo de correlações de dados. E através desta ferramenta, buscará alguma correlação entre os pontos de coleta para uma possível característica distinta da Baía do Almirantado.

## **2.1. Relevância**

A contribuição do presente trabalho foi fornecer à comunidade científica, dados referentes às concentrações de metais presentes em sedimentos antárticos da região da Estação Brasileira no Continente Antártico. Em especial, dados relacionados à Baía do Almirantado.

Foram analisadas amostras coletadas em 12 pontos distintos. As análises de uma única amostragem em cada ponto proporcionarão valores momentâneos daquele local. Estes valores não implicarão em conclusões referentes a contaminação provenientes de fontes antropogênicas. Mas poder-se-á obter o perfil de concentração dos metais no meio ambiente, com um levantamento da variação da concentração dos metais entre os pontos de coleta, indicando uma possível variação da concentração na região.

O método, uma vez estabelecido, foi aplicado à análise de referência de sedimentos, de rios, de estuários e de mar. Dessa forma, verificou-se que a metodologia de análise pode ser aplicada nos diferentes tipos de sedimentos.

Um outro aspecto importante deste trabalho foi estabelecimento de novas técnicas de análise de metais em sedimentos, a utilização da espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido e a espectrofotometria de absorção atômica seqüencial. Estas técnicas são de última geração e inéditas no país no presente momento.

### 3. Parte Experimental - Trabalho de Campo

#### 3.1. Área de Estudo e Amostragem

A área de estudo escolhida para a determinação dos elementos metálicos em amostras de sedimentos foi a Baía do Almirantado, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Península Antártica (Figura 15).

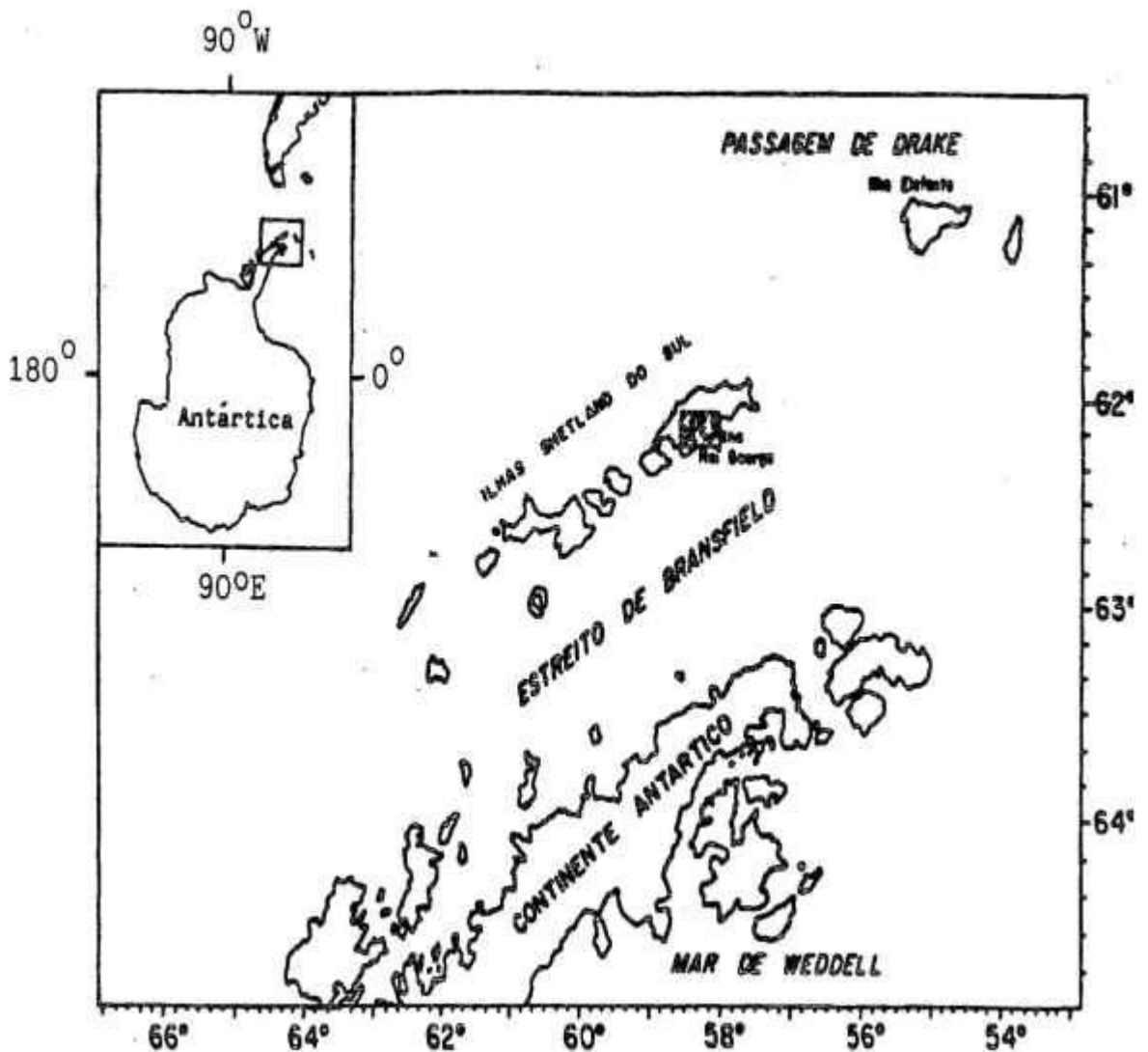


Figura 15. Localização da área de estudo na Baía do Almirantado – Ilha Rei George, Arquipélago Shetland do Sul, Antártica.

Esta baía apresenta 131 Km<sup>2</sup> de área, profundidade máxima de 530 metros e sua desembocadura tem comunicação com o Estreito de Bransfield <sup>51</sup>.

A linha de costa desta baía apresenta muitas reentrâncias e predominam os costões rochosos e praias de areia e cascalho na parte oeste, enquanto que os paredões de geleira ocorrem a leste e a norte.

A configuração do relevo de fundo é semelhante a de fiordes, apresentando quedas progressivas em seu perfil batimétrico e grande diversidade topográfica <sup>52</sup>.

A presença de geleiras, sua dinâmica sazonal e as alterações a longo prazo na zona marginal, tem influência essencial nas condições hidrológicas e no desenvolvimento das comunidades biológicas dessa área.

As amostras foram coletadas pelos pesquisadores do Laboratório de Oceanografia Química do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, IO-USP, nos diversos compartimentos do ambiente marinho antártico, durante a XV – Antar - Expedição Brasileira à Antártica, no período do verão de 96/97 e cedidas para a realização deste trabalho.

Foram estudados 12 pontos de amostragem na Baía do Almirantado (Figura 16 e Tabela 4). Esses pontos de coleta de sedimentos foram escolhidos pois apresentam-se ao longo de toda a Baía, proporcionando dessa forma uma visão global de todo o setor com apenas 12 localidades de estudo.

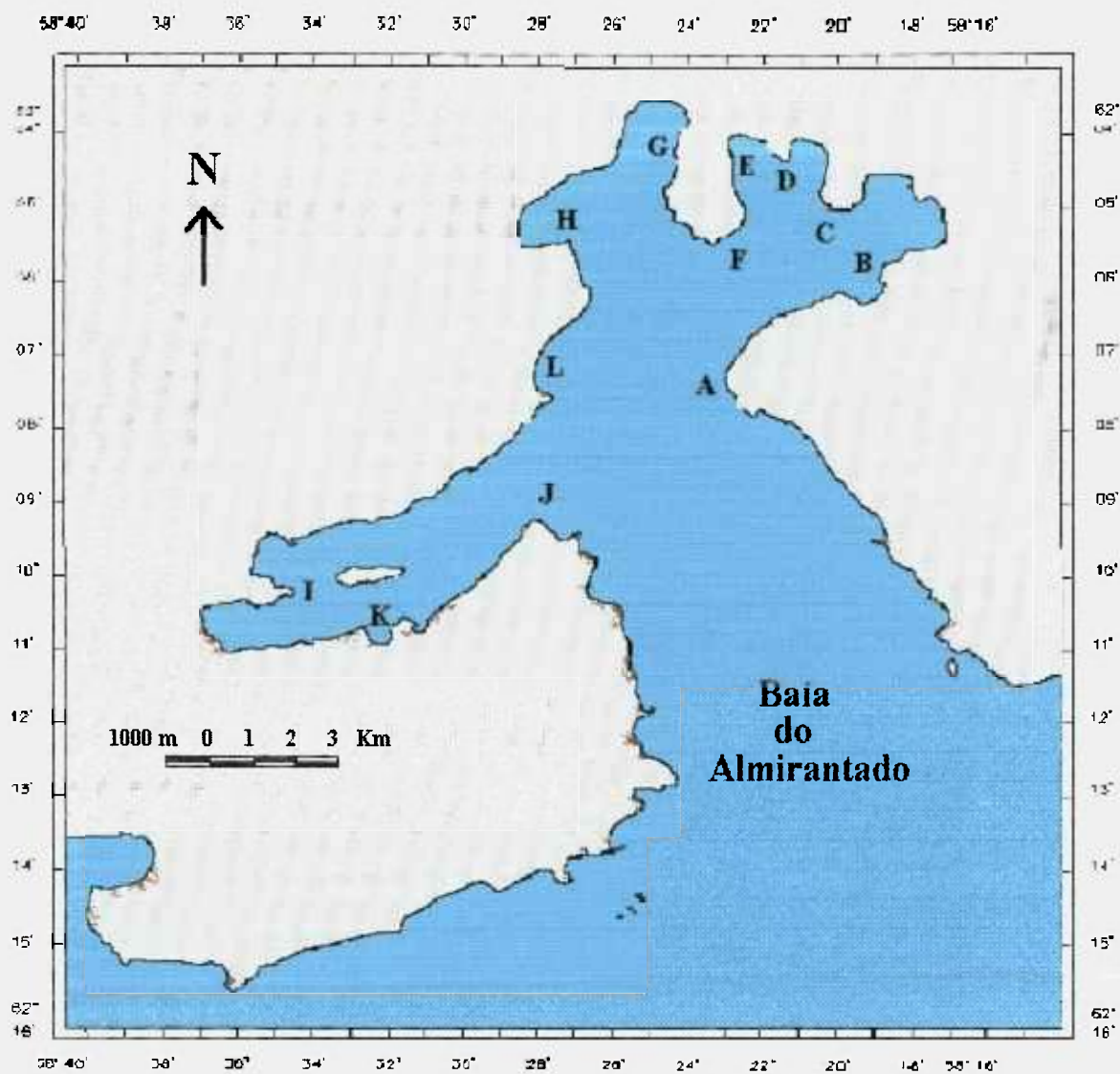


Figura 16. Mapa esquemático dos pontos de coleta da Baía do Almirantado – Península Antártica.

Tabela 4. Pontos de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado.

A- Ponta Hennequin	G- Refúgio 2
B- Ponta Finger	H- Ponta Crepin
C- Ponta Ullman	I- Ponta Barrel
D- Ponta Steinhouse	J- Ponta Thomas
E- Estação Ferraz	K- Italian Valley
F- Ponta Plaza	L- Sharman Rock

Os sedimentos foram coletados em locais específicos e a sua localidade determinada utilizando-se um equipamento de localização G.P.S. (Global Position Satellite), os posicionamentos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Latitude, longitude e data das coletas de amostras de sedimentos antárticos na Baía do Almirantado.

Pontos de Amostragem	Latitude (S)	Longitude (W)	Data da Coleta
Ponta Hennequin	62° 07.193'	58° 23.957'	10/12/96
Ponta Finger	62° 05.808'	58° 20.138'	10/12/96
Ponta Ullman	62° 05.029'	58° 20.854'	10/12/96
Ponta Steinhouse	62° 04.481'	58° 22.558'	10/12/96
Estação Ferraz	62° 05.080'	58° 23.143'	10/12/96
Ponta Plaza	62° 05.706'	58° 23.769'	23/12/96
Refúgio 2	62° 04.433'	58° 25.481'	23/12/96
Ponta Crepin	62° 05.250'	58° 27.963'	23/12/96
Ponta Barrel	62° 10.200'	58° 35.130'	02/01/97
Ponta Thomas	62° 09.196'	58° 29.014'	02/01/97
Italian Valley	62° 10.260'	58° 31.810'	02/01/97
Sharman Rock	62° 06.920'	58° 28.207'	23/12/96

### 3.2. Coletas de Sedimentos Marinhos

As amostras de sedimento superficial marinho foram coletadas utilizando um pegador de fundo de inóx com 0.04 m<sup>2</sup> de mandíbula (Figura 17), operado a partir da embarcação. As coletas foram realizadas com o bote inflável, tipo Zodiac, ao longo da Baía do Almirantado e nas profundidades superiores a 25 e até 100 metros para se evitar a coleta de pedras, Tabela 6.

O amostrador perturba completamente as amostras, não permitindo determinar eventuais variações temporais dos teores dos elementos analisados. Apenas a porção central do material é coletada, a qual não está em contato com o pegador amostrador (Figura 18).

Tabela 6. Profundidade de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado.

Pontos de Amostragem	Profundidade de Coleta (m)
Ponta Hennequin	38
Ponta Finger	30
Ponta Ullman	25
Ponta Steinhouse	16
Estação Ferraz	33
Ponta Plaza	100
Refúgio 2	48
Ponta Crepin	60
Ponta Barrel	58
Ponta Thomas	60
Italian Valley	60-65
Sharman Rock	60



Figura 17. Coletas de sedimentos marinhos utilizando um pegador de fundo inóx (van-veen).



Figura 18. Seleção do material coletado.

### 3.3. Estocagem das Amostras

As amostras de sedimentos após serem coletadas, são transportadas em caixas de isopor ao laboratório, onde são secas em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, as amostras são trituradas em um almofariz de ágata e postas em recipientes de vidro previamente descontaminados, pois o vidro não fornece contaminação por metais. Então, as amostras são estocadas à temperatura controlada de  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até serem utilizadas para a análise química.

## 4. Metodologia

### 4.1. Elementos Majoritários

#### 4.1.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS) <sup>54, 55</sup>

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica em que átomos não-excitados ou no estado fundamental absorvem luz emitida por uma fonte de emissão. O feixe dessa fonte atravessa a chama acarretando a diminuição da sua intensidade. A luz atenuada (de menor intensidade) é detectada e sua intensidade medida. A atenuação desse feixe, medida por um fotodetector sensível, fornece a medida da concentração de um certo elemento na solução que foi vaporizada na chama. Esta medida é expressa em termos de porcentagem de absorção ou em absorbância.

A característica básica do processo de absorção atômica é que os átomos no estado fundamental, absorvem a linha de ressonância emitida pela fonte de luz que contém o mesmo tipo de átomo a ser analisado na chama.

Dessa forma, o método de absorção atômica apresenta algumas vantagens:

1. O sistema é altamente sensível uma vez que detecta átomos no estado fundamental, sendo estes numericamente predominantes na chama;

2. O sistema é altamente específico e elimina interferências óticas, pois se utiliza das linhas de ressonância dos átomos a serem analisados, sendo que as linhas de ressonância são bastante estreitas e bem definidas.

### 4.1.2. Histórico

Os princípios básicos da absorção atômica foram estabelecidos por Kirchhoff <sup>56</sup> em 1860, mas somente em 1955 Walsh <sup>57</sup>, Alkemade e Milatz <sup>58, 59</sup>, através de estudos onde a capacidade analítica foi definitivamente demonstrada. Neste ano, Alan Walsh <sup>57</sup> e seus colaboradores demonstraram em suas experiências ser possível a determinação de muitos metais em concentrações baixas usando um equipamento relativamente simples onde o fenômeno responsável pelas linhas de Fraunhofer poderia ser utilizado para a determinação desses elementos metálicos.

A absorção atômica se tornou uma das áreas de maior crescimento na espectroscopia. Uma das razões deste rápido crescimento é a especificidade do método; os elementos são prontamente determinados em seus comprimentos de ondas característicos e, ao contrário de várias outras técnicas, incluindo a própria fotometria de emissão de chama, há poucas interferências de um elemento sobre o outro.

Os princípios do método de absorção atômica apresentam-se em anexo.

### 4.1.3. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica <sup>60</sup>

Um instrumento básico de absorção atômica consiste dos seguintes componentes e pode ser representado pelo esquema da Figura 19.

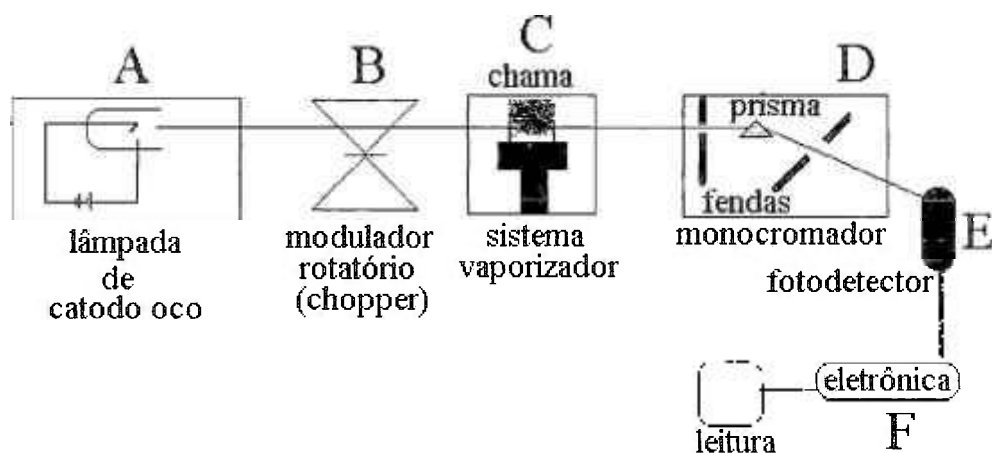


Figura 19. Representação esquemática de um aparelho de absorção atômica de feixe simples.

Uma fonte de luz (A) usada para gerar luz ao comprimento de onda o qual é característico do elemento a ser analisado. A lâmpada de cátodo oco é a mais freqüentemente usada, sendo uma fonte de energia estreita e intensa ( outras fontes são as lâmpadas de descarga eletrônica , EDLs, ou lâmpadas de cátodo oco estimuladas por descargas, chamadas superlâmpadas).

O modulador rotatório (B) focaliza o feixe emitido pela fonte de emissão.

Um atomizador (C) para criar uma população de átomos do analito livres a partir da amostra. A fonte de energia utilizada para produção de átomos livres é geralmente o aquecimento, mais comumente na forma de uma chama de ar/acetileno ou óxido nítrico/acetileno.

A amostra é introduzida como um aerossol na chama e o queimador é alinhado no caminho óptico onde a luz radiante proveniente da fonte de energia passa através da chama, onde a mesma é absorvida.

Um sistema óptico para direcionar a luz da fonte através da população de átomos e ao monocromador (*D*), sendo este o responsável por isolar o específico comprimento de onda da luz emitida do analito pela lâmpada de cátodo oco de linhas não analíticas, incluindo todos aqueles do gás de alimentação.

Um detetor (*E*) sensível a luz (usualmente um tubo fotomultiplicador) para medir exatamente a energia luminosa no determinado comprimento de onda que é emitido pelos átomos.

E por último uma conveniente aparelhagem eletrônica (*F*) a qual medirá a resposta do detetor e trasladar esta resposta das medidas analíticas realizadas.

#### 4.1.4. A Chama

A detecção por meio da absorção atômica é feita utilizando as energias de absorção características dos átomos não-excitados da amostra, que é solubilizada e nebulizada numa chama. Energia luminosa, proveniente de uma fonte emissora característica, construída com o mesmo metal cuja presença e quantidade vão ser determinados, é dirigida de modo a atravessar a chama. Desta maneira, a chama é, para a absorção atômica, meramente o meio conveniente de vaporizar a amostra, enquanto em fotometria de chama ela é a fonte de emissão. Parte dos fótons emitidos pela fonte luminosa atingem os átomos da amostra e são absorvidos pelos átomos que estão no estado fundamental, resultando em consequência disso uma diminuição ou atenuação da intensidade do feixe original. Essa diminuição é chamada absorção atômica e depende da concentração dos átomos do metal presente, logo, medindo-se a porcentagem de absorção pode-se conhecer a quantidade do metal presente.

Quando uma solução contendo um composto adequado do metal a ser investigado é aspirada numa chama, ocorrem os seguintes processos, em rápida sucessão:

1. Evaporação do solvente, deixando um resíduo sólido:
2. Vaporização do sólido, com dissociação em seus átomos componentes que, inicialmente, estarão no estado fundamental:
3. Excitação de alguns átomos pela energia térmica da chama a níveis de energia mais elevados, atingindo uma condição em que a energia irradia.

A emissão de espectro resultante consiste, dessa forma, de raias que se originam dos átomos ou íons excitados. Estes processos estão representados esquematicamente na Figura 20.

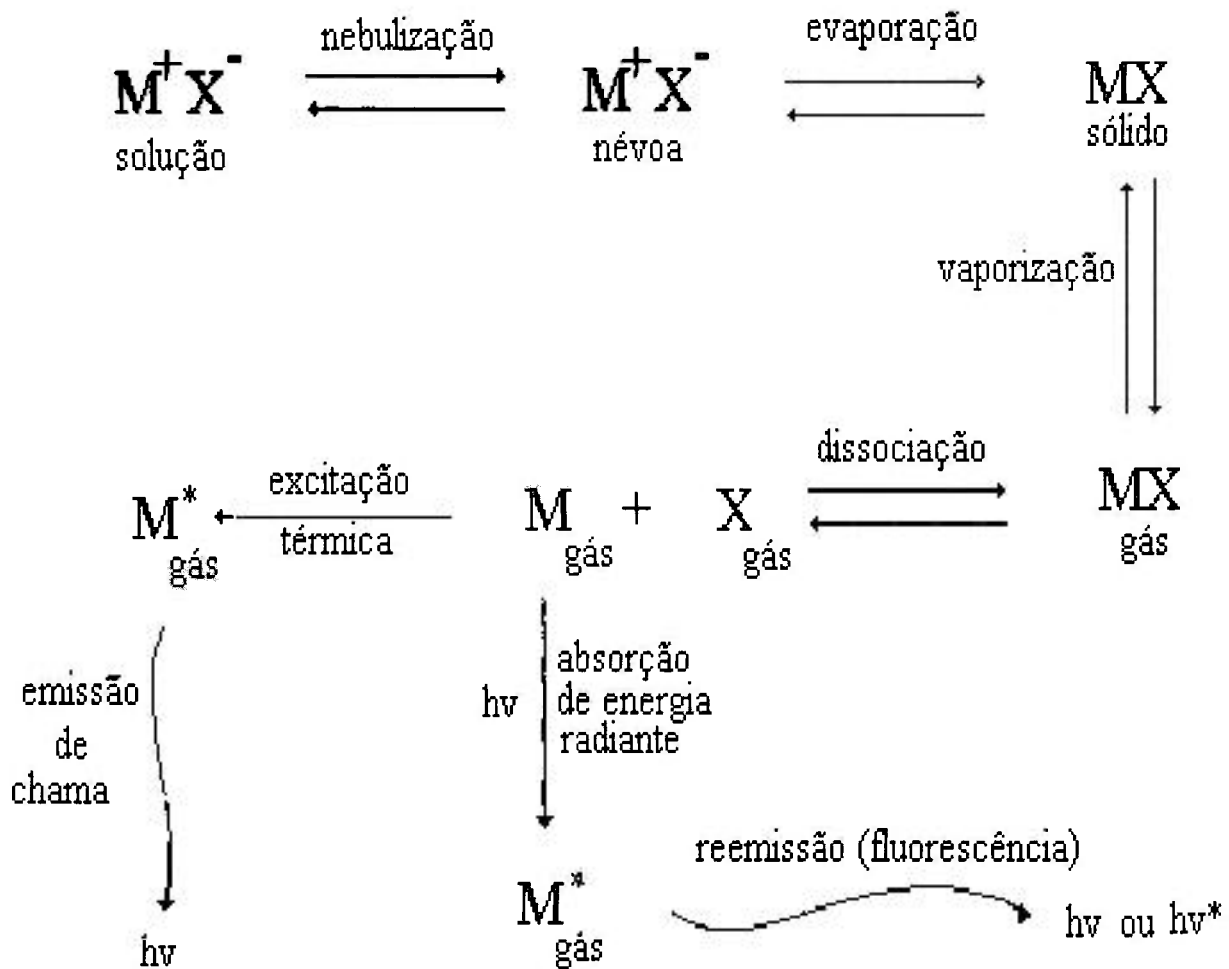


Figura 20. Processos de produção de átomos gasosos de metais, absorção e emissão das respectivas energia.

### **4.1.5. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica Sequencial**

Os espectrofotômetros de absorções atômicas convencionais apresentam uma boa estabilidade como técnica analítica. São simples, de baixo custo, bem caracterizados e com os efeitos de matrizes já documentados. A sua desvantagem é a sua relativa demora para analisar vários elementos em uma mesma matriz.

Os novos desenvolvimentos na técnica de absorção atômica estão diretamente ligados na rapidez das análises e no baixo custo.

Nestes desenvolvimentos buscou-se manter as características dos AAS, onde o equipamento apresenta tamanho pequeno, simplicidade no uso, boa sensibilidade, máxima segurança ao operador, além disto, rapidez nas análises e apresentando novos aspectos tais como análises multielementares.

Uma das primeiras análises multielementares por AAS foi descrita por Mitchell et al.<sup>61</sup> utilizando lâmpadas multielementares de cátodo oco como fontes de absorção. Em uma única análise poderia-se quantificar vários elementos de uma única vez.

Os espectrofotômetros de absorções atômicas convencionais medem elemento por elemento, ou seja, em “série” onde mede em todas as amostras, uma depois da outra, para um único elemento de cada vez.

As vantagens de um AAS sequencial são as seguintes: um único tempo de medida para cada amostra, reduzindo assim o tempo morto (“dead-time”) no movimento do auto-amostrador, e como consequência menor tempo de análise, menor quantidade de amostras e menor gasto envolvido.

O AAS sequencial apresenta uma nova construção do sistema ótico, lâmpadas de carga rápida, rapidez na seleção do comprimento de onda e ajuste preciso dos fluxos dos gases (estequiometria gasosa).

Este sistema apresenta um suporte para conexão de 4 lâmpadas, as quais podem ser utilizadas simultaneamente, podendo-se realizar várias análises de uma única vez. Também apresenta um espelho motorizado, o qual se locomove rapidamente e precisamente para o feixe desejado proveniente da lâmpada em uso.

O sistema do monocromador apresenta um desenho baseado no sistema de Czerny-Turner de 25 cm. Este modelo promove a locomoção da rede de difração aumentando-se a sua velocidade de medida.

O sistema leva de 1 a 2 segundos para o ajuste da fenda de passagem do feixe de luz (slit), para o ajuste da lâmpada e para selecionar o determinado comprimento de onda.

O controlador de gases utilizado é do tipo “Hammer”, onde o controle dos gases é tomado em questão de milisegundos, via software para todos os gases (ar, acetileno, óxido nitroso). A troca dos gases, de ar/acetileno para acetileno/óxido nitroso também é realizada automaticamente.

No presente trabalho foi utilizado o equipamento SpectrAA-220FS da Varian.

## 4.2. Elementos Minoritários

### 4.2.1. Espectrometria de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS)

#### 4.2.2. Histórico

A história da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivo (ICP-MS) começou no início da década de 70 com a procura de uma técnica substituta para a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivo (ICP-AES)<sup>62-63</sup>, principalmente para análise multielementar de elementos constituintes em amostras geológicas. Na época, as melhores alternativas eram a análise por ativação com nêutrons (AAN) e espectrometria de massa com fonte de centelha (SSMS). Ambas, entretanto, possuíam algumas desvantagens difíceis de serem superadas.

Além de apresentar sérios problemas de interferências espectrais, começava-se a fazer sentir a necessidade de atingir-se limites de detecção ainda menores do que aqueles alcançados pelo ICP-AES.

A técnica de análise por ativação com nêutrons além de cara e de exigir instalações especiais, como um reator nuclear, possuía, para alguns elementos, limitações de sensibilidade, resolução e efeito matriz e tempo de análise. A espectrometria de massa com fonte de centelha embora oferecesse uma sensibilidade de 1 ppm para a maioria de impurezas em amostras sólidas, exigia procedimentos de preparo de amostras demorados, precisão geralmente limitada ( $\approx 20\%$ ) e número de análises por dia pequeno. As maiores vantagens consistiam na obtenção de espectros relativamente simples (com apenas uns poucos picos para cada elemento), boa resolução (mesmo quando da análise de matrizes complexas) e possibilidade de medir-se razões isotópicas.

O novo equipamento deveria ainda possuir as seguintes habilidades: mínimo controle do operador sobre a fonte de excitação, varredura automática em todo o espectro de massa e possibilidade de impressão dos valores de intensidade iônica ( $m/z$ ).

Embora tenha sido fácil identificar o novo equipamento como um espectrômetro de massa, o problema crucial era como encontrar um processo de introdução, volatilização e ionização das amostras que pudesse operar com eficiência a pressão atmosférica.

Nestes aspectos, o ICP-AES tinha uma enorme vantagem pois além de operar a pressão atmosférica possuía um sistema de introdução de amostras simples e rápido o que permitia a análise de um grande número de amostras.

O primeiro a demonstrar experimentalmente a possibilidade de extrair-se íons de um plasma a alta temperatura operando a pressão atmosférica foi Alan Gray<sup>9</sup> utilizando um pequeno plasma de arco capilar alimentado com fonte DC.

Assim, Gray sugeriu acoplar um espectrômetro de massa, o qual possibilita a combinação de espectros de simples resolução adequada e baixos limites de detecção, com uma fonte de faísca (SSMS), utilizando uma faísca de radio frequência (RF) no vácuo, e um sistema de analisador de massa Mattauch-Herzog. Todo esse sistema proporcionava a resolução de vários problemas que existiam até então.

Este sistema foi utilizado para análises de elementos traços e proporcionou limites de detecção em sólidos de 1 em  $10^6$  ou abaixo e obteve-se espectros contendo apenas picos ionizados únicos ou múltiplos para cada isótopo elementar, e picos iônicos poliatômicos simples como o  $M^{2+}$ ,  $MO^+$ ,  $MOH^+$ , etc.

Ficou claro que os limites do espectrômetro de massa estavam relacionados com a introdução da amostra, com o tipo de amostra e principalmente com os elementos que se desejava analisar.

A maior necessidade para análises elementares era que a fonte utilizada deveria dissociar a amostra o mais completo possível, produzindo uma alta quantidade de íons simples carregados mas ao mesmo tempo o mínimo de fragmentos poliatômicos e íons

múltiplos carregados. É difícil controlar a transferência de energia para a amostra no vácuo, onde operam fontes de íons normais, para promover dissociação adequada de matrizes refratárias. Enquanto ao mesmo tempo, excessivos graus disponíveis de ionização múltipla para os elementos com a segunda energia de ionização baixa e alta.

Através destes estudos, os pesquisadores começaram a concluir que o bom funcionamento do ICP dependia da pressão atmosférica em corrente contínua e geradores de plasma por RF. A introdução de amostras com bombas pneumáticas e nebulizadores ultra-sônicos mostrou que um baixo limite de detecção poderia ser possível, e baixos níveis de background foram detectados.

No ICP, a amostra é introduzida numa região onde a temperatura do gás está em torno de 7000 K onde o grau de ionização é muito grande, o que soluciona em partes o problema da introdução da amostra.

Durante a década de 70 e 80, houveram vários desenvolvimentos nos espectrometros de massa, onde foram utilizados todos os parâmetros de aprimoramento de formação de íons, detecção de íons, etc., no qual resultou num potencial de plasma chegando a limites de detecção muito baixos <sup>64,65</sup>.

A comercialização do ICP-MS começou em 1983. Desde então mais de 1000 aparelhos foram vendidos para aplicações nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia.

### **4.2.3. Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS)**

O equipamento de ICP-MS é constituído por quatro partes: o sistema de introdução de amostras, a ótica de aceleração, o sistema de separação dos íons formados e o analisador de massa.

Para a introdução de amostras, apresenta-se um sistema de nebulização, o qual é direcionado à fonte de plasma. Este plasma é formado através de um fluxo de argônio e de uma radiofrequência aplicada sob este fluxo para gerar o plasma.

Em seguida existem cones amostradores, os quais irão transferir e focalizar o feixe de íons formados no plasma que está a pressão atmosférica até o analisador, este sob vácuo.

Entre os cones amostradores e o sistema analisador existem lentes para melhor focalizar este feixe de íons. Estas lentes proporcionam uma melhor sensibilidade e limites de detecção instrumental.

No analisador do ICP-MS está presente um amplificador de pulsos amperométricos e um multicanal conectado a um computador do tipo PC (personal computer). Este PC irá proporcionar as leituras feitas no sistema analisador e converter os sinais obtidos em termos de intensidades medidas. Além disto, este computador conectado por sistemas de interfaces também promoverá todo o controle do equipamento do ICP-MS. Estes itens podem ser observados no esquema instrumental mostrado na Figura 21.

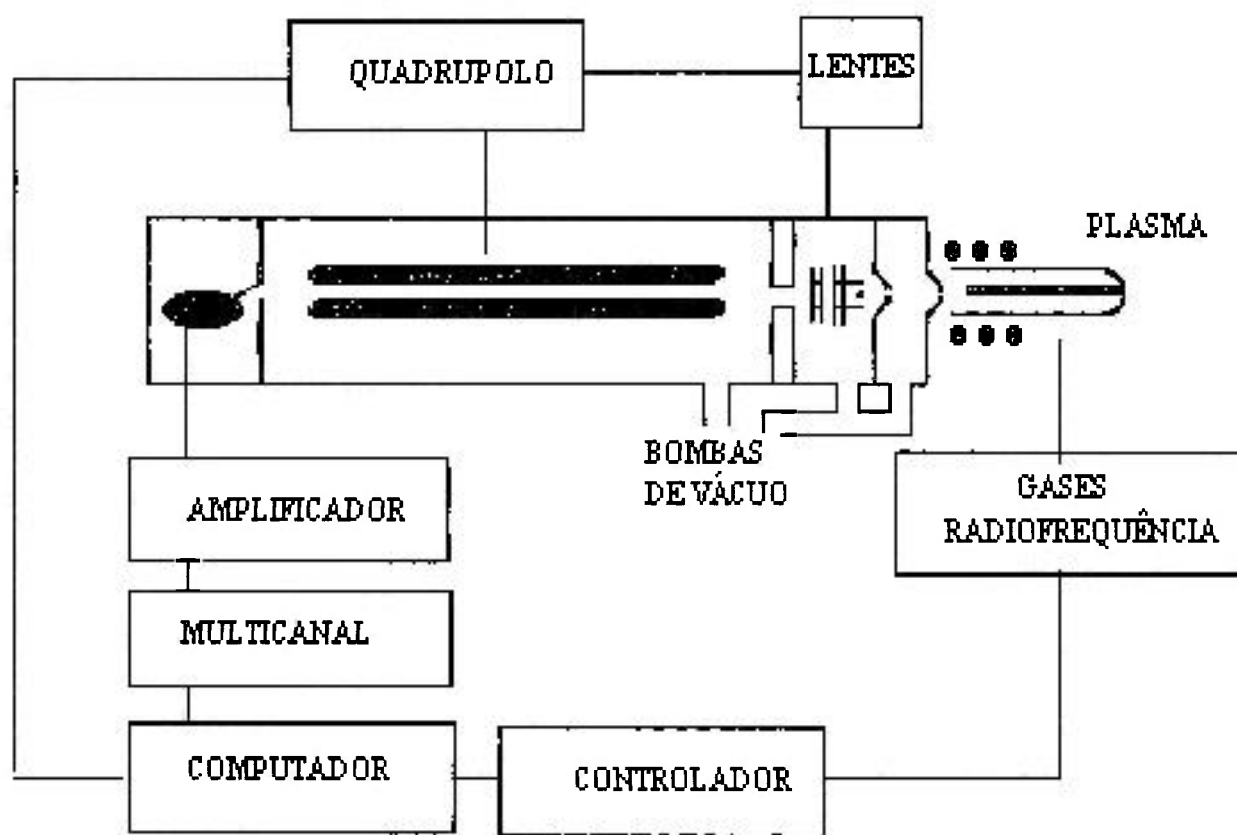


Figura 21. Diagrama esquemático de um típico instrumento de ICP-MS onde é mostrado seus componentes principais.

## 4.2.4. A Fonte de Plasma

O termo plasma, sugerido por Langmuir em 1929, refere-se a um gás parcialmente ionizado, onde a carga total das partículas é aproximadamente igual à soma da carga positiva, e portanto eletricamente neutro e um condutor de corrente elétrica.

O plasma acoplado induzido (ICP) como uma fonte de excitação é muito conhecido em espectroscopia de emissão óptica. Temperaturas na faixa de 6000 - 8000K causam uma atomização e ionização eficiente (>99%) , mesmo para elementos com altos potenciais de ionização. Este tipo de fonte iônica é de especial interesse para análises multielementares com espectrometria de massa.

Como o ICP opera à pressão atmosférica na região da introdução de amostras, um acoplamento on-line de separadores e purificadores químicos com o aparelho é relativamente simples.

O plasma utilizado na espectrometria de emissão atômica e de massa é formado e sustentado pela introdução direta do gás argônio em uma tocha, constituída por três tubos concêntricos de quartzo.

A Figura 22 apresenta um desenho esquemático de uma fonte de plasma acoplado indutivamente. Ele consiste de três tubos concêntricos de quartzo através do qual uma corrente de argônio flue com uma taxa total entre 11 e 17 Lmin<sup>-1</sup> . O diâmetro do tubo maior é de cerca de 2,5 cm. Envolvendo a ponta deste tubo está a bobina de indução de três espiras, suprida por um gerador de radiofrequência capaz de produzir em uma faixa de 6 a 8 kW de potência em cerca de 27 MHz.

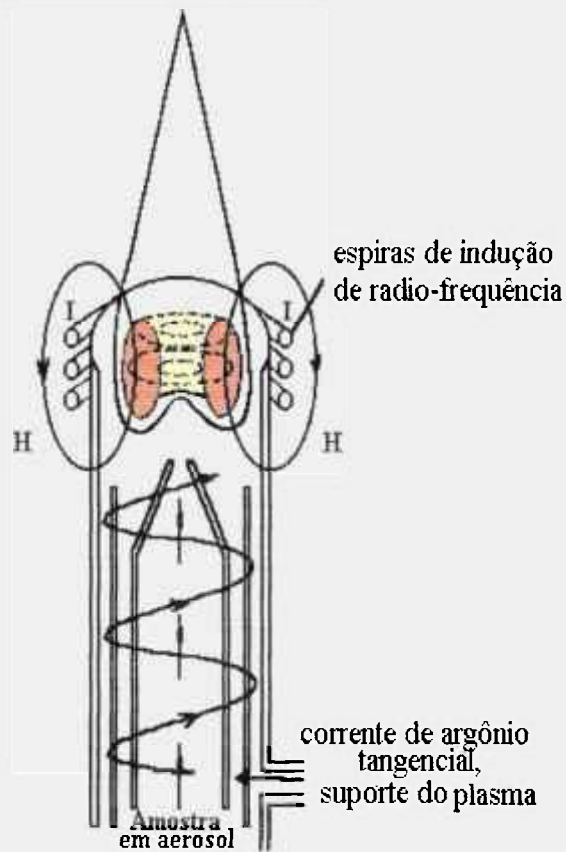


Figura 22. Desenho esquemático da fonte de Plasma.

A corrente da bobina conduz campos magnéticos e elétricos. A passagem do gás argônio e a aplicação de uma centelha, via bobina tesla, no fluxo do gás intermediário (auxiliar) causa ionização deste, gerando elétrons e íons  $\text{Ar}^+$ . Os elétrons são então acelerados pelo campo magnético, percorrendo órbitas helicoidais dentro da tocha. Esses elétrons, com energia cinética elevada, colidem com outros átomos de argônio, causando uma reação em cadeia, levando a uma ionização contínua. Esta ionização colisional do gás argônio origina o plasma que é constituído por  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}^+$  e elétrons.

O plasma aparece como uma descarga branca muito intensa e brilhante (Figura 23).

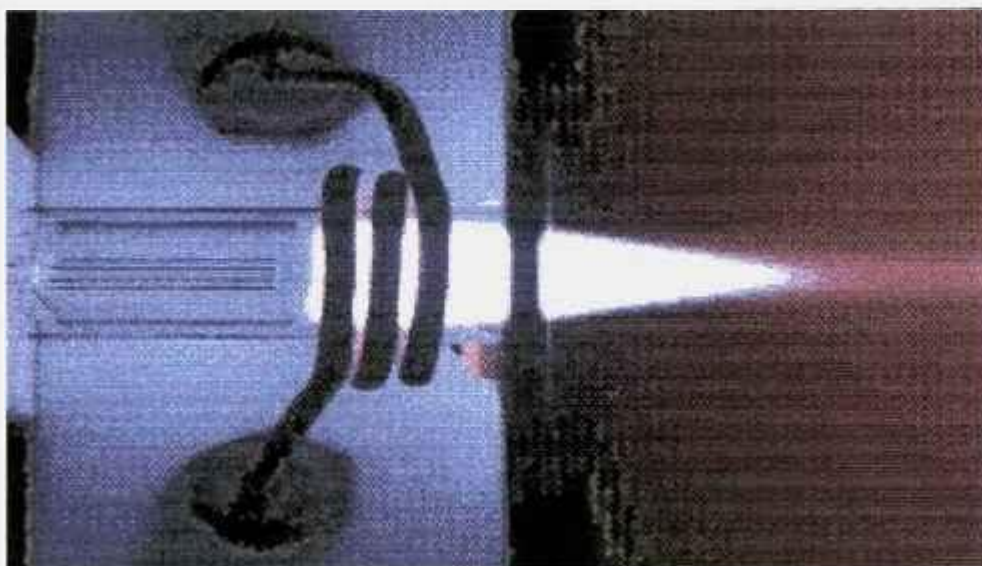


Figura 23. Fonte de Plasma.

O gás utilizado é o argônio, porém há estudos na utilização de gases aditivos para plasmas de argônio em que se procura melhorar o desempenho analítico, e também há interesse em se utilizar hélio preferencialmente ao argônio para sustentar o plasma, mas para este ainda há pesquisas a respeito em andamento.

### 4.2.5. Extração Iônica

A extração dos íons do plasma para o sistema de vácuo é crítica nos ICP-MS. Um diagrama esquemático típico de uma interface de extração é mostrado na Figura 24.

