Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Emprego de análise por injeção seqüencial (SIA) com detecção eletroquímica na determinação de metais pesados extraíveis de sedimento"

Clóvis Lúcio da Silva

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Jorge César Masini

São Paulo
1999

"Emprego de Análise por Injeção Sequencial (SIA) com Detecção Eletroquímica na Determinação de Metais Pesados Extraíveis de Sedimentos".

CLÓVIS LÚCIO DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ - USP

Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO BEVILACQUA
CETESB

SÃO PAULO
26 DE MARÇO DE 1999.

A DEUS

"Tudo posso Naquele que me fortalece"
Senhor, se hoje percorro este caminho, é porque
Vós trilhaste para mim.
Me formaste desde o ventre de minha mãe e me
designastes a ser um instrumento em Vossas mãos.
Me destes sabedoria para aprender e discernir;
alegria e entusiasmo, para transmitir aos que
estavam ao meu lado; coragem para lutar e
perseverança para vencer.
Obrigado por ser o que sou e por chegar onde estou.

AOS MEUS PAIS

" A vocês, que deram-me a vida e ensinou-me a vive-la
com dignidade, não bastaria um obrigado.
A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros
com afeto e dedicação para que trilhasse sem medo
e cheio de esperança, não bastaria um muito obrigado.
A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram
aos seus sonhos para muitas vezes, pudesse realizar
os meus, não bastaria um muitíssimo obrigado.
A vocês, Pais por natureza, por opção e amor,
não bastaria dizer que não tenho palavras
para agradecer tudo isso.
Uma emoção que palavras dificilmente traduzirão"

"NÃO É ENFRAQUECENDO O FORTE QUE SE FORTALECE O FRACO"

Abrahan Lincoln

AGRADECIMENTOS

⇒Ao Prof. Dr. Jorge Cesar Masini, pela a amizade e orientação.

⇒Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes, pelas valiosas discussões que muito contribuíram para o desenrolar deste trabalho.

⇒Ao Prof. Dr. Ivano Gutz, pelas sugestões dadas.

⇒Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro, pelas sugestões oferecidas.

⇒Ao Dr. José Eduardo Bevilacqua, pela indispensável contribuição concedida.

⇒À Alice Momoyo Sakuma, do Instituto Adolfo Lutz, por ter cedido o equipamento de absorção atômica.

⇒À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira, por ter cedido o equipamento de ICP-plasma.

⇒Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani, do setor de fotoquímica, pelo fornecimento do equipamento de irradiação U.V.

⇒A todos os colegas de trabalho do laboratório do Prof. Jorge Masini

⇒A todos os funcionários da biblioteca.

⇒Ao CNPq pela bolsa concedida

⇒E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo.....iv
Abstract.....vi
Índice de tabela.....viii
Índice de figura.....x
1 - INTRODUÇÃO.....1
1.1 - Características físicas e químicas de sedimentos.....1
1.2 - Conceito de E_H.....3
1.3 - Formas e reações dos contaminantes.....4
A - Metais disponíveis.....5
B - Potencialmente disponíveis.....5
C - Não disponíveis.....5
1.4 – Especiação.....6
1.5 - Extração seqüencial.....8
1.6 - Extração parcial de metais com ácido clorídrico diluído.....13
1.7 - Determinação de Metais Pesados.....14
1.7.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica.....14
1.7.2 - Voltametria de Redissolução Anódica (VRA).....15
1.7.2.1 - Princípios da técnica.....16
1.7.2.2 - Voltametria de redissolução por pulso diferencial.....19
1.7.2.3 - O fenômeno de transporte de massa.....21
1.7.2.4- Algumas possíveis interferências na análise por voltametria de redissolução anódica em amostras reais.....26
2 - Objetivos.....27
3 - Área de estudo e amostras - Rio Tietê.....28
4 - Materiais e Métodos.....32
4.1 - Reagentes utilizados.....32
4.2 - Padrões analíticos.....33
4.3 - Soluções.....34
4.4 - Limpeza do material de análise.....34
4.5 - Instrumentação Analítica.....35

4.6 - Procedimento de extração seqüencial 36
4.7 - Extração parcial de metais pesados com ácido clorídrico diluído 39
4.8 - Procedimento para abertura total (mineralização) das amostras de sedimentos 40
5 . Resultados e Discussões 41
5.1 - Determinação dos metais pesados por espectrofotometria de absorção atômica 41
5.2- Discussão dos resultados 53
5.2.1- Cobre 53
5.2.2 - Chumbo 54
5.2.3 - Zinco 56
5.2.4 - Cromo 57
5.2.5 - Níquel 58
5.2.6 - Concentrações Totais 59
5.3 - Determinação da concentração dos metais nos extratos clorídricos através de voltametria de redissolução anódica com eletrodo de gota pendente de mercúrio. 60
5.4 - Implementação do sistema de análise por injeção sequencial para determinação de metais pesados por voltametria de redissolução anódica.75
5.4.1- Avaliação da reprodutibilidade dos picos dos voltamograma 79
5.4.2 - Influência da vazão sobre as correntes de pico 82
5.4.3 - Influência do volume de amostra sobre as correntes de pico 83
5.5 - Estudo de interferentes 84
5.5.1 - Influência da matéria orgânica 85
5.5.2 - Formação de compostos intermetálicos 87
5.5.3 - Interferência do ferro na determinação de cobre 90
5.6 - Nova extração sequencial realizada para a amostra de sedimento de Rasgão em ambiente óxido (Condições simulando material dragado – sedimento seco). 92

5.7 - Determinação dos metais presentes nos extratos sequenciais para a amostra de sedimento de Rasgão através da técnica de voltametria de redissolução anódica acoplada ao sistema de injeção em fluxo 92
5.7.1 - Determinação dos metais extraídos na etapa 1 (extrator ácido acético 0,11 mol/L) 93
5.7.2 - Determinação dos metais extraídos na etapa 2 (extrator cloridrato de hidroxilamina) 98
5.7.3 - Determinação dos metais extraídos na etapa 3 (extrator água oxigenada/Acetato de amônio, pH 2) 103
6 - Conclusões 110
7 – Perspectivas futuras 112
8 - Referências Bibliográficas 113

Resumo

"Emprego de análise por injeção seqüencial (SIA) com detecção eletroquímica na determinação de metais pesados extraíveis de sedimentos"

Estudou-se a especiação dos metais pesados (Cu, Cd, Cr, Zn, Pb e Ni) em sedimentos do rio Tietê, coletados nos reservatórios de Rasgão, Tecelagem e Barra Bonita. Para isto, adotou-se o protocolo de extração seqüencial proposta por Community Bureau of Reference (BCR), que consiste em três etapas de tratamento, as soluções extratores utilizados foram: etapa 1, solução de ácido acético 0,11 mol/L; Etapa 2, solução de cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol/L pH 2 (ajustado com HNO_3); Etapa 3,ataque com peróxido de hidrogênio em meio ácido e posterior extração dos metais com solução de acetato de amônio pH 2 (ajustado com HNO_3). Nas mesmas amostras efetuou-se uma extração com ácido clorídrico 0,1 mol/L, no sentido de avaliar a concentração de metais potencialmente biodisponíveis. Realizou-se ainda a determinação do teor total de metais. Tanto a extração seqüencial como a extração parcial em ácido diluído foram conduzidas em ambientes anaeróbico (mantendo o E_H da amostra) e aeróbicos (após secagem em estufa - simulando material dragado e depositado às margens do rio).

As concentrações dos metais presentes nos extratos foram determinadas através das técnicas de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica,

voltametria de redissolução anódica com eletrodo de gota pendente e a técnica proposta por este trabalho, voltametria de redissolução anódica com eletrodo de filme de mercúrio acoplada ao sistema de injeção seqüencial. A técnica de voltametria de redissolução anódica acoplada ao sistema de injeção seqüencial apresentou vantagens em relação a voltametria de redissolução com eletrodo de gota pendente, apresentando maior reprodutibilidade e sensibilidade, redução do tempo de analise e consumo de reagentes, e completa automação dos parâmetros instrumentais, como: vazão, número de reagentes, volumes e seqüência dos reagentes aspirados.

Abstract

"The use of sequential injection analysis with electrochemical detection for determination of heavy metals extractable from sediments."

Speciation of heavy metals (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni and Cr) in sediments of the Tietê river (SP), collected at Rasgão, Tecelagem e Barra Bonita reservoirs,was studied by the sequential extraction protocol proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). This protocol is composed of three steps, that use the following reagent extractors. Step1: 0,11 mol/L acetic acid. Step 2: Hydroxylamine hydrochloride, acidified to pH 2 with nitric acid. Step 3: Oxidation with acidified 30 % (v/v) hydrogen peroxide followed by extraction with 1mol/L ammonium acetate acidified to pH 2 with nitric acid. Samples were also extracted with 0.10 mol/l hydrochloric acid in order to evaluate the bioavailable metal concentrations. The total concentration of metals was also determined.

The sequential extraction and the extraction with hydrochloric acid were performed in anoxic (keeping the negative Eh of samples, as in the time of sampling) and oxidant conditions (after drying samples at 60^0C in the atmosphere, simulating dredged material).

Metal determination was performed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-EAS), Anodic Stripping Voltammetry with the Mercury Hanging Drop Electrode (ASV-HMDE), and the technique proposed in this work: ASV automated by

Sequential Injection (ASV-SI) using the Thin Film Mercury Electrode (TFME). The proposed technique presented improved reproducibility and shorter time of analysis in comparison to conventional ASV-HMDE. In addition, the ASV-SI permits easy and fast change of operational parameters such as flow rate and sample volume, that have direct influence on the deposition time.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Disponibilidade de metais presentes em sedimentos.....5

Tabela 2 – disponibilidade dos metais em relação à mudanças químicas.....6

Tabela 3 – Alguns esquemas de extração usados entre 1973 e 1993.....12

Tabela 4 – Principais interferências para as análises via VRA.....26

Tabela 5 – Umidade e granulometria das amostras.....29

Tabela 6 – Resultados de carbono total, inorgânico e orgânico.....30

Tabela 7 – Resultados de E_H, pH e SAV para as amostras de sedimentos.....30

Tabela 8 – Condições experimentais para determinar metais por AA.....43

Tabela 9 – Parâmetros estatísticos das curvas analíticas e limite de detecção para os metais em seus respectivos extratos.....47

Tabela 10 – Determinação de metais na amostra de Barra Bonita em ambiente. óxido.....48

Tabela 11 – Determinação de metais na amostra de Barra Bonita em ambiente anóxido.....48

Tabela 12 – Determinação dos metais na amostra de Tecelagem em ambiente óxido.....49

Tabela 13 – Determinação dos metais na amostra de Tecelagem em ambiente anóxido.....49

Tabela 14 – Determinação de metais para a amostra de Rasgão em ambiente óxido.....50

Tabela 15 – Determinação de metais para a mostra de Rasgão em ambiente anóxido.....50

Tabela 16 – Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de B.Bonita. Extração clorídrica. Determinação via AA e VRA.....73

Tabela 17 – Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de Tecelagem. Extração clorídrica. Determinação via AA e VRA.....74

Tabela 18 - Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de Rasgão. Extração clorídrica. Determinação via AA e VRA.....74

Tabela 19 – Valores em triplicata para as alturas de picos (I_p) para os três metais analisados.....82

Tabela 20 – Correntes de picos para os metais analisados antes e após irradiação. 86

Tabela 21 – Resultados obtidos via ICP – plasma.....92

Tabela 22 –. Comparação dos resultados obtidos via ICP – plasma e VRA.....108

Tabela 23 - Limite de detecção para os metais nos seus respectivos extratores 109

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1 – Seqüência potencial – tempo usado em VRA.....19

Figura 2 – Seqüência potencial-tempo para o modo de pulso diferencial.....20

Figura 3 – Pontos amostrais.....31

Figura 4 – Esquema de extração de metais do sedimento proposto pelo BCR.....37

Figura 5 – Esquema de extração de metais usando HCl 0,1 mol/L.....39

Figura 6 (a)– Curva analítica do Cu, nos diferentes extratores.....44

Figura 6 (b) – Curva analítica do Cd, nos diferentes extratores.....44

Figura 7 (a) – Curva analítica do Cr, nos diferentes extratores.....45

Figura 7 (b) – Curva analítica do Ni, nos diferentes extratores.....45

Figura 8 (a) – Curva analítica do Zn, nos diferentes extratores.....46

Figura 8 (b) – Curva analítica do Pb, nos diferentes extratores.....46

Figura 9 (a) – Porcentagem de Cu extraídos nos extratos clorídricos e extrações seqüenciais em condições anóxida e óxidas. 51