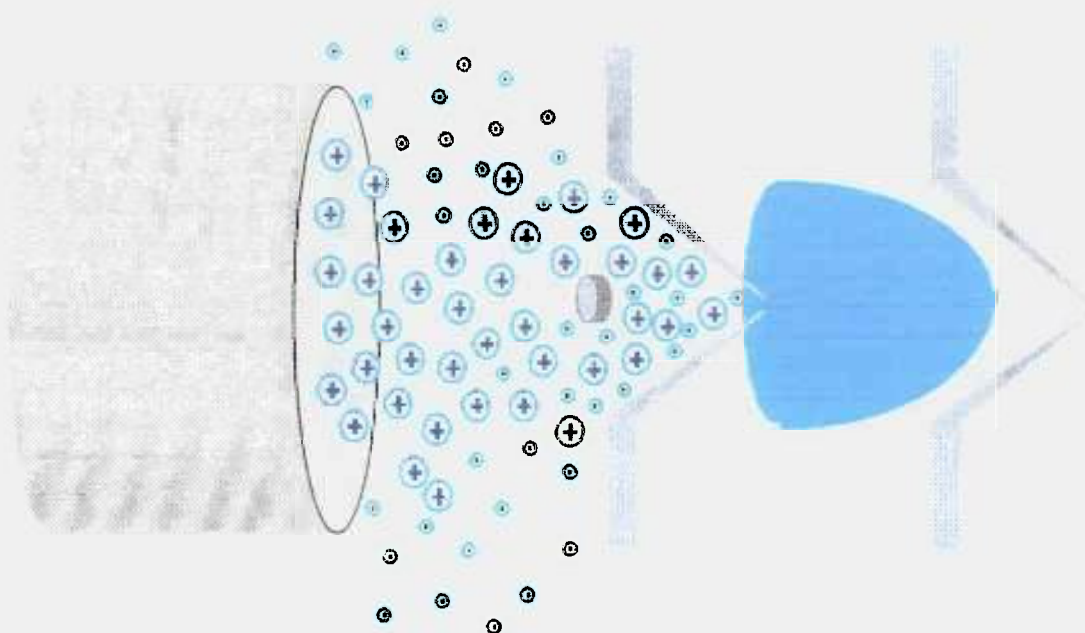


Figura 24. Interface de amostragem do ICP-MS.

Primeiramente os íons fluem através de um orifício amostrador (aproximadamente 1 mm de diâmetro em um cone frio) para dentro de um sistema de vácuo bombeado mecanicamente, onde um jato supersônico é formado. A seção central deste jato caminha em direção ao orifício do skimmer (outro cone amostrador), o qual também tem aproximadamente 1 mm de diâmetro. O gás extraído contendo os íons atinge velocidades supersônicas, expandem-se na câmara de vácuo e alcançam o orifício do skimmer em apenas alguns microsegundos<sup>66</sup>. Assim, os íons da amostra mudam muito pouco da sua composição natural ou apenas por relativas proporções durante toda a extração. Para uma primeira aproximação, eles simplesmente atravessam o orifício de amostragem e então percorrem a região sob vácuo até o orifício do skimmer.

## 4.2.6. Analisadores de Massas

### 4.2.6.1. O Analisador de Massas Quadrupólo (ICP-MS)

Um diagrama típico de um analisador de massa do tipo quadrupólo pode ser visto na Figura 25. Quatro barras metálicas ou com as superfícies recobertas por metal são suspensas paralelamente a um eixo e equidistantes ao mesmo. Idealmente, as superfícies dessas barras deveria ter um formato hiperbólico, entretanto são utilizados barras aproximadamente hiperbólicas no seu lugar, isto devido a limitações dos metais. As barras são manufaturadas e montadas com uma diferença dimensional de 10  $\mu\text{m}$  ou menos. Pares opostos são conectados juntos. Voltagem DC e rádio-freqüência (RF) de amplitude  $U$  e  $V$ , respectivamente, são aplicadas a cada par de barras do quadrupólo. Como é mostrado na Figura 25, a voltagem DC é positiva para um par e negativa para o outro par. A voltagem de RF em cada par tem a mesma amplitude mas estão de sinais contrários, isto é, estão a  $180^\circ$  fora de fase.

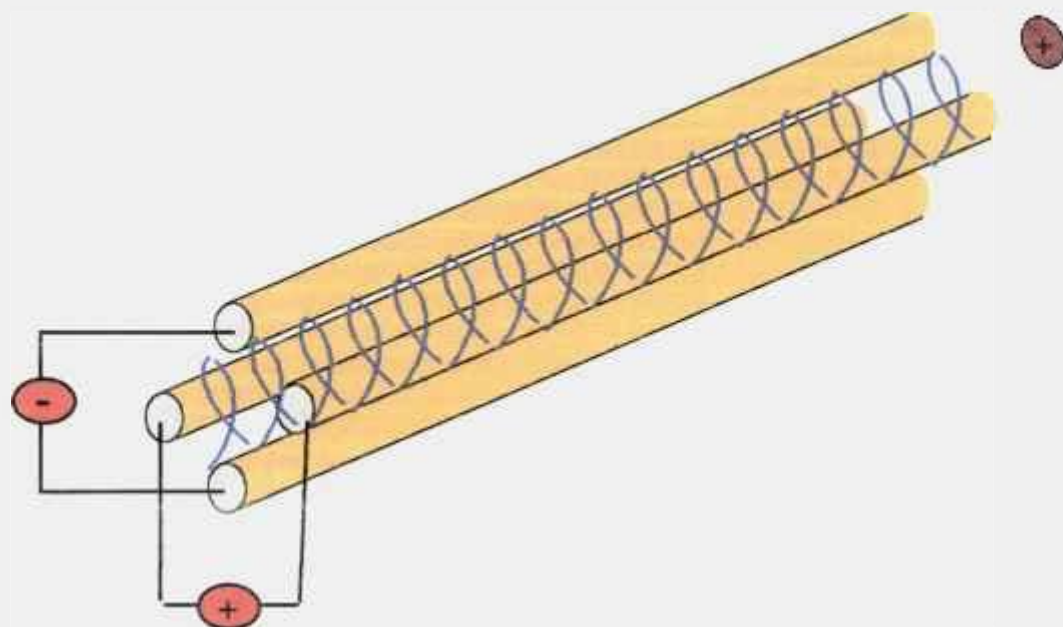


Figura 25. Diagrama esquemático das barras do quadrupólo mostrando uma trajetória de um íon e as voltagens aplicadas.

Os íons a serem separados são introduzidos ao longo do eixo da entrada da estrutura do quadrupólo a uma velocidade determinada por suas energias e massas. A voltagem RF aplicada deflete todos os íons em caminhos oscilatórios através das barras. Se as voltagens RF e DC são propriamente selecionadas, somente os íons de uma determinada razão  $m/z$  irão ter estabilidade para atravessar entre as barras e irão sair pela outra extremidade do quadrupólo. Outros íons irão ser defletidos tanto que irão se chocar com as barras do quadrupólo e serão neutralizados e então perdidos nesse instante. Assim, as dimensões das trajetórias iônicas relativas nos limites das barras são extremamente críticas.

#### **4.2.6.2. O Analisador de Massas de Alta Resolução (HR-ICP-MS)**

O que difere um ICP-MS de baixa resolução para o de alta resolução (HR-ICPMS) é o analisador de massa. No HR-ICPMS, este é um setor compacto do analisador de dupla focalização e é baseado numa geometria reversa Nier-Johnson. A massa é dispersa no campo magnético ( $r_e = 16$  cm) o qual é localizado antes do setor elétrico toroidal ( $r_e = 10,5$  cm) garantindo a optimização da abundância e da sensibilidade. O analisador opera com uma voltagem máxima de 8 kV. Apenas o tubo de vôo é exposto a pressão atmosférica, seguramente protegido contra toques acidentais. Todas outras partes do instrumento a alto potencial estão localizadas no vácuo. O analisador cobre uma escala de massa de 2 - 260 Da a uma voltagem total de aceleração, e tem sido otimizado para scans mais rápidos B/E devido a baixa capacidade do mecanismo. A resolução pode ser variada entre 300 e 7500 (10% de definição do vale).

A Figura 26 mostra um desenho esquemático da região do analisador e da fonte. O equipamento utilizado neste presente trabalho foi o HR-ICPMS modelo Element da Finnigan Mat.

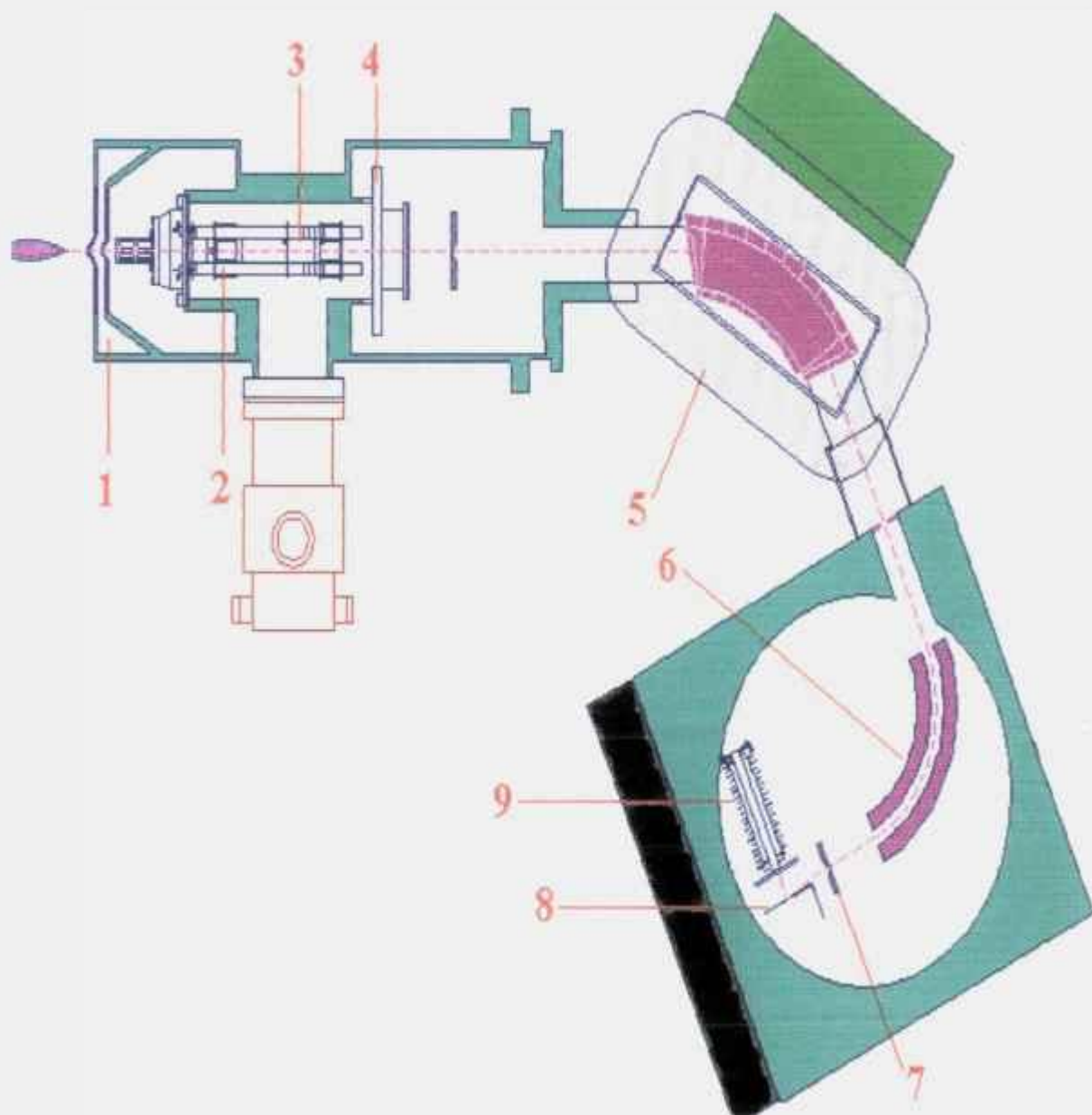


Figura 26. HR-ICP-MS ELEMENT. Analisador : 1- interface do plasma, 2- focalizador e transferidor óptico, 3- acelerador e focalizador do feixe, 4- fenda de entrada, 5- setor magnético, 6- setor elétrico, 7- fenda de saída, 8- multiplicador de elétrons, 9- SEM.

## 5. Metodologia Experimental

### 5.1. Etapas de Estudo

Tabela 7. Etapas de estudo

Etapa	Objetivos	Estudo
1ª etapa	Caracterização das Técnicas Analíticas.	Figuras de mérito: Efeito Matriz Limite de Detecção Estudo do Recuperado
2ª etapa	Dissolução de sedimentos por Microondas.	Desenvolver metodologia de dissolução total de sedimentos.
3ª etapa	Análises de Material de Referência e validação das técnicas aplicadas.	3 materiais de referência para certificação das análises de AAS e HR-ICPMS.
4ª etapa	Validação da Metodologia	Validação da metodologia analítica com a utilização de material certificado.
5ª etapa	Análises das Amostras de Sedimentos Antárticos.	Quantificação dos elementos metálicos nas amostras de sedimentos da Baía do Almirantado por AAS e HR-ICPMS e aplicação da análise multivariada aos resultados obtidos.

## 5.2. Materiais

### 5.2.1. Soluções Padrão Estoque

Foram utilizadas soluções padrão estoque monoelementar de qualidade supra-puro para ICP-MS da marca SPEX Multi-Element Plasma Standard, conforme Tabela 8, e soluções estoque multielementar de qualidade supra-puro para ICP-MS da marca Claritas PPT Spex – Chemical conforme Tabela 9.

Tabela 8. Soluções padrão estoque monoelementares utilizadas para as análises por AAS e por HR-ICPMS.

Elemento	Concentração	Meio de estoque
Al	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Cd	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Cu	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Fe	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Li	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Ni	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Pb	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Sn	1000 µg/mL	HCl 20%
U	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
Zn	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%
In	1000 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 2%

Tabela 9. Soluções padrão estoque multielementares utilizadas para as análises por AAS e por HR-ICPMS.

Solução	Concentração	Meio de estoque	Elementos presentes
Multi-element Solution 2	10 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 5%	Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se, Ag, Na, Sr, Tl, U, V, Zn.
Tune Stock	10 µg/mL	HNO <sub>3</sub> 5%	Li, B, Na, Sc, Co, Ga, Y, Rh, In, Ba, Lu, Tl, U.

### **5.2.2. Soluções Padrão Utilizadas no Presente Trabalho**

As soluções padrão utilizadas, foram obtidas a partir de diluições adequadas das soluções estoque de cada elemento e das soluções estoque multielementares.

- Soluções para o ajuste do sistema HR-ICPMS: foi preparada solução de In 10 µg/L a partir da solução monoelementar de elemento.
- Soluções de calibração do HR-ICPMS: foi preparada solução multielementar de concentração 10 µg/L a partir da solução Tune Stock.
- Soluções de calibração do AAS: foram preparadas soluções de concentração 10 µg/mL para cada elemento, a partir das soluções estoque de Al, Cu, Fe, Ni e Zn.
- Soluções para análise no HR-ICPMS: foram preparadas soluções de Cd, Li, Pb, Sn e U de concentrações 1, 5, 10, 15 e 20 µg/L, a partir das soluções estoque de cada elemento.
- Soluções para análise no AAS: foram preparadas soluções Cu, Ni e Zn com concentrações de 25 µg/mL e soluções de Al e Fe com concentração de 100 µg/mL a partir das soluções estoque de cada elemento.

### **5.3. Caracterização das Técnicas Analíticas**

Inicialmente foram estudados os parâmetros básicos das técnicas analíticas utilizadas, um espectrofotômetro de absorção atômica sequencial (AAS) e um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS).

Os estudos fundamentais de cada técnica são denominados de Figuras de Mérito. Esses estudos estão relacionados com o efeito da matriz, o estudo de recuperação e com o limite de detecção.

Para os objetivos propostos, inicialmente foram realizados experimentos para se avaliar o comportamento dos elementos de interesse com relação a matriz e às técnicas empregadas.

### 5.3.1. Figuras de Mérito

#### 5.3.1.1. Efeito Matriz

A quantidade de sólidos dissolvidos está ligada diretamente com a viscosidade da solução. Havendo uma variação da viscosidade, a eficiência do plasma diminui, com perda de qualidade da análise <sup>67</sup>.

Quando uma solução com uma viscosidade grande é introduzida no sistema de nebulização, ocorre uma menor eficiência na operação de transformação da solução em um aerossol, conseqüentemente há a formação de gotículas maiores do que quando se introduz uma solução com uma menor viscosidade. Além disso, ao chegar na fonte de plasma, estas gotículas necessitam de uma energia maior para o processo de ionização de seus íons constituintes do que quando a amostra entra na forma de um aerossol com gotas extremamente pequenas. Como conseqüência, ocorre uma diminuição na temperatura do plasma e, conseqüentemente, na eficiência de ionização acarretando em uma menor precisão da análise.

Para controlar melhor este efeito, serão estudadas condições experimentais tanto da solução a ser analisada como da parte instrumental.

Normalmente a sensibilidade de um dado elemento irá decair com o acréscimo das quantidades dos ácidos minerais presentes nas amostras, devido ao aumento da viscosidade da solução. Isto é verificado largamente em análises de sedimentos, onde a quantidade dos ácidos adicionados é tão grande quanto as concentrações dos analitos na matriz. Isto promoverá uma mudança na nebulização da solução <sup>68,69,70</sup>.

O sedimento por apresentar uma grande mistura de compostos orgânicos e inorgânicos pode apresentar uma certa supressão do sinal do analito dependendo da concentração da amostra a ser analisada.

A interferência espectral é outro problema no caso do ICP-MS. Ela ocorre quando a massa de íons atômicos ou poliatômicos diferem menos de 0,5 unidades de massa atômica

do íon analito. As interferências isobáricas causadas pela sobreposição de isótopos de diferentes elementos são facilmente eliminadas pelo uso de um isótopo alternativo do elemento de interesse. Também são formados os íons de dupla carga ( $M^{2+}$ ) a partir de elementos com a segunda energia de ionização baixa e por elementos com uma forte ligação MO, óxido ( $MO^+$ ) e íons hidróxidos também são formados ( $MOH^+$ ), que auxiliam neste tipo de interferência <sup>71</sup>.

Um outro efeito que ocorre é a interferência não-espectral. O ICP como uma fonte de atomização-ionização é relativamente livre de interferência de ionização causada por elementos facilmente ionizáveis na solução, mas em aparelhos de ICPMS esta interferência é sentida por estar relacionada com a massa das partículas <sup>72</sup>.

Beauchemin <sup>73</sup> verificou que o aumento das intensidades de sinal foram observadas com a presença de elementos facilmente ionizáveis, era causado por um desequilíbrio da formação íon-átomo no plasma. O mecanismo proposto que integra os efeitos do tamanho do íon, energia de ionização e o comportamento do feixe iônico com os efeitos da matriz, está relacionado com uma expansão supersônica. Entretanto, muitos desses efeitos observados podem estar relacionados com a óptica iônica.

Gilson et al. <sup>74</sup> atribuiu o aparente efeito matriz com as mudanças no fluxo e na composição do feixe de íons. Essas mudanças são causadas pelo aumento do efeito do espaço-carga existente com o skimmer e no decorrer do analisador.

O trabalho de Tan e Horlick <sup>75</sup> supõem que o efeito matriz é fortemente dependente da razão entre o fluxo do gás e o nebulizador quando a potência do plasma e a profundidade da amostragem (Skimmer) não afetam. A otimização instrumental deve ser realizada sempre que possível para reduzir os altos níveis de supressão ou aumento de sinal causado pelo efeito matriz.

Na prática, o efeito matriz pode ser difícil de se medir e quantificar. Em geral, a baixa massa atômica do analito com um baixo grau de ionização no plasma facilitará a adição de um elemento concomitante, proveniente da matriz na detecção do analito. Para um dado analito, quanto maior a massa atômica e o grau de ionização do elemento adicionado, maior será o efeito matriz na detecção do analito <sup>76</sup>.

Os elementos majoritários serão analisados por AAS, para os quais não foram observados problemas de supressão de sinal. Assim, foi estudado o efeito da influência da matriz nos elementos minoritários, cujas análises foram realizadas por HR-ICPMS, os quais são: Li, Cd, Sn, Pb, U e Ni.

Dessa forma, realizou-se um experimento onde foram preparadas várias soluções contendo uma mesma concentração de cada analito (solução padrão), adicionando 10 µg/L dos elementos de interesse a partir de um padrão. A seguir, foram adicionados volumes da matriz de sedimento, variando-se o fator de diluição de 10 até 10000 vezes.

### 5.3.1.2. Limite de Detecção

O limite de detecção é um importante meio para verificar a qualidade e as condições de um determinado sistema de análise. Este limite é comumente definido como a menor concentração de um elemento em solução que pode ser detectado com 95% de certeza <sup>77</sup>. As informações do limite de detecção podem ser obtidas diretamente pelos gráficos de calibração construídos utilizando a técnica estatística de regressão, onde a inclinação de cada curva de calibração nos dá a sensibilidade do método.

Convencionalmente, o limite de detecção (L.D.) é experimentalmente definido como a concentração do analito que produz um sinal analítico ( $x_a$ ) igual a  $k$  vezes o desvio padrão ( $\sigma$ ) do ruído de fundo ( $x_b$ ) relativo ao elemento de interesse.

$$L.D. = \frac{k\sigma}{xa/C} \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $C$  é a concentração que produz um sinal analítico  $x_a$ .

O valor numérico do fator  $k$  é importante no contexto da interpretação estatística do limite de detecção como uma figura de mérito na prática analítica.

Por causa da uniformidade estatística existente como a própria instabilidade instrumental, o uso de  $k=3$  é geralmente recomendado. O desvio padrão,  $\sigma$ , é usualmente determinado pela medida da variabilidade do sinal de ruído da função usando uma amostra de branco, livre de analito.

Pela equação 1 é assumido que perto do limite de detecção o sistema é limitado pelo ruído de fundo.

Assim, a equação adotada para este experimento é a seguinte:

$$L.D. = \frac{3\sigma}{\text{sensibilidad ade}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde L.D. é o limite de detecção ( $\sigma$  é o desvio-padrão (STD) da intensidade medida para cada elemento na amostra do branco).

O limite de detecção ( $3\sigma$ ) foi calculado considerando a sensibilidade de cada elemento. Esta sensibilidade é dada pelo coeficiente linear das curvas de calibração. Então, o limite de detecção pode ser calculado utilizando a equação 2.

Este experimento foi realizado com o objetivo de se calcular ou verificar qual é o limite de detecção de cada uma das técnicas utilizadas neste trabalho.

Para o HR-ICPMS, as curvas de calibração foram realizadas com padrão externo de 1, 5, 10, 15 e 20  $\mu\text{g/L}$  e a quantificação de 10 amostras de branco ( $\text{HNO}_3$  1% supra-puro) e no caso do AAS a faixa de concentração do padrão foi de 1 a 100  $\mu\text{g/mL}$ .

### **5.3.1.3. Estudo da Porcentagem de Recuperação**

O estudo da porcentagem de recuperação tem como objetivo avaliar o método como um todo, ou seja, desde o procedimento de dissolução das amostras até o método analítico utilizado para a quantificação dos elementos metálicos.

Para tal objetivo, uma experiência foi realizada onde 10 soluções foram preparadas com o mesmo volume de uma solução contendo uma matriz de sedimento dissolvido (1 mL de solução matriz) . A cada solução foi adicionado um certo volume de solução padrão dos elementos metálicos de interesse (os quais serão analisados para as amostras) e variou-se a concentração de 1 a 20  $\mu\text{g/L}$ . Este tipo de solução é denominada de "solução Spike".

As amostras foram quantificadas através de uma curva de calibração dos mesmos elementos nas concentrações de 1 a 20  $\mu\text{g/L}$  no HR-ICPMS, de 1 a 100  $\mu\text{g/mL}$  para o Al e Fe e de 1 a 25  $\mu\text{g/mL}$  para os outros elementos, nas análises por AAS.

## 5.4. Dissoluções das Amostras de Sedimentos e de Materiais de Referência em Microondas com Sistema Fechado

Vários sistemas de dissolução de sedimentos estão descritos na literatura<sup>10,78,79,80</sup>, mas deve-se escolher uma metodologia que seja aplicada as necessidades desejadas, pois existem métodos que vão desde uma extração superficial dos metais presentes neste tipo de material até a dissolução completa da amostra. Para a análise de metais em sedimentos escolheu-se inicialmente um sistema que irá proporcionar uma menor taxa de contaminação, bem como uma recuperação melhor possível dos metais presentes.

Krause et al.<sup>84</sup> comparou vários sistemas abertos e fechados de dissolução de amostras de sedimentos e concluiu que a metodologia que melhor se aplica a análise de sedimentos é aquela em que uma mistura ácida de HCl, HNO<sub>3</sub> e HF é utilizada em um sistema fechado de microondas. Os resultados apresentados mostram que mais de 50 elementos podem ser determinados por esse sistema de dissolução sob pressão.

O método utilizado eliminando a possibilidade de perda de elementos voláteis na dissolução de sedimentos neste trabalho foi por microondas em um sistema fechado. Uma vantagem desta técnica é a menor perda dos elementos voláteis, pois o sistema fechado impossibilita a troca de gases com a atmosfera. Outra vantagem é que o sistema também impede algum tipo de contato com o meio ambiente, diminuindo a contaminação.

O método de abertura consiste no seguinte:

- Colocou-se a amostra em uma estufa por 24 horas para secagem da mesma até peso constante, a temperatura da estufa é em torno de 60-70 °C.
- Após secagem da amostra, pesou-se uma massa de 100 mg e transferiu-se para o tubo de digestão de teflon.
- Adicionou-se a este tubo de digestão os seguintes reagentes:

- 10 mL de água Milli-Q
  - 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>)
  - 4 mL de ácido fluorídrico concentrado (HF)
  - 1 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl)
- Tampou-se o sistema de digestão com as devidas conexões, lembrando de colocar o selo de segurança.
  - Homogeneizou-se a mistura e colocou-se os frascos de teflon com as amostras no carrossel do microondas, sendo que um dos frascos continha somente os reagentes sem a amostra para o controle do branco.
  - Conectou-se os sistemas de segurança nos frascos e o sistema de controle de pressão a um frasco contendo a amostra.
  - Programou-se o microondas com os seguintes parâmetros de ajuste:

Estágio	1
% potência*	90
Pressão (Psi)	100
Tempo (min)	30:00
Tap	20:00
Temperatura	-
Veloc. Ventuinha	100

\*Microondas 630 Watts

Houve somente controle de pressão do sistema.

- Após estipulado os parâmetros de ajuste do microondas e estando todos os frascos conectados com os sistemas de segurança, iniciou-se o processo da dissolução das amostras.
- Ao finalizar o programa, deixou-se esfriar por mais 15 minutos até que a pressão interna dos frascos decaísse, e os frascos pudessem ser abertos sem riscos de refluxo dos ácidos da dissolução.

- Em seguida, desconectou-se os sistemas de segurança vagarosamente para que os vapores internos saíssem, deixou-se esfriar por mais 10 minutos.
- Transferiu-se a solução final para um balão volumétrico de 50 mL, e com água Milli-Q.

O fluxograma do processo de dissolução e preparação da amostra para leitura no AAS e no HR-ICPMS se encontra apresentado na Figura 27.

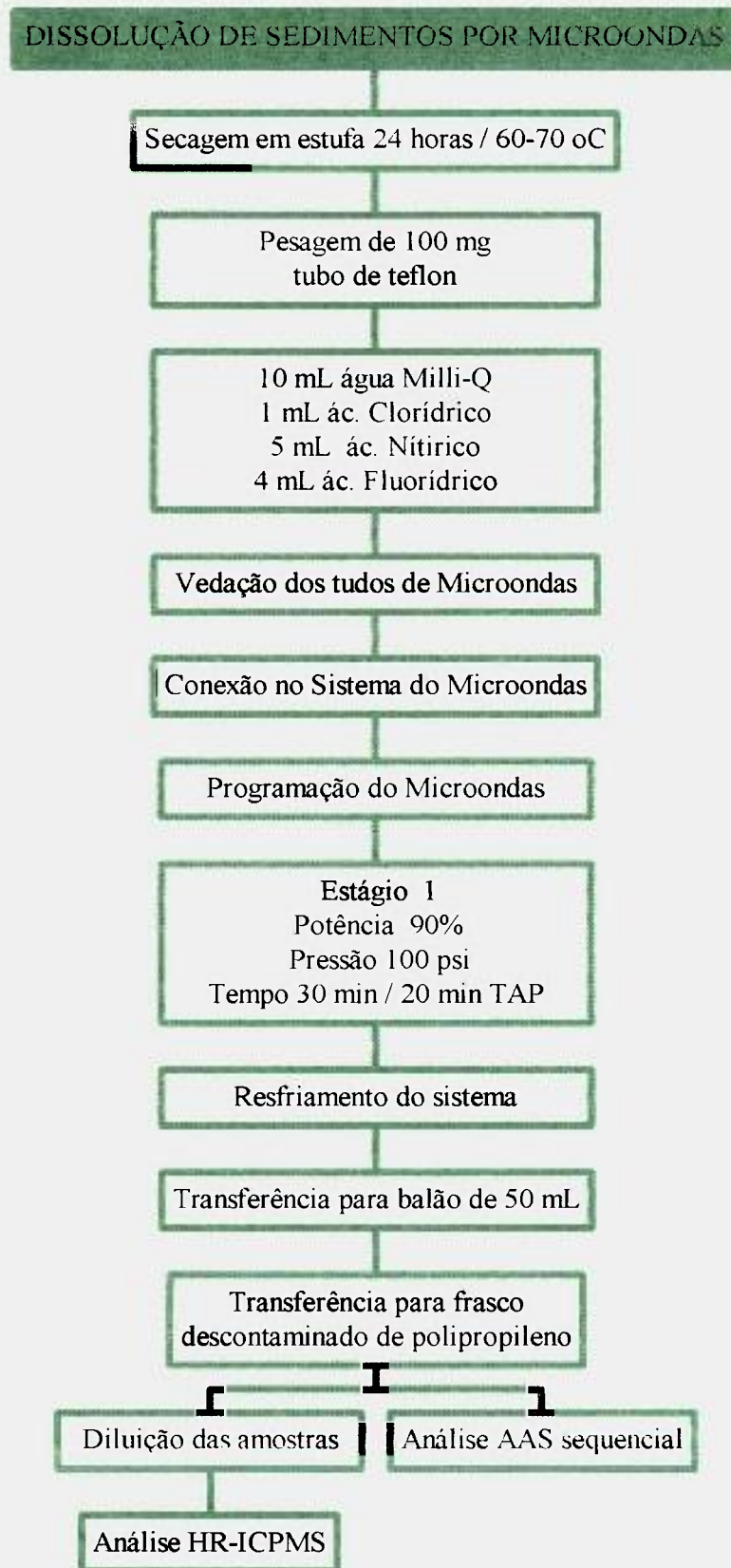


Figura 27. Fluxograma do processo de dissolução de sedimentos via microonda com sistema fechado.

## 5.5. Análises de Material de Referência

Neste trabalho foram utilizados três diferentes materiais de referência para as análises dos elementos majoritários e minoritários. Os materiais de referência utilizados foram:

- NIST 1646a – Estuarine Sediment
- NIST 2704 –Buffalo River Sediment
- MURST-ISS-A1 – Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements

Foram analisados os elementos Al, K, Mg, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn por AAS e Pb, Cd, Sn, Li, U, Ti, V e Co por HR-ICPMS.

Este estudo tem como objetivo a avaliação do procedimento como um todo, onde verifica-se a recuperação dos elementos presentes nestes materiais de referência. E com isto, é possível verificar se o método adotado é reprodutível ou não. O outro ponto importante da análise do padrão é a verificação do comportamento da técnica analítica usada.

A correção por peso seco foi realizada da mesma maneira que é descrito nos respectivos certificados dos materiais de referência. Os materiais de referência foram dissolvidos conforme descrito no capítulo de dissolução de amostras e material de referência. Os certificados dos materiais de referência apresentam-se nos anexos.

## 5.6. Validação da Metodologia <sup>81</sup>

A definição usada para validação na ISO 8402 é a seguinte: "confirmação por exame e provisão de evidência objetiva em que as exigências particulares para um uso intencional específico são cumpridas". Esta definição deixa a impressão de operações limitadas e bem definidas (exatas).

As metodologias são desenvolvidas para o alcance de alguma aplicação intencional. As exigências particulares devem em muitos casos ser interpretadas de um modo flexível assim como as exigências de natureza geral.

No processo de validação o objetivo é afirmar que as metodologias utilizadas são boas bastante com respeito a representabilidade, reprodutibilidade e repetibilidade.

A validação de metodologias cobre uma grande extensão de incerteza, repetibilidade e reprodutibilidade do método.

Para desenvolver uma metodologia representativa, é necessário o conhecimento adequado do uso prático do método e das reais condições do material a ser estudado. Baseado em tal conhecimento, podem ser identificadas as propriedades representativas para ser determinada pela validação.

Os fatores que afetam a validação, principalmente com relação a incerteza, podem se agrupar em três categorias principais.

1- Fator Humano: é relacionado à competência do pessoal e pode ser controlado por:

- Conhecimentos e educação profissional básica.
- Experiência de treinamento / prática de trabalho.
- Psicológico.

2- Fatores Ambientais: é associado ao ambiente onde o método é executado. Entre outros deve ser avaliado o efeito dos seguintes parâmetros e controle correto dos mesmos:

- Condições atmosféricas (temperatura, pressão, umidade).

- Poluição / contaminação.
- Outras características ambientais.

3- Fatores instrumentais e técnicos: são relacionados à construção e características funcionais do método e equipamento de medida, como também para outras operações técnicas envolvidas. Estão geralmente relacionados a:

- Amostragem
- Homogeneidade
- Metodologia
- Equipamento

O efeito destes pode ser minimizado e pode ser mantido sob controle pelas seguintes providências:

- Definir o equipamento quanto a sua necessidade.
- Ter uma descrição clara da metodologia como também a operação de equipamento.
- Estabelecer procedimentos para controle operacional e de calibração.

A validação de um método é um dos elementos básicos em sistemas de qualidade e que integra os programas de boas práticas de laboratório. Visa assegurar que o método utilizado seja adequado ao que se propõe identificar ou quantificar, podendo-se empregar diferentes procedimentos, em função do objetivo da análise.

No Grupo de Caracterização Isotópica (GCI) - IPEN, onde foi realizado este trabalho, existe um programa de qualidade em andamento. Neste programa são solucionados ou controlados fatores que podem afetar a qualidade das análises químicas realizadas <sup>82</sup>.

Após decidida a necessidade da implantação do programa de garantia de qualidade, foram realizadas as seguintes ações:

- Definição de operações de laboratório e práticas que devem ser avaliadas com respeito a necessidade de qualidade assegurada.
- Os requerimentos que devem ser desenvolvidos para a qualidade assegurada.

- Os procedimentos que devem ser escritos para constituir as "boas práticas de laboratório".

Dentre os procedimentos de qualidade, foram utilizados para a realização deste trabalho os seguintes:

- Calibração de instrumentos: todo equipamento que tenha influência sobre a exatidão de resultados, em alguma análise, é calibrado antes de ser utilizado.
- Calibração da balança analítica : a calibração se realiza mediante padrões de massa de elevada qualidade em uma faixa da escala de massa da balança.
- Calibração de materiais de vidro (balão volumétrico): a medida da capacidade de um balão volumétrico se realiza a partir da massa do volume de água contido no interior do balão a uma determinada temperatura e uma constante de conversão denominada densidade.

Em uma análise global das incertezas apresentadas pelo controle de qualidade do GCI-IPEN, pode-se observar que vários problemas puderam ser solucionados. Dentre aqueles três grupos de fatores que influenciam as análises, foram solucionados ou controlados os fatores listados abaixo:

1- Fatores Humanos: solucionados ou controlados pelos treinamentos realizados no grupo. Nestes procedimentos foram realizados treinamentos em equipamentos instrumentais, manuseio de vidrarias, procedimentos de laboratório e programa de qualidade.

2- Fatores Ambientais: todas as condições atmosféricas são muito bem controladas, como também as possíveis fontes de poluição do ambiente de laboratório como a sua contaminação.

3- Fatores Instrumentais: são os mais complexos de controle. Através do programa de qualidade implantado pode-se verificar o nível de incerteza que é atribuído por cada tipo de instrumento do laboratório.

No programa de qualidade do GCI foi verificado que todos os equipamentos proporcionam uma incerteza com relação a medida feita em um determinado instrumento. Um exemplo de um resultado desse programa pode ser visto na Figura 28, onde é apresentado resultados das calibrações de balões volumétricos de 50 mL. Verifica-se nesta Figura que os valores encontrados nas calibrações estão sempre dentro de um limite, sendo este inferior ou superior de seu volume nominal, apresentando-se com uma média aceitável para o instrumento.

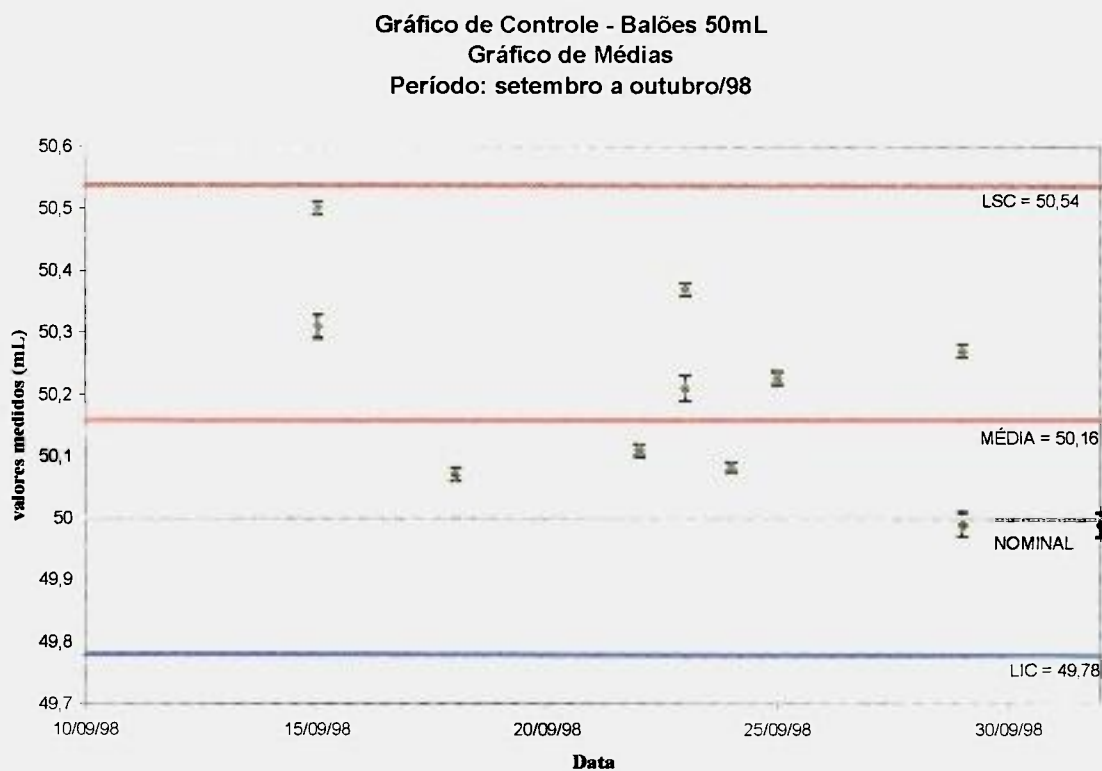


Figura 28. Programa de qualidade do GCI-IPEN para balão volumétrico de 50 mL.

No programa de qualidade do GCI, verificou-se que através da análise de todos os instrumentos e as suas respectivas incertezas dos equipamentos utilizados neste trabalho (balança analítica, balões volumétricos, micro-pipetas, HR-ICPMS, AAS, etc.) os que apresentaram maiores valores de incerteza foram o HR-ICPMS e o AAS, com uma

incerteza de  $\pm 3\%$ . A soma das incertezas de todos os outros equipamentos utilizados são bem inferiores às desses dois.

Dessa forma, as incertezas tratadas nesta validação estarão unicamente relacionadas as próprias incertezas instrumentais do HR-ICPMS e do AAS, pois são as mais significativas de todo o procedimento analítico.

Assim para a validação da metodologia em questão, utilizou-se o material de referência MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements.

Foram dissolvidas 8 amostras deste material de referência, em oito dias diferentes. A metodologia de dissolução é a mesma descrita anteriormente e os elementos metálicos analisados são os mesmos dos materiais de referência, num total de 17 elementos.

A importância de se dissolver uma amostra em cada dia está no fato de incluir neste processo todos os erros ocorridos, o erro de pesagem, os erros de diluições, os erros instrumentais, entre outros.

## **5.7. Análises das Amostras de Sedimentos Antárticos**

O método analítico desenvolvido no presente trabalho, com utilização das técnicas de AAS para quantificar os elementos majoritários e HR-ICPMS para os elementos minoritários, aplicado à análise de sedimentos coletados na Baía do Almirantado, Península Antártica.

As amostras foram dissolvidas da mesma forma que os materiais de referências. A metodologia está descrita no capítulo de dissolução de amostras e material de referência.

Com os resultados obtidos foram realizadas uma análise qualitativa, onde foram observados as concentrações nos devidos pontos de coleta e uma possível correlação.

Aos resultados obtidos aplicou-se análise multivariada, utilizando-se o programa estatístico de análise de componentes principais.

Foram realizadas análises em amostras triplicatas para cada ponto de coleta.

### 5.7.1. Análise Multivariada

A quimiometria é a química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de medição e experiência e também converter dados químicos em informações para que possam ser utilizados na redução de problemas. Um dos métodos estatísticos muito utilizado é a análise multivariada por componentes principais.

Com os recentes avanços nas técnicas de coletas de dados automatizadas e digitalizadas, tornou-se possível medir rapidamente dezenas de variáveis em centenas de amostras. Neste caso, as análises de dados tradicionais tornaram-se lentas e limitadas porque tratam uma ou duas variáveis de cada vez. As técnicas de análise multivariada tratam todas as variáveis simultaneamente, podendo rapidamente extrair as variáveis importantes e identificar as relações fundamentais para a caracterização da amostra.

Os resultados obtidos para as amostras mostram que a análise dos dados não podem ser feitas por observação direta, pois apresentam muita similaridade, sendo portanto necessário o tratamento com métodos estatísticos multivariados.

Muitas técnicas estatísticas multivariadas têm sido desenvolvidas, as principais em termos quimiométricos para classificar as amostras em grupos de comportamento semelhante são: a regra do vizinho mais próximo (K-Nearest Neighbor), a análise de agrupamento hierárquico (Hierarchical Cluster Analysis) e a análise de componentes principais (Principal Component Analysis)<sup>83</sup>.

Para as análises estatísticas foi utilizado o pacote computacional SPSS for Windows (Statistical Package for the Social Sciences).