Figura 9 (b) - Porcentagem de Ni extraído nos extratos clorídrico e extrações seqüenciais em condições anóxida e óxidas. 51

Figura 10 (a) - Porcentagem de Cr extraídos nos extratos clorídricos e extrações seqüenciais em condições anóxida e óxidas. 52

Figura 10 (b) - Porcentagem de Pb extraído nos extratos clorídrico e extrações seqüenciais em condições anóxida e óxidas. 52

Figura 11 - Porcentagem de Zn extraído nos extratos clorídrico e extrações seqüenciais em condições anóxida e óxidas. 53

Figura 12 – Valores da concentração total para os metais nas amostras de B.Bonita, Tecelagem e Rasgão.....60

Figura 13 – Adição de padrão no extrato clorídrico do sedimento de Rasgão para Cu, Pb, Cd 62

Figura 14 – Gráfico de adição de padrão de Cu(II) no extrato clorídrico da amostra de Rasgão, em ambiente anóxido.....63

Figura 15 - Gráfico de adição de padrão de Pb(II) no extrato clorídrico da amostra de Rasgão, em ambiente anóxido.....63

Figura 16 - Gráfico de adição de padrão de Cd(II) no extrato clorídrico da amostra de Rasgão, em ambiente anóxido.....64

Figura 17 – Adição de padrão de Zn (II), no extrato clorídrico do sedimento de Rasgão, em ambiente anóxido.....65

Figura 18 – Gráfico de adição de padrão do Zn(II) no extrato clorídrico, sedimento de Rasgão, ambiente anóxido.....65

Figura 19 – Adição de padrão de Cu (II), Pb(II) e Cd (II) no extrato clorídrico sedimento de Tecelagem, em ambiente anóxido.....66

Figura 20 – Gráfico de adição de padrão do Cu (II) no extrato clorídrico, amostra de tecelagem em ambiente anóxido.....67

Figura 21 - Gráfico de adição de padrão do Pb (II) no extrato clorídrico, amostra de tecelagem em ambiente anóxido.....67

Figura 22 - Gráfico de adição de padrão do Cd (II) no extrato clorídrico, amostra de tecelagem em ambiente anóxido.....68

Figura 23 – Adição de padrão de Zn (II) no extrato clorídrico do sedimento de Tecelagem, em ambiente anóxido.....68

Figura 24 - Gráfico de adição de padrão do Zn (II) no extrato clorídrico, amostra de tecelagem em ambiente anóxido....69

Figura 25 - Adição de padrão de Cu (II), Cd (II) e Zn (II) no extrato clorídrico do sedimento de B. Bonita, em ambiente anóxido....70

Figura 26 - Gráfico de adição de padrão do Cu (II) no extrato clorídrico, amostra de B.Bonita em ambiente anóxido....71

Figura 27 - Gráfico de adição de padrão do Pb (II) no extrato clorídrico, amostra de B.Bonita em ambiente anóxido....71

Figura 28 - Adição de padrão de Zn (II) no extrato clorídrico do sedimento de B. Bonita, em ambiente anóxido....72

Figura 29 - Gráfico de adição de padrão do Zn (II) no extrato clorídrico, amostra de B.Bonita em ambiente anóxido....73

Figura 30 – Esquema do sistema SIA, para as realizações de medidas de VRA com eletrodo de filme de mercúrio....77

Figura 31 – Esquema da cela em fluxo de três eletrodos....77

Figura 32 – Esquema do eletrodo de referência....78

Figura 33 – Avaliação da reprodutibilidade do método para uma mistura multielementar de Cu(II), Pb(II) e Cd (II) 0,2 mg/L....81

Figura 34 – Estudo da vazão....83

Figura 35 – Estudo do volume de amostra injetada....84

Figura 36 – Voltamograma obtido para a amostra de Rasgão, etapa 1 de extração antes e após irradiação....86

Figura 37 – Gráfico para a verificação da formação de compostos intermetálicos em meio acetato....88

Figura 38 – Confirmação da formação de compostos intermetálicos para amostra de sedimento de Rasgão, etapa 2 de extração.....89

Figura 39 – Voltamograma de uma solução de Ga^{3+} 100 mg/L.....90

Figura 40 – Avaliação da interferência do Fe na determinação do Cu.....91

Figura 41 – Determinação das concentrações de Cu (II), Pb (II) e Cd (II), para sedimentos de Rasgão, etapa 1 de extração.....93

Figura 42 – Voltamogramas para construção da curva analítica para o Cu (II), extrato 1, sedimento de Rasgão.....94

Figura 43 – Gráfico da curva analítica para o Cu(II).....94

Figura 44 - Voltamogramas para construção da curva analítica para o Pb (II), extrato 1, sedimento de Rasgão.....95

Figura 45 - Gráfico da curva analítica para o Pb(II).....95

Figura 46 - Gráfico da curva analítica para o Cd(II).....96

Figura 47 - Voltamograma obtido para o Zn (II), extrato 1, sedimento de Rasgão.96

Figura 48 – Voltamogramas para obtenção da curva analítica para o Zn(II).....97

Figura 49 – Gráfico da curva analítica para o Zn (II).....97

Figura 50 – Voltamograma obtido para sedimento de Rasgão, etapa 2 de extração.....98

Figura 51 – Voltamograma para construção da curva analítica para o Cu(II), etapa 2 de extração.....99

Figura 52 – Gráfico da curva analítica para o Cu(II).....99

Figura 53 - Voltamogramas para construção da curva analítica para o Pb(II), etapa 2 de extração.....100

Figura 54 - Gráfico da curva analítica para o Pb(II).....101

Figura 55 – voltamograma obtido para determinação de Zn (II), sedimento de Rasgão etapa 2 de extração.....101