A análise dos componentes principais tem sido muito usado, para estudar uma variedade de problemas de interesse em química analítica. Esta técnica consiste em rescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise de dados. As  $n$ -variáveis originais geram, através de combinações lineares,  $n$ -componentes principais, cuja característica é que os dados são obtidos em ordem

decrecente de variância. Assim, o componente principal 1 apresenta mais informações estatísticas que o componente principal 2, o qual apresenta mais informações estatísticas que o componente principal 3, e assim sucessivamente.

Este tipo de análise apresenta outros nomes alternativos, como por exemplo, análise fatorial, projeção de autovalores, decomposição em valores singulares e expansão de Karhunen-Loeve.

A análise multivariada de componentes principais calcula, a partir das variáveis originais através de combinações lineares, outras novas variáveis, as quais são chamadas de componentes principais.

Os dados originais são algumas vezes redundantes, porque contém várias correlações entre as variáveis e entre objetos. As novas variáveis são calculadas levando-se em conta as correlações presentes nos dados, mas elas mesmas não são correlacionadas entre si. Desta forma a estrutura dos dados torna-se aparente no espaço destas novas variáveis, podendo ser mais facilmente interpretada.

A finalidade principal do método é a redução da dimensão da matriz de dados, mas ele pode ser usado para construir modelos de classificação para novos dados medidos para o mesmo sistema.

De acordo com Neves <sup>84</sup>, a análise de componentes principais é um método estatístico multivariado que tem por objetivo reduzir dimensionalidade, transformando múltiplas variáveis em algumas poucas variáveis compostas, extraídas das originais, levando em consideração a correlação entre elas.

Uma vez que é impraticável representar graficamente mais que três dimensões (eixos X, Y, Z), torna-se necessário reduzir as variáveis iniciais em poucas variáveis, mantendo, entretanto, o máximo da informação original.

Para Neves, o grande interesse neste tipo de análise é a obtenção de dados que possam ser utilizados na determinação da similaridade ou de dissimilaridade entre os grupos de estudo.

## 6. Condições Experimentais

### 6.1. Calibração do Espectrômetro de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo

Para o HR-ICPMS efetuam-se alguns ajustes antes de iniciar-se a análise propriamente dita. Esses ajustes são realizados para a otimização da sensibilidade e ajuste dos picos nas respectivas massas isotópicas.

Inicialmente realiza-se uma visualização de como estão apresentados os sinais para vários isótopos. Esses devem apresentar-se em locais pré-determinados pela razão  $m/z$  de cada íon formado. Se o sinal de um íon não apresentar-se na região esperada, uma calibração de massa é realizada para o ajuste do sinal desse íon na sua respectiva massa. Na calibração de massa é utilizada uma solução contendo vários elementos (solução multielementar) para que possam ser ajustados os picos de íons de baixa massa, como o lítio, até os íons de massas altas, como é o caso do urânio.

São utilizados pontos de referência de massa no espectro para realizar esta calibração. Esses pontos de referência são na verdade a massa de alguns elementos a serem observados, os quais apresentam intensidades conhecidas para uma determinada concentração. Alguns elementos de referência para essa calibração são  $^9\text{Be}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{238}\text{U}$ , como também os próprios elementos metálicos de estudo.

Em seguida, são ajustados os fluxos de gases, sendo um ajuste separado para cada gás, ou seja, um para o gás carregador, um para o intermediário e um último para o gás de suporte do plasma. As condições otimizadas para esses ajustes são obtidas através da melhor sensibilidade apresentada pelos picos dos íons formados.

Na obtenção da sensibilidade adequada, os diferentes parâmetros instrumentais são ajustados utilizando uma solução de índio de concentração 10  $\mu\text{g/L}$  e a intensidade do pico do íon observado é com relação ao isótopo  $^{115}\text{In}$ .

Após o ajuste dos gases, é otimizado a radio-frequência do plasma, e em seqüência, é ajustado o fluxo de introdução de amostras proveniente da bomba peristáltica. Esses parâmetros também são controlados e monitorados através do sinal do  $^{115}\text{In}$  obtido para o ajuste da máxima sensibilidade.

Por último, é ajustado a tocha do HR-ICPMS, a qual é montada em uma caixa, localizada na entrada do espectrômetro, a qual possui mecanismos que possibilitam o ajuste vertical e horizontal da mesma, possibilitando um posicionamento adequado do plasma com respeito a interface dos cones amostradores.

As condições operacionais otimizadas do equipamento estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições Operacionais Otimizadas para as Análises por HR-ICPMS.

Condições Operacionais Otimizadas	
Fluxo do gás carregador (L/min.)	0,5-1,2
Fluxo do gás intermediário (L/min.)	0,90
Fluxo do gás do Plasma (L/min.)	15
RF (kW)	1250
Cone amostrador	Pt
Skimmer	Pt
Modo de aquisição	EScan
Nº de scans	20
nº de aquisições por seguimento de massa	200
Detecção do íon	Analog/counting
Velocidade do scan	0,6 s/mass range

Essas condições são otimizadas para produzirem um melhor sinal com baixo ruído de fundo, uma estabilidade adequada para as análises e uma sensibilidade significativa para a quantificação dos elementos metálicos por HR-ICPMS.

A otimização do HR-ICPMS não deve ser feita somente em relação a altura do sinal e separação dos mesmos, pois, existem outros parâmetros que afetam a resposta analítica do instrumento e podem proporcionar a formação de íons moleculares e íons de dupla carga, como foi descrito por Beauchemin<sup>85</sup>.

Nos resultados gráficos das análises realizadas, temos na coordenada os valores das intensidades obtidas (contagens por segundo), e na abscissa a razão da massa do isótopo do elemento metálico a ser analisado pela sua respectiva carga.

Os isótopos dos elementos metálicos analisados neste trabalho formam íons monovalentes, ou seja, de carga +1. Assim a sua massa detectada no multiplicador de elétrons, é a razão da massa do íon pela sua carga, que no caso é +1.

Dessa forma, pode-se observar nas Figuras 29 a 35 que o pico de intensidade está sobre a massa de cada íon produzido do respectivo isótopo, caracterizando o elemento a ser analisado.

A massa de cada íon metálico produzido e detectado no multiplicador de elétrons é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11. Massa dos íons metálicos detectados no multiplicador de elétrons.

Elemento metálico	Isótopo estudado	Íon do isótopo	Massa do íon u.m.a.	Abundância %
Li	<sup>7</sup> Li	<sup>7</sup> Li <sup>+</sup>	7,01600	7,50
Cd	<sup>112</sup> Cd	<sup>112</sup> Cd <sup>+</sup>	111,90276	24,13
	<sup>114</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd <sup>+</sup>	113,90336	28,73
Sn	<sup>120</sup> Sn	<sup>120</sup> Sn <sup>+</sup>	119,90220	32,97
	<sup>124</sup> Sn	<sup>124</sup> Sn <sup>+</sup>	123,90527	5,79
Pb	<sup>208</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb <sup>+</sup>	207,97664	52,40
U	<sup>238</sup> U	<sup>238</sup> U <sup>+</sup>	238,05079	99,27

Os sinais obtidos para os elementos analisados por HR-ICPMS estão apresentados nas Figuras 29 a 35.

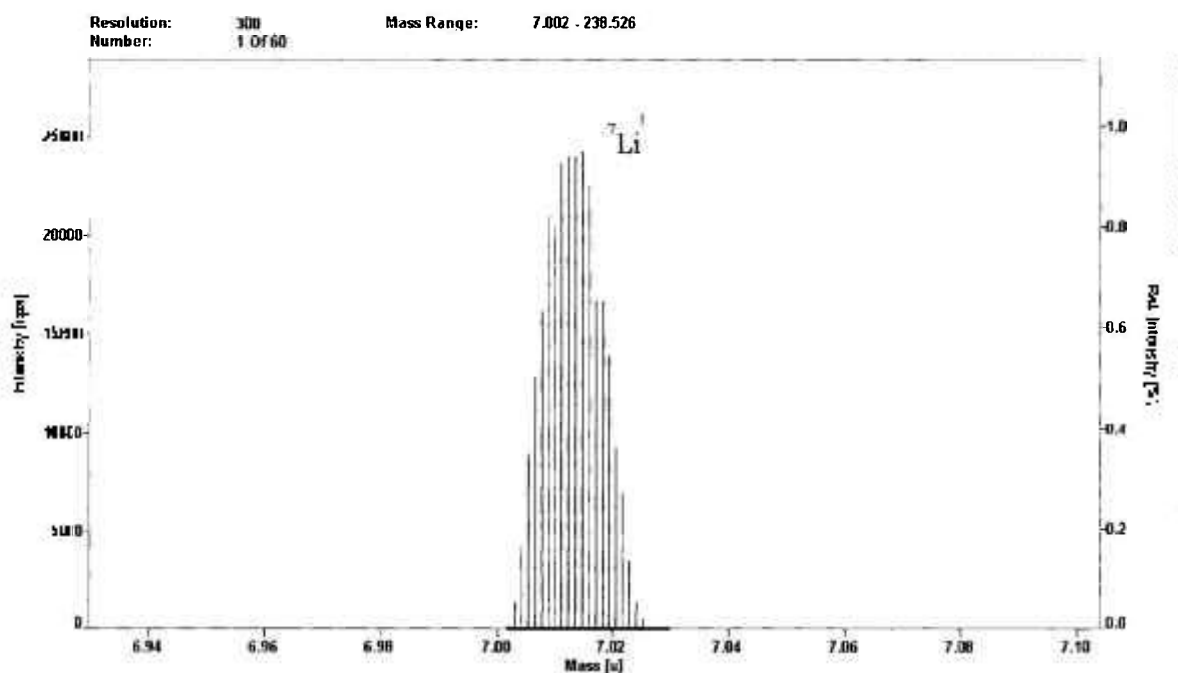


Figura 29. Intensidade do <sup>7</sup>Li em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

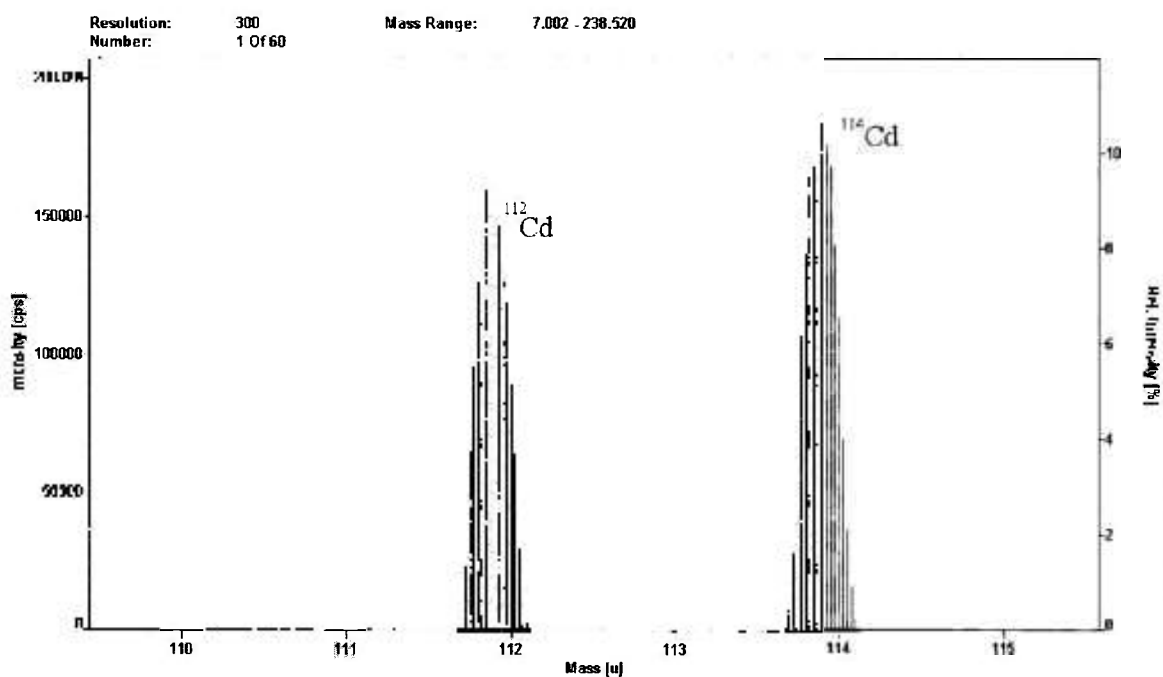


Figura 30. Intensidade dos isótopos de <sup>112</sup>Cd e <sup>114</sup>Cd em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

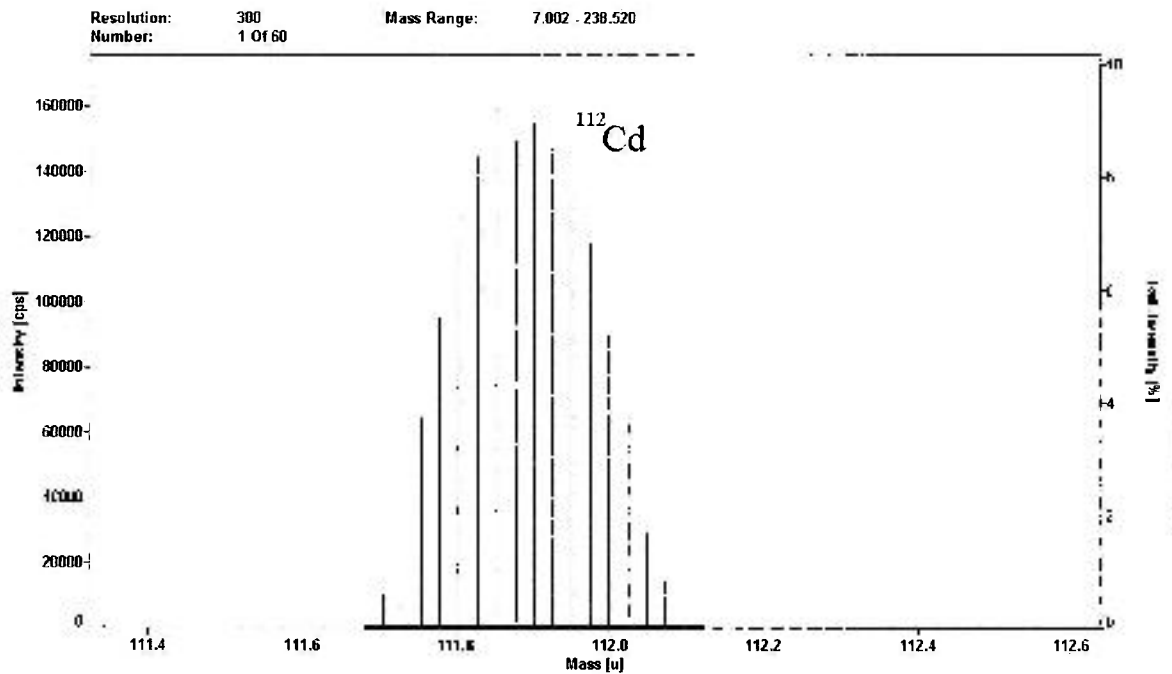


Figura 31. Intensidade do  $^{112}\text{Cd}$  em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

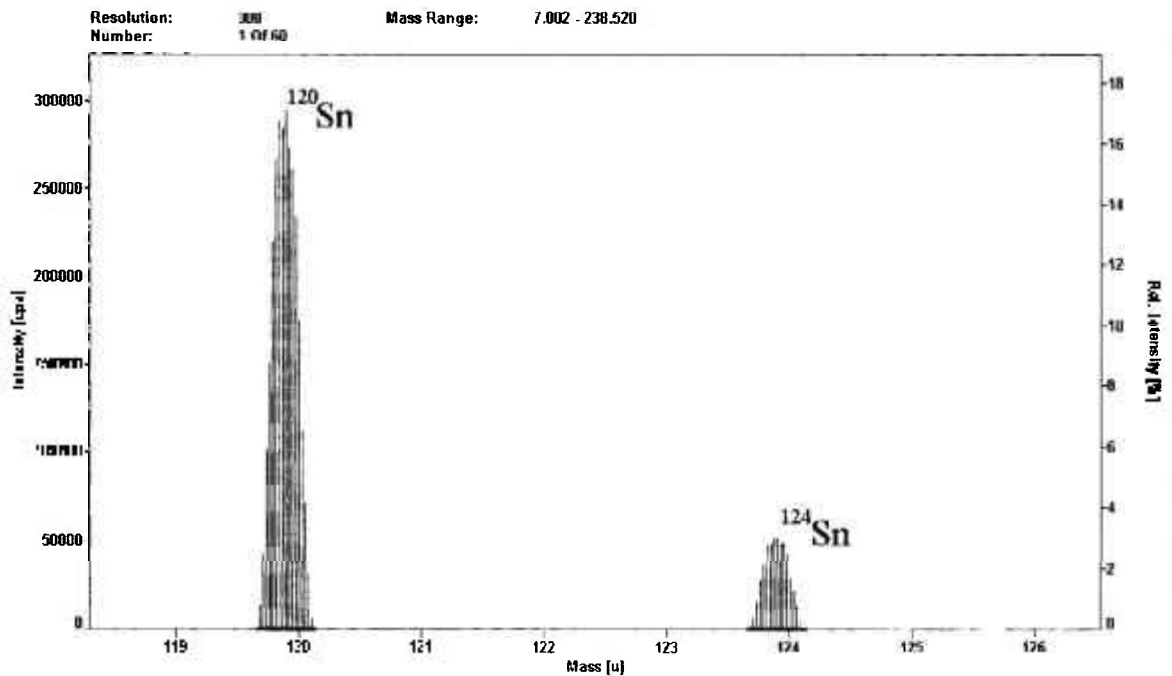


Figura 32. Intensidade dos isótopos de  $^{120}\text{Sn}$  e  $^{124}\text{Sn}$  em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

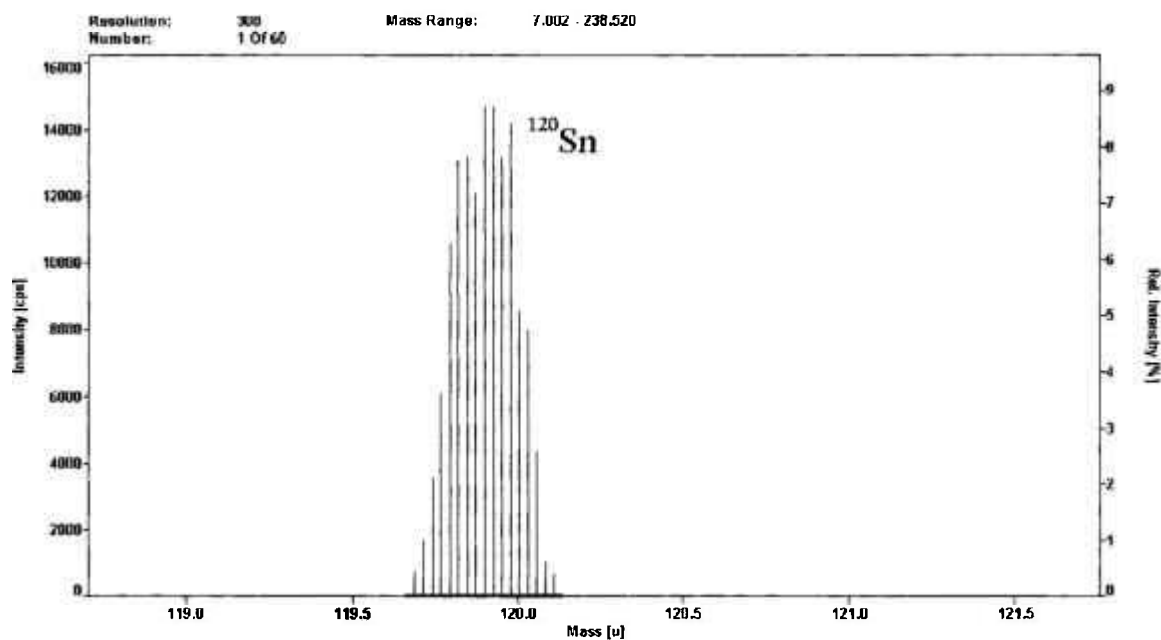


Figura 33. Intensidade do  $^{120}\text{Sn}$  em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

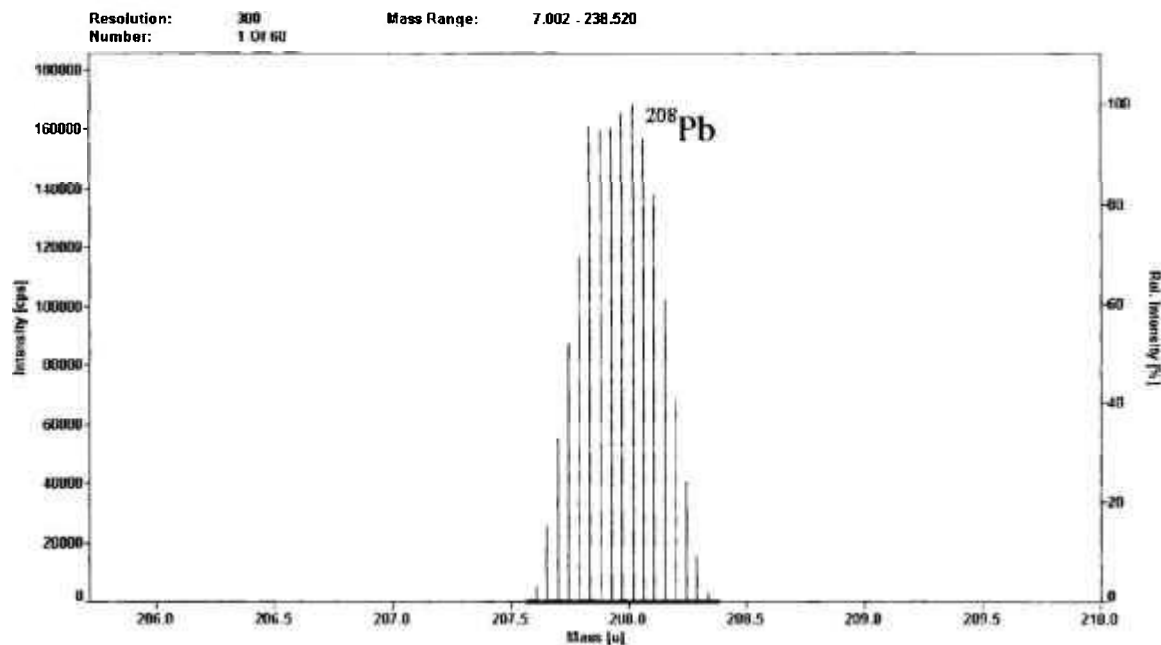


Figura 34. Intensidade do  $^{208}\text{Pb}$  em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

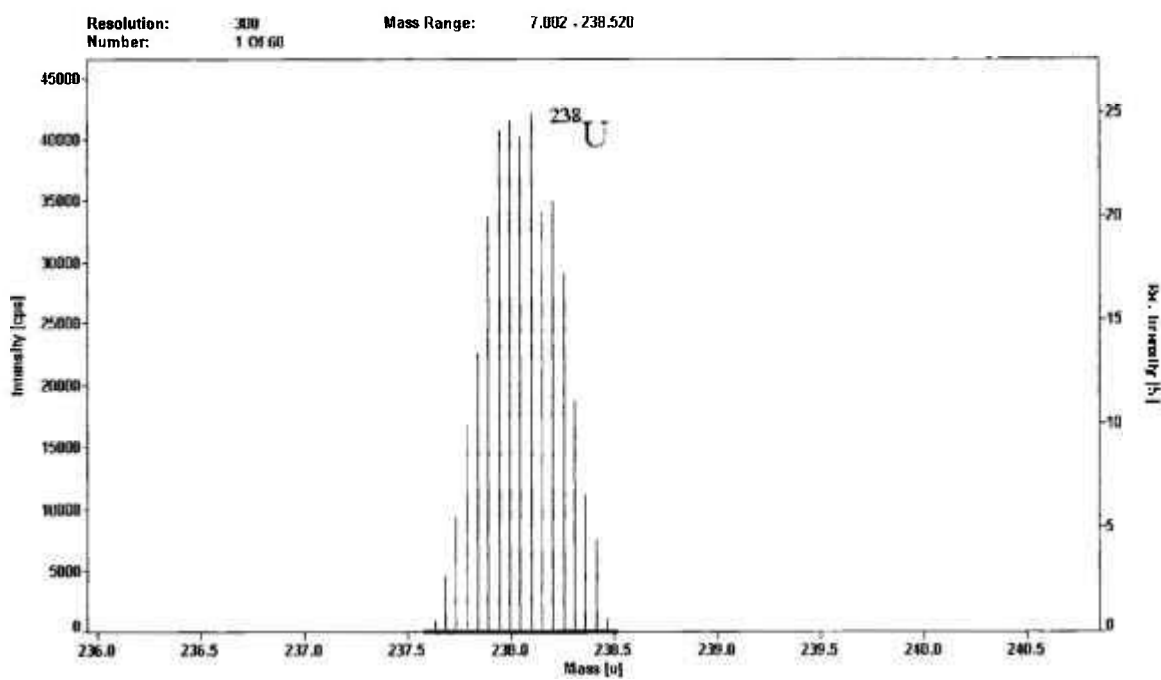


Figura 35. Intensidade do  $^{238}\text{U}$  em função da unidade de massa atômica. Sinal obtido pelo HR-ICPMS em baixa resolução.

## **6.2. Calibração do Espectrofotômetro de Absorção Atômica**

O primeiro ajuste a ser realizado no AAS para as consecutivas otimizações é o ajuste do fluxo de introdução de amostras que deve promover uma aspiração de 5 mL/min.

Em seguida, os parâmetros de análise são dispostos em planilhas separadas por elemento, as quais fazem parte do software do próprio equipamento.

Os fluxos de gases, os comprimentos de onda, fendas de focalização (slit), são todos ajustados automaticamente pelo software.

Após os ajustes operacionais, deve-se alinhar o feixe de luz proveniente das lâmpadas de catodo oco.

Esse ajuste é feito manualmente e monitorado através do sinal do ganho da lâmpada que é apresentado no monitor de vídeo na devida tela de otimização.

As condições operacionais do equipamento estão descritas na Tabela 12.

Após todas essas otimizações realizadas, o aparelho é ligado e então realiza-se o último ajuste, aquele relacionado a posição do queimador. Este é ajustado manualmente e deve estar alinhado com o feixe de luz de excitação, quanto maior o alinhamento maior é a sensibilidade obtida para os elementos analisados.

Tabela 12. Condições Operacionais Otimizadas para Análises Realizadas com AAS-FS 220 Varian.

Condições Operacionais Otimizadas	
Método	Chama
Modo do instrumento	Absorbância
Amostragem	Manual
Calibração	Concentração
Mediadas	Integração
Replicatas do padrão	5
Replicatas das amostras	5
Fator de expansão	1,0
Tempo de medida	1,0 s
Tempo de pré-leitura	5 s
Fluxo do ar	13,50 L/min
Fluxo do acetileno	2,00 L/min

Os parâmetros utilizados para as análises de Fe, Zn, Al, Ni e Cu são apresentadas nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Condições operacionais otimizadas para a análise dos elementos Fe, Zn, Cr, Ni e Cu por AAS.

Parâmetros	Fe	Zn	Cr	Ni	Cu
Tipo de chama	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Comprimento de onda (nm)	372.0	213.9	425.4	341.5	218.2
Slit (nm)	0.2	1.0	0.2	0.2	0.2
Ganho da Lâmpada (%)	54	41	54	35	30
Corrente da lâmpada (mA)	5.0	5.0	7.0	4.0	4.0

Tabela 14. Condições operacionais otimizadas para a análise dos elementos Al, K, Mg e Mn por AAS.

Parâmetros	Al	K	Mg	Mn
Tipo de chama	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Comprimento de onda (nm)	309.3	404.4	202.6	403.1
Slit (nm)	0.5	0.5	1.0	0.2
Ganho da Lâmpada (%)	30	54	33	48
Corrente da lâmpada (mA)	10.0	5.0	4.0	5.0

## **7. Resultados e Discussão**

### **7.1. Figuras de Mérito**

#### **7.1.1. Efeito Matriz**

Para todos os elementos metálicos analisados observou-se uma queda acentuada de sinal para as soluções mais concentradas. O mesmo não acontecendo para as soluções diluídas. Isto é verificado nas Figuras 36 e 37.

Na região onde o fator de diluição é menor (entre 40 e 10 vezes) a queda da intensidade é acentuada, o que indica a supressão de sinal. Esta supressão pode estar relacionada com o aumento da quantidade de sólidos dissolvidos na amostra, diferença na viscosidade, mudança da taxa de nebulização da amostra, fatores esses que podem prejudicar as análises, principalmente na quantificação dos elementos presentes nas amostras.

Para a solução trabalho optou-se por utilizar soluções com um fator de diluição maior do que 50 vezes, pois acima deste fator o efeito causado pela matriz é suprimido. Dessa forma, pode-se quantificar os elementos desejados com um fator de diluição fixo da solução respeitando os valores estipulados acima, pois dessa forma pode-se controlar mais um fator referente ao processo de análise.

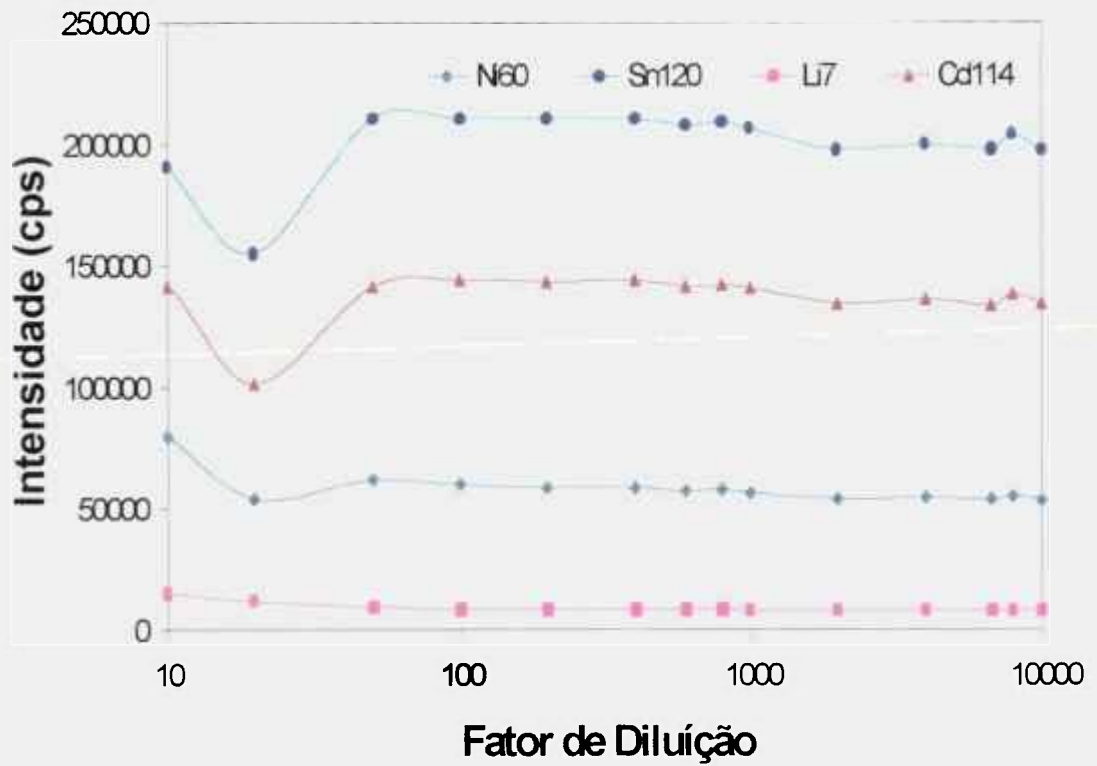


Figura 36. Efeito matriz para o Ni, Sn, Li e Cd. Intensidade em função do fator de diluição da matriz.

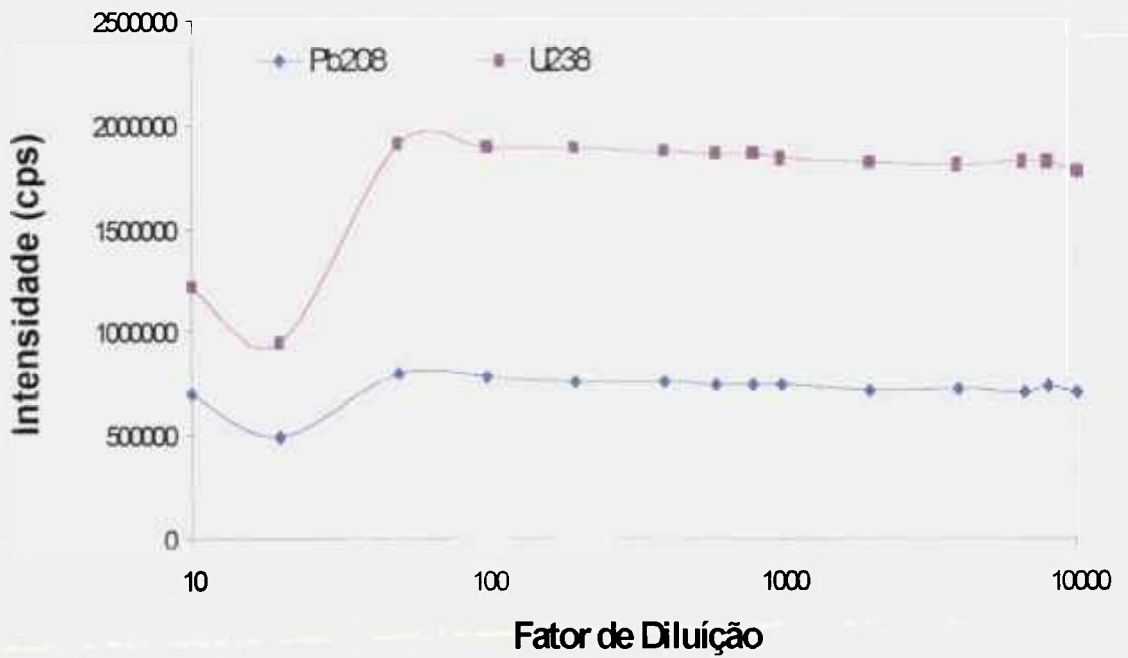


Figura 37. Efeito matriz para o Pb e U. Intensidade em função do fator de diluição da matriz.

### 7.1.2. Limite de Detecção

Os resultados do limite de detecção, sensibilidade e desvio-padrão estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Limite de detecção, sensibilidade e  $\sigma$  para os elementos minoritários.

Elementos	Limite de detecção (ng/L)	Sensibilidade (cps/ppb)	$\sigma$
Li	81,52	830,14	22,55
Cd	2,66	6212,60	5,50
Sn	15,88	5966,42	31,58
Pb	1,32	30923,34	13,57
U	1,20	189222,31	75,43

Tabela 16. Limite de detecção, sensibilidade e  $\sigma$  para os elementos majoritários.

Elementos	Limite de detecção ( $\mu\text{g/L}$ )	Sensibilidade (abs/ppm)	$\sigma$
Cu	31,30	0,019927	2,08
Zn	42,53	0,029787	4,23
Ni	1,87	0,95093	5,95
Al	532,4	0,001549	2,75
Fe	976,9	0,007837	4,75

Conforme o esperado, pode-se observar claramente pelos resultados obtidos, que a sensibilidade do HR-ICPMS é muito maior do que a do AAS. Para o HR-ICPMS os limites estão numa faixa de partes por trilhão (ng/L), enquanto que para o AAS os limites estão numa faixa de concentração de partes por bilhão ( $\mu\text{g/L}$ ).

Esta diferença de sensibilidade está bem caracterizada na literatura, principalmente pelo fato do HR-ICPMS possuir um sistema de detecção muito mais sensível, o que proporciona tais limites de detecção tão baixos.

Comparando-se os limites de detecção encontrados com limites de outras técnicas, pode-se encontrar os valores apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores experimentais obtidos de limite de detecção para o HR-ICPMS e AAS e outras técnicas analíticas.

Elementos	Limite de detecção obtido neste trabalho µg/mL	Absorção atômica <sup>51</sup> µg/mL	Emissão de chama <sup>51</sup> µg/mL	Espectrometria de massa com fonte de plasma <sup>86</sup> µg/mL	Espectroscopia de Fluorescência Atômica <sup>52</sup> µg/mL
Al	0,532**	0.400	0.005	-	0.1
Cd	2,66E-06*	0.002	2	-	1.0E-05
Cu	0,031**	0.040	0.01	7,0E-05	0.001
Fe	0,976**	0.030	0.005	-	0.008
Li	8,15E-05*	0.002	3.0E-04	-	-
Ni	0,001**	0.007	0.3	-	0.003
Pb	1,32E-06*	0.010	0.2	8,0E-05	0.01
Sn	1,59E-05*	0.160	0.5	-	0.05
U	1,2E-06*	100	-	7,0E-06	-
Zn	0,042**	0.070	-	2,0E-05	2.0E-04

\* HR-ICPMS \*\* AAS seqüencial

Na comparação dos limites de detecção obtidos, pode-se verificar o seguinte:

O cádmio foi estudado por HR-ICPMS e apresentou o melhor limite dentre as técnicas citadas, o mesmo ocorre para o lítio, níquel, chumbo, estanho e urânio (dentre esses elementos somente o níquel foi quantificado por AAS).

O zinco, cobre e alumínio apresentaram um limite de detecção similares tanto por HR-ICPMS quanto por AAS.

Dentre os elementos estudados, o ferro foi o que apresentou um limite de detecção maior em comparação com as outras técnicas, mas mesmo assim, por apresentar uma alta concentração na matriz ( $\mu\text{g/mL}$  a percentual), a técnica ainda é satisfatória para a sua quantificação.

### 7.1.3. Estudo da Porcentagem de Recuperação

Pela análise dos resultados obtidos, pode-se observar um aumento constante na intensidade do sinal com o aumento da concentração do analito. Pode ser verificado que ambas as curvas obtidas, a matriz e padrão e só padrão, apresentam o mesmo comportamento, e mais especificamente, apresentam a mesma inclinação da reta, como é observado nas Figuras 38 e 39. Isto indica que não há a presença de interferências, o que possibilita uma boa porcentagem de recuperação.

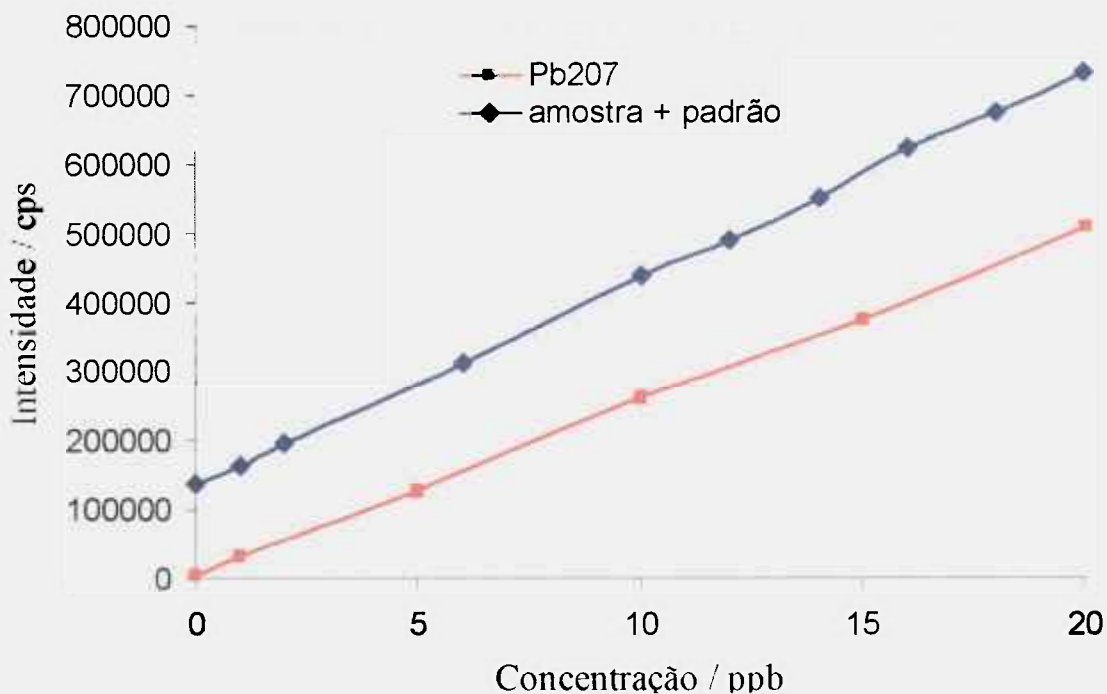


Figura 38. Estudo do recuperado para o  $Pb^{207}$  em matriz de sedimentos.

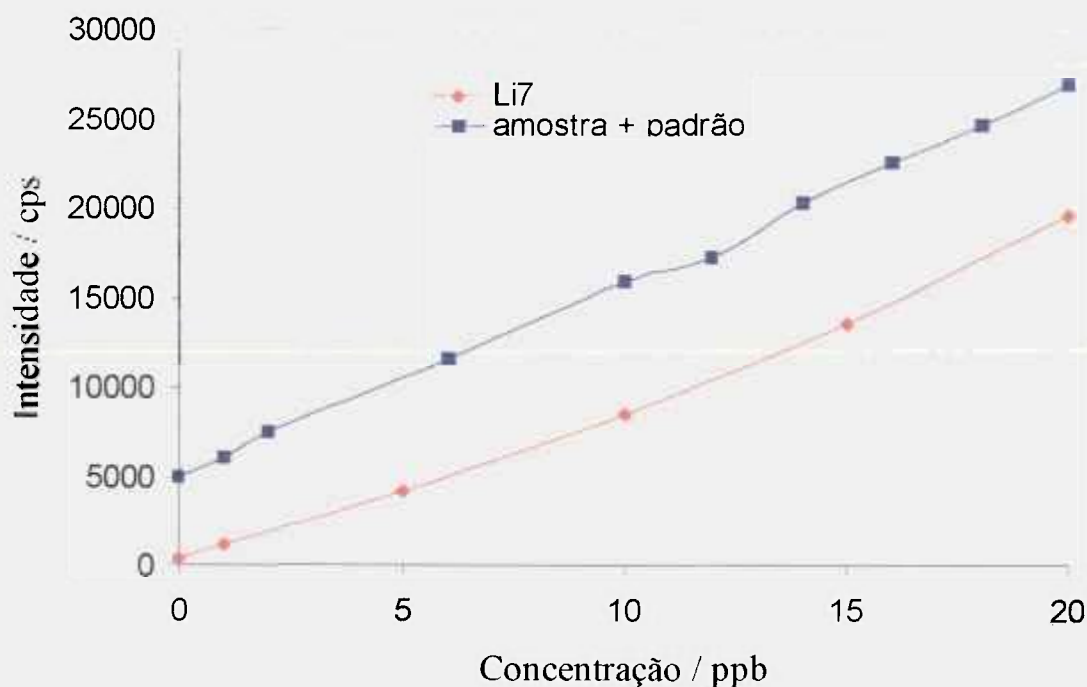


Figura 39. Estudo do recuperado para o  $\text{Li}^7$  em matriz de sedimentos.

Foi calculado pela curva de calibração a quantidade de cada elemento presente nas amostras e foi subtraído a quantidade dos elementos presentes no padrão, e verifica-se as seguintes porcentagens de recuperação nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos minoritários.

Solução ( $\mu\text{g/L}$ )	Li %	Cd %	Sn %	Pb %	U %
1	116,0	101,7	46,7	105,4	105,4
2	130,2	109,3	74,6	122,4	110,5
6	111,9	96,9	95,4	107,6	97,5
10	110,5	99,7	99,9	112,3	100,0
12	103,3	98,1	102,3	108,0	97,8
14	104,9	100,1	98,9	107,3	98,9
16	104,5	99,7	98,9	111,9	95,6
18	99,4	101,7	97,9	109,8	97,3
20	103,4	102,4	98,2	111,0	98,2

Tabela 19. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos majoritários.

Solução ( $\mu\text{g/mL}$ )	Cu %	Ni %	Zn %
5	83,4	89,3	99,6
10	81,1	86,8	88,8
15	86,2	88,9	89,9
20	84,9	87,8	86,5
25	85,0	89,5	88,1

Pode ser observado pelos resultados obtidos, que os valores de recuperação variam de 93 a 112% para a faixa de concentração estudada. No caso do estanho, verificou-se uma baixa porcentagem de recuperação para concentrações inferiores a  $2 \mu\text{g/L}$ , pois esta diretamente relacionado ao limite de detecção, pois o valor é muito baixo para as medidas em HR-ICPMS.

Acima deste valor não foi observado nenhuma influência da matriz ou de outros interferentes para os elementos de interesse como pode ser observado pela porcentagem de recuperação obtida para os elementos.

## **7.2. Análises de Material de Referência**

Os resultados obtidos para os materiais de referência são apresentados nos gráficos a seguir. Os valores certificados e os valores medidos foram normalizados pela razão entre a concentração obtida e a concentração apresentada no certificado.

Os desvios apresentados pelos valores certificados aparecem nos gráficos com a seguinte simbologia em coloração azul ( I ). Para os valores medidos, esses desvios aparecem com a mesma simbologia, só que de coloração vermelha ( I ).

Alguns elementos apresentam somente valores de informação, não apresentando desvio-padrão no certificado do material. Dessa forma, a concentração obtida desses elementos estão simbolizadas nos gráficos com coloração verde ( I ).

Os resultados foram os seguintes:

Tabela 20. NIST 1646a – Estuarine Sediment.

Elementos	Valor Certificado			Valor Obtido		
	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %
Al	22970	180	0,78	22580	1338	5,93
Cd	0,148	0,007	4,73	0,126	0,004	3,17
Co*	5	-	-	6,75	0,14	2,07
Cr	40,9	1,9	4,64	40,6	1,0	2,46
Cu	10,01	0,34	3,40	10,23	0,23	2,25
Fe	20080	390	1,94	20280	1080	5,33
K	8640	160	1,85	8769	115	1,32
Li*	18	-	-	18,7	0,5	2,67
Mg	3880	90	2,32	3811	123	3,24
Mn	234,5	2,8	1,19	235,1	6,0	2,57
Ni*	23	-	-	22,9	0,36	1,57
Pb	11,7	1,2	10,25	11,9	0,2	1,68
Sn*	1	-	-	1,13	0,02	1,77
Ti	4560	210	4,61	4454	111	2,51
U*	2	-	-	2,68	0,05	1,87
V	44,84	0,76	1,70	45,74	0,74	1,61
Zn	48,9	1,6	3,27	47,1	0,72	1,53

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo.

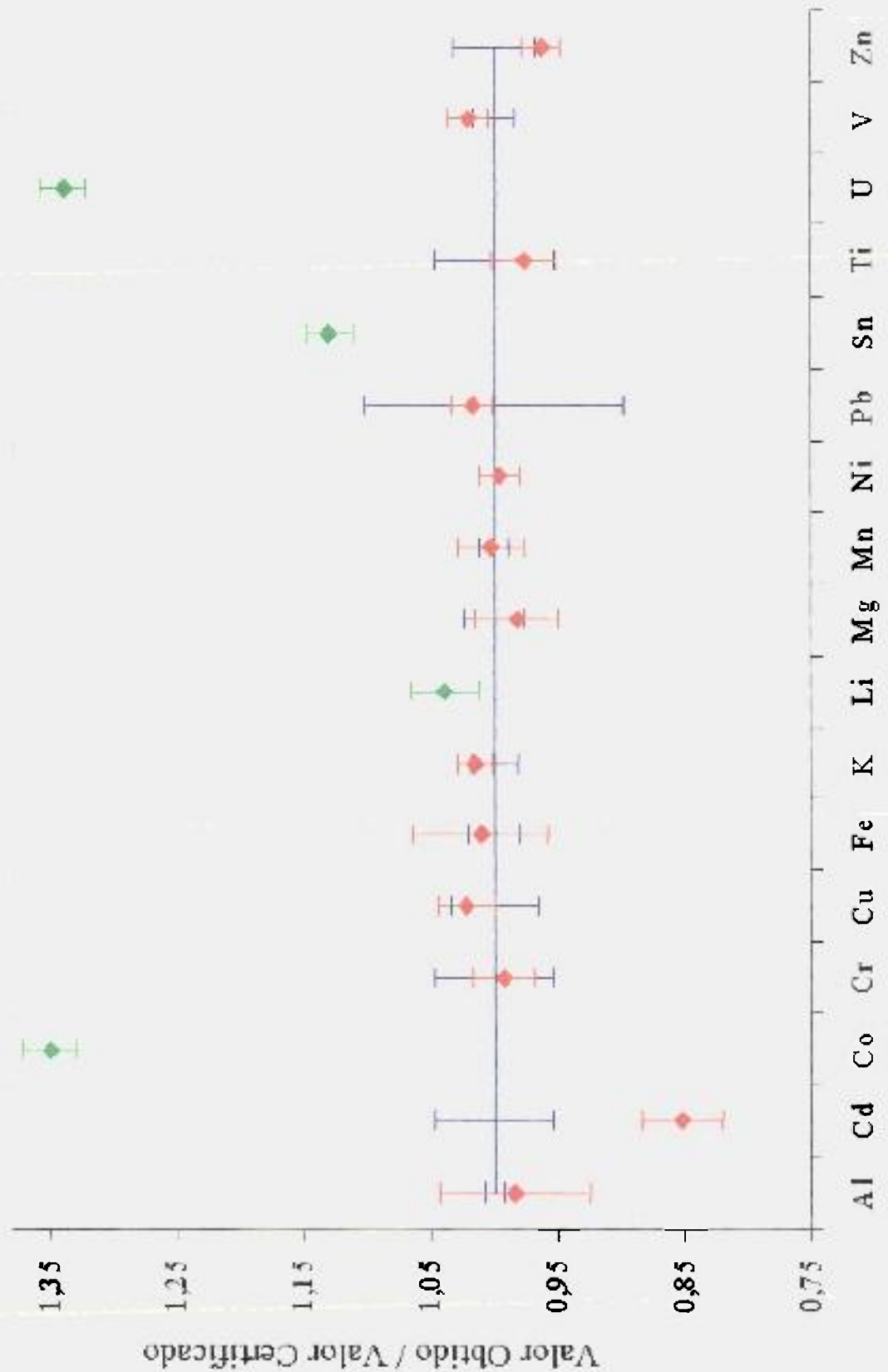


Figura 40. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência NIST 1646a para os elementos estudados.

Tabela 21. MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements.

Elementos	Valor Certificado			Valor Obtido		
	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %
Al	67100	3300	4,92	65932	1953	2,96
Cd	0,538	0,027	5,02	0,574	0,002	4,01
Co	6,87	0,31	4,51	5,94	0,04	0,61
Cr	42,1	3,4	8,08	42,8	3,0	6,98
Cu*	5,79	1,59	27,46	4,91	0,27	5,50
Fe	24400	700	2,87	24561	411	1,68
Li**	-	-	-	26,34	0,49	1,86
Mg*	15200	1292	8,5	14688	138	0,94
Mn	446	19	4,26	442	5	1,14
Ni	9,56	1,05	10,98	9,10	0,24	2,64
Pb	21	2,9	13,81	22,4	1,1	4,79
Sn*	2,59	0,60	23,17	2,48	0,12	4,84
Zn	53,3	2,7	5,07	52,4	0,9	1,71

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo.

\*\* elemento não certificado e sem valor de concentração informativo.

Para alguns elementos deste material de referência não existem valores de concentração certificados. Esses elementos apresentam um ou mais valores de informação apresentados por diferentes laboratórios do programa de certificação do material de referência, como é o caso dos elementos K, Ti, U e V.

Para esses casos foi efetuado um cálculo da média das concentrações para cada elemento individualmente e a incerteza foi calculada através da expressão abaixo. Utilizando-se esta média pode-se comparar os valores obtidos, pois utilizando todos os valores apresentados no certificado do material não é possível uma comparação direta.

$$\text{Incerteza} = \sqrt{(a)^2 + (b)^2 + (c)^2 + \dots + (n)^2} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $n$  são as incertezas individuais para cada resultado de concentração do elemento metálico.

Tabela 22. Valores de concentrações informados por vários laboratórios para alguns elementos do material MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements. (Anexo2)

Elementos	Valor Sugerido		
	Concentração	Desvio	RSD
	$\mu\text{g/g}$	Padrão	%
K*	25750	2650	10,29
	28670	2010	7,01
	25400	1880	7,40
	28106	1242	4,42
Ti*	2800	300	10,71
	3210	401	12,49
	2919	326	11,17
U*	2,4	0,1	4,17
	2,26	0,09	3,98
V*	40,7	2,9	7,13
	51,8	4,7	9,07
	48,6	4,7	9,67

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo.

Tabela 23. Média das concentrações informativas dos elementos não certificados e valores obtidos para o material MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements.

Elementos	Valor Indicado			Valor Obtido		
	Média	Desvio	RSD	Média	Desvio	RSD
	$\mu\text{g/g}$	Padrão	%	$\mu\text{g/g}$	Padrão	%
K*	26981,5	4017,4	14,89	26857,8	1030,6	3,84
Ti*	2976,3	597,6	20,07	2998,3	36,8	1,23
U*	2,33	0,13	5,58	3,05	0,10	3,28
V*	47,03	5,94	12,63	46,52	3,61	7,77

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo médio.

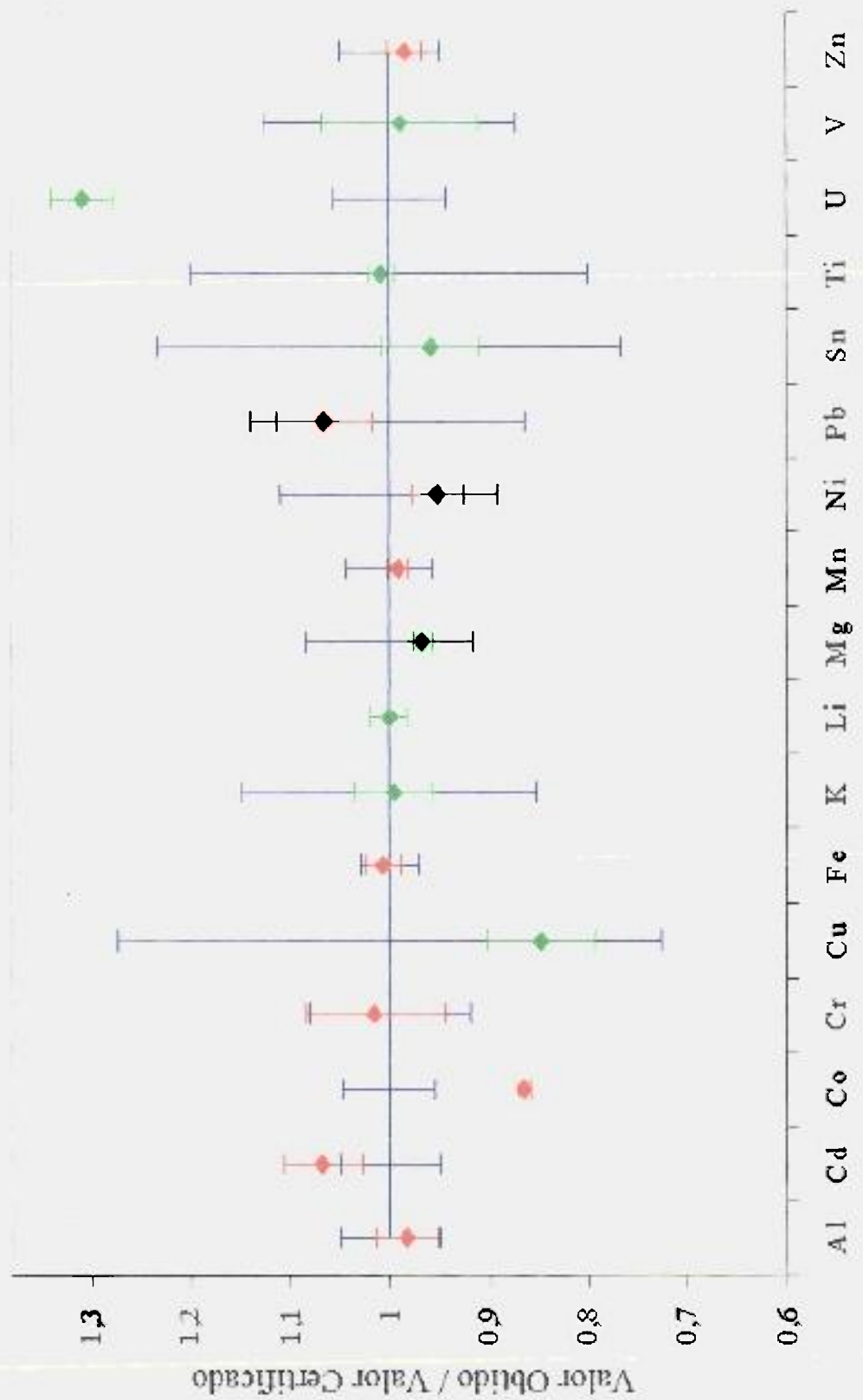


Figura 41. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência MURST-ISS-A1 para os elementos estudados.

Tabela 24. NIST 2704 – Buffalo River Sediment.

Elementos	Valor Certificado			Valor Obtido		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %
Al	61100	1600	2,62	63590	2117	3,33
Cd	3,45	0,22	6,38	3,63	0,15	4,13
Co	14	0,6	4,29	13	0,1	0,75
Cr	135	5	3,70	134	4	2,87
Cu	98,6	5	5,07	97,7	4,2	4,35
Fe	41100	1000	2,43	41050	640	1,56
K	20000	400	2,00	19620	247	1,26
Li	47,5	4,10	8,63	47,8	1,50	3,14
Mg	12000	200	1,67	11908	94	0,79
Mn	555	19	3,42	552	12	2,14
Ni	44,1	3	6,80	42,7	1,6	3,75
Pb	161	17	10,56	163	5	3,07
Sn*	9,5	-	-	9,9	0,2	1,81
Ti	4570	180	3,94	4850	39	0,82
U	3,13	0,13	4,15	3,28	0,12	3,66
V	95	4	4,21	92	2,7	2,92
Zn	438	12	2,74	433	12	2,77

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo.

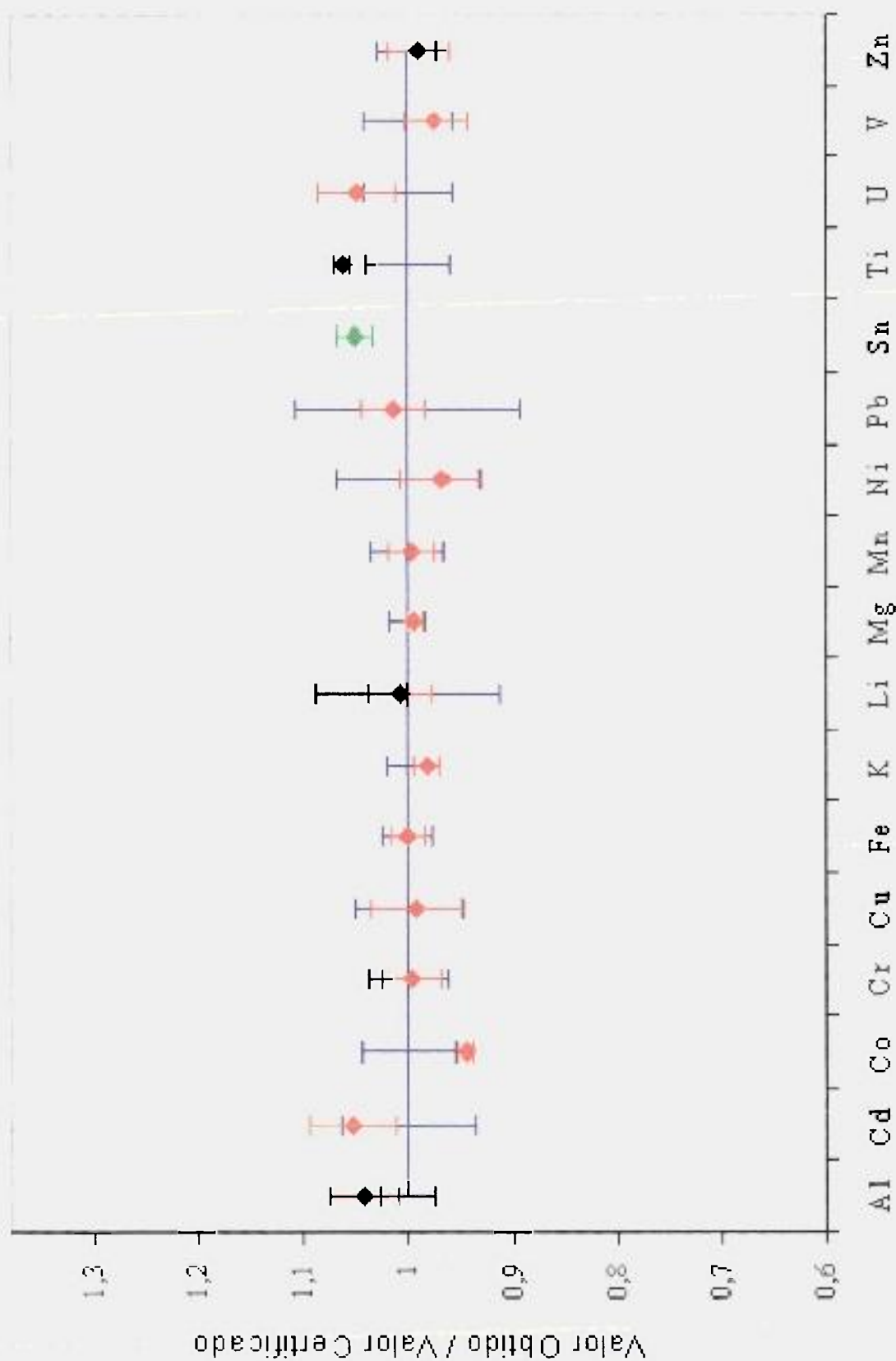


Figura 42. Valor da razão da concentração obtida pela concentração certificada do material de referência NIST 2704 para os elementos estudados.

Tabela 25. Porcentagem de recuperação dos elementos analisados presentes nos materiais de referência.

	NIST 1646a	MURST-ISS-A1	NIST 2704
Elementos	% recuperação	% recuperação	% recuperação
Al	98,3	98,3	104,1
Cd	85,1	106,7	105,2
Co	135,0	86,5	94,6
Cr	99,3	101,5	99,5
Cu	102,2	84,8	99,1
Fe	101,0	100,7	99,9
K	101,5	99,5	98,1
Li	103,9	-	100,6
Mg	98,2	96,6	99,2
Mn	100,3	99,1	99,5
Ni	99,6	95,2	96,8
Pb	101,7	106,4	101,2
Sn	113,0	95,8	104,9
Ti	97,7	100,7	106,1
U	134,0	130,9	104,8
V	102,0	98,9	97,3
Zn	96,3	98,4	98,9

Para o material de referência Nist 1646a, o cádmio apresentou um valor de 14,9% menor que o valor certificado. Os elementos restantes estão dentro da concentração apresentada no mesmo. Este elemento pode ter apresentado este comportamento por estar a uma concentração muito baixa na matriz, e conseqüentemente mais baixa ainda na solução (diluição de 40 vezes) o que provoca uma maior dificuldade em quantificá-lo, sendo que isto está relacionado com a própria recuperação do elemento. O único elemento desse grupo que apresentou um valor diferente de concentração daquela apresentada no certificado foi o Co, que obteve-se uma concentração cerca de 30% maior do que a prevista.

Para os elementos certificados do material de referência MURST-ISS-A1, Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, as concentrações obtidas estão dentro dos valores certificados. Observou-se, pelos resultados obtidos, que a técnica de HR-ICPMS apresenta desvios percentuais relativos inferiores àqueles apresentados pelos materiais de referência.

Para os elementos com valores de concentração informativos, somente o U apresentou concentração acima da prevista, cerca de 34% maior, lembrando que este fato está diretamente ligado com a recuperação deste elemento na metodologia desenvolvida.

A análise do material de referência NIST 2704 foi aquela que apresentou os melhores resultados comparados com os outros materiais de referência. A análise apresentou os menores desvios-padrões relativos (precisão) e também a melhor exatidão.

Para este material, somente o Ti apresentou concentração 6% maior do que a esperada, sendo que o restante dos elementos estão dentro das devidas concentrações fornecidas pelo certificado.

Pode-se verificar que novamente os desvios-padrões encontrados neste trabalho são menores do que aqueles apresentados pelo material de referência.

Em outros trabalhos <sup>73,87</sup> com o material de referência NIST 2704, os elementos semelhantes analisados como o Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Cr, apresentaram concentrações na mesma faixa daquelas apresentadas no certificado do material. Hewitt <sup>75</sup> determinou para o Cd a mesma concentração que foi obtida neste trabalho (3,63 µg/g). Para outros elementos

como Cu, Pb, Zn e Ni, as concentrações também apresentam-se concordantes. O único elemento dentre estes que foi determinada por Hewitt com uma concentração menor foi para o Cr. Em seu trabalho, a concentração para o elemento foi de  $84,5 \pm 2,86$ . No trabalho corrente a concentração obtida para o Cr foi de  $134,3 \pm 3,85$  sendo que aquela apresentada no certificado é de  $135 \pm 5$ .

Stallard <sup>82</sup> analisando em mesma amostra obteve para o Cu e Pb valores menores dos que são apresentados no certificado. Para o Zn a concentração ficou acima da esperada cerca de 30%. O Fe apresentou-se 15% acima da concentração esperada, sendo que as análises foram realizadas por fluorescência de raios-X. No artigo deste pesquisador não é indicado a concentração exata obtida, somente valores indicados.

Não foi encontrado nenhum trabalho utilizando-se os materiais de referência MURST-ISS-A1 e o NIST 1646a.

O MURST-ISS-A1 somente foi distribuído em 1998. Por ser um material de referência novo existe uma dificuldade em encontrar trabalhos publicados. O mesmo ocorre com o NIST 1646a, que somente foi certificado em janeiro de 1995. Na literatura foram encontrados trabalhos com o material de referência NIST 1646, que também é um sedimento certificado mas com concentrações diferentes da atual versão deste material.

Para todos os três materiais de referência, os desvios-padrões obtidos foram baixos, variando-se numa faixa de 0,58 a 5,93% .

Fazendo uma comparação da porcentagem de recuperação para cada material de referência, Tabela 25, verifica-se que para o Nist 1646a esta porcentagem apresenta-se entre 85,1 a 135 %.

Para o material de referência MURST-ISS-A1, a variação da porcentagem de recuperação está entre 84,8 a 130,9 %.

Para o último material de referência Nist 2704, todos os elementos apresentaram uma porcentagem de recuperação entre 94,6 a 106,1 %.

Verifica-se que os elementos que apresentaram uma concentração acima ou abaixo daquela esperada são elementos em que as concentrações não foram certificadas, são somente informadas pelo certificado. Para o Nist 1646a esses elementos são Co, Sn e U e para o MURST-ISS-A1 o U.

Dessa forma pode-se concluir, através dos resultados obtidos que a metodologia desenvolvida apresenta uma boa precisão e uma exatidão adequada para a análise de elementos metálicos nos três tipos de sedimentos, de rio, estuário e marinho.

### 7.3. Validação da Metodologia

Conforme o método descrito para a validação do sistema proposto para o estudo de metais em sedimentos, foram analisadas 8 amostras do padrão MURST-ISS-A1 para 17 elementos, em diferentes dias.

Os resultados para cada amostra estão descritos nas Tabelas 26 a 28.

Tabela 26. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia.

Amostras	Elementos						
	Al	K	Cr	Mg	Zn	Mn	Fe
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
1	65422,96	26290,84	41,11	14653,39	53,37	444,02	25007,98
2	68091,06	26235,14	46,20	14570,90	52,37	436,30	24480,62
3	64284,72	28047,41	40,95	14841,66	51,58	445,82	24196,07
4	63798,15	27209,01	45,06	14324,20	53,19	457,01	24298,40
5	66577,14	27873,42	44,22	14268,05	50,88	461,87	24422,81
6	66887,60	24293,13	41,83	13518,73	51,99	464,18	23941,19
7	64156,95	24660,46	39,27	13989,27	50,11	464,56	24147,94
8	67798,96	24456,63	38,98	15460,52	54,27	446,97	24110,24

Tabela 27. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia.

Amostras	Elementos						
	Pb	Cd	Sn	Li	U	Ni	Cu
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
1	21,19	0,5824	2,34	26,45	2,42	9,31	4,94
2	23,27	0,5545	2,55	26,77	2,27	9,13	4,63
3	22,60	0,5480	2,55	25,80	2,03	8,84	5,17
4	23,63	0,5642	2,89	26,45	2,19	8,94	6,82
5	21,61	0,5466	3,14	26,29	2,32	9,45	4,75
6	23,60	0,5543	2,76	26,75	2,06	9,95	6,41
7	23,44	0,5683	2,85	24,63	2,45	9,20	5,99
8	21,75	0,5758	2,89	25,68	2,41	9,90	5,58

Tabela 28. Resultados das concentrações obtidas nas amostras do material de referência MURST-ISS-A1 para validação da metodologia.

Amostras	Elementos		
	Ti	V	Co
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
1	3015,73	45,52	5,81
2	2956,01	43,51	5,84
3	3023,18	50,52	5,88
4	3024,86	43,17	5,78
5	3045,20	44,38	5,88
6	2949,36	42,21	6,23
7	2936,77	42,42	6,18
8	2954,33	39,97	6,17

Nas figuras 43 a 58 se encontram apresentados os valores de concentração obtidos nas análises dos materiais de referência.

Para melhor visualização dos resultados, os valores obtidos foram normalizados para com os valores certificados.

Para todos os gráficos da validação, a reta azul central com valor igual a 1 representa a concentração do elemento metálico apresentada no certificado do material (valor certificado / valor certificado = 1).

O desvio-padrão para cada elemento metálico certificado e para os elementos de referência apresenta-se representado pelas retas vermelhas segmentadas, tanto um desvio para valores acima do certificado como para os valores abaixo.

Para aqueles elementos que apresentam resultados fora da incerteza indicada pelo certificado do material de referência, há uma reta verde segmentada representando uma incerteza de 10% além do desvio-padrão do material. De acordo com Bièvre<sup>88</sup> e Ellison<sup>89</sup> estes 10% são aceitáveis para a validação de uma metodologia conforme os métodos propostos pelas organizações representativas para este tipo de estudo nos quais são utilizados em comparações interlaboratoriais<sup>90</sup>.

Para os elementos Al, Cr, Cd, Co e U, os resultados obtidos apresentam-se dentro dos valores esperados. Existem algumas amostras que apresentaram valores de concentração fora do intervalo da concentração do certificado, mas analisando esses valores no intervalo de 10% de incerteza (reta verde segmentada), verifica-se que os mesmos estão dentro do intervalo de confiança. Dessa forma pode-se concluir que as concentrações desses elementos são obtidas com uma alta confiabilidade, o que proporciona a validade desta metodologia para esses elementos. Todos esses elementos estão certificados com exceção do U, que apresenta somente um valor de concentração informada no certificado.

Os resultados para Al, Cr, Co, Cd e U são apresentados nas Figuras 43 a 47.

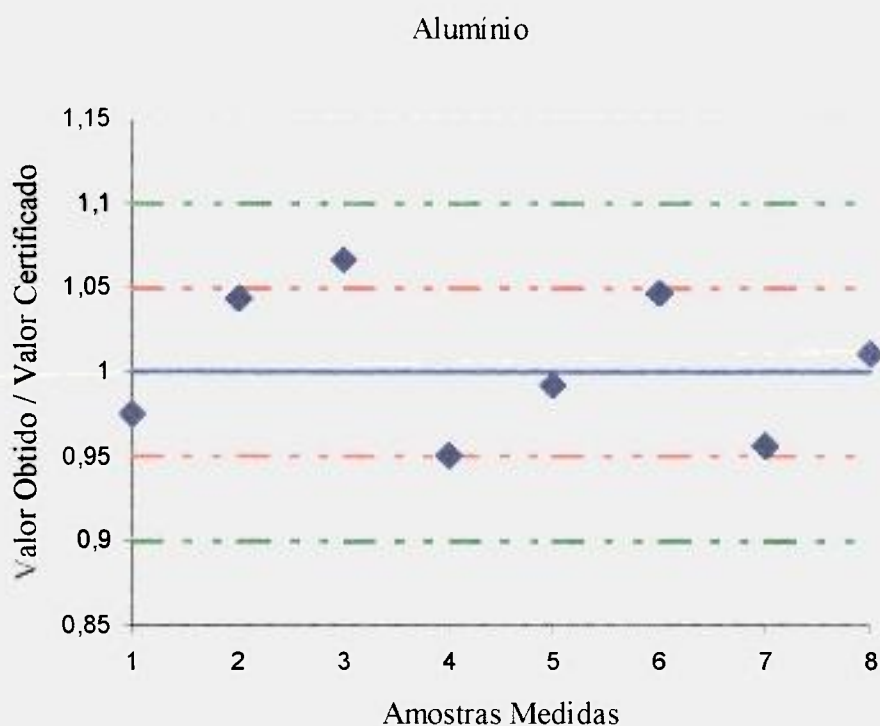


Figura 43. Valores obtidos para o Alumínio no material de referência MURST-ISS-A1.

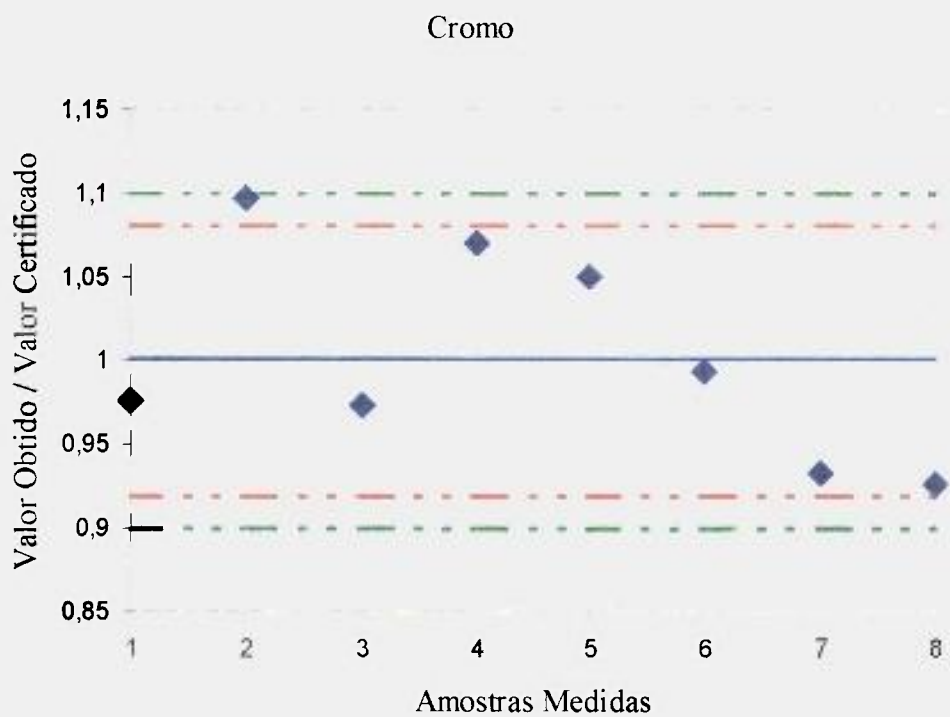


Figura 44. Valores obtidos para o Cromo no material de referência MURST-ISS-A1.

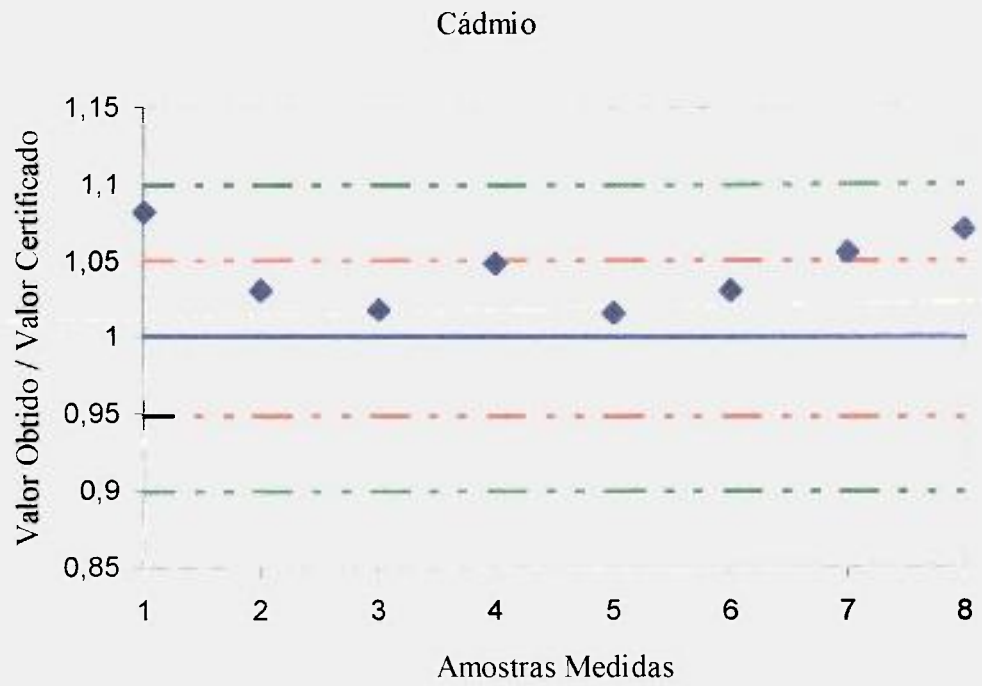


Figura 45. Valores obtidos para o Cádmio no material de referência MURST-ISS-A1.

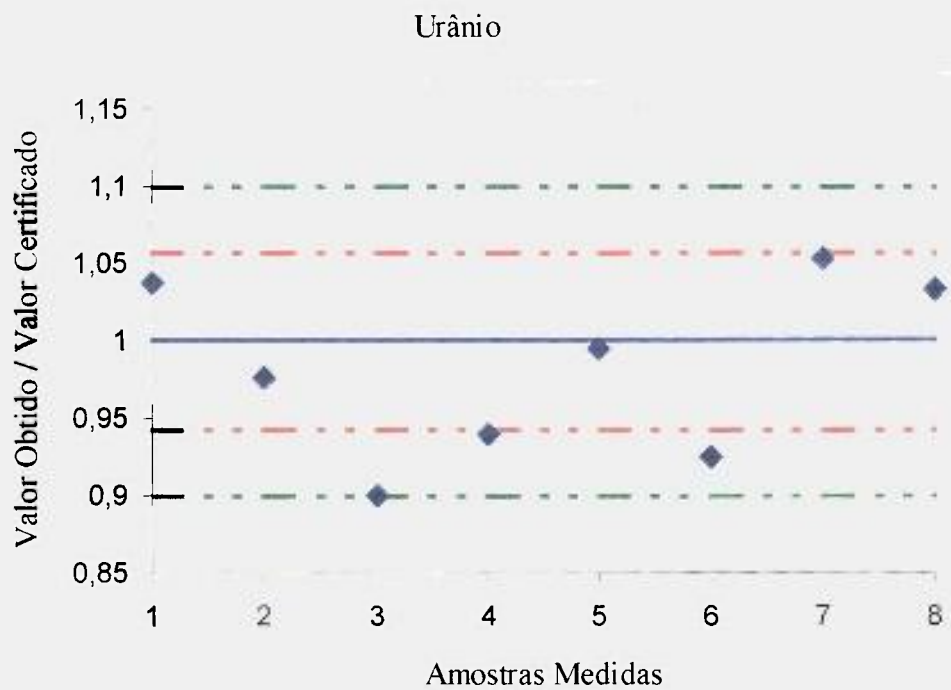


Figura 46. Valores obtidos para o Urânio no material de referência MURST-ISS-A1.

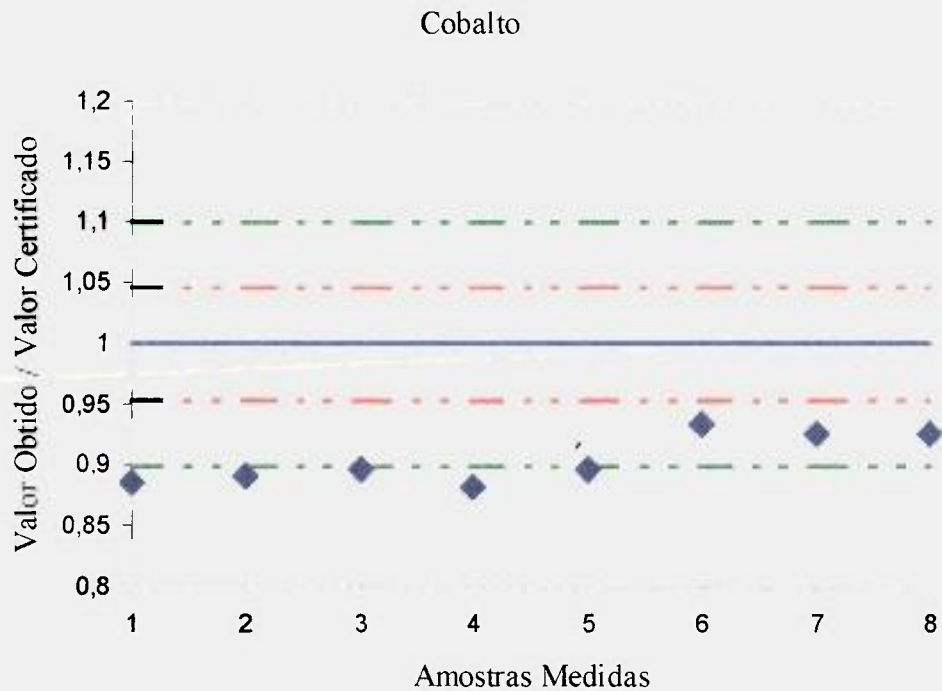


Figura 47. Valores obtidos para o Cobalto no material de referência MURST-ISS-A1.

Com relação aos elementos Zn, Mg, Fe, Pb, Sn, K, Mg, Cu, Ni, Ti e V, os valores obtidos para cada amostra apresentam-se dentro da variação estipulada pelo certificado do material, lembrando-se que os elementos Cu, K, Mg, Sn, Ti e V não são certificados e constam somente com valores de informação.

Os resultados para esses elementos apresentam-se nas Figuras 48 a 58.

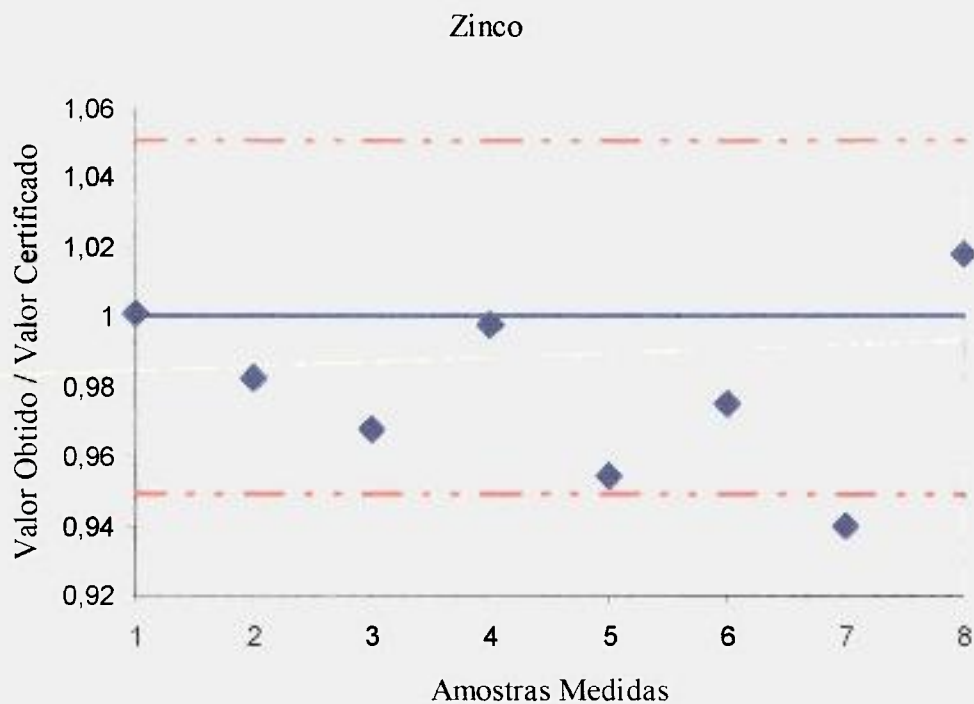


Figura 48. Valores obtidos para o Zinco no material de referência MURST-ISS-A1.