Figura 56 - Voltamogramas para construção da curva analítica para o Zn(II), etapa 2 de extração.....102

Figura 57 - Gráfico da curva analítica para o Zn(II).....103

Figura 58 – voltamograma obtido para determinação de Cu(II) e Pb(II), sedimento de Rasgão, etapa 3 de extração.....103

Figura 59 – Voltamogramas para construção da curva analítica para o Cu(II) e Pb(II).....104

Figura 60 – Gráfico da curva analítica para o Cu(II).....105

Figura 61 – Gráfico da curva analítica para p Pb(II).....105

Figura 62 – Voltamograma obtido para o Zn(II), etapa 3 da extração, sedimento de Rasgão.....106

Figura 63 – Voltamogramas para construção da curva analítica para o Zn(II).....106

Figura 64 – Gráfico da curva analítica para o Zn (II).....107

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Características físicas e químicas de sedimentos

Sedimentos podem ser definidos como materiais que estão depositados no fundo de qualquer "corpo d'água". Seus componentes primários são partículas de solos, provenientes da erosão dos leitos de rios ou lagos. De um modo geral os constituintes de um sedimento são[1]: matéria orgânica, argilo minerais, calcita, quartzo, goetita, mica, feldspato, aragonita e minerais pesados (especialmente ilmenita e magnetita). Outros componentes dos sedimentos incluem: partes animais, detritos de plantas, algas e, com a intervenção do homem, refugos industriais como metais pesados (ou suas formas complexadas), compostos sintéticos orgânicos, óleos e lubrificantes[2]. Sedimentos são largamente distribuídos em diferentes tamanhos de partículas e são geralmente de textura fina. A segregação dos tamanhos das partículas ocorre no "corpo d'água" como resultado das correntes que acumulam as partículas menores em zonas quiescentes e as partículas maiores onde a vazão é maior. Em outras palavras, a taxa de sedimentação e vazão de um rio são responsáveis pela distribuição granulométrica das partículas do sedimento. O tamanho das partículas é uma característica física importante de sedimentos, pois a concentração total de metais em solos e sedimentos tende a variar com a sua granulometria. Em tamanhos de partículas menores que 63 μm é possível encontrar quantidades maiores de metais, devido ao fato de que nestas partículas é encontrado um máximo de concentração de argilas, óxidos hidratados e matéria orgânica, que apresentam forte capacidade de adsorsão de íons metálicos. Kersten e

Förstner[1] demonstraram que as maiores quantidades de óxidos hidratados de ferro são encontrados em partículas de sedimento com tamanho entre 2 e 20 μm, enquanto para matéria orgânica, observa-se um máximo de concentração em partículas que apresentam dimensões entre 2 e 6,3 μm[1].

Sedimentos são fases mineralógicas de extrema importância no estudo da contaminação de ambientes aquáticos. Sua participação nos processos bióticos e abióticos conferem para si a propriedade de controlar o acúmulo e a transferência de espécies químicas para a biota. A interface sedimento-água exerce um papel fundamental no controle da concentração de íons na fase aquosa, devido principalmente às reações de precipitação/dissolução, complexação e processos de adsorsão que ocorrem nas superfície destas partículas.

As propriedades químicas dos sedimentos afetam grandemente a atividade biológica e a mobilidade dos contaminantes metálicos para a biota. O pH e condições redox (E_H) do sedimento são importantes parâmetros químicos[3,4]. Em condições ácidas existe uma diminuição da atividade biológica e aumento da solubilidade dos sais e adsorbatos contendo íons metálicos. Em meios alcalinos e neutros, a imobilização dos metais pelos sedimento é favorecida pela maior intensidade dos processos de adsorsão e complexação, bem como pela formação de hidróxidos insolúveis dos cátions metálicos. As condições redox dos sedimentos, medidos como potencial redox (E_H), têm um importante papel na retenção ou mobilização dos metais, como resultado das diferentes reações que ocorrem com os constituintes oxidados ou reduzidos do sedimento. Neste sentido, o sulfeto é um indicador

ambiental na retenção de metais em ambientes anóxidos, formando sais pouco solúveis com os cátions metálicos. Com a oxigenação destes ambientes, o sulfeto é oxidado a sulfato ocorrendo aumento da acidez e possível mobilização dos metais pesados. Outras propriedades importantes dos sedimentos incluem condições de salinidade, a quantidade e tipos de cátions e ânions presentes e a quantidade de ferro e manganês potencialmente reativo.

1.2 - Conceito de EH

Reações de oxidação-redução ocorrem porque muitos elementos podem apresentar-se em mais de um estado de oxidação, influenciando a especiação química.

A intensidade das condições redutoras ou oxidantes em solos ou sedimentos é avaliada através da medida do potencial redox, E_H[5,79,80]. Sua magnitude não depende somente do potencial padrão, E^0, mas também da atividade das espécies oxidantes e redutoras. Os valores quantitativos são relacionados pela equação de Nernst:

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[redutores]}{[oxidantes]} \quad (1)$$

Substituindo os valores de R,T e F na equação anterior onde, R é a constante de geral dos gases, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday e n o número de elétrons envolvidos na reação e convertendo para logaritmo de base 10, a equação de Nernst torna-se, à 25° C:

$$E_H = E^0 - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{[redutores]}{[oxidantes]} \quad (2)$$

E_H pode ser convenientemente medido pela inserção no solo, ou sedimento, de uma cela potenciométrica constituída por um eletrodo indicador de platina e um eletrodo de referência de calomelano ou Ag/AgCl.

Os valores de E_H mostram a tendência do sistema em aceitar ou transferir elétrons. Elevados valores de E_H atestam que o sistema natural (solo ou sedimento) possui características oxidantes, enquanto baixos valores de E_H refletem características redutoras do sistema natural.