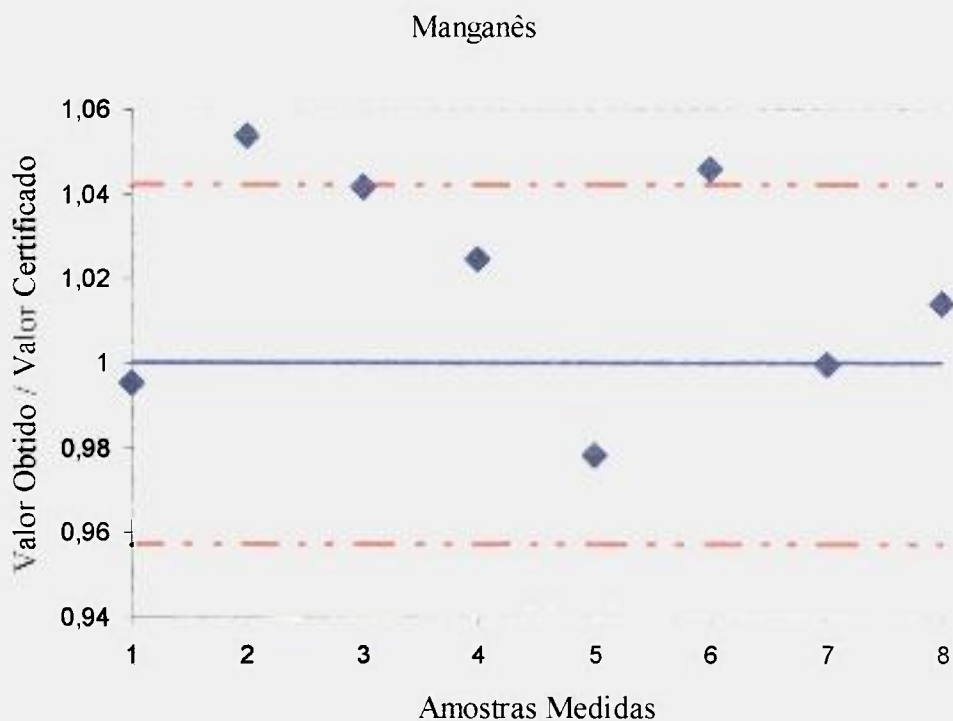


Figura 49. Valores obtidos para o Manganês no material de referência MURST-ISS-A1.

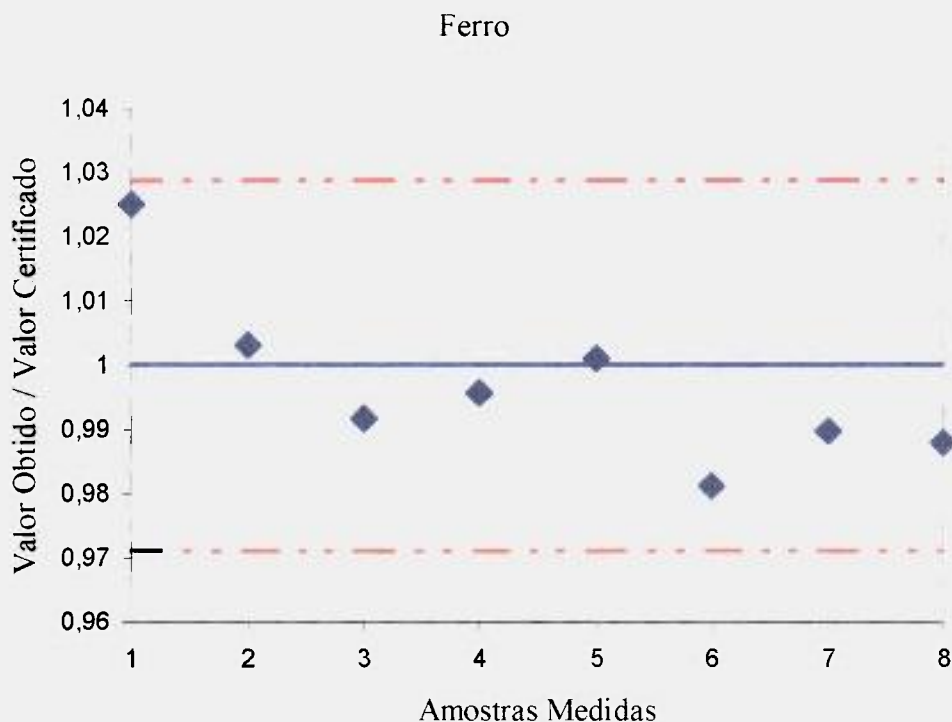


Figura 50. Valores obtidos para o Ferro no material de referência MURST-ISS-A1.

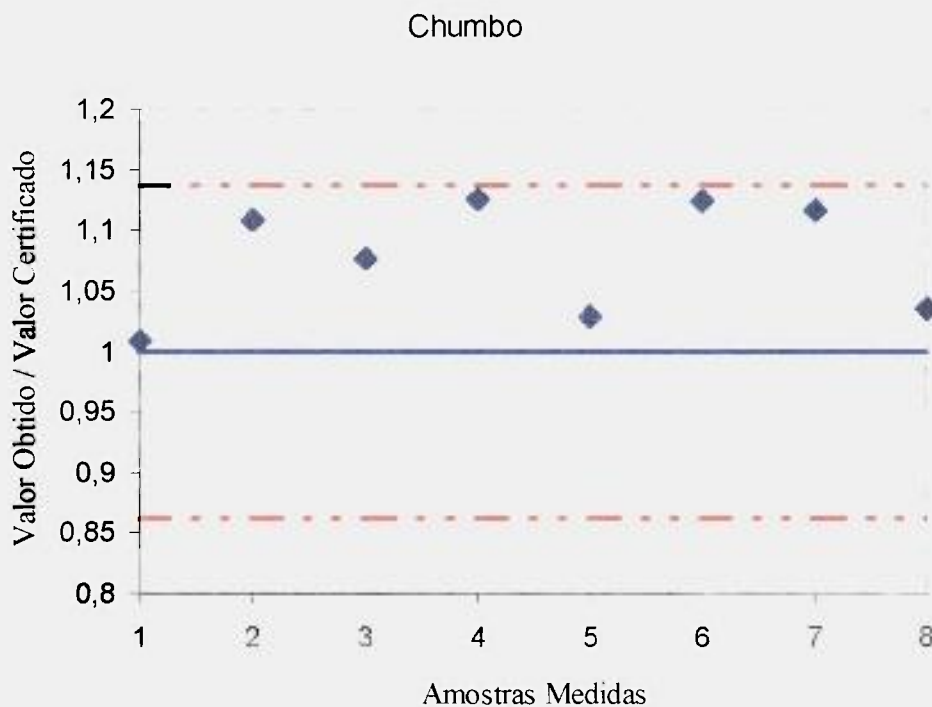


Figura 51. Valores obtidos para o Chumbo no material de referência MURST-ISS-A1.

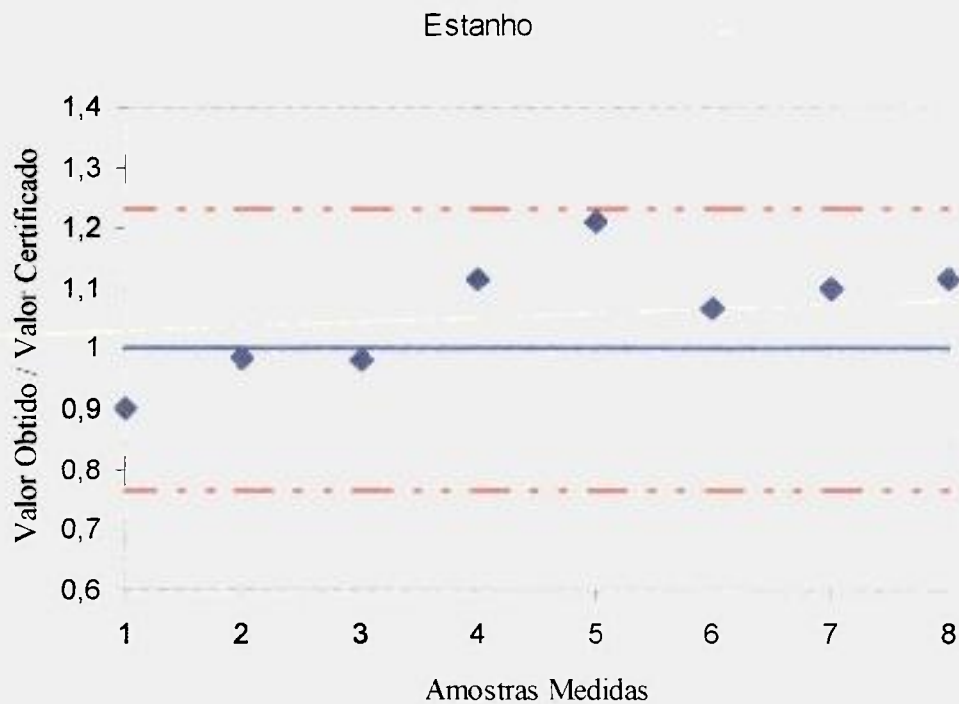


Figura 52. Valores obtidos para o Estanho no material de referência MURST-ISS-A1.

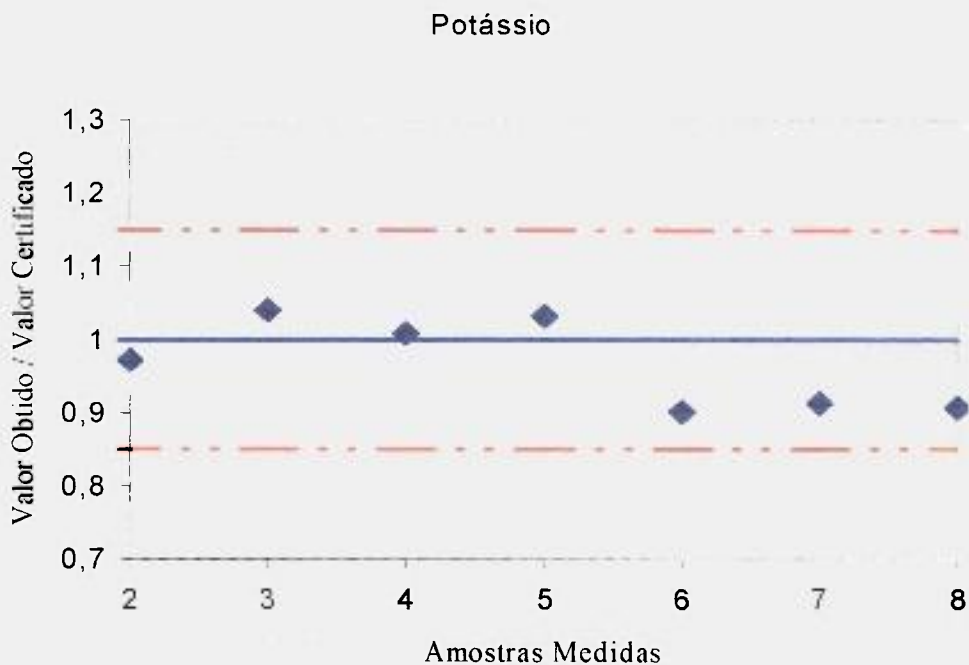


Figura 53. Valores obtidos para o Potássio no material de referência MURST-ISS-A1.

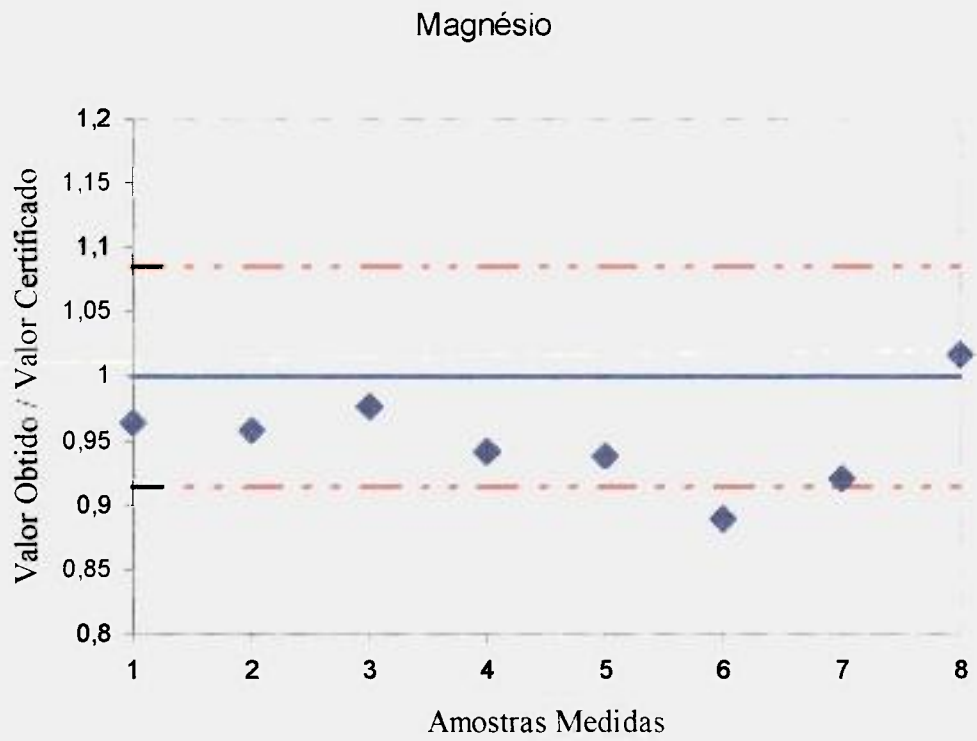


Figura 54. Valores obtidos para o Magnésio no material de referência MURST-ISS-A1.

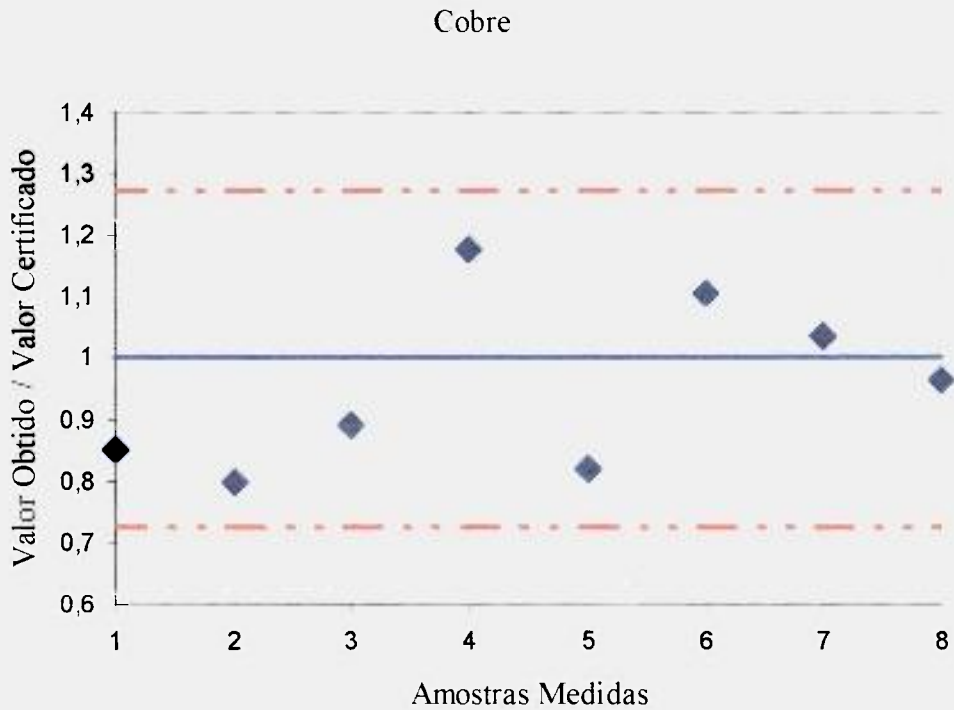


Figura 55. Valores obtidos para o Cobre no material de referência MURST-ISS-A1.

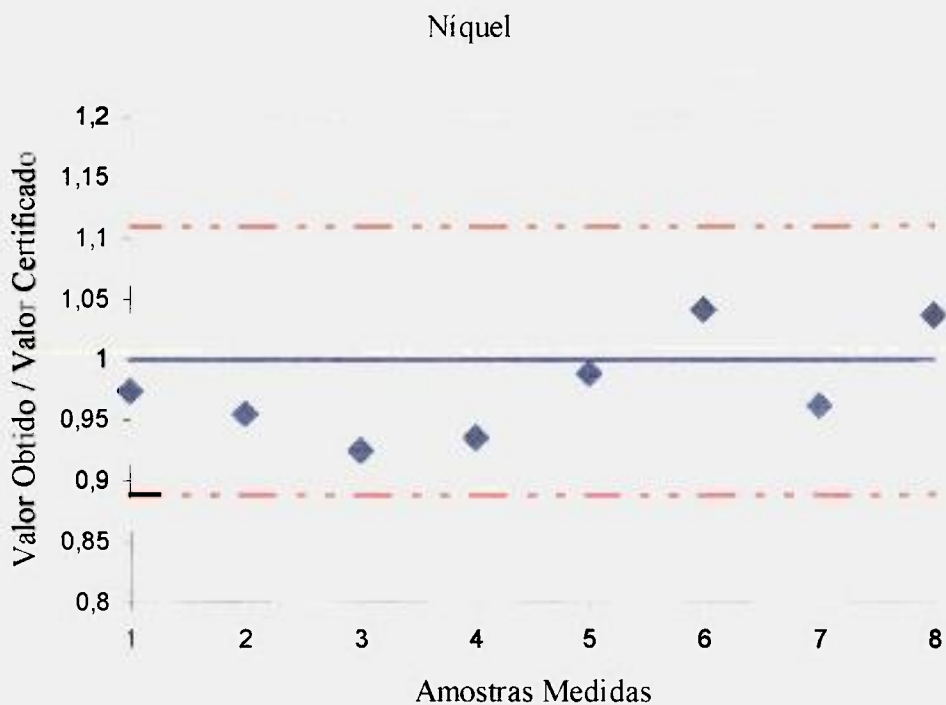


Figura 56. Valores obtidos para o Níquel no material de referência MURST-ISS-A1.

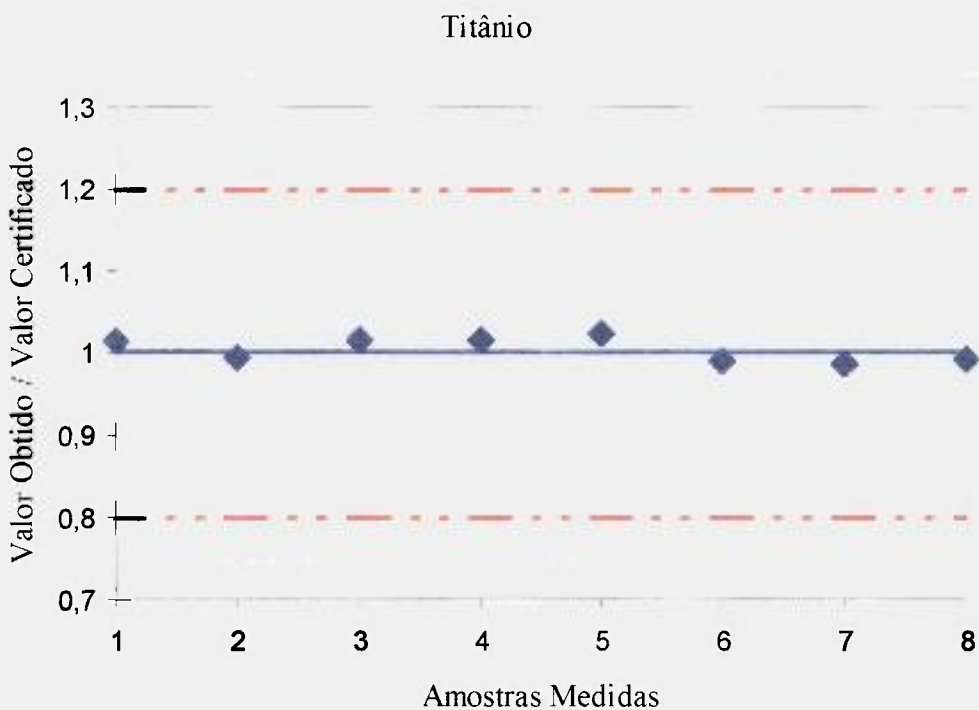


Figura 57. Valores obtidos para o Titânio no material de referência MURST-ISS-A1.

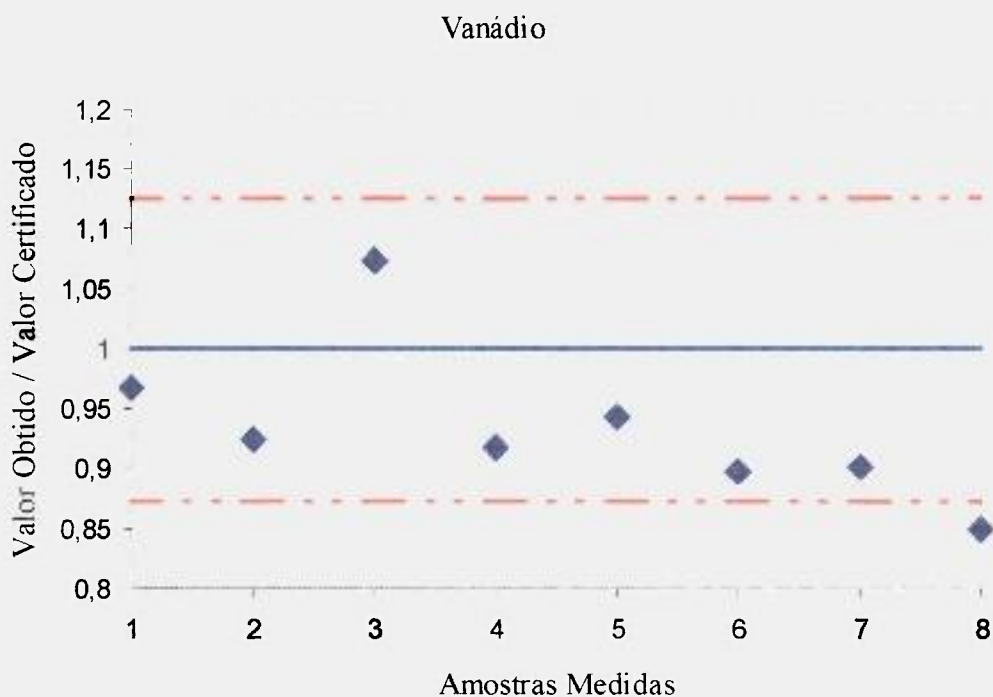


Figura 58. Valores obtidos para o Vanádio no material de referência MURST-ISS-A1.

Observa-se nos resultados obtidos que os valores de concentração, para cada elemento, apresentam-se dentro da incerteza estipulada pelo certificado do material.

Além da reprodutibilidade, também obteve-se bons resultados de repetibilidade, como é observado nestas Figuras.

Como os resultados apresentaram incertezas concordantes com as técnicas utilizadas, ou seja, dentro de erros instrumentais constantes, estes fatores indicam que a metodologia está adequada a quantificação dos elementos metálicos e, conseqüentemente, o método alcança um alto grau de confiabilidade para a sua validação.

Para o elemento metálico Li, não são apresentados nenhum valor de concentração, os valores obtidos para cada amostra são mostrados na Figura 59. Como não se tem nenhum valor de concentração para comparação, para este elemento somente são mostrados os resultados determinados neste trabalho.

As análises apresentaram um baixo desvio-padrão relativo em todas as réplicas do material de referência (2,74%).

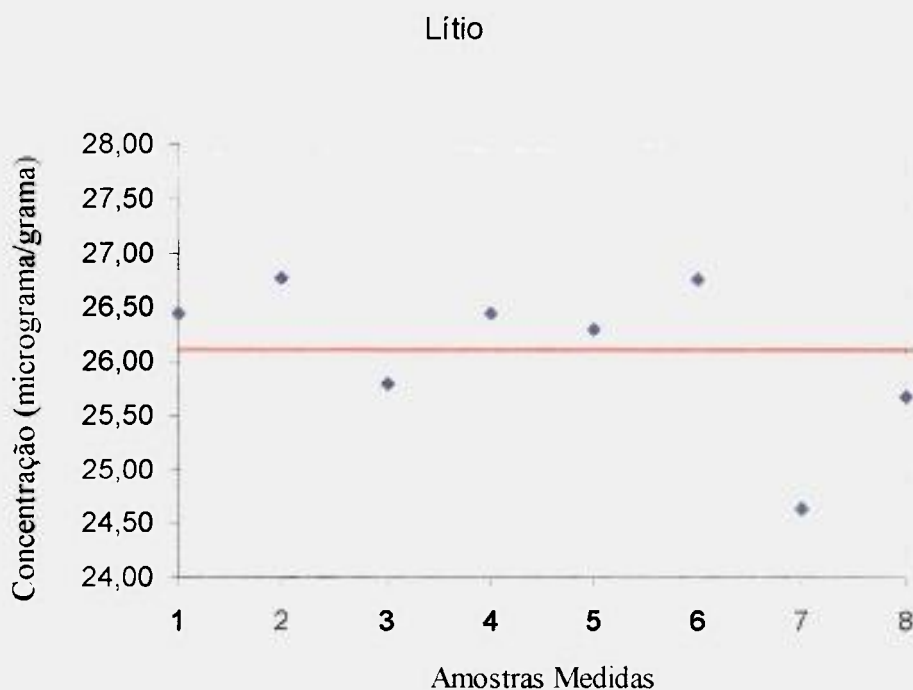


Figura 59. Valores obtidos para o Lítio no material de referência MURST-ISS-A1. Elemento não certificado.

Com todos os resultados obtidos, tirou-se a média da concentração para cada elemento metálico. Os valores médios, com os respectivos desvios-padrões, para as concentrações obtidas são apresentados na Tabela 29, juntamente com os valores apresentados no certificado do material de referência.

Tabela 29. MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements.

Elementos	Valor Certificado			Valor Obtido		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio Padrão	RSD %
Al	67100	3300	4,92	65877	1695	2,57
Cd	0,538	0,027	5,02	0,562	0,013	2,33
Co	6,87	0,31	4,51	5,97	0,19	3,12
Cr	42,1	3,4	8,08	42,2	2,7	6,34
Cu*	5,79	1,59	27,46	5,54	0,81	14,56
Fe	24400	700	2,87	24325	325	1,34
K*	26981,5	4017,4	14,89	26133	1523	5,83
Li**	-	-	-	26,10	0,72	2,74
Mg*	15200	1292	8,5	14453	580	4,02
Mn	446	19	4,26	452	11	2,36
Ni	9,56	1,05	10,98	9,34	0,41	4,38
Pb	21	2,9	13,81	22	1,0	4,38
Sn*	2,59	0,60	23,17	2,75	0,25	9,23
Ti*	2976,3	597,6	20,07	2988,2	43,0	1,44
U*	2,33	0,13	5,58	2,27	0,16	7,17
V*	47,03	5,94	12,63	43,96	3,11	7,08
Zn	53,3	2,7	5,07	52,2	1,4	2,63

\* elemento não certificado, valor de concentração informativo.

\*\* elemento não certificado e sem valor de concentração informativo.

Comparando-se os valores obtidos de concentração com aqueles apresentados no certificado, pode-se calcular qual foi a porcentagem de recuperação desses elementos. Este resultado apresenta-se na Tabela 30.

Tabela 30. Porcentagem de recuperação das 8 amostras analisadas do material de referência MURST-ISS-A1, médias entre as amostras.

Elementos	MURST-ISS-A1
	% recuperação
Al	98,2
Cd	104,5
Co	86,9
Cr	100,2
Cu	95,7
Fe	99,7
K	96,9
Li	-
Mg	95,1
Mn	101,5
Ni	97,7
Pb	107,8
Sn	106,2
Ti	100,4
U	97,4
V	93,5
Zn	98,0

Para os resultados obtidos na tabela 29, os desvios-padrões percentuais variam de 9,23%, ultrapassando o valor de 10% somente para o cobre (14,56%).

Verificando os valores de recuperação dos elementos analisados no material de referência, verifica-se que a porcentagem de recuperação varia de 93,5 a 107,8 %, indicando uma pequena variação da concentração do material de referência com os valores obtidos.

Assim, como as concentrações obtidas estão dentro dos valores de referência, os desvios-padrões apresentam-se abaixo de 10% e a porcentagem de recuperação esta adequada com o valor do certificado. Pode-se concluir que a metodologia aplicada, ou seja, todo o processo desde a secagem da amostra, passando pela dissolução até a sua quantificação instrumental, é válida para a análise desses metais neste tipo de material.

Dessa forma, pode-se concluir que essa metodologia proposta pode ser utilizada para estudos relativos a este tipo de matriz na quantificação dos 17 elementos analisados neste trabalho, os quais todos puderam ser validados pelo estudo em questão.

## 7.4. Análises de Amostras de Sedimentos Antárticos

Os resultados das amostras analisadas dos pontos descritos estão apresentados nas Tabelas 31 a 35. As medidas são resultados das médias dos valores obtidos das triplicatas para cada ponto de coleta.

Tabela 31. Resultados obtidos para os elementos Li e Cd em sedimentos marinhos antárticos.

Pontos de coleta	Li			Cd		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %
Pta. Barrel	31,90	0,80	2,50	0,053	0,001	1,73
Pta. Crepin	33,12	0,06	0,19	0,049	0,001	2,54
Estação Ferraz	29,22	0,40	1,37	0,049	0,001	1,98
Pta. Finger	23,56	0,11	0,48	0,056	0,001	1,01
Pta. Hennequin	19,67	0,40	2,01	0,058	0,001	1,34
Italian Valley	45,52	0,83	1,83	0,055	0,001	2,02
Pta. Plaza	31,56	0,74	2,35	0,050	0,0001	0,28
Refúgio 2	27,12	0,46	1,70	0,044	0,001	2,03
Sharman Rock	31,38	0,08	0,25	0,048	0,001	1,08
Pta. Steinhouse	28,24	0,82	2,92	0,050	0,001	1,31
Pta. Thomas	21,14	0,62	2,95	0,050	0,0003	0,68
Pta. Ullman	28,34	0,11	0,37	0,052	0,001	1,88

Tabela 32. Resultados obtidos para os elementos Sn e Pb em sedimentos marinhos antárticos.

Pontos de coleta	Sn			Pb		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %
Pta. Barrel	3,20	0,04	1,30	18,9	0,2	1,16
Pta. Crepin	3,01	0,10	3,36	17,7	0,4	2,25
Estação Ferraz	2,66	0,09	3,50	14,4	0,2	1,61
Pta. Finger	2,90	0,07	2,27	12,4	0,3	2,13
Pta. Hennequin	2,65	0,07	2,78	13,2	0,2	1,57
Italian Valley	3,55	0,10	2,75	19,2	0,4	1,93
Pta. Plaza	2,16	0,07	3,34	14,3	0,2	1,18
Refúgio 2	3,74	0,10	2,58	14,1	0,1	0,96
Sharman Rock	3,07	0,11	3,69	16,4	0,2	1,51
Pta. Steinhouse	3,27	0,06	1,80	14,7	0,2	1,57
Pta. Thomas	4,42	0,13	3,02	10,2	0,1	1,16
Pta. Ullman	2,80	0,10	3,51	12,8	0,2	1,73

Tabela 33. Resultados obtidos para os elementos U e Al em sedimentos marinhos antárticos.

Pontos de coleta	U			Al		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %
Pta. Barrel	3,02	0,05	1,69	4569	137	3,0
Pta. Crepin	2,61	0,07	2,63	5012	127	2,54
Estação Ferraz	2,72	0,06	2,17	5501	236	4,3
Pta. Finger	2,81	0,05	1,64	4455	199	4,48
Pta. Hennequin	2,78	0,06	1,98	4448	123	2,77
Italian Valley	2,95	0,05	1,73	9133	564	6,18
Pta. Plaza	2,57	0,01	0,42	5921	136	2,3
Refúgio 2	2,77	0,04	1,41	3707	115	3,12
Sharman Rock	2,51	0,02	0,64	4144	112	2,72
Pta. Steinhouse	3,37	0,09	2,61	9388	265	2,83
Pta. Thomas	2,49	0,07	2,90	5079	352	6,93
Pta. Ullman	3,21	0,01	0,33	3983	133	3,36

Tabela 34. Resultados obtidos para os elementos Fe e Zn em sedimentos marinhos antárticos.

Pontos de coleta	Fe			Zn		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %
Pta. Barrel	6606	92	1,41	73,9	3,2	4,4
Pta. Crepin	6583	67	1,03	56,3	1,7	3,04
Estação Ferraz	6047	337	5,58	60,6	1,7	2,8
Pta. Finger	6227	146	2,34	60,1	0,8	1,25
Pta. Hennequin	6166	200	3,26	59,3	0,6	0,96
Italian Valley	6454	246	3,82	58,5	1,6	2,79
Pta. Plaza	6548	323	4,93	61,3	1,6	2,63
Refúgio 2	4362	116	2,68	52,7	3,4	6,52
Sharman Rock	7594	340	4,49	59,6	1 0	1,63
Pta. Steinhouse	5861	261	4,45	63,7	0,6	0,89
Pta. Thomas	6462	175	2,71	54,5	0,7	1,36
Pta. Ullman	6411	359	5,61	61,8	1,3	2,05

Tabela 35. Resultados obtidos para os elementos Cu e Ni em sedimentos marinhos antárticos.

Pontos de coleta	Cu			Ni		
	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %	Média µg/g	Desvio padrão	RSD %
Pta. Barrel	73,97	2,40	3,24	37,27	1,81	4,86
Pta. Crepin	85,38	2,03	2,38	38,34	1,73	4,52
Estação Ferraz	65,48	1,47	2,24	42,41	1,64	3,87
Pta. Finger	56,92	3,45	6,05	37,34	0,58	1,56
Pta. Hennequin	53,09	2,02	3,81	49,68	2,62	5,28
Italian Valley	79,02	0,21	0,26	36,25	2,26	6,25
Pta. Plaza	64,38	1,53	2,38	52,41	2,80	5,34
Refúgio 2	71,61	3,94	5,51	34,26	0,78	2,26
Sharman Rock	75,73	1,42	1,87	33,91	0,64	1,88
Pta. Steinhouse	63,6	0,6	0,95	49,11	1,35	2,74
Pta. Thomas	64,97	0,53	0,82	42,03	1,63	3,88
Pta. Ullman	55,27	2,57	4,64	42,78	2,31	5,39

Verifica-se pelos resultados, que não existe uma variação muito grande nas concentrações obtidas entre os pontos de coleta, indicando uma homogeneidade na região. Nas Figuras 60 a 69 são apresentados esses mesmos resultados sobrepostos à Baía do Almirantado para melhor visualização da distribuição.

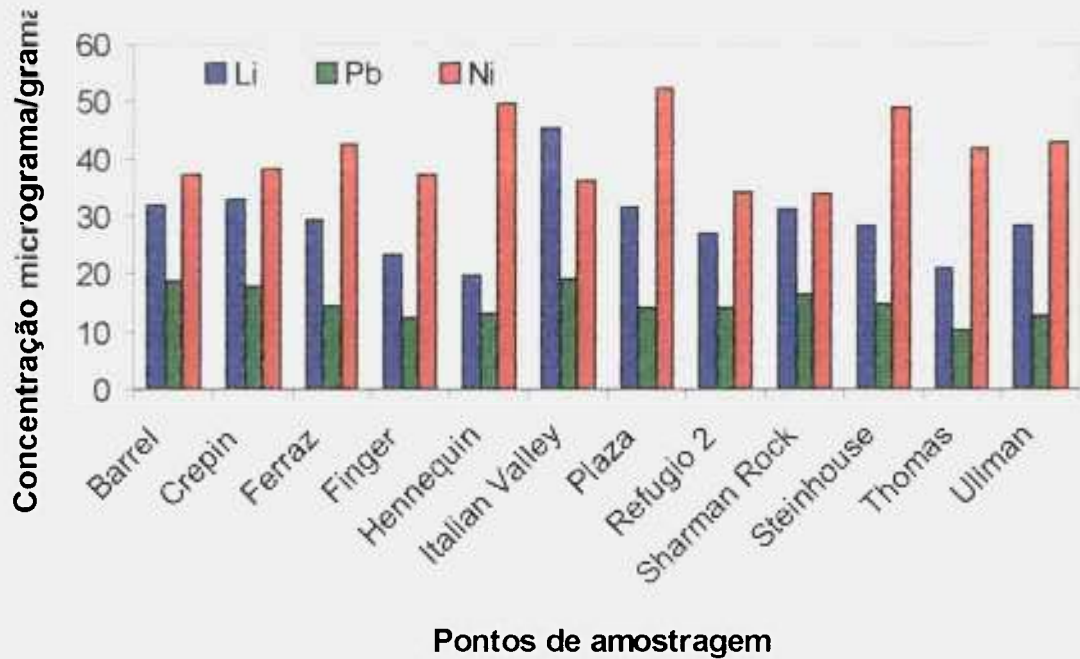


Figura 60. Concentração em  $\mu\text{g/g}$  dos elementos lítio, chumbo e níquel em função dos pontos de coleta de sedimentos.

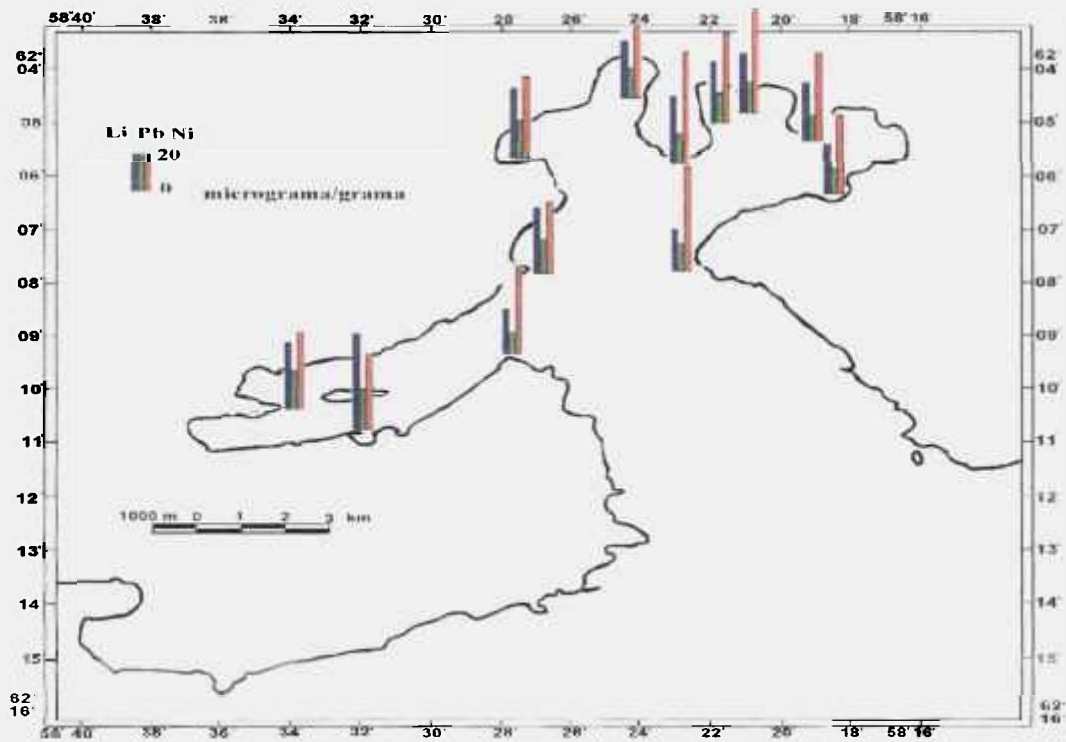


Figura 61. Concentrações de lítio, chumbo e níquel presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.

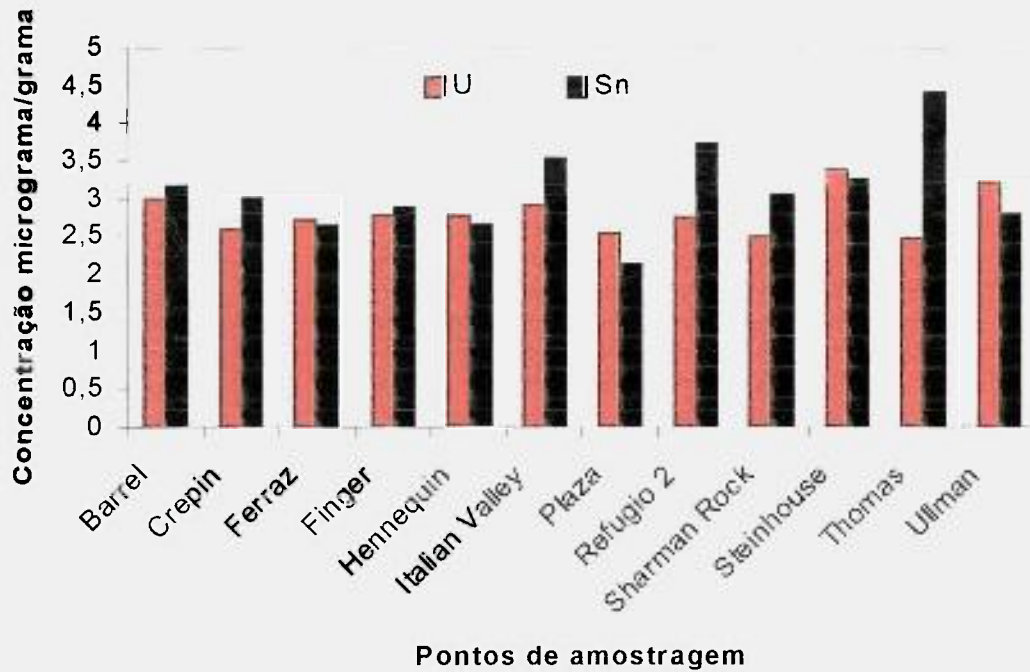


Figura 62. Concentração em  $\mu\text{g/g}$  dos elementos urânio e estanho em função dos pontos de coleta de sedimentos.

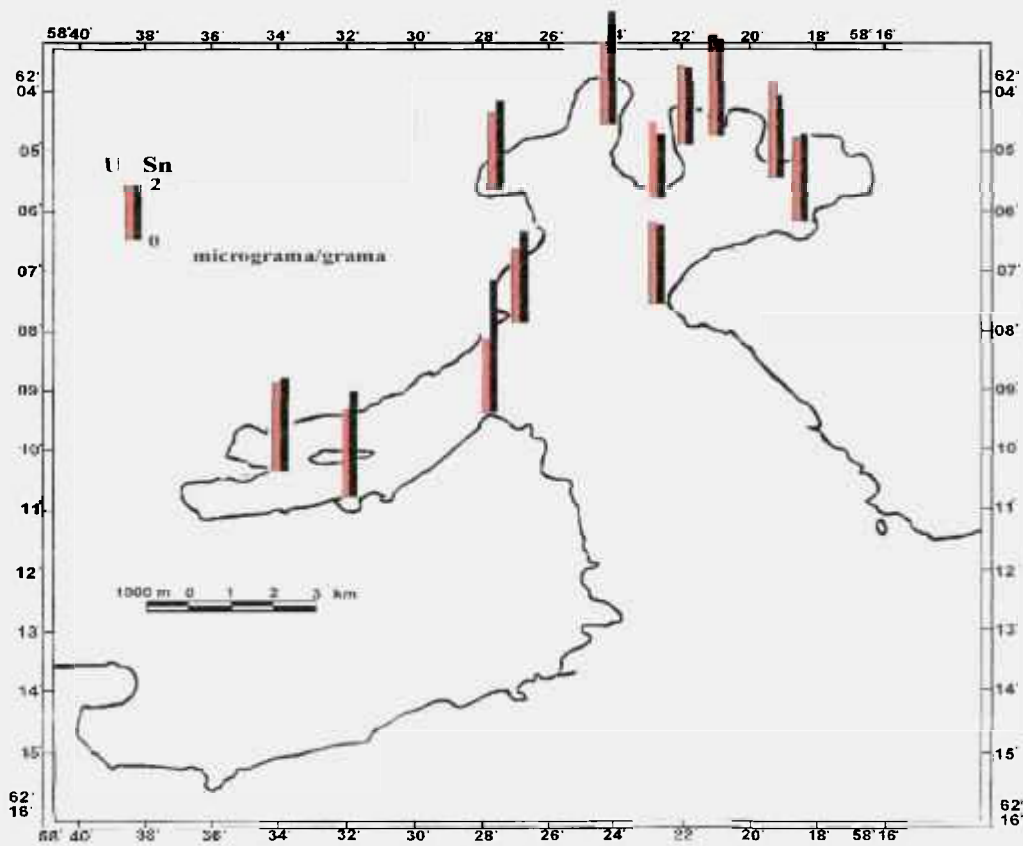


Figura 63. Concentrações de urânio e estanho presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.