1.3 - Formas e reações dos contaminantes

Típicos contaminantes metálicos encontrados são cobre, zinco, cádmio, chumbo, cromo, níquel, mercúrio, selênio e outros. Estes elementos estão geralmente presentes em solos e sedimentos em baixas concentrações (níveis traços), provenientes de fontes naturais. Quando um ou mais destes elementos encontra-se em elevada concentração, representa um problema em potencial, principalmente se há risco de mobilização para o corpo d'água, podendo ser acumulados e assimilados por plantas e animais que vivem naquele ambiente. Metais ligados a argilo-minerais e ácidos húmicos são considerados relativamente disponíveis. Por outro lado, metais presos dentro das estruturas cristalinas de argilo-minerais não são considerados disponíveis. Uma listagem de algumas formas químicas de metais existentes em sedimentos, que vai dos mais disponíveis aos não disponíveis para o ambiente aquático[2], são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Disponibilidade dos metais presentes em sedimentos e suas formas químicas mais comuns.

A - Metais disponíveis
•dissolvidos
•fácilmente trocáveis
B - Potencialmente disponíveis
•metais ligados a carbonatos
•óxidos ou hidróxidos dos metais
•metais adsorvidos em óxidos hidratados de ferro, alumínio e manganês
•metais fortemente adsorvidos ou complexados com materiais húmicos
•metais precipitados como sulfetos
C - Não disponíveis
•metais oclusos na estrutura mineral

Metais podem ser mobilizados ou parcialmente imobilizados se as condições químicas do ambiente forem alteradas. Estas alterações químicas englobam principalmente mudanças de pH e potencial redox[2]. Na Tabela 2 é apresentada a disponibilidade dos metais para biota em função de mudanças químicas do ambiente.

Tabela 2 - Potencial disponibilidade dos metais em relação às mudanças químicas no ambiente.

Tipo de ligação	Condição Inicial	Mudança no Ambiente	Resultado
ligados a carbonatos e hidróxidos, ou na forma de óxidos	Sais ou óxidos no sedimento	redução de pH	o sal é dissolvido deixando os metais disponíveis
adsorvidos à óxidos de ferro e manganês	adsorvido no sedimento	Diminuição do E_H, assumindo caráter redutor e abaixamento do pH	óxidos de ferro (III) e manganês (IV) tornam-se instáveis, deixando os metais disponíveis
complexado ao material húmico	complexado ao sedimento. Metais relativamente imobilizados tanto em ambientes com caráter oxidante, como redutor.	redução de pH aumento de pH	diminui capacidade de complexação, tornando os metais mais disponíveis lixiviação do complexo orgânico do sedimento
na forma de sulfetos	sal pouco solúvel	Oxidação redução de pH	sulfeto é oxidado a sulfato, tornando o metal disponível. Pode ocorrer adosorção pela formação paralela de óxidos de ferro (III) e Mn(IV). solubilização parcial de sulfetos

1.4 – Especiação

Não há uma definição geral sobre o termo especiação e vários são os significados atribuídos por diferentes pesquisadores[5,6]. Especiação pode ser definida segundo Ure (1990) como[5]:

a) O processo de identificar e quantificar as diferentes espécies, formas ou fases presentes em um material;

b) A descrição da quantidade e o tipo destas espécies, formas e fases presentes em um material.

O termo "espécie" geralmente refere-se ao tipo de composto, molecular ou iônico, orgânico ou inorgânico, em que um elemento encontra-se em uma amostra ambiental. O termo "forma" também é

utilizado para indicar incerteza, ou falta de conhecimento sobre a natureza química exata do composto, ou compostos, em que um dado elemento encontra-se na amostra ambiental. Geralmente, o termo forma é mais utilizado do que espécie, quando refere-se à metais em solos ou sedimentos[1]. As "fases" têm sua definição usual, retratando o estado físico da amostra, bem como seus componentes (aluminosilicatos, óxidos, etc.). Na prática, as espécies, formas ou fases são definidas :

Funcionalmente;

Operacionalmente; e

Como compostos químicos específicos ou estado de oxidação

Especiação definida funcionalmente pode ser exemplificada pelos termos: "potencialmente disponível", "biologicamente ativo" ou formas "móveis".

A especiação definida operacionalmente é baseada no processo de fracionamento químico ou físico, aplicado para se definir as frações da amostra. Por exemplo, a extrações seqüenciais são comumente usadas para isolar, separadamente, metais associados à determinada fração da matriz (em especial solos ou sedimentos). Estas frações são geralmente definidas como:

•trocáveis;

•solúveis em ácidos diluídos;

•facilmente redutíveis;

•oxidáveis;

•residual.

As frações redutíveis, oxidáveis e residuais são freqüentemente atribuídas às fases de óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e silicatos, respectivamente. A fração trocável é obtida por troca iônica com uma solução de cloreto de magnésio ou acetato de amônio, enquanto a fração solúvel em ácidos diluídos é atribuída aos metais ligados a carbonatos e sulfetos.

A terceira forma de especiação é aquela que define precisamente a natureza química do composto em que um elemento é encontrado na amostra. A determinação da distribuição de um elemento entre seus diferentes estados de oxidação é um exemplo típico. Este tipo de especiação é a mais difícil de ser realizada, uma vez que metodologias analíticas de grande sensibilidade e seletividade são requeridas. Para amostras sólidas esta caracterização rigorosa raramente é possível, pois processos de extração e manipulação tendem a alterar a distribuição de espécies químicas originais da amostra. Métodos diretos, baseados em espectroscopia eletrônica, vibracional ou de ressonância magnética nuclear, ou ainda técnicas de raio X, são sensíveis apenas para os constituintes principais da amostra.

1.5 - Extração seqüencial

A mobilidade, o transporte e a disponibilidade de traços de metais e metalóides em águas naturais e sedimentos é uma função da forma química do elemento, a qual por sua vez, é controlada pelas caracteristicas fisico-químicas e biológicas do sistema[7]. A tendência de um dado elemento ser acumulado por organismos viventes no meio depende em particular da

capacidade do sistema sedimento-água remobilizar estes metais para a coluna d'água por processos bióticos e abióticos. Os componentes sólidos de um sedimento governam os níveis de metais dissolvidos via sorção, desorção e reações de precipitações, etc.

A concentração total das espécies pode ser usada para acessar o impacto ambiental somente em casos onde ela esta presente no ambiente como uma única espécie bem definida. Biodisponibilidade, toxicidade e distribuição das espécies não podem ser avaliadas com base nas concentrações totais dos elementos. Parece haver um consenso de que a determinação da concentração total de um íon metálico em sedimentos, modelo muito utilizado no passado, não oferece nenhuma informação adicional além da acumulação deste metal. Além disso, tal abordagem não proporciona conhecimento algum a respeito da mobilidade deste íon metálico[7].