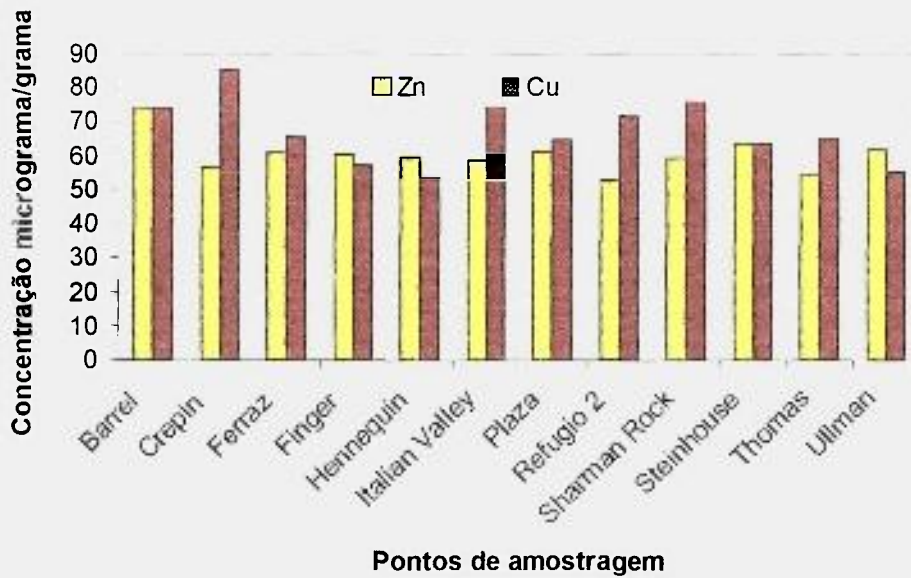


Figura 64. Concentração em  $\mu\text{g/g}$  dos elementos zinco e cobre em função dos pontos de coleta de sedimentos.

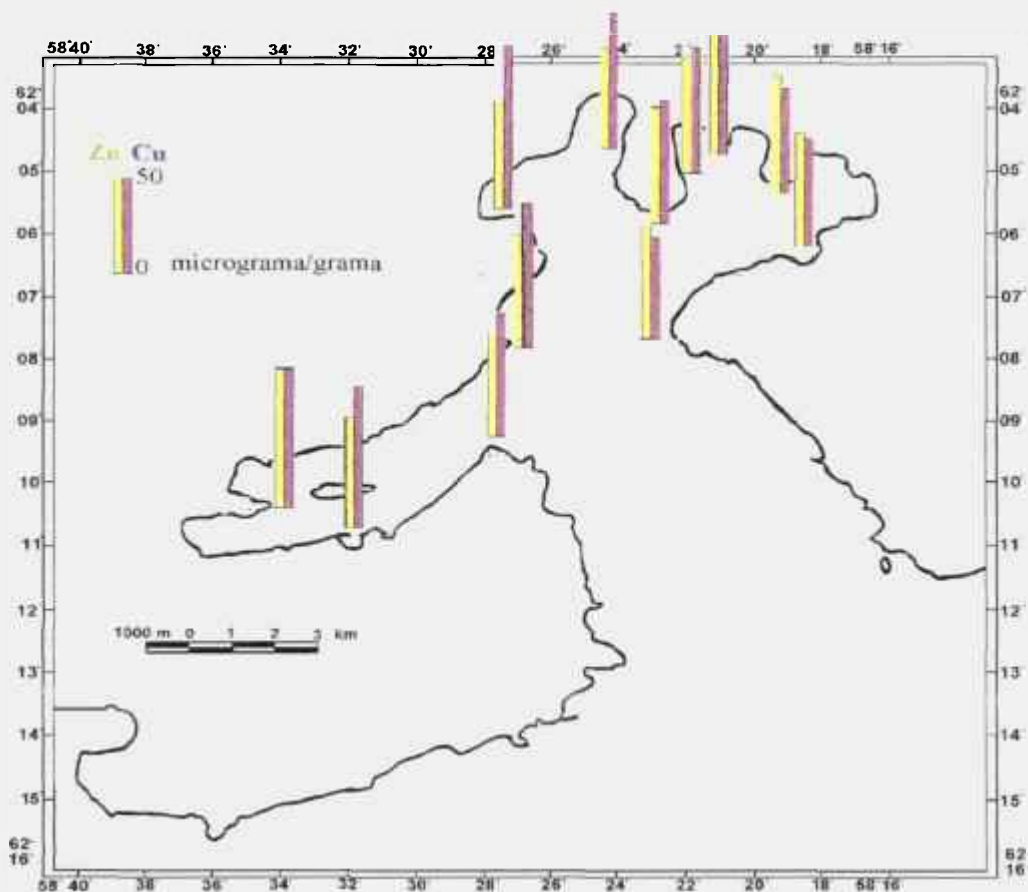


Figura 65. Concentrações de zinco e cobre presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.

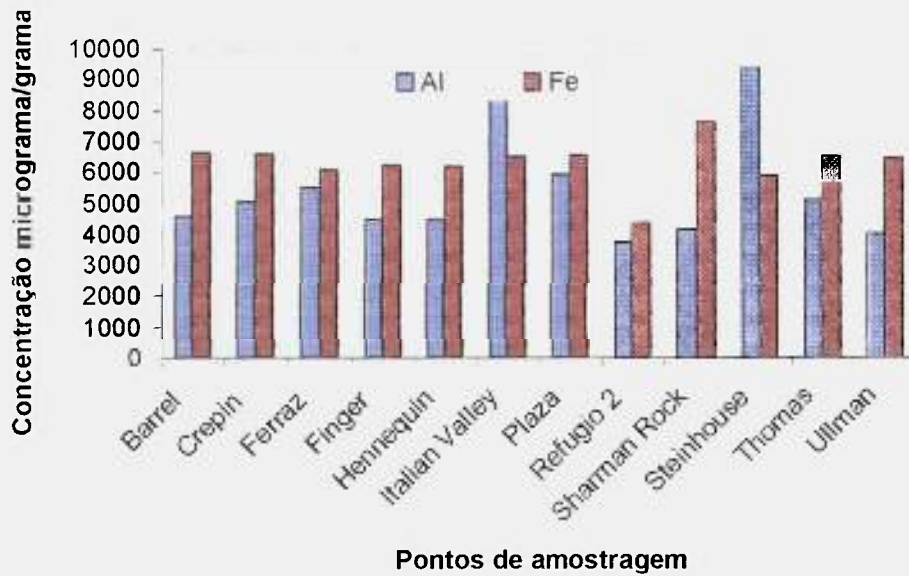


Figura 66. Concentração em  $\mu\text{g/g}$  dos elementos alumínio e ferro em função dos pontos de coleta de sedimentos.

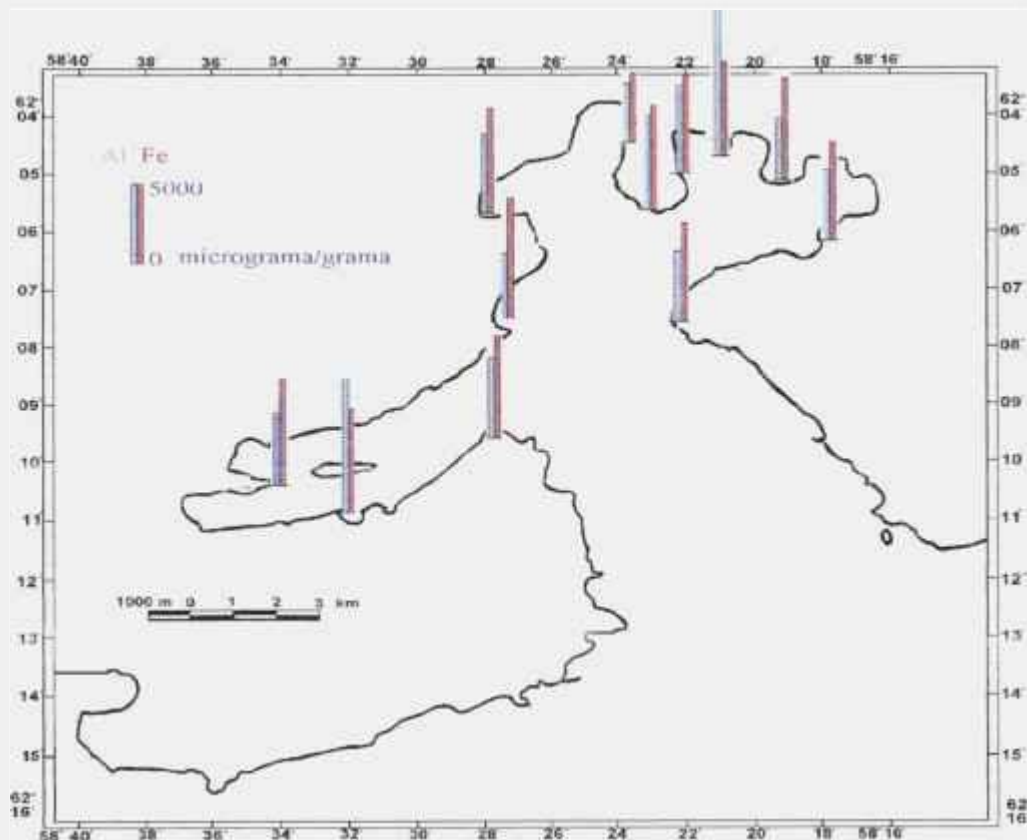


Figura 67. Concentrações de alumínio e ferro presentes nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.

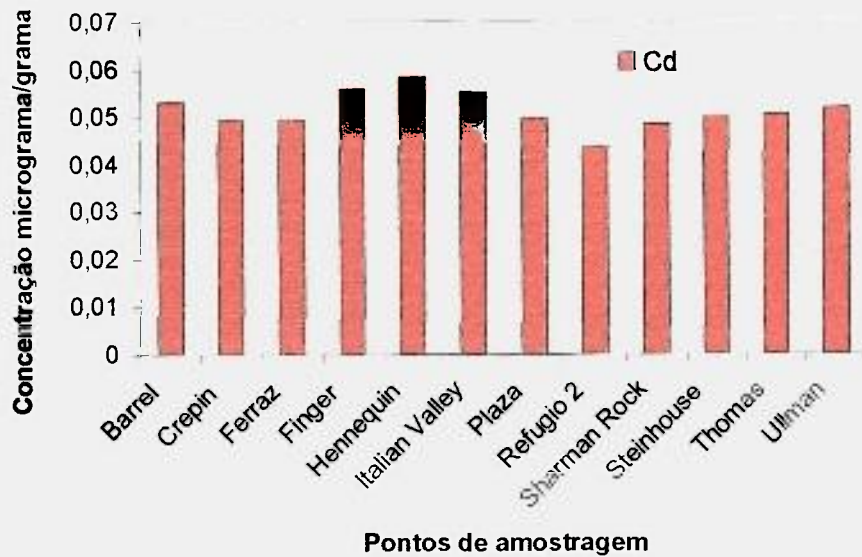


Figura 68. Concentração em  $\mu\text{g/g}$  do elemento cádmio em função dos pontos de coleta de sedimentos.

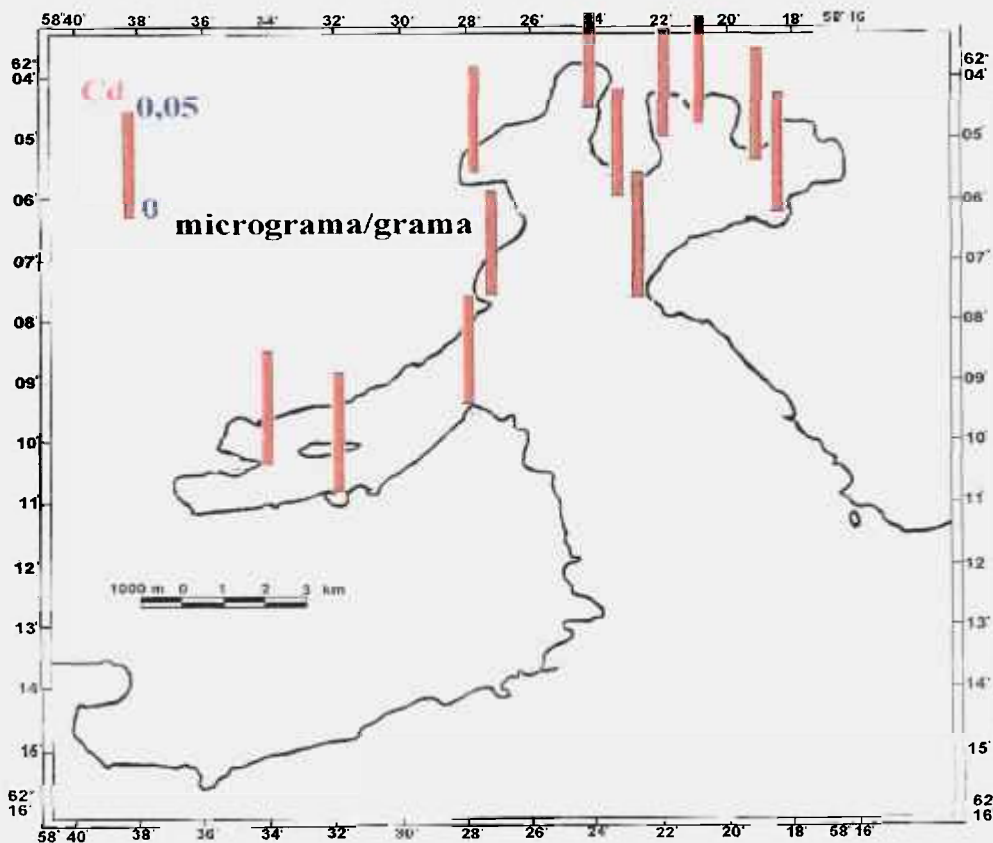


Figura 69. Concentração de cádmio presente nos sedimentos marinhos da Baía do Almirantado, Antártica – verão 96/97.

Como os valores de concentrações obtidos são muito próximos entre os pontos de coleta, não é possível visualizar nenhuma característica distinta entre cada ponto de amostragem. Tentando verificar alguma característica da Baía do Almirantado através da similaridade ou não dos resultados obtidos, foi realizada uma análise multivariada dos valores de concentração, mais especificamente, neste tratamento estatístico, utilizou-se a análise de componentes principais.

Os resultados iniciais dessa estatística multivariada estão apresentadas na Tabela 36.

Tabela 36. Estatística descritiva das concentrações dos elementos metálicos estudados para os pontos de amostragem.

Elementos	Média das Concentrações $\mu\text{g/g}$	Desvio padrão	Número de análises
Al	5445	1890	12
Cd	0,051	0,004	12
Cu	67,45	9,92	12
Fe	6277	738	12
Li	29,23	6,69	12
Ni	41,32	6,24	12
Pb	14,9	2,7	12
Sn	3,12	0,59	12
U	2,82	0,28	12
Zn	60,2	5,3	12

Nas Figuras 70 a 73 são mostradas as médias das concentrações com o respectivo desvio-padrão.

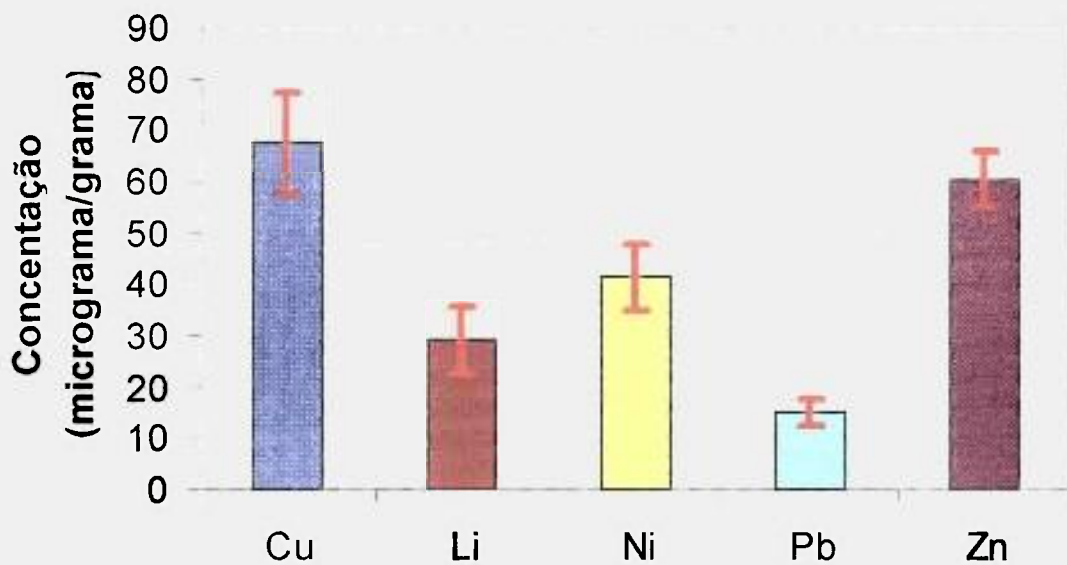


Figura 70. Concentração média de Cu, Li, Ni, Pb e Zn nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.

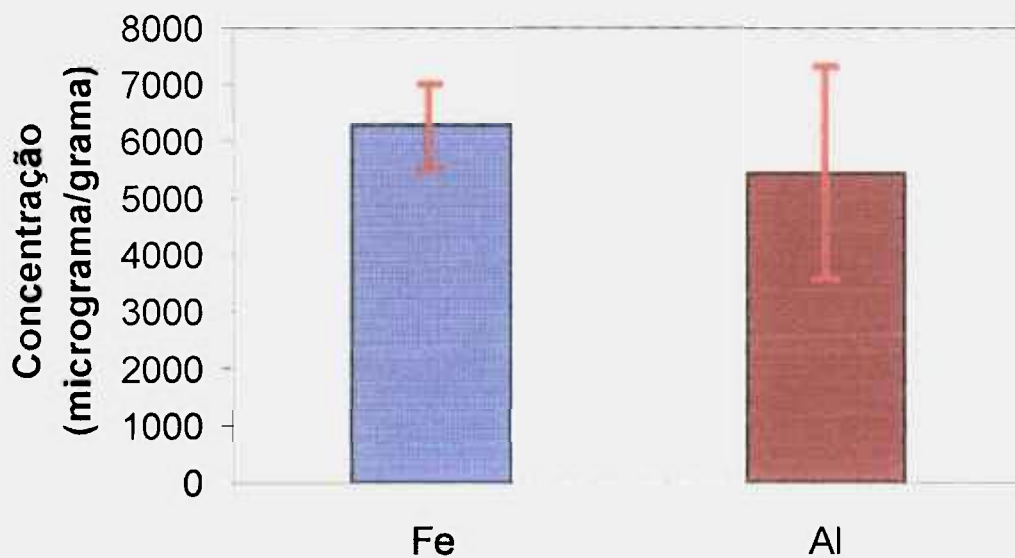


Figura 71. Concentração média de Fe e Al nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.

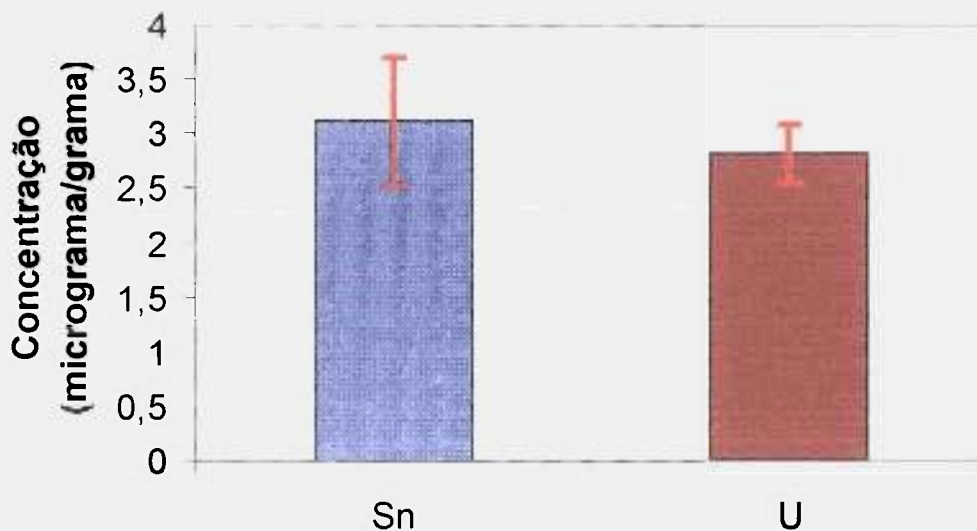


Figura 72. Concentração média de Sn e U nos sedimentos da Baía do Almirantado Península Antártica.

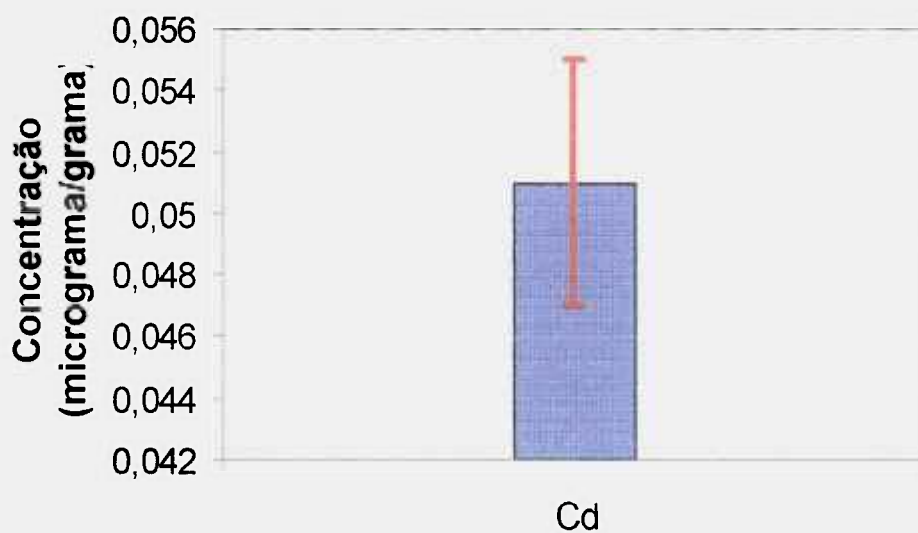


Figura 73. Concentração média de Cd nos sedimentos da Baía do Almirantado – Península Antártica.

Na Tabela 37 está apresentada a matriz de correlação por elemento analisado.

Tabela 37. Matriz de correlação dos elementos analisados por HR-ICPMS e AAS presentes nos sedimentos da Baía do Almirantado.

	Al	Cd	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	Sn	U	Zn
Al	1									
Cd	0,169	1								
Cu	0,184	-0,408	1							
Fe	0,014	0,343	0,172	1						
Li	0,528	-0,060	0,697	0,232	1					
Ni	0,287	0,239	-0,577	-0,005	-0,331	1				
Pb	0,004	0,159	-0,686	0,012	-0,260	0,502	1			
Sn	-0,406	0,039	-0,040	0,194	-0,330	0,347	-0,119	1		
U	0,441	0,237	-0,270	-0,252	0,143	0,172	0,079	-0,393	1	
Zn	0,109	0,340	-0,077	0,336	0,157	0,144	-0,007	-0,146	0,498	1

Esses valores obtidos indicam como estão correlacionados os elementos analisados na matriz de sedimento. Os valores positivos indicam que existe uma correlação positiva, ou seja, quando a concentração de um determinado elemento aumenta indica que a concentração do elemento correlacionado também aumenta. O oposto ocorre quando a correlação é negativa.

Os valores mais significativos são aqueles que apresentam uma correlação de ordem maior que 40% (0,400) em módulo. As correlações abaixo dessa faixa são desprezadas, pois os elementos que apresentam as maiores correlações são aqueles que apresentarão uma influência mais significativa na constituição.

Observa-se na Tabela 37 de correlações que existem alguns elementos que apresentam valores mais significativos do que outros. Tais correlações apresentam-se em destaque na Tabela 38.

Tabela 38. Correlações mais significativas.

Correlação observada	Valor	Tipo de Correlação
Li → Al	0,528	Positiva
Li → Cu	0,697	Positiva
Pb → Ni	0,502	Positiva
Zn → U	0,498	Positiva
Sn → Al	-0,406	Negativa
Cu → Cd	-0,408	Negativa
Ni → Cu	-0,577	Negativa
Pb → Cu	-0,686	Negativa

Comparando estas tendências com algumas apresentadas por outros autores, pode-se observar o seguinte; na análise da correlação entre os elementos Cu→Ni pode-se verificar que Alam<sup>39</sup> também obteve uma correlação negativa entre esses metais (-0,030). Com relação a mesma correlação Merlin<sup>40</sup> verificou em seu trabalho que esta correlação já apresentava-se positiva (0,430). Para as correlações Cu→Pb, Merlin verificou uma correlação de 0,040 e para Alam esta correlação foi determinada com o valor de 0,790, sendo que neste trabalho esta correlação apresenta-se com valor de -0,686.

Essas variações podem estar correlacionadas com o tipo de sedimento que está sendo analisado, pois as características sedimentares variam como o tipo de sedimento. Vale lembrar que esta comparação de resultados são com materiais de áreas distintas, mesmo sendo sedimentos antárticos. Nos estudos de Merlin<sup>40</sup> e Alam<sup>39</sup> os sedimentos são provenientes do Mar de Ross e das Ilhas Peter Ioy respectivamente, ou seja, regiões distintas das deste trabalho. Não foram realizadas mais comparações de correlações entre os trabalhos por não apresentarem os mesmos elementos analisados.

A análise dessas correlações podem nos indicar como estão ocorrendo os processos de sedimentação bem como quais metais estão sendo mais liberados para o meio ambiente. Através desse tipo de estudo, podem-se conhecer os verdadeiros fatores que estão acarretando numa contaminação ambiental local, pois devido a própria influência dos metais, uns se tornam mais biodisponíveis do que outros metais.

Nas Figuras 74 a 81 são mostradas como correlações mais significativas.

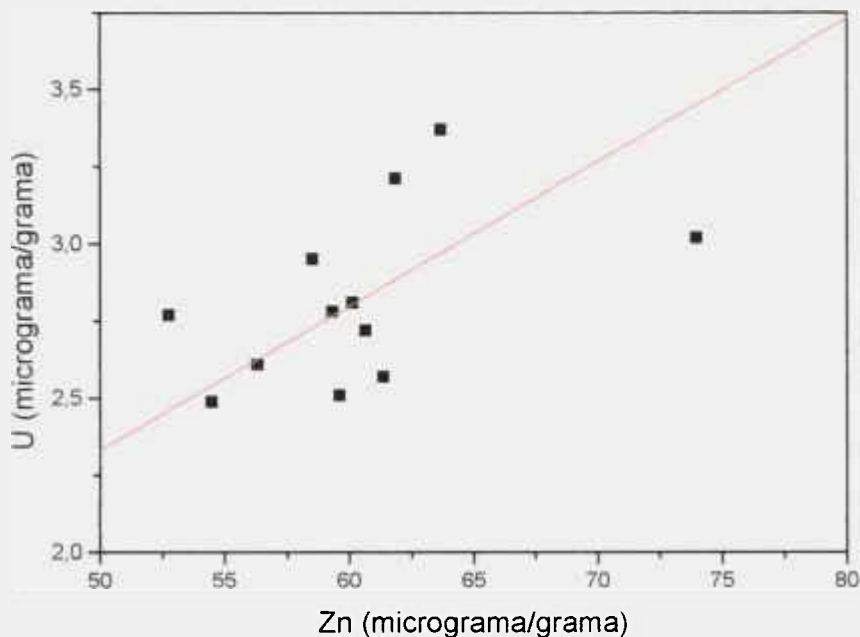


Figura 74. Correlação da concentração de U em função da concentração de Zn.

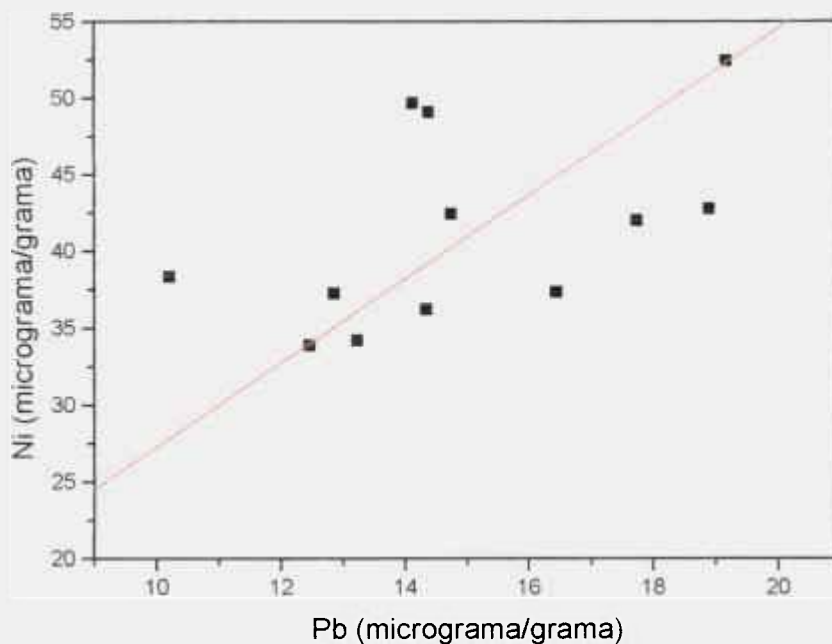


Figura 75. Correlação da concentração de Ni em função da concentração de Pb.

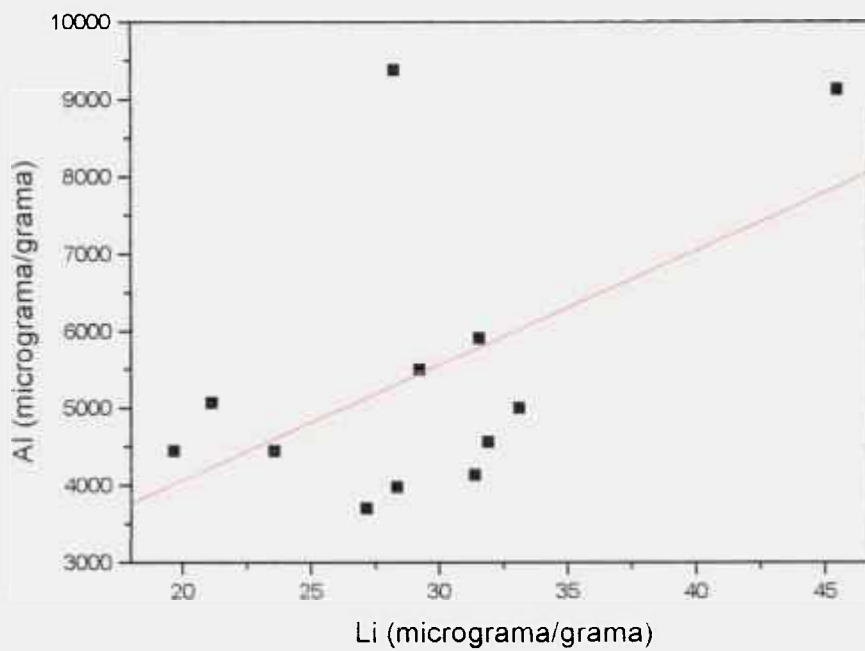


Figura 76. Correlação da concentração de Al em função da concentração de Li.

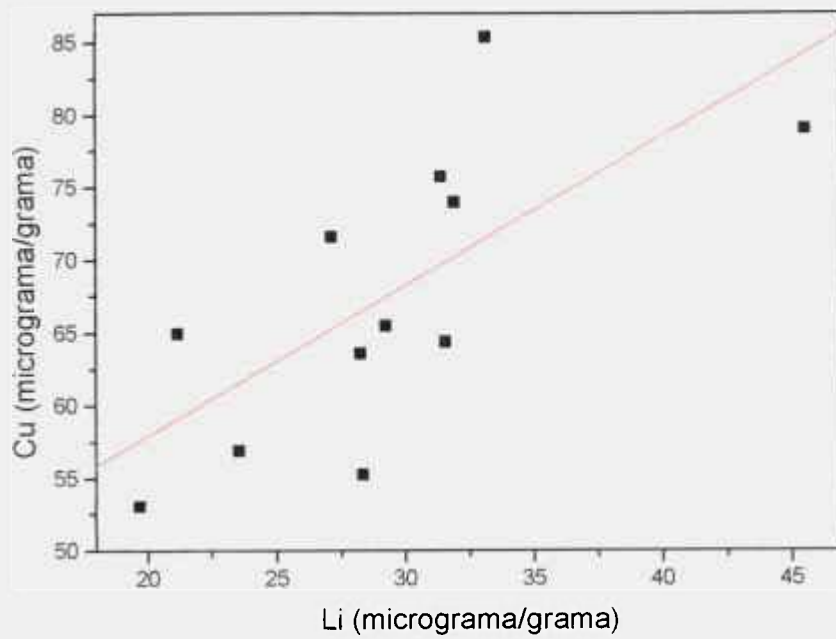


Figura 77. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Li.

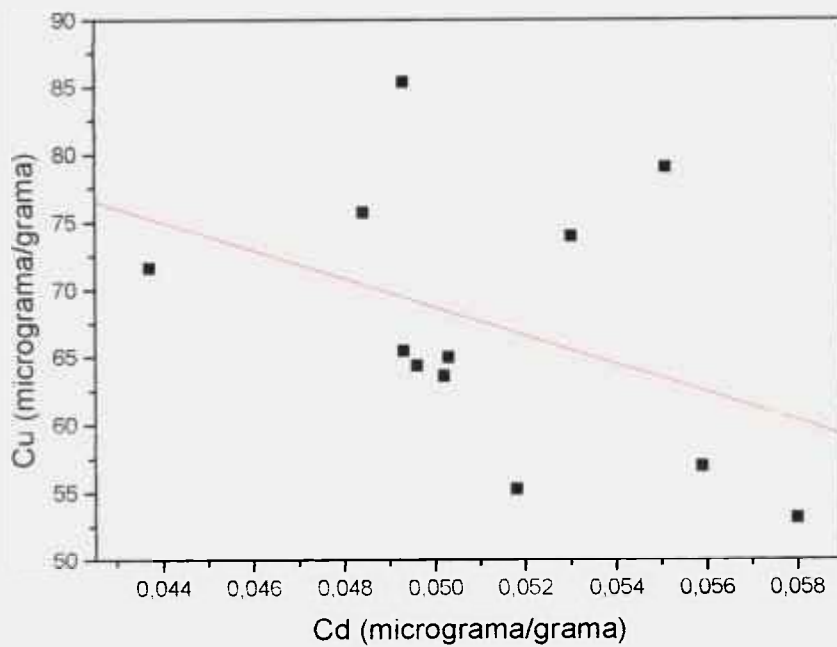


Figura 78. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Cd.

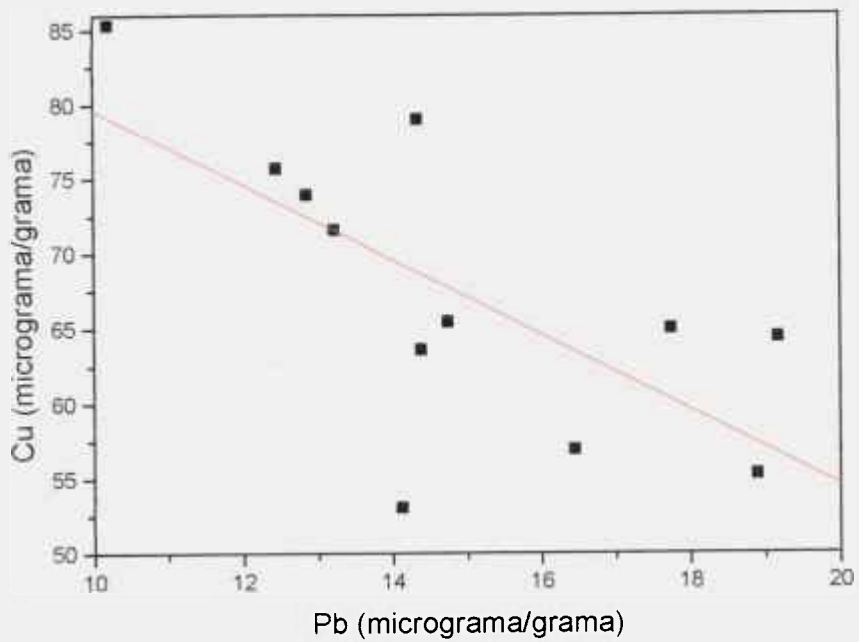


Figura 79. Correlação da concentração de Cu em função da concentração de Pb.

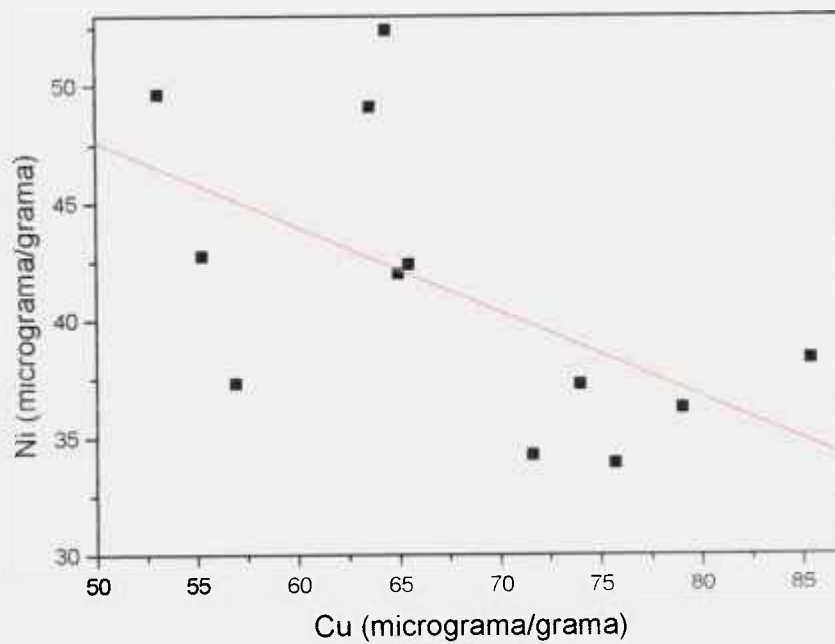


Figura 80. Correlação da concentração de Ni em função da concentração de Cu.

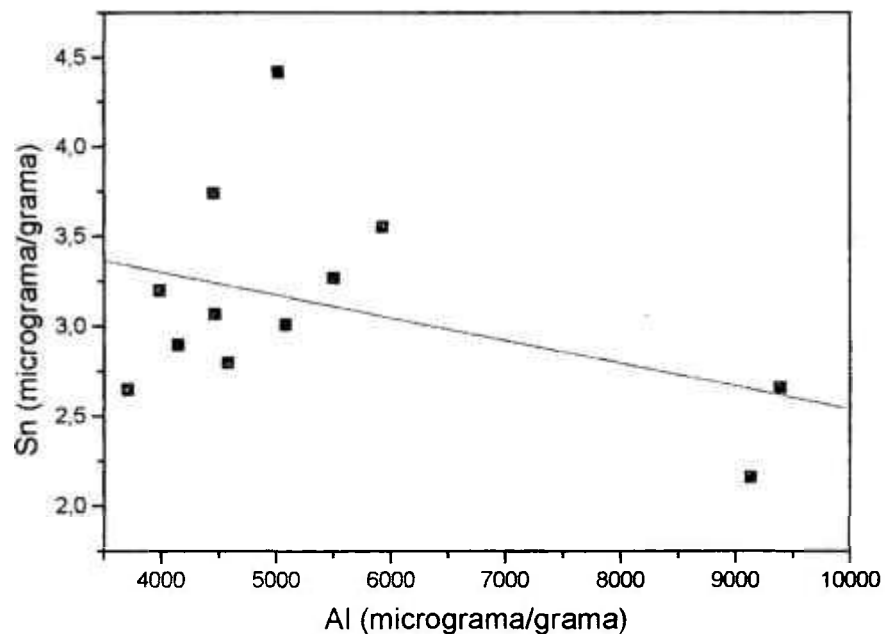


Figura 81. Correlação da concentração de Sn em função da concentração de Al.

Através da análise da variância em termos dos valores apresentados pelas variáveis, temos a formação dos componentes principais. Cada componente principal apresenta uma variância distinta, sendo esta cumulativa de componente principal para componente principal.

Observa-se que a variabilidade original foi sintetizada em 10 componentes principais, conforme a Tabela 39.

Dentre esses componentes principais gerados, o primeiro sintetiza cerca de 27,8% das informações iniciais, o segundo sintetiza 23,6%, o terceiro 16% e o quarto componente principal 10,6%.

Desses componentes principais, os três primeiros explicam 67,5% da variabilidade dos dados.

Tabela 39. Variação Total explicada pelos componentes gerados.

Componente	Variação Total			Soma das Extrações		
	Total	% de Variância	% Cumulativa	Total	% de Variância	% Cumulativa
1	2,781	27,809	27,809	2,781	27,809	27,809
2	2,364	23,643	51,452	2,364	23,643	51,452
3	1,602	16,018	67,470	1,602	16,018	67,470
4	1,061	10,609	78,079	1,061	10,609	78,079
5	0,893	8,930	87,009			
6	0,657	6,571	93,580			
7	0,320	3,204	96,784			
8	0,225	2,246	99,030			
9	0,069	0,699	99,729			
10	0,027	0,271	100,00			

Desses 10 componentes gerados, somente os 4 primeiros podem ser utilizados, pois são os únicos que apresentam uma porcentagem de variância acima de 10%. Do quinto componente principal em diante são considerados resíduos das variâncias, pois apresentam valores muito pequenos para que possam explicar alguma variabilidade, conseqüentemente podem ser desprezados.