A extração seqüencial utilizada para sedimentos é idealmente uma técnica de dissolução parcial em que a amostra é tratada com reagentes seletivos para a extração de um componente ligado a uma de suas frações. Em uma técnica de extração seqüencial múltipla, a amostra é tratada sucessivamente com vários tipos de soluções extratoras, cuja composição química é determinada de acordo com a fração mineralógica que se pretende atacar.

Na prática, três fatores influenciam o sucesso da extração seletiva dos componentes do sedimento [8]:

a) Propriedade química da solução de extração escolhida;

b) Sua eficiência de extração;

c) Efeito dos parâmetros experimentais;

Resumidamente, as principais limitações do processo de extração seqüencial são:

1) Falta de seletividade dos agentes extratores, sendo os resultados dependentes do tempo de extração e da razão entre o volume de extrator e massa de sedimento;
2) Readsorção ou redistribuição dos metais entre as diferentes frações do sedimento durante o tempo de extração.

Os dois problemas citados acima, levantados principalmente por Kehboian et al.[9], usando sedimentos preparados em laboratórios, colocaram em dúvida a utilidade dos resultados obtidos por extração seqüencial, dando início a um intenso debate entre as diferentes linhas de pensamentos[9,10].

Dada a complexibilidade dos sedimentos naturais, decorrente de sua heteregeneidade física e química, uma interpretação das interações metal-sedimento é muito dificil, se não impossível. Em função disto a extração seqüencial é considerada válida para avaliar comparativamente a "toxicidade" de sedimentos, no que se refere a quantidade de íons metálicos "potencialmente disponíveis".

Em 1992 foi realizado um workshop sobre procedimentos de extração seqüencial em Sitges, Espanha. Os trabalhos apresentados foram publicados em um número especial do International Journal of Environmental Analytical Chemistry (Vol.51,n°s 1-4, 1993). Deste encontro resultou um procedimento padrão para extração seqüencial, proposto pelo Community Bureau of

Reference (BCR), um comitê de pesquisa e desenvolvimento que tem o objetivo de aperfeiçoar e, consequentemente, harmonizar os resultados de medidas obtidas na comunidade européia.

O processo de extração seqüencial de sedimentos proposto pelo BCR é mais simples que o de Tessier et al.[11] ou Förstner et al.[12]. Este procedimento foi aceito após um estudo de intercalibração realizado por cerca de 40 laboratórios europeus[13]. A amostragem e o tratamento vem sendo estudados no sentido de se obter um sedimento de referência, sendo que alguns dos resultados foram publicados recentemente[14]. Estes estudos possivelmente permitirão o estabelecimento de um procedimento padronizado que permitirá a comparação entre diferentes amostras.

Exemplos de esquema de extrações seqüencial envolvendo de três a oito frações diferentes são apresentadas na Tabela 3 [1]:

Tabela 3 - Alguns esquemas de extração seqüencial usados entre 1973 e 1993.

Trocável	Carbonatos	Facilmente redutíveis	Facilmente extraído de orgânicos	Moderadamente redutíveis - óxidos	Oxidáveis	Óxido de ferro cristalino	Residual	Ref.
A – $CaCl_2$	HOAc		$K_4P_2O_7$	NH_4Ox/HOx			HF	15
B -NH_4OAc	HOAc			$NH_2OH.HCl/HOAc$	H_2O_2	DCB*	$HNO_3/HF/HClO_4$	16
C – $MgCl_2$			NaOCl/DCB			DCB*	Fusão	17
D - NH_4OAc		$NH_2OH.HCl$ pH 2			H_2O_2/NH_4OAc	DCB*	HF/HNO_3	18
E- NH_4OAc		$NH_2OH.HCl/NH_4$ OAc			H_2O_2/NH_4OAc	$NH_2NH_2.HCl$	HF	19
F	HOAc	$NH_2OH.HCl$ /pH 2		$NH_2OH.HCl/HOAc$	H_2O_2/NH_4OAc		$HF/HNO_3/HClO_4$	20
G		$NH_2OH.HCl$ /pH 2	NaOCl	NH_4Ox/HOx		DCB*	$HClO_4/HNO_3$	21
H – $MgCl_2$	NaOAc pH 5			$NH_2OH.HCl/HOAc$	H_2O_2/NH_4OAc		$HF/HClO_4$	11
I - NH_4OAc		$NH_2OH.HCl$/pH2			H_2O_2/NH_4OAc		$HF/HClO_4$	22
J- $NH_4OAc/MgOAc$		$NH_2OH.HCl$/pH2			H_2O_2/NH_4OAc			23
K - NH_4OAc/ CuOAc/NaOAc			$Na_4P_2O_7$			HNO_3		24
L		$NH_2OH.HCl$/pH2	NaOCl	$NH_2OH.HCl/HOAc$			HNO_3	25
M – $MgCl_2$	NaOAc pH 5			$NH_2OH.HCl/HOAc$	H_2O_2/NH_4OAc		$HF/HClO_4/HNO_3$	26
N -	NaOAc pH 5		SDS/$NaHCO_3$	$NH_2OH.HCl$/citrato				12
O - NH_4OAc	NaOAc pH 5	$NH_2OH.HCl$/pH2		NH_4Ox/HOx	H_2O_2/NH_4OAc		HNO_3	27
P - $BaCl_2$	NaOAc pH 5			$NH_2OH.HCl/HOAc$	H_2O_2/NH_4OAc		$HF/HClO_4/HNO_3$	28
Q - NH_4OAc			C_6H_6/ CH_3OH	HCl			$HF/HClO_4/HNO_3$	29
R	HOAc	$NH_2OH.HCl$/pH2			H_2O_2/NH_4OAc			13

*DCB = Tampão citrato/ditionato

O procedimento proposto pelo BCR é composto de três etapas de extração, identificando o sedimento em três frações:

1) metais ligados a carbonatos.
2) metais ligados a frações facilmente redutíveis (óxidos hidratados de ferro e manganês).
3) metais ligados a sulfetos e matéria orgânica.