Isto pode ser melhor visualizado na Figura 82, onde verifica-se a % da variância em função dos componentes principais gerados

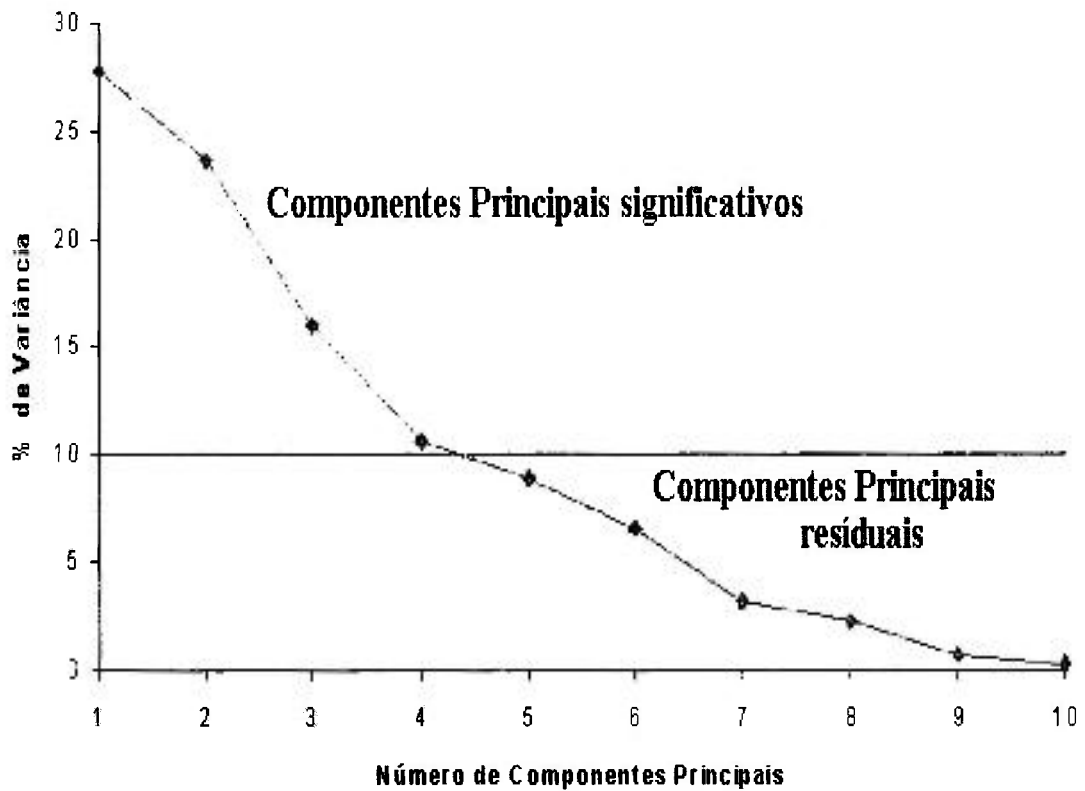


Figura 82. Porcentagem da variância obtida para as concentrações dos elementos metálicos presentes nos sedimentos da Baía do Almirantado em função do número de componentes principais obtidos.

As correlações entre os componentes gerados e as variáveis iniciais podem ser vistas na Tabela 40.

Uma interpretação para os componentes principais gerados torna-se complicado, uma vez que os tipos de sedimentos são muito parecidos, não apresentando parâmetros de diferenciação.

O primeiro componente concentrou informações a respeito das concentrações de Cu, Li, Ni e Pb.

Verifica-se que por ser o componente mais significativo, pois explica 27,8 % das informações das variáveis, é dirigido pelos elementos que apresentam as principais correlações das variáveis, conforme Tabela 40. Isto comprova a grande influência desses metais na composição do sedimento. As correlações deste elementos são positivas e apresentam praticamente os maiores valores,  $\text{Cu} \rightarrow \text{Li}$  (correlação de 0,697) e  $\text{Ni} \rightarrow \text{Pb}$  (correlação de 0,502).

O segundo componente apresentou uma concentração maior de informações a respeito dos elementos Al, Li, U, Zn e Sn.

Como a componente principal 1 este também apresenta os elementos metálicos que apresentam uma correlação positiva, ou seja,  $\text{Al} \rightarrow \text{Li}$  (correlação positiva de 0,528) e  $\text{U} \rightarrow \text{Zn}$  (correlação positiva de 0,498), mas apresentando valores um pouco menores do que os elementos correlacionados com a componente principal 1.

Na observação do terceiro componente, verifica-se que os elementos que concentraram maiores informações foram o Cd, Fe, Sn, Zn e para o quarto componente, que é o menos explicativo dos componentes significativos, concentrou informações a respeito do Al, Ni e Zn.

Para a componente principal 3, os elementos são aqueles que apresentam uma menor influência com relação aos elementos dos dois primeiros componentes principais, mas mesmo assim verifica-se que a sua concentração de alguma forma proporciona uma característica deste material.

Tabela 40. Correlação entre as variáveis e os componentes principais gerados.

Elemento	Componente			
	1	2	3	4
Al	-0,043	0,321	-0,083	0,520
Cd	0,159	0,170	0,305	-0,134
Cu	-0,342	0,003	0,095	0,140
Fe	-0,027	0,054	0,547	0,083
Li	-0,246	0,230	0,076	0,253
Ni	0,270	0,058	0,056	0,468
Pb	0,256	0,036	-0,093	0,232
Sn	0,077	-0,247	0,315	0,194
U	0,082	0,321	-0,186	-0,264
Zn	0,053	0,247	0,254	-0,429

Partindo-se da matriz de correlação entre as variáveis iniciais, o processo estatístico forneceu variáveis compostas, chamadas de componentes principais, completamente independentes (sem correlação entre si), o que permite representá-las em eixos ortogonais no espaço, Tabela 40.

Essa representação gráfica em eixos ortogonais no espaço, na qual são plotados em eixos cartesianos a posição do grupo (centróide) no hiperespaço definido pelo número de componentes principais utilizados.

A Tabela 41 fornece as coordenadas para todos os componentes principais significativos gerados.

A partir dessas coordenadas foram construídos os gráficos que estão representados nas Figuras 83 e 84, restritos, entretanto, aos três primeiros componentes principais para o grupo.

Tabela 41. Coordenadas principais.

Pontos de coleta	CP1	CP2	CP3	CP4
Pta. Barrel	-0,45219	1,01561	0,89683	-1,95425
Pta. Crepin	-1,34273	-1,06286	1,09413	0,69964
Estação Ferraz	0,0256	-0,24144	-0,1628	0,2084
Pta. Finger	0,75569	-0,17224	0,09745	-0,96966
Pta. Hennequin	1,50565	-0,49091	0,66938	-0,21177
Italian Valley	-1,30116	1,79498	-0,13785	0,94637
Pta. Plaza	0,81211	-0,1459	0,45252	1,74921
Refúgio 2	-0,87804	-1,14434	-2,50364	-0,63167
Sharman Rock	-1,17505	-0,57004	0,99053	-0,4053
Pta. Steinhouse	0,48087	1,62986	-0,97539	0,5638
Pta. Thomas	0,47873	-0,93408	-0,23607	0,64542
Pta. Ullman	1,09052	0,32136	-0,18509	-0,64018

É através da distribuição espacial das amostras nos gráficos bi e tridimensional dos componentes principais gerados que serão relacionadas e discutidas as relações de cada ponto de coleta e a característica do sedimento.

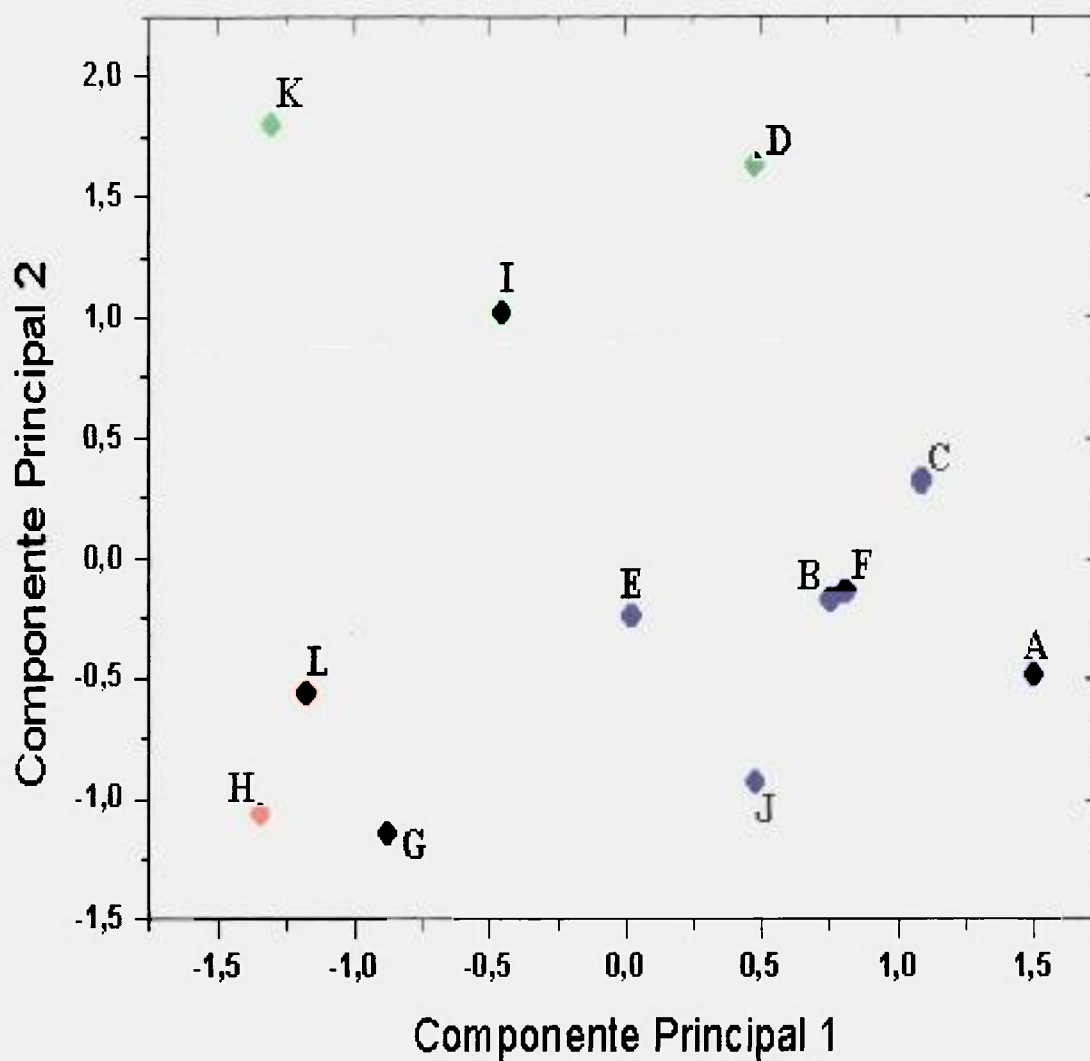


Figura 83. Posição bidimensional das séries estudadas.

Tabela 42. Pontos de coleta de sedimentos na Baía do Almirantado.

A- Ponta Hennequin	G- Refúgio 2
B- Ponta Finger	H- Ponta Crepin
C- Ponta Ullman	I- Ponta Barrel
D- Ponta Steinhouse	J- Ponta Thomas
E- Estação Ferraz	K- Italian Valley
F- Ponta Plaza	L- Sharman Rock

Na análise dos dois primeiros componentes principais, o CP1 e o CP2, temos uma explicação da variabilidade das concentrações de cerca de 51 %.

Verifica-se no gráfico bidimensional que existem três grupos distintos. Cada grupo apresenta uma certa característica, pois apresentam-se em agrupamentos específicos no gráfico das componentes principais 1 e 2.

O primeiro grupo constituído pelos pontos de coleta G, L e H.

O segundo grupo é constituído pelos pontos de coleta A, B, C, E, F e J.

O terceiro e último grupo é constituído pelos pontos de coleta D, I e K.

Analisando estes pontos graficamente, pode-se dizer que este resultado sugere que na Baía do Almirantado existem três regiões distintas de concentração de elementos metálicos nos sedimentos.

Uma das regiões situa-se em toda a costa leste, entre o centro da Baía até a enseada de Martel, englobando os seguintes pontos de coleta: Ponta Hennequin, Ponta Finger, Ponta Ullman, Estação Ferraz, Ponta Plaza e Ponta Thomas.

A outra região está localizada na costa oeste da Baía, mais especificamente na região do enseada de Mackellar, onde estão a Ponta Crepin, Refúgio 2 e Sharman Rock.

A última região que este gráfico nos fornece é a região bem a oeste, na enseada de Ezcurra, onde localiza-se a Ponta Barrel e Italian Valley.

Como os três primeiros componentes principais acumulam cerca de 70% da variabilidade inicial (uma explicação maior do que somente os dois primeiros componentes principais), acredita-se que um gráfico tridimensional fornecerá uma idéia adequada das diferenças entre as amostras, mostrando com uma definição ainda maior a distribuição dos sedimentos de acordo com as características geradas.

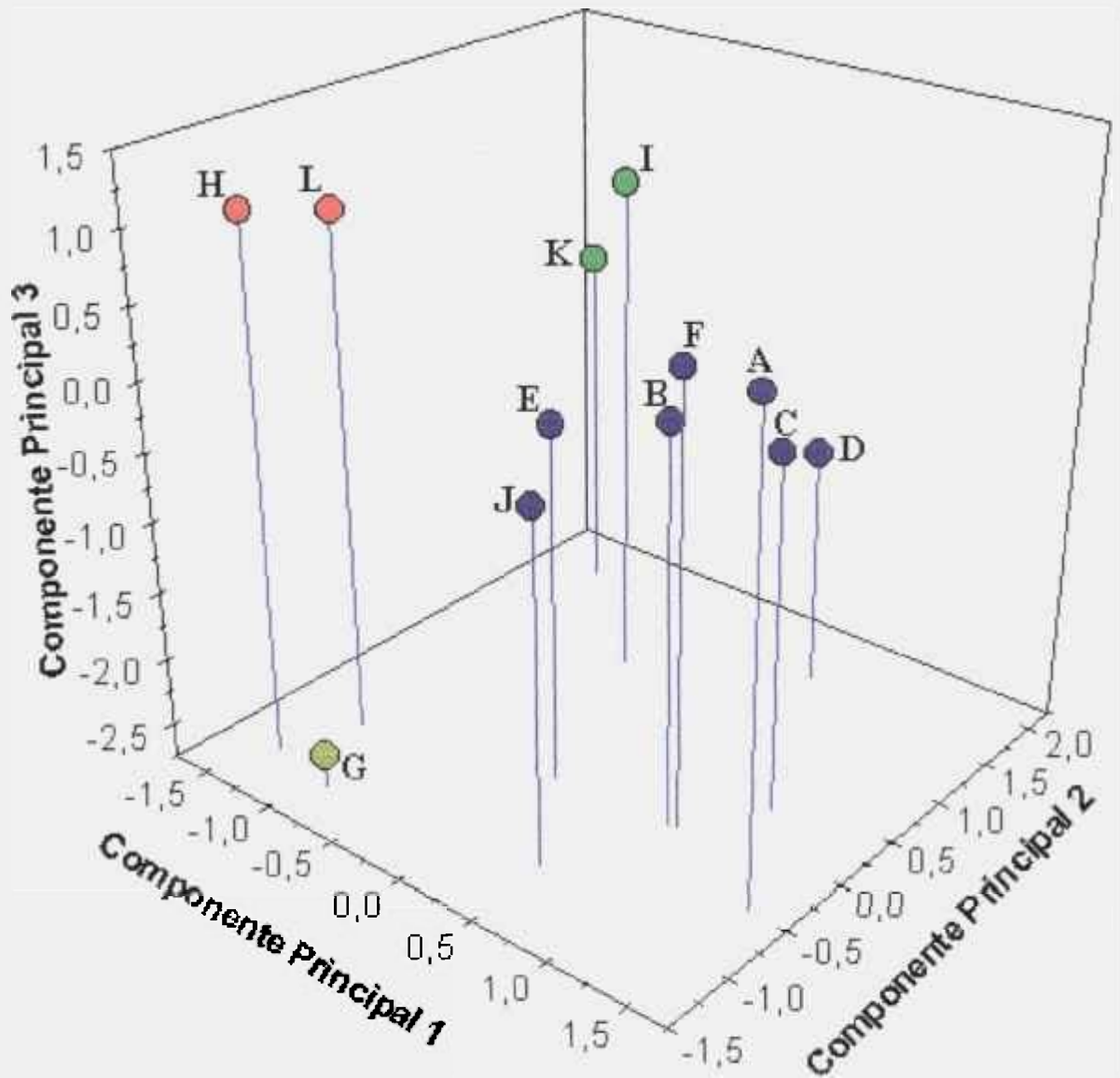


Figura 84. Posição tridimensional das séries estudadas.

Pode-se observar nitidamente que em vez de três grupos distintos, agora, pela análise tridimensional dos componentes principais temos mais um grupo, totalizando quatro grupos distintos.

Devido ao fato da análise dos três primeiros componentes principais (67,5%) fornecerem uma explicação mais completa do que somente pela análise dos dois primeiros componentes principais (51%), verifica-se que a influência do terceiro componente proporcionou a separação do ponto de coleta G e do ponto D dos grupos em que estavam relacionados.

Como o terceiro componente principal apresenta uma contribuição maior dos elementos Cd, Fe, Sn e Zn, para a sua formação, estes foram os quais proporcionaram a distinção deste ponto de coleta dos demais pontos.

Assim, pode-se concluir com a análise multivariada do tipo componente principal, que a Baía do Almirantado apresenta quatro regiões distintas com relação a composição de metais nos sedimentos provenientes dessa região.

Cada região pode ser vista na Figura 85, que mostra cada região distinta em destaque.

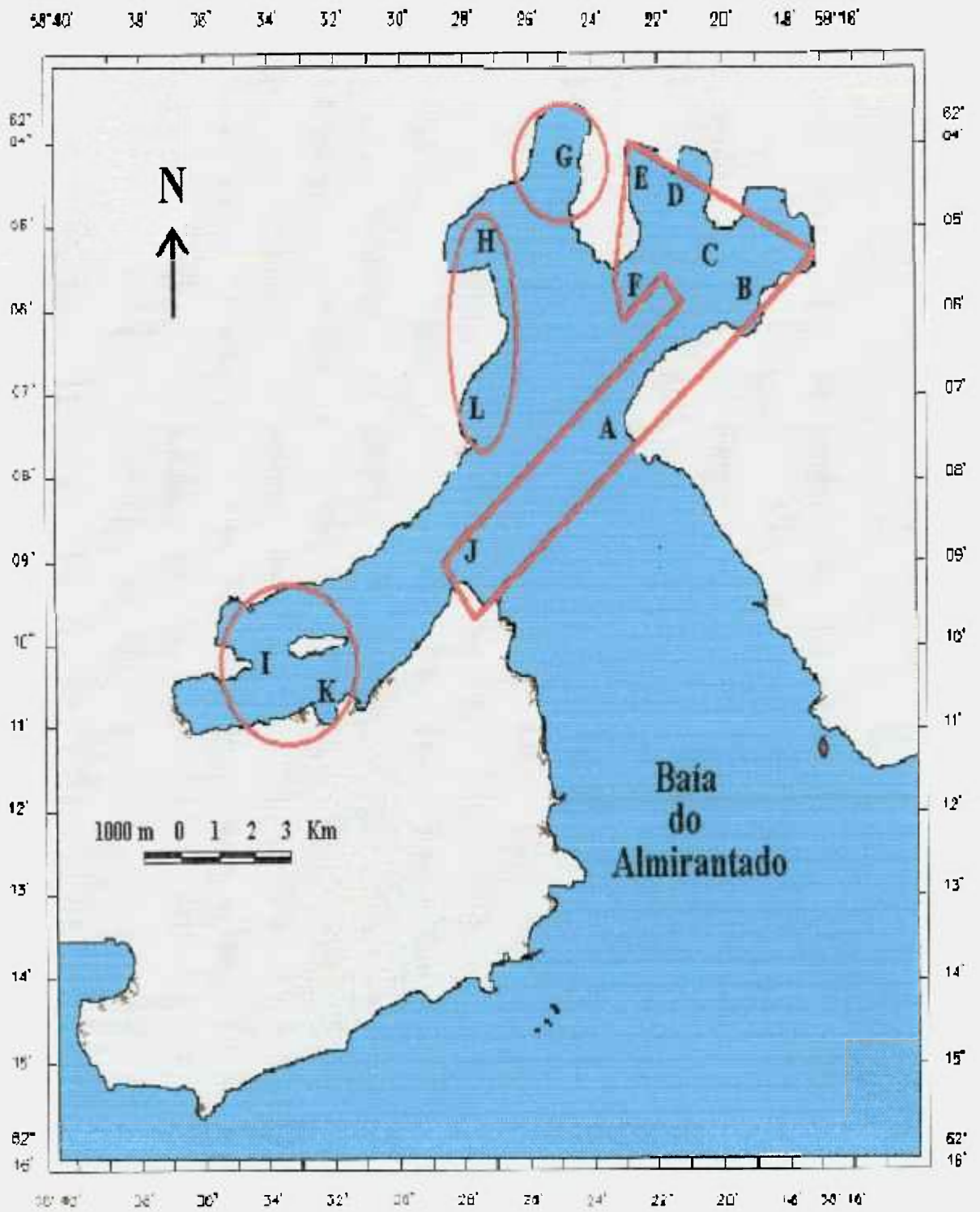


Figura 85. Regiões de composição similar dos sedimentos presentes na Baía do Almirantado – Península Antártica.

Temos então a região da costa leste (enseada de Martel) que inclui a Ponta Thomas, Ponta Hennequin, Ponta Finger, Ponta Ullman, Ponta Steinhouse, Estação Ferraz e a Ponta Plaza.

A região mais ao norte (enseada de Mackellar) é caracterizada somente por uma localidade, pelo ponto de coleta Refúgio 2.

A região situada na costa oeste (praticamente no centro da Baía do Almirantado) é constituída por dois pontos de coleta, pela Ponta Crepin e por Sharman Rock.

E a última região, a qual está localizada a sudoeste da Baía do Almirantado (enseada de Ezcurra), é constituída pelos pontos de Ponta Barrel e Italian Valley.

De acordo com Rakusa-Suszczewski<sup>51</sup> e Pruszek<sup>52</sup>, a grande quantidade de material inorgânico que é levado a uma possível sedimentação na Baía é proveniente de lama carregada pela geleira (morainas), pelos detritos que são transportados pelos ventos e de processos de erosão nas costas da Baía, os quais podem contribuir para o enriquecimento de algum elemento metálico no sedimento.

Pecherzewski<sup>91</sup> em seu trabalho estima um fluxo médio de entrada de material particulado de cerca de 2000 toneladas por dia na Baía durante o verão austral. Assumindo que o derretimento das geleiras na região ocorre principalmente durante o verão austral, o qual não dura mais do que 100 - 120 dias, o valor estimado para um fluxo anual de material suspenso trazido pelo derretimento das geleiras para dentro da Baía é de 200 - 240 mil toneladas. Este valor pode aumentar de 20 a 30% devido às quantidades de materiais suspensos trazidos pelos pingüins, pela erosão eólica e principalmente pela entrada de material particulado trazido pelas águas do estreito de Bransfield.

Ayup-Zouain<sup>92</sup> relata que os principais processos morfodinâmicos existentes ocorrem perto das praias, nas regiões das enseadas de Mackellar, Martel e Ezcurra.

Nestes processos, o movimento orbital das partículas das águas apresentam-se como um vai e vem junto ao fundo do mar, com uma resultante dirigida no sentido do

alcance das ondas. Este efeito promove um arraste contínuo das partículas, próximo ao fundo e as praias.

Como foi observado nos resultados da análise multivariada, foram agrupadas quatro regiões distintas.

O agrupamento dessas regiões foi realizado por similaridade decorrente da predominância geológica dos locais de coleta de sedimentos das respectivas regiões. As análises conclusivas estão relacionadas com os dados obtidos na literatura apresentados na introdução do trabalho com relação a geologia da Baía do Almirantado, item 1.4.

De uma maneira geral os sedimentos apresentam concentrações similares para os 10 elementos metálicos analisados, o que mostra uma formação geológica e sedimentar muito semelhante (Lava andesítica e riolítica, aglomerados, tufos, madeira silicática e andesito) por toda a Baía. Cada região agrupada apresenta alguns tipos de rochas características que diferem das demais. Vale lembrar que os sedimentos presentes no fundo da Baía são provenientes das rochas das encostas, logo, a composição desses sedimentos esta relacionada com a composição dessas rochas que estiveram envolvidas em processos de erosão.

O primeiro agrupamento a ser explicado é o que está localizado na Enseada de Ezcurra, composto pelas localidades de Ponta Barrel e Italian Valley (pontos I e K, respectivamente). Esta região sudoeste da Baía é caracterizada por possuir uma formação geológica de rochas mesozóicas diferentes do restante da Baía. Nesta composição é observado principalmente a presença de lavas andesíticas, as quais apresentam propriedades básicas. No restante da Baía este tipo de rocha não é observado, ao contrário, na região norte e leste são encontradas lavas riolíticas que apresentam características ácidas. Além deste tipo de formação específico desta região, também é observado a presença de outras rochas características da enseada de Ezcurra: andesito-basáltico, brecha, arenito e conglomerados.

O segundo agrupamento que apresenta os pontos de Sharman Rock e Ponta Crepin (pontos L e H), ambos localizados na encosta oeste da Baía, entre as enseadas de Ezcurra e MacKellar, apresentam como rochas características que os distingue dos demais pontos as

composições de gabro, diorito, quartzo e pirita, ou seja, rochas pertencentes à intrusões ígneas.

O ponto de Refúgio 2 (ponto G) é o único que não apresentou nenhum agrupamento, permanecendo isolado dos demais. Nesta região que fica ao norte da enseada de MacKellar somente há a presença de rochas básicas do período mesozóico, não apresentando nenhuma outra composição, tornando-se dessa forma o ponto com menor número de contribuintes naturais de metais para a Baía.

O último agrupamento que toma toda a costa leste e a enseada de Martel apresenta vários componentes geológicos que proporcionou a similaridade do local. Na enseada de Martel temos como características distintas as composições de intrusões ígneas: gabro, diorito, quartzo e pirita. Na costa leste, mais especificamente na Ponta Hennequin (ponto A), temos a presença de rochas contendo augita-andesita, lava traquiandesítica, augita e andesito-basáltico. São composições distintas entre essas duas localidades, mas como estão muito próximas há uma migração de sedimentos de uma localidade para a outra, proporcionando uma homogeneização do local, o que acarreta numa composição muito entre todos os pontos observados.

Neste agrupamento tem-se a presença de dois pontos geograficamente distantes, o da Ponta Hennequin (ponto A) que está na costa leste da Baía e o da Ponta Thomas (ponto J) que está localizado ao sul da saía da enseada de Ezcurra. Esses pontos foram agrupados juntamente devido a proximidade geológica existente. Em ambas as regiões tem-se a presença de compostos de basalto, andesita e andesíticos basálticos. Esses compostos estão presentes somente nesta Ponta Hennequin e na Ponta Thomas, o que proporcionou o agrupamento dessas regiões.

Assim, pode-se concluir e comprovar os agrupamentos obtidos pela análise estatística multivariada das concentrações metálicas presentes nos sedimentos estudados neste trabalho.

Uma outra hipótese indicativa para as concentrações homogêneas encontradas em toda a Baía, além de apresentar a similaridade geológica, é uma possível homogeneização

das concentrações metálicas pela atuação das correntes marítimas que entram na Baía do Almirantado.

Conforme Rakusa-Suszczewski<sup>53</sup> as trocas de águas são influenciadas pelo estreito de Bransfield. O fluxo de entrada de águas é proveniente desse estreito, as quais fluem pelo fundo da Baía atingindo as enseadas existentes. O fluxo de entrada é o mesmo que o fluxo de saída. A dinâmica existente é a mesma e a diferença existente é que a entrada das águas são mais lineares do que as de saída, conforme pode-se verificar na Figura 14. Dessa forma, como a corrente que entra é a mesma para todas as enseadas, uma possível diluição e homogeneização da concentração dos elementos metálicos deve ocorrer.

O processo é mais efetivo em regiões onde a ação das correntes litorais são mais sentidas, o qual pode proporcionar uma variação no tipo de granulometria dos sedimentos.

Dessa forma, pode-se concluir que existe somente uma influência natural na região da Baía do Almirantado causada pelo próprio tipo de rocha que é sedimentada do continente para a Baía.

Não foi observado nenhum indicativo de poluição na região, mesmo com a presença de três estações de pesquisas, a Brasileira situada na Enseada de Martel na Estação Ferraz, a Peruana situada na Ponta Crepin e a Polonesa na Ponta Thomas.

Cabe ressaltar que as concentrações obtidas estão nos níveis naturais encontrados, valores indicados na introdução do trabalho. É importante notar que os agrupamentos obtidos neste trabalho estão relacionados com a análise das concentrações dos 10 elementos metálicos estudados. Se for aumentada a quantidade de elementos analisados e o número de amostras, a caracterização da Baía do Almirantado poderá ser mais precisa, e conseqüentemente poderá até apresentar um agrupamento diferente destes obtidos.

## 7.5. Comparação Dos Resultados Obtidos Com Outros Autores

Dentre os elementos analisados, pode-se verificar que em comparação com dados referentes a sedimentos antárticos de outras regiões obtidos por outros autores<sup>37,39,40</sup>, Tabela 43, os valores encontrados estão dentro de uma mesma variação de concentração.

Tabela 43. Resultados obtidos por outros pesquisadores em sedimentos marinhos antárticos.

<i>ELEMENTO</i>	<i>ALAM, I. A.<sup>39</sup></i>	<i>KUREISHY, T. W.<sup>37</sup></i>	<i>MERLIN, O. H.<sup>40</sup></i>	<i>Este Trabalho</i>
	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>	<i>µg/g</i>
Al	-	-	-	3707 - 9133
Ba	6.9 - 94.6	-	-	-
Cd	4.0 - 22.0	1.1 - 1.6	<0.04 - 0.72	0.044 - 0.058
Cr	2.9 - 65.9	-	11.0 - 97.0	-
Co	4.7 - 26.2	23.0 - 30.0	20.0 - 135.0	-
Cu	3.9 - 105.6	50.0 - 75.0	3.0 - 104.0	53.1 - 85.4
Fe	9218.0 - 37950	-	-	4362 - 7594
Pb	22.5 - 128.0	13.9	-	10.2 - 19.2
Li	-	-	-	19.6 - 45.5
Mn	102.0 - 628.0	-	-	-
Mo	7.3 - 48.9	-	-	-
Ni	5.5 - 92.2	29.0 - 91.0	<2.0 - 40.0	33.9 - 52.4
P	301.0 - 1673.0	-	7.0 - 32.0	-
Sn	-	-	-	2.2 - 4.4
Sr	13.6 - 356.0	-	-	-
Ti	30.0 - 3060.0	-	-	-
U	-	-	-	2.5 - 3.4
V	11.9 - 205.8	-	10.0 - 75.0	-
Zn	28.6 - 271.2	-	10.0 - 133.0	52.7 - 73.9

Por exemplo, os valores de cobre encontrados estão numa variação de 53 a 85  $\mu\text{g/g}$ . Estes valores de concentração condizem com os valores encontrados por Alam<sup>39</sup>, Kureishy<sup>37</sup> e por Merlin<sup>40</sup>.

Os valores de níquel apresentam-se a níveis mais baixos, entre 33,91 a 52,41  $\mu\text{g/g}$ , os quais estão de acordo com os valores encontrados por Alam, que relata em seu trabalho valores de concentração entre de 5,5 a 92,2  $\mu\text{g/g}$  para este metal, ou seja, apresenta-se na mesma faixa de concentração.

Para o zinco, os valores obtidos estão dentro dos valores apontados nos trabalhos, mesmo estes sedimentos sendo provenientes de regiões diferentes do continente antártico.

Dessa forma, pode-se concluir de modo geral que os sedimentos antárticos apresentam uma grande semelhança na sua composição básica, variando-se em poucos elementos.

É importante ressaltar que os locais de análise utilizados por esses pesquisadores foram diferentes do local utilizado neste trabalho. Vale lembrar que é a primeira vez que se realiza um trabalho de caracterização dos sedimentos a respeito de elementos metálicos na Baía do Almirantado, região da Estação Brasileira de Pesquisa “Comandante Ferraz”.

## 8. Conclusões

O método desenvolvido para a determinação de elementos metálicos em sedimentos da antártica por espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS) e por espectrofotometria de absorção atômica seqüencial (AAS) apresentou-se com bons resultados e com uma confiabilidade adequada para o emprego dessa metodologia em análises de sedimentos.

Verificou-se que a matriz de sedimento tem grande influência na quantificação dos elementos minoritários, os quais foram determinados por HR-ICPMS, sendo necessário um fator de diluição de 40 vezes da matriz.

Os limites de detecção obtidos caracterizam bem as técnicas utilizadas para as medidas dos elementos metálicos escolhidos, estando na faixa de partes por bilhão para o AAS e partes por trilhão para o HR-ICPMS.

Na análise dos materiais de referência, observou-se que a porcentagem de recuperação obtida variou-se de 85 a 130 %, sendo que para a grande maioria dos elementos esta porcentagem está entre 95 e 105 %.

Dessa forma, pode-se comprovar que o sistema de digestão das amostras, bem como o método instrumental de análise foram adequados para a quantificação dos elementos analisados.

Para as amostras de sedimentos da Baía do Almirantado, observou-se que existe uma certa homogeneidade em toda a região e que todos os elementos analisados apresentaram níveis de concentração próximos aos níveis naturais.

Os elementos metálicos analisados apresentaram-se com um mesmo perfil de concentração em todos os pontos de amostragem. Um ou outro ponto apresentou-se com um valor um pouco acima dos demais.

Nestas análises não tiveram um caráter de temporalidade mas somente apresentaram valores pontuais, sendo que os resultados não expressam valores que caracterizam uma contaminação, mas somente um valor de concentração do próprio ponto de coleta da amostra.

Comparando-se os valores obtidos das amostras de sedimentos no presente trabalho com valores de outros pesquisadores que estudaram sedimentos do mesmo continente, mas de regiões distintas, verificou-se que os são similares a os de outras regiões da mesma península.

Através da utilização de análises estatísticas multivariadas, Análise de Componentes Principais, observou-se características distintas da região, sendo que estas características são determinadas principalmente pelos tipos de rochas provenientes do continente, indicando atuações localizadas em determinados pontos geográficos da Baía.

Assim, com este trabalho pode-se caracterizar a composição química elementar dos sedimentos provenientes da Baía do Almirantado – Antártica e verificar que ainda não existe poluição na região com relação a metais, dados até então desconhecidos. Além disto, foi desenvolvido uma metodologia de análises químicas para os elementos minoritários e majoritários presentes na matriz de sedimento utilizando duas técnicas analíticas altamente sensíveis, com alta exatidão e precisão.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> GIBBS, R. J. - Mechanisms of trace metal transport in Rivers - **Science**, 180, 71-72, 1973.
- <sup>2</sup> GROOT, A. J. , de ALLERSMA, E. - **Field observations on the transport of heavy metals in sediments**. In: Krenzel, P. A. (eds) heavy metal in aquatic environment, Pergamon Press, Oxford, 87, 1975.
- <sup>3</sup> ROSENTAL, R., ZAGLE, G. A. , ORREN, M. J. - Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore - Marine Sediments, Estuarine, Coastal and Shelf **Science**, 22, 303-324, 1986.
- <sup>4</sup> KRUMGALZ, B. S., FAINSHTEIN, G. - Trace Metal Contents in Certified Reference Sediments Determined by Nitric Acid Digestion and Atomic Absorption Spectrometry - **Analytica Chimica Acta**, 218, 335-340, 1989.
- <sup>5</sup> KENNISH, M. - **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution**- CRC Press - Marine Science Series, 258-260, 1997.
- <sup>6</sup> RUIZ, E., ECHEANDIA, A., ROMERO, F. - Microanalytical determination of metallic constituents of river sediments - **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, 40, 223-229, 1991.
- <sup>7</sup> TOMMASI, L. R. - Impactos ambientais na região Antártica - Proantar Ambiente, **Noticiário Antártico** nº 1 março 1996.
- <sup>8</sup> HARRISON, R. M. - **Pollution: causes, effects, and control**- 2<sup>nd</sup> ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
- <sup>9</sup> GRAY, A. L. - **The origins, realisation and performance of ICP-MS systems**. In **Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, eds. , Date, A. R. e Gray, A. L., Blackie, Glasgow, 1-42, 1989.

- <sup>10</sup> BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J. – Bioavailability, accumulation, and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review- **Environ. Pollut.**, 76, 89, 1992.
- <sup>11</sup> FOWLER, S. W. – Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in marine environment – **Marine Resource**, 29, 1, 1990.
- <sup>12</sup> SIMPSON, W. R., - A critical review of cadmium in the marine environment – **Prog. Oceanogr.**, 10, 1, 1981.
- <sup>13</sup> GRIGGS, G. B., JOHNSON, S. – Bottom sediment contamination in the Bay of Naples, Italy- **Marine Pollution Bulletin**, 9, 208, 1978.
- <sup>14</sup> NRIAGU, J. O. – **The Biogeochemistry of Lead in the environment** – Vols A e B, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- <sup>15</sup> VERON, A., LAMBERT, C. E., ISLEY, A., LINET, P. , GROUSSET, F. – Evidence of recent lead pollution in deep northeast Atlantic sediments- **Nature**, 326, 278, 1987.
- <sup>16</sup> The United Nation Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, **Principles for Developing Coastal Water Quality Criteria**, Rep. GESAMP (5), Roma, 1976.
- <sup>17</sup> CLARK, R. B., **Marine Pollution**, 3<sup>rd</sup> ed, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- <sup>18</sup> BRYAN, G. W., - **Wastes in the Ocean, vol. 6, Nearshore Waste Disposal**- Ketchum et. al eds, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 41, 1985.
- <sup>19</sup> DUINKER, J. C., - **Suspended matter in estuaries: adsorption and desorption processes, in Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries** – Olausson, E. e Cato, I. (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 121, 1980.

- <sup>20</sup> KENNISH, M. J., - **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects** – CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- <sup>21</sup> FÖRSTNER, U. , WITTMANN, G. T. - **Metal Pollution in the Aquatic Environment** Springer- Berlin, 2<sup>a</sup> edição, 1981.
- <sup>22</sup> LUONA, S. N. - **Processes affecting metal concentration in the estuarine and coastal marine sediments.** - In; R. W. Furness e P. S. Rainbow (eds), Heavy metal in marine environment, CRC Press, 51-66, 1990.
- <sup>23</sup> MARTINCIC, D. , KWOKAL, Z. , BRANICA, Z. - Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fraction os sediments, In: The Limski Kanal ( North Adriatic Sea ) , **The Science of the Total Environment**, 95, 201-215, 1990.
- <sup>24</sup> SLAVEK, J., WALLER, P., PICKERING, W. F. - Labile metal content of sediments-fractionation scheme based on ion-exchange resins – **Talanta**, 37, 4, 397-406, 1990.
- <sup>25</sup> SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., RUBIO, R., RAURET, G. HATJE, V. - Sequential extraction of trace metals from sediments –**Fresenius J. Anal. Chem.** 351, 197-203, 1995.
- <sup>26</sup> BARREIRO, R., REAL, C. CARBALLEIRA, A. - Heavy metal horizontal distribution in surface sediments from a small estuary (Pontedeume, Spain) – **The Science of the Total Environment** , 154, 87-100, 1994.
- <sup>27</sup> DASSENAKIS, M. I., KLOUKIMIOTOU, M. A., PAVILIDOU, A. S. – The influence of long existing pollution on trace metal levels in a small tidal Mediterranean bay – **Marine Pollution Bulletin**, 32, 3, 275-282, 1996.
- <sup>28</sup> CORTESÃO, C., VALE, C. - Metal in sediments of the Sado Estuary, Portugal – **Marine Pollution Bulletin**, 30, 1, 34-37, 1996.

- <sup>29</sup> GIORDANO, R., MUSMECI, L., CIARALLI, L., VERNILLO, I., CHIRICO, M., PICCIONI, A. - Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium, and lead in coastal sediments – **Marine Pollution Bulletin**, 34, 7, 350-357, 1992.
- <sup>30</sup> BACHMANN, H. J. - Special aspects in automatic analysis of environmental samples (soil, extracts, fertilizers, plant material) with ICP-MS – **Analisis Magazine**, 24, 9-10, M32, 1996.
- <sup>31</sup> SCHRAMMEL, P. - Determination of some additional trace elements in certified standard reference materials (soils, sludges, sediment) by ICP-emission spectrometry – **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 333, 203-210, 1989.
- <sup>32</sup> CAVE, M. R., WRAGG, J. - Measurement of trace element distribution in soils and sediments by using sequential leach data and a non-specific extraction system with chemometric data processing – **Analyst**, 122, 1211-1221, 1997.
- <sup>33</sup> MINAI, Y., TSUNOGAI, U., TAKAHASHI, H., ISHIBASHI, J., MATSUMOTO, R., TOMINAGA, T. - Neutron activation analysis of deep sea sediments from the regions near Japan - **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 216, n°2, 265-277, 1997.
- <sup>34</sup> WAUTERS, G., DERVAELE, J., VANDECASTEELE, C. DAMS, R. – Radiochemical proton activation analysis for the determination of cadmium and lead in sediment reference materials – **Mikrochimica Acta**, II, 157-162, 1989.
- <sup>35</sup> GIEßMANN, U., GREB, U. – High resolution ICP-MS – a new concept for elemental mass spectrometry – **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, 350, 186-193, 1994.
- <sup>36</sup> WOLFF, E. W. , PEEL, D. A. - Assessing global and local pollution for heavy metals in Antarctica - **Analisis Magazine**, 22(7), M41-M43, 1994.