1.6 - Extração parcial de metais com ácido clorídrico diluído

Além dos métodos tradicionais de extração seqüencial, que sugerem a provável associação dos metais no sedimento e a "disponíbilidade" e/ou "mobilidade" dos referidos metais, existe ainda uma proposta de estudo que inclui o tratamento da amostra com ácidos diluídos. Este procedimento consiste em tratar uma determinada massa de sedimento com ácido clorídrico (0,1 a 1 mol/L) à temperatura ambiente, sob agitação[30]. Tal procedimento é considerado como um primeiro estágio do reconhecimento de poluição por metais, possibilitando assim estimar a concentração das formas "potencialmente disponíveis"[31,32]. A idéia de relacionar o resultado de extração com a biodisponíbilidade do metal vem dos trabalhos de Luoma et al.[33], que verificaram através de biensaios a existência de uma correlação significativa entre os níveis de metais extraídos e os níveis acumulados por organismos.

Sob o ponto de vista geoquímico, Kersten e Förstner[1] consideram que o tratamento ácido libera os metais associados às fases instáveis dos sedimentos (matéria orgânica, argilas, óxidos hidratados, carbonatos e

sulfetos), sem causar um ataque significativo a quaisquer das frações cristalinas presentes na amostra.

1.7 - Determinação de Metais Pesados

1.7.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica

A absorção atômica é talvez o mais usado método para a análise de metais e traços de metais. A técnica é caracterizada por excelente seletividade, bons limites de detecção, precisão de 0,5 a 2 % em condições ótimas de trabalho e relativa liberdade de interferência. Os princípios do método foram expostos por Walsh em 1955[34]. O método baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, em estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz absorver as radiações com comprimento de onda iguais aos que ela, quando excitada aos níveis energéticos mais altos, emite. Como as raias de absorção são muito estreitas, da ordem de 0,005 Å, as fontes de radiação devem emitir uma radiação de ressonância do elemento de interesse na forma de uma raia bastante estreita e com intensidade e estabilidade suficientes para que as medidas de absorção possam ser feitas com exatidão. As fontes primárias mais utilizadas são HCL (do inglês hollow cathode lamp) conhecida como lâmpada de catodo oco e EDL (do inglês electrodeless discharge lamp) conhecida como lâmpada de descarga, tais lâmpadas são confeccionadas como o mesmo metal ou sal deste metal que se deseja determinar. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar, então, um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente

absorvido. O processo mais correntemente utilizado consiste em introduzir a solução da amostra, em forma de aerossol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama provoca a atomização da amostra; mas, a chama exerce também, a importante função de conter o sistema absorvente durante o processo da absorção. A absorção atômica é regida pela lei de Beer.

Nas condições de uma chama de gás típica, a população de uma certa espécie atômica se mantém, predominantemente, no estado fundamental; apenas uma pequena fração dos átomos sofre excitação. A relação do número de átomos no primeiro estado excitado para o número de átomos no estado fundamental é muito pequeno e somente se torna apreciável para altas temperaturas. Como em geral, se opera com vapores atômicos abaixo de 3000 K, a fração N_j/N_0 (N_j é o átomo no estado excitado e N_0 átomo no estado fundamental) é diminuta e, portanto, N_j é negligenciável em comparação a N_o. A fração dos átomos nos estados excitados mais altos é ainda menor, portanto $\sum N_j$ é negligenciável em comparação a N_0; praticamente N_0 pode ser considerado como igual ao número total de átomos N.

1.7.2 - Voltametria de Redissolução Anódica (VRA)

Metais pesados constituem uma classe de contaminantes que podem produzir efeitos inconvenientes mesmo estando em baixas concentrações. Ao contrário de outros poluentes, eles não são biodegradáveis e persistem por longos períodos no ambiente.

A VRA é uma técnica sensível, precisa e de custo relativamente baixo para determinações de traços de metais. Consequentemente, VRA tem sido

bastante usada em análises ambientais, visando determinar traços de metais nas mais diversas matrizes[35,36]. Uma importante vantagem do VRA é sua capacidade de diferenciar as várias formas químicas dos metais em solução, em contraste com absorção atômica, ativação de neutrons e plasma, os quais determinam a concentração total dos metais em solução sem distinção da sua forma química[37]. Esta vantagem faz do VRA a técnica escolhida para a especiação e caracterização fisico-química de traços de metais em águas naturais[1]. Conhecer o tipo de associação química do íon metálico em solução é importante para entender seu transporte, toxicidade e reatividade, principalmente em águas naturais. Ênfase tem sido dada as análises por VRA para determinar a capacidade de complexação dos traços de metais com alguns complexantes naturais[7,8,37].

Esta técnica permite a determinação dos metais livres em solução, bem como a fração lábil de complexos, ou seja, frações consideradas biodisponíveis[7]. Matson[38] acompanhou a determinação sistemática da concentração de metais em amostras na presença de matéria orgânica, e sugeriu a VRA como ferramenta para determinar a fração considerada lábil/biodisponível dos íons metálicos[7,8]. A partir daí o VRA tem sido usado em muitos estudos de especição [39,40].

1.7.2.1 - Princípios da técnica

As medidas realizadas na análise de voltametria de redissolução anódica são usualmente feitas em uma cela eletroquímica, que pode ser um "recipiente" de vidro ou quartzo contendo a solução da amostra e um sistema de três eletrodos. O volume de amostra dentro de celas eletroquímicas

convencionais pode variar de 5 a 50 mL. A cela eletroquímica pode apresentar as mais diversas configurações para atender as necessidades da análise, como por exemplo celas Wall Jet e de camada delgada, utilizadas para aplicações de VRA em fluxo continuo, ou injeção em fluxo[41,42], situações em que o volume da cela é da ordem de 10 μL.

O sistema de três eletrodos consiste de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência (podendo ser um eletrodo de Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar (podendo ser um eletrodo de platina). Os eletrodos de trabalho mais utilizados são o eletrodo de gota pendente de mercúrio e o eletrodo de filme de mercúrio.