- <sup>37</sup> KUREISHY, T. W., GUPTA, R. S., MESQUITA, A., SANZGIRY, S. - Heavy metals in some parts of Antarctica and the southern Indian Ocean - **Marine Pollution Bulletin**, 26 (11), 651-652, 1993.
- <sup>38</sup> MACLAREN, J. W., BEAUCHEMIN, D., BERMAN, S. S. - Determination of trace metals in marine sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry - **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2, 277-281, 1997.
- <sup>39</sup> ALAM, A., SADIQ, M. - Metal concentrations in Antarctic sediments samples collected during the Trans-Antarctica 1990 expedition - **Marine Pollution Bulletin**, 26(9), 523-527, 1993.
- <sup>40</sup> MERLIN, O. H., SALVADOR, G. L., VITTURI, L. M., PISTOLATO, M., RAMPAZZO, G. - Preliminary results on trace element geochemistry of sediments from the Ross Sea, Antarctica - **Bollettino di Oceanologia Teorica ed Applicata**, 7, 97-108, 1989.
- <sup>41</sup> BARBANTE, C., CAPODAGLIO, G., TRINCHERINI, P. R., SCARPONI, G., CESCONE, P. - Trace elements determination in Antarctic snow by means of HR-ICP-MS - **Winter Conference Abstracts**, FP22, 1997.
- <sup>42</sup> BOLSHOV, M. A., BOUTRON, C. F. - Determination of heavy metals in polar snow and ice by laser-excited atomic fluorescence spectrometry - **Analysis Magazine**, 22(7), M44-M46, 1994.
- <sup>43</sup> NOLTING, R. F., DE BAAR, H. J. W., VAN BENNEKOM, A. J., MANSON, A. - Cadmium, copper and iron in the Scotia Sea, Weddell Sea and Weddell/Scotia - **Marine Chemistry**, 35, 219-243, 1991.
- <sup>44</sup> McCLURG, T. P. - Trace metals and chlorinated hydrocarbons in Ross seals from Antarctica - **Marine Pollution Bulletin**, 15(10), 384-389, 1984.

- <sup>45</sup> MALCOLM, H. M., BOYD, I. L., OSBORN, D., FRENCH, M. C., FREESTONE, P. - Trace metals in Antarctic fur seals (*arctocephalus gazella*) livers from Bird Island, South Georgia - **Marine Pollution Bulletin**, 28(6), 375-380, 1994.
- <sup>46</sup> BIRKENMAJER, K. - Geology of Admiralty Bay, King George Island (South Shetland Islands)- An outline - **Polish Polar Research**, 1(1), 29-54, 1980.
- <sup>47</sup> BIRKENMAJER, K., FRANCALANCI, L., PECCERILLO, A. - Petrological and geological constraints on the genesis of Mesozoic-Cenozoic magmatism of King George Island, South Shetland Islands, Antarctica - **Antarctic Science**, 3 (3), 293-308, 1991.
- <sup>48</sup> KLEIN, C., HURLBUT, C.S. Jr. - **Manual of Mineralogy** - 21<sup>a</sup> edição , editora John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1993.
- <sup>49</sup> HAWKES, D. D. - The geology of the South Shetland Islands. The petrology of King George Island - **Sci. Rep. Falkd. Isl. Dep. Surv.**, 26, 1-28, 1961.
- <sup>50</sup> BARTON, C. M. - The geology of South Shetland Islands. III. The stratigraphy of King George Island - **Sci. Rep. Falkd. Isl. Dep. Surv.**, 8, 1-10, 1965.
- <sup>51</sup> RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. - Environmental conditions and functioning of Admiralty Bay (South Shetland Island) as part of the near shore Antarctic ecosystem- **Polish Polar Research**, 1(1), 11-27, 1980.
- <sup>52</sup> PRUZAK, Z. - Currents circulation in the water of Admiralty Bay (region of Arctowski Station on King George Island) - **Polish Polar Research**, 1(1), 55-74, 1980.
- <sup>53</sup> RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. - The hidrology of Admiralty Bay and its inlets, coves and lagoons (King George Island, Antarctica)- **Polish Polar Research**, 16 (1-2), 61-70 , 1995.
- <sup>54</sup> HASWELL, S. J. - **Atomic absorption spectrometry, theory, design and applications** - Analytical spectroscopy library, vol. 5, Elsevier - Netherlands.

- <sup>45</sup> SCHRENK, W. G. – **Analytical atomic spectroscopy** – Plenum Press, New York, 1975.
- <sup>56</sup> KIRCHHOFF, G. , **Pogg., Ann.**, 109, 275, 1860.
- <sup>57</sup> WALSH, A., **Spectrochim. Acta**, 7, 108, 1955.
- <sup>58</sup> ALKEMADE, C. T. J., MILATZ, J. M. W., **J. Opt. Soc. Amer.**, 45, 583, 1955.
- <sup>59</sup> ALKEMADE, C. T. J., MILATZ, J. M. W., **Appl. Sci. Res.**, B4, 289, 1955.
- <sup>60</sup> SLAVIN, W. – **Atomic Absorption Spectroscopy**- Interscience, New York, 1968.
- <sup>61</sup> MITCHELL, D. G., JACKSON, K. W., ALDOUS, K. M., **Analytical Chemistry**, 45, 1215A, 1973.
- <sup>62</sup> WENDT, R. H. e FASSEL, V. A. - Induction coupled plasma spectrometric excitation source. **Analytical Chemistry**, 37, 920-922, 1965.
- <sup>63</sup> GREENFIELD, S. , JONES, I. LI. e BERRY, C. T. - High pressure plasmas as spectroscopic emission sources – **Analyst**, 89, 713-720, 1964.
- <sup>64</sup> DOUGLAS, D. J. e FRENCH, J. B. - An improved interface for ICP-MS - **Spectrochim. Acta**, 41B, 197-204, 1986.
- <sup>65</sup> HOUK, R. S. , SCHOER, J. K. e CRAIN, J. S. - Plasma potencial measurements for ICP-MS with a centre-tapped load coil- **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 2, 283-286, 1987.
- <sup>66</sup> DOUGLAS, D. J., FRENCH, J. B. – Gas dynamics of the ICP-MS interface- **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 3, 743 – 747, 1988.

- <sup>67</sup> BAYÓN, M. M., ALONSO, J. I. G., MEDEL, A. S. – Enhanced semiquantitative multi-analysis of trace elements in environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometry – **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 13, 277-282, 1998.
- <sup>68</sup> **Methods for the determination of metals in soils, sediments and sewage sludge by hydrochloridric-nitric acid digestion**, HMSO, London, 1987.
- <sup>69</sup> THOMPSON, K. C., - **Atomic Absorption Spectrophotometry**, An Essay Review, HMSO, London, 1980.
- <sup>70</sup> **Mercury in Waters, Effluents, soils and sediments, etc. Additional Methods 1985**, HMSO, London, 1987.
- <sup>71</sup> DAMS, R. F. J., GOOSSENS, J., MOENS, L. - Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry- **Mikrochimica Acta**, 119, 277-286, 1995.
- <sup>72</sup> HOUK, R.S., THOMPSON, J. J. - **Inductively coupled plasma mass spectrometry: In mass spectrometry Review**. - 7<sup>a</sup> Ed. H. L. Gross, Wiley, New York, 425-461, 1988.
- <sup>73</sup> BEAUCHEMIN, D., McLAREN, J. W., BERMAN, S. S.- Study of the effect of concomitant elements in - inductively coupled plasma mass spectrometry- **Spectrochim. Acta**, 42B, 467-490, 1987.
- <sup>74</sup> GILSON, G. R., DOUGLAS, D. J., FULFORD, J. Z., HALLIGAN, K. W., TANNER, S. D. - Non-spectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry - **Anal. Chem.**, 60, 1472-1474, 1988.
- <sup>75</sup> TAN, S. H., HORLICK, G. - Matrix effect observation in inductively coupled plasma mass spectrometry - **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 2, 745-763, 1987.

- <sup>76</sup> GREGOIRE, D. C., - Influence of instrumental parameters on nonspectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry - **Appl. Spectrosc.** , 41, 897-903, 1987.
- <sup>77</sup> LONG, G. L., WINEFORDNER, J. D. - Limit of detection - a closer look at the IUPAC definition- **Analytical Chemistry**, 55, n. 7, 712A - 724A , 1983.
- <sup>78</sup> MAY, T. W., WIEDMEYER, R. H., BRUMBAUGH, W. G., SCHIMITT, C. J. - The Determination of Metals in Sediment Pore Waters and in 1 N HCl - Extracted Sediments by ICP-MS - **Atomic Spectroscopy**, 18 (5), 133-139, 1997.
- <sup>79</sup> HEWITT, A. D., REYNOLDS, C. M. - Dissolution of Metals from Soils and Sediments With a Microwave- Nitric Acid Digestion Technique - **Atomic Spectroscopy**, 11 (5), 187-192, 1990.
- <sup>80</sup> KRAUSE, P., ERBSLÖH, B., NIEDERGESÄß , R., PEPELNIK, R., PRANGE, A. - Comparative Study of Different Digestion Procedures Using Supplementary Analytical Methods for Multielement-Screening of More Than 50 Elements in Sediments of the River Elbe - **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 353, 3-11, 1995.
- <sup>81</sup> HOLMGREN, M. - Validation of test methods. General principles and concepts. - **Accreditation and Quality Assurance**, 3, 29-31, 1998.
- <sup>82</sup> ULRICH, J. C., SARKIS, J. E. S., KAKAZU, M. H. - Controle de qualidade no laboratório de caracterização isotópica do IPEN/CNEN-SP - **VI Congresso de Energia Nuclear**, 27 de Outubro a 01 de Novembro de 1996, Rio de Janeiro - RJ, CD-ROM .
- <sup>83</sup> MARINHO, L. A., MOITA, G. C., NETO, J. M. M.,- Interpretação do comportamento reológico de um fluido através de análise multivariada: líquido da castanha de caju - **Anais Associação Brasileira de Química**, 47(3), 287-292, 1998.

- <sup>84</sup> NEVES, W. A.- Variação métrica nos construtores de sambaquis do sul do Brasil: Primeira aproximação multivariada – **Revista de Pré-História**, Universidade de São Paulo, 3, nº 4, 83-104, 1982.
- <sup>85</sup> BEAUCHEMIN, D., BERMAN, S. S.- Determination of trace metals in reference water standards by inductively coupled plasma mass spectrometry with online preconcentration- **Analytical Chemistry**, 61, 1857-1862, 1989.
- <sup>86</sup> MOENS, L., VANHAECKE, F., RIONDATO, J., DAMS, R. – Some figures of merit of a new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer - **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** , vol. 10, 569-574, 1995.
- <sup>87</sup> STALLARD, M. O., APITZ, S. E., DOOLEY, C. A.- X-Ray fluorescence spectrometry for fields analysis of metals in marine sediments - **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 31, 297-305, 1995.
- <sup>88</sup> BIÈVRE, P., KAARLS, R., PEISER, H. S., RASBERRY, S. D., REED, W. P. - Protocols for traceability in chemical analysis; Part 1: Definitions and terminology - **Accreditation and Quality Assurance**, 2, 168-179, 1997.
- <sup>89</sup> ELLISON, S. L. R., WILLIAMS, A. - Measurement uncertainty and its implications for collaborative study method validation and method performance parameters - **Accreditation and Quality Assurance**, 3, 6-10, 1998.
- <sup>90</sup> POHL, C. - Trace metals ( CU, Pb, Zn, Cd, Al, Li, Fe, Mn, NI, Co ) in marine suspended particulate matter: an international ICES intercomparison exercise - **Accreditation and Quality Assurance**, 2, 2-10, 1997.
- <sup>91</sup> PECHERZEWSKI, K. - Distribution and quantity of suspended matter in Admiralty Bay (King George Island, South Shetland Islands) - **Polish Polar Research**, 1(1), 75-82, 1980.

- <sup>92</sup> AYUP-ZOUAIN, R. N., DILLENBURG, S. – Acción de las macroalgas en el transporte de sedimentos groseros de la región costera en la península Fildes, Isla Rey Jorge, Antártica – **Série Científica INACH**, 38, 09-16, 1988.
- <sup>93</sup> GRUBER, N.L.S. - Contribuição ao estudo da sedimentação glacio-marinha da Baía do Almirantado, Ilha Rei Jorge, Antártica. **Dissertação de Mestrado**, UFRGS, 174 páginas, 1990.

Outras referências

- <sup>94</sup> PETSCHICK, R. , KUHN, G. , GINGELE, F. - Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography - **Marine Geology**, 103, 203-229, 1996.
- <sup>95</sup> HARRIS, J. E., FABRIS, G. J. - Concentrations of suspended matter and particulate cadmium, copper, lead, and zinc in the Indian sector of the Antarctic Ocean - **Marine Chemistry**, 8, 163-179, 1979.
- <sup>96</sup> WIESE, S. B. O., BUBB, J. M., LESTER, J. N. - The significance of sediment metal concentration in two eroding Essex salt marshes - **Marine Pollution Bulletin**, vol. 30, nº 3, 190-199, 1995.

# ANEXO 1

## 10. Espectrofotometria de Absorção Atômica - Teoria

### 10.1. Princípios do Método de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

O método se baseia no fato dos átomos metálicos absorverem fortemente energia em comprimentos de ondas discretos e característicos, que coincidem com as linhas do espectro de emissão do metal considerado.

O esquema a seguir dá uma idéia simples do processo. O processo de emissão, como ocorre em fotometria de chama e espectroscopia de emissão, é o reverso do processo de absorção atômica.

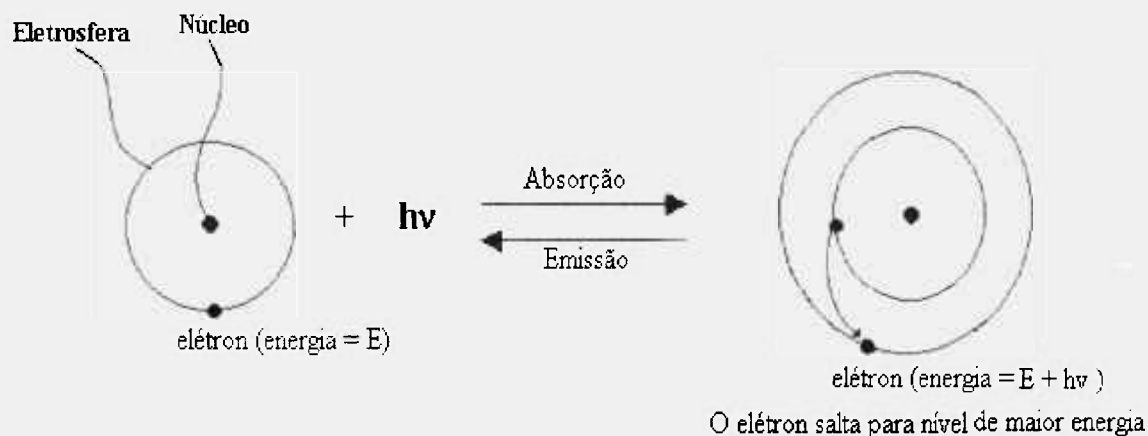


Figura 1. Esquema simplificado da absorção e emissão de energia por um elétron.

Ao observar as três técnicas: espectrofotometria de chama, espectroscopia de emissão e espectrofotometria de absorção atômica, pode-se verificar que todas estão intimamente relacionadas. A relação do processo de emissão e absorção mostram áreas nas quais os dois fenômenos poderão ser semelhantes em comportamento, havendo fatores que poderão produzir efeitos contrários nos dois fenômenos.

No processo de absorção atômica os átomos no estado fundamental absorvem luz passando para um estado excitado. Na volta do estado excitado ao fundamental esta

energia absorvida na forma de luz será liberada em forma de luz e de calor. Um átomo absorve energia luminosa somente em um certo comprimento de onda exatamente correspondente à sua linha de ressonância. A luz emitida terá o seu comprimento de onda diferente daquela luz que foi absorvida, evitando assim a anulação do processo. A luz a ser absorvida (que é emitida por um fonte luminosa conhecida) passa em linha reta numa só direção através do átomo e é absorvida, enquanto a luz reemitida é polidirecional.

Considerando um diagrama de energia simplificado mostrado na Figura a seguir, onde  $E_0$  representa o estado fundamental, no qual os elétrons de um dado átomo estão no seu nível de energia mais baixo;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , etc., representam níveis de energia mais elevados ou excitados.

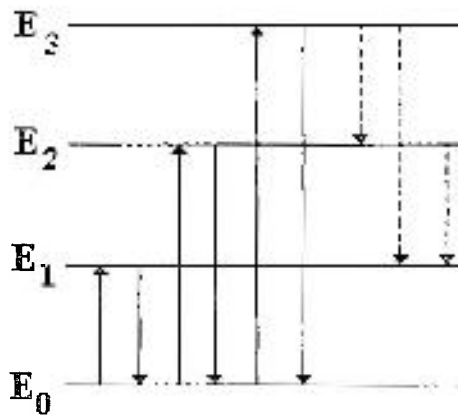


Figura 2. Esquema representativo de absorções e emissões em diferentes níveis de energia.

As transições entre dois níveis de energia quantizados, por exemplo, de  $E_0$  para  $E_1$ , correspondem à absorção de energia radiante, e a quantidade de energia absorvida ( $\Delta E$ ) é determinada pela equação de Bohr:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

$c$  = a velocidade da luz.

$h$  = é a constante de Planck.

$\nu$  = é a frequência.

$\lambda$  = é o comprimento de onda da radiação absorvida.

A transição de  $E_1$  para  $E_0$  corresponde à emissão de radiação com uma frequência  $\nu$ .

Como um átomo de um elemento considerado dá origem a um espectro de raias características bem definidas, conclui-se que existem diferentes estados de excitação associados com diferentes elementos. O conseqüente espectro de emissão envolve não somente transições de estados excitados ao estado fundamental, *e. g.*,  $E_3$  a  $E_0$ ,  $E_2$  a  $E_0$  (indicadas pelas linhas interrompidas). Teoricamente é possível transições como  $E_1$  a  $E_2$ ,  $E_2$  a  $E_3$ , etc.; mas na prática a proporção dos átomos excitados em relação a átomos em estado fundamental é extremamente pequena, de modo que o espectro de absorção de um dado elemento é somente relacionado com transições do estado fundamental a estados de energia mais elevados, tendo, conseqüentemente, um caráter muito mais simples do que o espectro de emissão.

A relação entre as populações em estado fundamental e excitado é dada pela equação de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

$N_1$  = número de átomos em estado excitado.

$N_0$  = número de átomos em estado fundamental.

$g_1/g_0$  = razão dos pesos estatísticos dos estados fundamental e excitado.

$\Delta E$  = energia de excitação =  $h\nu$

$k$  = constante de Boltzmann.

$T$  = temperatura em graus Kelvin.

Através da equação, a razão  $N_1/N_0$  é dependente da energia de excitação  $\Delta E$  e da temperatura  $T$ . Um aumento da temperatura e um decréscimo de  $\Delta E$  resultam num valor mais elevado da razão  $N_1/N_0$ .

O cálculo mostra que somente uma pequena fração de átomos é excitada, mesmo sob condições mais favoráveis, *i. e.*, quando a temperatura é elevada e a energia de excitação é baixa.

Como os espectros de absorção da maioria dos elementos tem caráter mais simples do que os de emissão, a espectroscopia de absorção é menos sujeita a interferências interelementos do que a espectroscopia de emissão de chama. Em vista da alta proporção de átomos em estado fundamental, em relação àqueles que estão em estado excitado, pareceria que a espectroscopia de absorção seria também mais sensível do que a espectroscopia de emissão de chama. Neste caso particular, o fator crítico é o comprimento de onda da raia de ressonância: assim, elementos cujas raias de ressonância sejam associadas a valores de energia relativamente baixos são mais sensíveis, no que se refere à espectroscopia de emissão de chama, do que aqueles para os quais as raias de ressonância são associadas com valores de energia mais elevados.

A absorção integrada é dada pela expressão:

$$Kd\nu = fN_0 \left( \pi e^2 / m c \right) \quad \text{(Equação 3)}$$

onde:

$K$  = o coeficiente de absorção na frequência  $\nu$ .

$e$  = a carga eletrônica.

$m$  = a massa de um elétron.

$c$  = a velocidade da luz.

$f$  = a força de oscilador da raia absorvente

$N_0$  = o número de átomos do metal por  $\text{cm}^3$  capazes de absorver a radiação.

Através da equação acima, o único requisito do espectrômetro é que seja capaz de isolar a raia de ressonância requerida de todas as demais raias emitidas pela fonte. Deve-se notar ainda que a espectrofotometria de absorção atômica, bem como em absorção molecular, a absorbância  $A$  é dada pela razão do logaritmo da intensidade do sinal da luz incidente para o da luz transmitida, ou seja, lei de Lambert-Beer.

## 10.2. Absorbância<sup>1,2,3</sup>

Um espectrofotômetro de absorção atômica fornece os resultados de suas medidas em termos de absorbância. Esta é o logaritmo (em base 10) da razão da energia da luz incidente,  $P_0$ , pela energia da luz transmitida,  $P$ , isto é:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

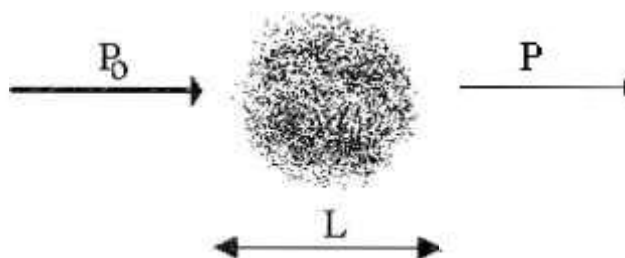


Figura 3. A atenuação de um feixe de luz com energia incidente  $P_0$  passando por um meio com uma distância  $L$  numa população de átomos absorvedores. A luz transmitida tem energia  $P$ .

Em geral, quando um feixe luminoso é atenuado por um meio que o mesmo atravessa, a relação entre  $P$  e  $P_0$  é dada por:

$$P = P_0 e^{-KL} \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

$K$  = é o coeficiente de absorção.

$L$  = é o comprimento do meio onde o átomo esta absorvendo.

O coeficiente de absorção é uma função de um grande número dos parâmetros sistemáticos como a força de um oscilador para absorção, o comprimento de onda da luz e o número de átomos no estado fundamental por unidade de volume.

O detector irá medir a intensidade sobre o alcance espectral inteiro que alcança o átomo e assim os valores de  $P$  e  $P_0$  utilizados nos cálculos das absorbâncias pela equação 4 irão ser as integrais das funções  $P(\lambda)$  e  $P_0(\lambda)$  sobre o intervalo do comprimento de onda que chega no detector, isto é :

$$A = \left[ \frac{\int P_0(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) d\lambda} \right] \quad \text{(Equação 6)}$$

substituindo a partir da equação 5, tem-se:

$$A = \left[ \frac{\int P_0(\lambda) d\lambda}{\int e^{-K\lambda} P_0(\lambda) d\lambda} \right] \quad \text{(Equação 7)}$$

A dificuldade é resolver as integrais no numerador e denominador. Deve ser lembrado que o valor de  $K$  é também uma função do comprimento de onda como é o  $P_0$ . Examinado a última equação, esta pode ser consideravelmente simplificada se  $K$  for considerado uma constante. Os espectrofotômetros são desenvolvidos para que este termo chegue a ser constante.

### 10.3. A Relação Absorbância - Concentração <sup>4</sup>

Uma vez a absorbância medida, este valor pode ser então relacionado com a concentração de um elemento em solução. A relação entre absorbância da luz e a concentração do analito é chamada de Lei de Lambert-Beer:

#### Lei de Lambert:

“ Estados que uma porção de luz absorvida por um meio transparente é independente da intensidade da luz incidente, e cada sucessiva unidade do meio absorve uma fração igual da luz que o atravessa.”

#### Lei de Beer:

“ Estados que a absorção de luz é proporcional ao número de espécies que a absorvem na amostra.”

Efetivamente para a absorção atômica, isto significa que uma quantidade de energia (luz) absorvida é proporcional à concentração dos átomos no atomizador. Assim, se uma concentração de átomos  $c$  produz uma absorbância  $a$ , a concentração  $2c$  poderia produzir uma absorbância  $2a$ .

A combinação das duas leis nos dá a chamada *Lei de Lambert-Beer* e pode ser expressa como:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \text{absorbância} = a \cdot b \cdot c \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

$I_0$  = intensidade da luz incidente

$I_t$  = intensidade da luz transmitida

$a$  = coeficiente de absorção (absortividade)

$b$  = comprimento do caminho de absorção

$c$  = concentração dos átomos que absorvem a luz

Para um dado ajuste de condições,  $a$  e  $b$  são constantes. O comprimento do caminho,  $b$ , irá mudar se diferentes queimadores são utilizados, como um queimador ar/acetileno tem um caminho de 100 mm comparado com 60 mm do queimador de óxido nitroso/acetileno.

Se esta expressão é plotada, e a curva de absorbância versus a concentração é montada, a Lei de Beer prevê que irá resultar uma linha estreita, a linha de ressonância.

## 10.4. Linhas de Ressonância

A mecânica quântica mostra que os átomos de um certo elemento químico podem absorver energia somente em certos comprimentos de onda discretos, correspondentes às energias requeridas para que os elétrons saltem de um nível permitido a outro também permitido. Esses comprimentos de onda característicos podem ser geralmente agrupados em dois tipos:

1. Comprimentos de onda de ressonância, representando saltos de elétrons de um nível não excitado ou fundamental, para um certo nível excitado;
2. Comprimentos de onda que ocorrem quando elétrons passam de um estado excitado para outro estado excitado de energia mais elevada.

A linha correspondente à transição entre o estado fundamental e o estado excitado mais baixo é a linha de ressonância. A absorção atômica faz uso destas linhas de ressonância do átomo. Cada elemento pode apresentar várias linhas de ressonância, algumas mais sensíveis que as outras. Dificilmente os elementos apresentam linhas de ressonância coincidentes. As linhas de ressonância são linhas bem definidas e estreitas, em comprimentos de onda bem característicos para cada elemento. A espectroscopia de absorção atômica faz uso das linhas de ressonância num intervalo do espectro entre 1900 a 8600 Å.

## 10.5. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> ALKEMADE, C. Th. J., HERRMAN, R., - **Fundamentals of flame spectroscopy** – Adam Hilger, Bristol, 1979.
- <sup>2</sup> FULLER, C. W., - **Electrothermal atomization for atomic absorption spectrometry**- Chemical Society, London, 1977.
- <sup>3</sup> SHARP, B. L., BARNETT, N. W., BURRIDGE, J. C., LITTLEJOHN, D., TYSON, J. F. – Atomic Spectrometry Update – Atomization and excitation. – **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 3, 133R-154R, 1988.
- <sup>4</sup>VOGEL, A. – **Análise inorgânica quantitativa; incluindo análise instrumental elementar**- Revisado por J. Bassett et al., traduzido por Aida Espinola – 4ª edição- Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

# **ANEXO 2**

## **11. Certificados dos Materiais de Referência**



# MURST-ISS-A1

## *Antarctic Marine Sediment Certified Reference Material for Trace Elements*

### **General Information**

The project for the preparation of a multielemental certified reference material based on antarctic marine sediment was launched in the framework of the Italian *Programma Nazionale per la Ricerca in Antartide* (PNRA, National Programme for Research in Antarctica) and was coordinated by the Istituto Superiore di Sanità (ISS, National Institute of Health). The sediment was collected during the IX Italian Expedition (1993-1994) in Antarctica in the Terra Nova Bay (Ross Sea) at a depth of 80 m, stored at -20 °C in polyethylene containers and shipped to the ISS.

### **Treatment of Material**

The sediment was subjected to preliminary treatment at the Institute for Reference Materials and Measurements (Joint Research Centre of the European Commission, Geel Establishment, Geel, Belgium). This treatment consisted of sieving, drying, jet milling, sampling, moisture determination, particle size determination and microscopic examination. The final product turned out to contain mostly particles smaller than 90 µm (97 % of the total mass), while particles larger than 150 µm were practically absent. The fraction between 90 and 150 µm is mainly constituted by organic material homogeneously distributed over the sediment. 502 brown glass bottles (polyethylene insert and plastic screw cap, capacity 120 ml) could be thus filled with this material, each bottle containing about 75 g of the sediment.

### **Analysis**

The certification project was accomplished with the active participation of a number of scientific institutions, as listed in Table 1.

**Table 1. Laboratories involved in the certification campaign of MURST-ISS-A1 CRM**

- Complutense University, Faculty of Chemical Sciences, Department of Analytical Chemistry, Madrid, Spain
- Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), Energy Research Centre, Rome, Italy
- Eötvös Loránd University, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest, Hungary
- Institute of Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium
- Istituto Superiore di Sanità (ISS), Applied Toxicology Department, Rome, Italy
- National Environmental Research Institute, Røskilde, Denmark
- National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA
- University of Pavia, Department of General Chemistry, Pavia, Italy

The analytical techniques employed by the various participants are reported in Table 2. The small-case letter in parentheses is the code assigned to each technique.

**Table 2. Instrumental techniques resorted to in the certification of antarctic marine sediment**

- Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS) (a)
- Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry (ETA-AAS) (b)
- Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) (c)
- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (d)
- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (e)
- Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS) (f)
- Isotope Dilution Mass Spectrometry (ID-MS) (g)
- Neutron Activation Analysis (NAA) (h)
- Solid Sampling Zeeman Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry (SS-Z-ETA-AAS) (i)
- Zeeman Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry (Z-ETA-AAS) (j)

The certified values established for some trace elements as well as for a few minor elements are set forth in Table 3. Each value was obtained by combining data from two or more independent methods of analysis. The relevant uncertainties derive from the spread of the mean values for a given element.



**Table 3. Certified concentrations for trace and minor elements in the MURST-ISS-A1 CRM**

- Aluminium	.....6.71 ± 0.33	%	(c, d, h)
- Arsenic	.....4.41 ± 1.06	µg/g	(e, h, j)
- Cadmium	.....0.538 ± 0.027	µg/g	(e, f, i, j)
- Chromium	.....42.1 ± 3.4	µg/g	(d, e, h, j)
- Cobalt	.....6.87 ± 0.31	µg/g	(e, h, j)
- Iron	.....2.44 ± 0.07	%	(c, d, e, f, h)
- Manganese	.....446 ± 18	µg/g	(c, d, e, h, i)
- Nickel	.....9.56 ± 0.04	µg/g	(d, e, h, j)
- Lead	.....21.0 ± 2.9	µg/g	(b, e, f, i, j)
- Zinc	.....53.3 ± 2.7	µg/g	(c, d, h)

In turn, additional elements were quantified by some participants. Although the data achieved did not meet the requirements set for certification (*e.g.* measurements were carried out only by one technique, or significant differences were observed among the means obtained by the various laboratories), these values can be considered to be informative. They are given in Table 4.

### **Instructions for Use**

The originally sealed bottles should be stored in a dry and cool place. Once opened, the bottles should be kept in a dry desiccator, preferably in subdued light conditions. Manual shaking of the container for several minutes is strongly recommended to re-homogenize the material before each opening (segregation phenomena are always possible). Homogeneity of the powdered sediment for the various analytes is such that intakes as low as 100 mg still show no deviation from the nominal values larger than the attached uncertainty. Intakes of 200 mg are however recommended to minimize any possible variations in concentration. The product has an average moisture content of  $0.30 \pm 0.03$  % at the delivery and further humidity can be picked up when the bottle is opened. Prior to analysis, therefore, a separate aliquot of the material from the same bottle should be taken for correction to dry mass. This can be done *e.g.* by drying to a constant mass in an oven at 105 °C or in a desiccator with phosphorus pentoxide.



Table 4. Informative concentrations for trace elements in the MURST-ISS-A1 CRM

Element	$\mu\text{g/g}$	Element	$\mu\text{g/g}$
Au (h)	0.033±0.005	Mo (h) (1)	2.66±0.21
Ba (h) (1)	679.3±21.6	Mo (h) (2)	1.1±0.6
Ba (h) (2)	511.8±53.7	Na (h) (1)	21,733±467
Ba (h) (3)	464±61	Na (h) (2)	19,700±1063
Ba (h) (4)	607±15	Na (h) (3)	22,736±615
Br (h) (1)	34.9±3.8	Nb (h)	12.5±1.6
Br (h) (2)	42.3±3.7	Nd (h)	33.1±1.1
Br (h) (3)	50.46±1.24	Rb (h) (1)	120±13
Br (h) (4)	43.3±0.9	Rb (h) (2)	124.8±5.1
Ca (h) (1)	15,850±1650	Rb (h) (3)	121.1±12.6
Ca (h) (2)	17,883±487	Rb (h) (4)	124±7
Ca (h) (3)	17,976±1019	S (h)	1215±250
Ce (h) (1)	74.31±3.55	Sb (h)	0.25±0.02
Ce (h) (2)	82.1±4.1	Sc (h) (1)	10.2±0.9
Ce (h) (3)	74.7±2.8	Sc (h) (2)	8.1±0.8
Cl (h) (1)	9565±1100	Sc (h) (3)	8.82±0.18
Cl (h) (2)	7385±421	Se (h)	2.2±0.1
Cl (h) (3)	7800±335	Si (h)	335,000±35,000
Cl (h) (4)	7749±299	Sm (h) (1)	5.4±0.5
Cs (h) (1)	4.371±0.25	Sm (h) (2)	5.05±0.44
Cs (h) (2)	8.5±1.2	Sn (e, i, j)	2.59±1.03
Cs (h) (3)	4.36±0.18	Sr (h) (1)	218±23
Cu (d, e, i, j)	5.79±1.59	Sr (h) (2)	216±12
Dy (h) (1)	3.5±0.3	Ta (h) (1)	0.92±0.15
Dy (h) (2)	3.13±0.34	Ta (h) (2)	0.96±0.05
Eu (h) (1)	1.315±0.034	Tb (h)	0.72±0.06
Eu (h) (2)	1.1±0.1	Te (h)	1.05±0.11
Eu (h) (3)	1.63±0.31	Th (h) (1)	12.2±1.2
Ga (h) (1)	15.4±1.9	Th (h) (2)	10.31±0.45
Ga (h) (2)	15.9±1.6	Th (h) (3)	10.4±0.3
Ge (h)	1±0.4	Ti (h) (1)	2800±300
Hf (h) (1)	6.7±0.3	Ti (h) (2)	3210±401
Hf (h) (2)	5.2±0.8	Ti (h) (3)	2919±326
Hf (h) (3)	6.15±0.09	Tl (i)	0.29±0.03
Hg (a, e)	0.1	U (h) (1)	2.4±0.1
I (h) (1)	38.95±1.55	U (h) (2)	2.26±0.09
I (h) (2)	34.6±7.7	V (h) (1)	40.7±2.9
I (h) (3)	42.3±3.6	V (h) (2)	51.8±2.2
Ir (h)	15.9±1.9	V (h) (3)	48.6±4.7
K (h) (1)	25,750±2650	W (h)	1.58±0.16
K (h) (2)	28,670±2010	Y (h)	19.1±2.5
K (h) (3)	25,400±1880	Yb (h) (1)	2.3±0.1
K (h) (4)	28,106±1242	Yb (h) (2)	2.26±0.04
La (h) (1)	39.4±1	Yb (h) (3)	2.56±0.3
La (h) (2)	33.4±3.2	Zr (h) (1)	138.5±8.7
La (h) (3)	36.4±1.5	Zr (h) (2)	199±24
Mg (h)	15,200±1292		

(1), (2), (3) and (4) stand for data submitted by different laboratories





National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 2704

Buffalo River Sediment

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of sediments, soils, or materials of a similar matrix. SRM 2704 is a freeze-dried river sediment that was sieved and blended to achieve a high degree of homogeneity.

The certified elements for SRM 2704 are given in Table 1. The values are based on measurements using two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should not be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

Notice and Warnings to Users: This certification is valid for 5 years from the shipping date. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST.

Stability: This material was radiation sterilized ( $^{60}\text{Co}$ ) at an estimated minimum dose of 2.8 megarads to reduce the rate of any biodegradation. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchaser.

Use: A minimum sample weight of 250 mg (dry weight - see Instructions for Drying) should be used for analytical determinations relating to the certified values on this certificate.

Sample preparation procedures should be designed to effect complete dissolution. If volatile elements (i.e., Hg, As, Se) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of SRM 2704 to avoid volatilization losses.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller and K.R. Eberhardt of the Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and B.I. Diamondstone of the Inorganic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Standard Reference Materials Program by T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899  
July 9, 1990  
(Revision of certificate dated 6-1-88)

William P. Reed, Acting Chief  
Standard Reference Materials Program

(over)

Table 2. Noncertified Values

<u>Element</u>	<u>Content, Wt. %</u>	<u>Element</u>	<u>Content <math>\mu\text{g/g}</math></u>
Chlorine	(<0.01)	Bromine	(7)
		Cerium	(72)
		Cesium	(6)
		Dysprosium	(6)
		Europium	(13)
		Gallium	(15)
		Hafnium	(8)
		Iodine	(2)
		<b>Lanthanum</b>	(29)
		Lutetium	(0.6)
		Rubidium	(100)
		Scandium	(12)
		Samarium	(6.7)
		Strontium	(130)
		Tin	(9.5)
		Thorium	(9.2)
		Ytterbium	(2.8)
		Zirconium	(300)

Noncertified Values: Noncertified values are provided for information only. An element concentration value may not be certified, if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available. Certified values for some of these elements may eventually be provided in a revised certificate when more data is available.

	POLAR	Open beaker acid digestion with HF, HClO <sub>4</sub> , and HNO <sub>3</sub> with subsequent liquid-liquid extraction.	Cu, Pb, Zn
NRCC	CVAAS	Reflux acid digestion of sample in 250-mL quartz Erlenmeyer flasks with a mixture of HNO <sub>3</sub> and HClO <sub>4</sub> .	Hg
	ID-ICPMS	Microwave acid digestion	Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Sb, Sn, Tl, U
	GFAAS	Microwave acid digestion	Cd, Pb, Co, Cu, Ni, As, Sb
	XRF	Mixed tetraborate/carbonate fusion	S
ORAU	INAA	Direct-No preparation	Al, Ca, Fe, K, Na, Ti As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Hf, Lu, Mn, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, U, V, Yb, Zn
	CVAAS	Reflux acid digestion	Hg
PE	ICP-MS GFAAS	Microwave acid digestion	Hg, Se, Tl, Se, Tl

<sup>a</sup>Laboratory abbreviations:

LANL = Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545

MCL/PSU = Mineral Composition Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802

NIST = Center for Analytical Chemistry, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD 20899

NRCC = Analytical Chemistry Division, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada K1A0R6

ORAU = Oak Ridge Associate Universities, Oak Ridge, TN 37831-0117

PE = Pertin-Elmer Corporation, Norwalk, CT 06859

<sup>b</sup>Method abbreviations:

COLOR = Colorimetry, Photometry, Spectrophotometry

COUL = Coulometry

CVAAS = Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry

DCP = Direct-Current Plasma Emission Spectrometry

FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrometry

FES = Flame Emission Spectrometry

GFAAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

GRAV = Gravimetry

HGAAS = Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry

IC = Ion Chromatography

ICP = Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry

ID-ICPMS = Isotope-dilution Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry

IGF = Inert Gas Fusion with Infrared Detection

INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis

IENAA = Instrumental Epi-Thermal Neutron Activation Analysis

LEI = Laser-Enhanced Ionization Spectrometry (acid digestion/separation)

POLAR = Polarography

ID-TIMS = Isotope Dilution Thermal-Ionization Mass Spectrometry

XRF = X-Ray Fluorescence Spectrometry

ICP-MS = Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry



National Institute of Standards & Technology

# Certificate of Analysis

## Standard Reference Material 1646a

### Estuarine Sediment

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for calibrating instrumentation and evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in estuarine sediments and similar matrices. SRM 1646a is issued in units of 70 g each.

The certified values for the constituent elements are shown in Table 1. They are based on results obtained either by definitive methods or by two or more independent, reliable analytical methods. Noncertified values, which are given for information only, appear in Table 2. All values are based on a minimum sample size of 500 mg of the material dried as indicated under "Instructions for Drying".

#### NOTICE AND WARNINGS TO USERS

**Expiration of Certification:** The certification is valid for 5 years from the date of shipment from NIST. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Return of the attached registration card will facilitate notification.

**Stability:** This material is considered to be stable; however, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchaser.

**Use:** The material should be kept in its original bottle and shaken well before each use. A minimum sample of 500 mg of the dried material (see "Instructions for Drying") must be used for any analytical determination to be related to a certified value on this certificate.

**Instructions for Drying:** Except for volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium), elements should be determined on samples that have been dried at 110 °C for 2 h.

Volatile elements should be determined on undried samples. However, because the certified values are reported on a "dry weight" basis, the volatile element concentrations determined on undried samples will have to be adjusted for the difference in moisture content.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to the certification were performed by R.R. Greenberg of the NIST Analytical Chemistry Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane.

Gaithersburg, MD 20899  
January 26, 1995

Thomas E. Gills, Chief  
Standard Reference Materials Program

(over)

**Participating NIST Analysts:**

E.S. Reary	P.J. Paulsen
D.A. Becker	M.S. Rearick
J.D. Fassett	T.A. Rush
K.M. Garrity	R. Saraswati
R.R. Greenberg	J.M. Smeller
W.R. Kelly	G.C. Turk
E.A. Mackey	R.D. Vocke
J.R. Moody	R.L. Waters, Jr.
K.E. Murphy	L.J. Wood

**Cooperative Analyses for Certification were Performed in the Following Laboratories:**

Presley, R., Department of Oceanography, Texas A & M, College Station, TX.  
 Crecelius, E., Battelle Pacific Northwest, Sequim, WA.  
 Berman, S.S., Boyko, V., Clancy, J., Lam, B., Methvan, B., McLaren, J., Willie, S., Institute for Environmental Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada.  
 Zdanowicz, V.S., Northeast Fisheries Center, Sandy Hook Laboratory, Highlands, NJ.  
 Hanson, P. and Evans, D., Southeast Fisheries Center, Beaufort Laboratory, Beaufort, NC.  
 Wilson, S., Briggs, P., Siems, D., Knight, R., and Arbogast, B., U.S. Geological Survey, Lakewood, CO.

**Table 3. Analytical Methods Used for the Analysis of SRM 1646a**

Element	Certification Methods*
Ag	ETAAS; ICPOES
Al	WDXRF; INAA; FAAS; ICPOES
As	HYDR; RNAA; ICPOES; WDXRF; ETAAS
Ba	ICPOES
Be	ICPMS; ICPOES
Br	EDXRF
Ca	ICPOES; WDXRF
Cd	ID-TIMS; RNAA; ETAAS; ICPOES
Ce	ICPOES
Co	ICPOES; INAA
Cr	ICPMS; INAA; FAAS; WDXRF; ETAAS; ICPOES
Cu	ID-ICPMS; RNAA; ETAAS; FAAS; WDXRF; ICPOES
Fe	XRF; INAA; FAAS; ICPOES; EDXRF
Ga	WDXRF; ICPOES
Hg	CVAAS
K	ICPOES; WDXRF; FES
La	ICPOES
Li	ICPOES
Mg	ICPOES; WDXRF; ID-ICPMS
Mn	WDXRF; ICPOES; INAA; ETAAS; FAAS
Mo	ID-ICPMS
Na	INAA; XRF; ICPOES
Nd	ICPOES
Ni	ID-ICPMS; ICPMS; FAAS; WDXRF; ETAAS; ICPOES; EDXRF
P	COLOR; ICPOES; WDXRF
Pb	ID-ICPMS; ETAAS; WDXRF; ICPMS; ICPOES; EDXRF
Rb	EDXRF
S	ID-TIMS
Sb	INAA; RNAA; ICPMS
Sc	ICPOES
Se	RNAA; HYDR; ICPMS
Si	WDXRF; GRAV.