A análise por VRA é composta basicamente por duas etapas. A primeira é a etapa de deposição. A deposição do metal em solução sobre o eletrodo de trabalho é feita aplicando-se ao eletrodo um potencial catódico controlado (400 a 500 mV mais negativo que o potencial reversível calculado pela equação de Nernst para a espécie a ser determinada) e mantendo as condições hidrodinâmicas do sistema (transporte de massa) reprodutíveis. O metal alcança a superfície do eletrodo de trabalho por difusão e convecção forçada, ou por eletrodo rotatório, ou agitação da solução ou ainda em fluxo (wall jet). Considerando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho, ocorrerá a formação de um amálgama do mercúrio com o metal genérico M, sendo que a reação no eletrodo é representada por:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M(Hg) \qquad (3)$$

A duração do tempo de deposição, td (tempo em que se mantém a agitação da solução e o potencial catódico aplicado ao eletrodo de trabalho) é

selecionado de acordo com os níveis de concentração de material eletroativo na solução. Geralmente, para soluções de íons metálicos com concentrações de 10^{-7}, 10^{-8} e 10^{-9} mol/L, períodos de 2, 5 e 10 minutos, respectivamente, são suficientes quando se utiliza o modo de pulso diferencial e eletrodo de gota de mercúrio.

A segunda etapa é a etapa de redissolução, que consiste em uma varredura de potenciais no sentido anódico (em direção a potenciais mais positivos), linearmente ou em forma de pulsos (por exemplo, pulso diferencial ou onda quadrada). Antes de atingido o potencial de meia onda (ver figura 1), o metal em questão é reoxidado e volta para a solução, dissolvendo assim o depósito de metal pré-concentrado sobre o eletrodo, o que leva ao aparecimento de uma corrente no sistema. A equação 4 ilustra a reoxidação do metal.

$$M(Hg) \Leftrightarrow M^{n+} + ne^{-} \qquad (4)$$

O voltamograma resultante (curva corrente vs potencial) é mostrado na Figura 1.

Este voltamograma pode fornecer a informação analítica de interesse. A corrente que surge no processo é proporcional à concentração do metal depositado no eletrodo, e por conseqüência, à concentração do metal em solução. Os potenciais de pico, Ep, servem para identificar os metais presentes na amostra que está sendo estudada.

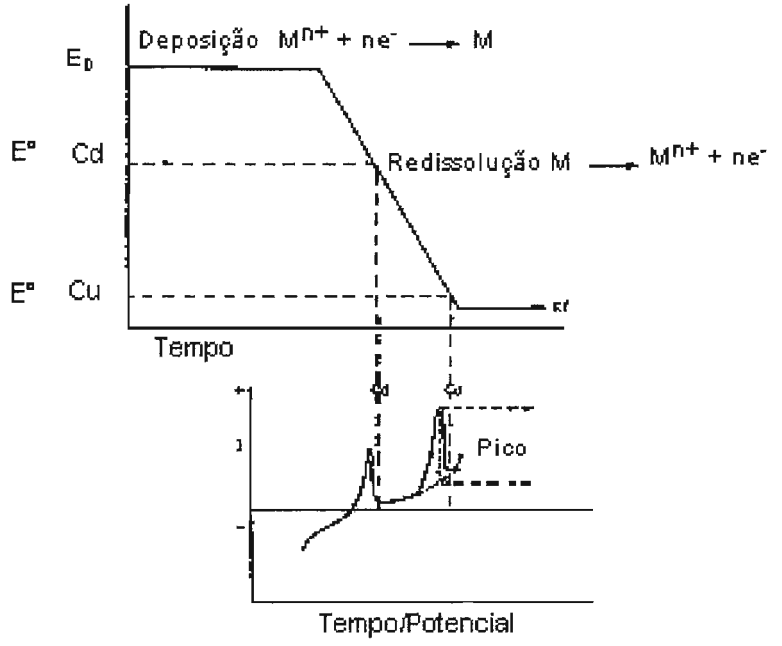


Figura 1 - Seqüência potencial-tempo usado em varredura linear em experimentos de Voltametria de Redissolução Anódica.(ref 35)

Para se determinar a concentração de um íon metálico por VRA é necessário que este apresente solubilidade ao mercúrio[43], podendo assim o íon metálico ser reduzido e reoxidado na superfície do eletrodo. Aproximadamente 20 metais formam amálgama com o mercúrio, incluindo cádmio, chumbo, cobre, zinco, bismuto, índio, tálio, antimônio, estanho e gálio, entre outros.

1.7.2.2 - Voltametria de redissolução por pulso diferencial

Certamente, o modo de amostragem de corrente mais utilizado para as análises de voltametria de redissolução anódica é o pulso diferencial. Este modo foi desenvolvido visando principalmente minimizar, ou até eliminar, o efeito da corrente capacitiva. Na voltametria por pulso diferencial, pulsos de

amplitudes iguais são superpostos numa varredura anódica de potencial, como é ilustrado na Figura 2.

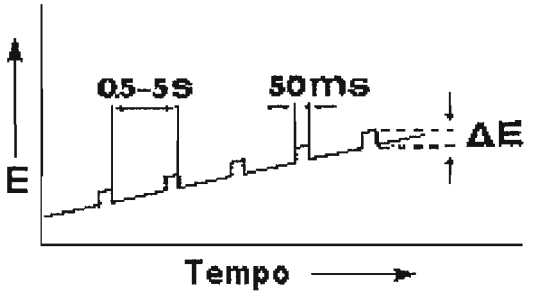


Figura 2 - Seqüência potencial-tempo para o modo de pulso diferencial (ref 35)

Os pulsos têm uma amplitude que pode variar de 25 a 50 mV, com uma duração de aproximadamente 50 ms, e uma taxa de repetição de 0,5 a 5 s. Normalmente, a razão de varredura é de 2 a 10 mV/s, objetivando não modificar a rampa de potencial durante a vida do pulso. As correntes são amostradas duas vezes: primeiramente, antes da aplicação do pulso e em seguida, antes do término do pulso. A primeira corrente é subtraída da segunda através de um recurso instrumental do equipamento. A diferença de corrente é plotada versus o potencial. Um pico é obtido, com o potencial de pico correspondente à máxima taxa de oxidação do metal.

Quando o pulso de potencial é repetidamente aplicado, a corrente total no sistema aumenta por causa do aumento resultante das correntes capacitiva e faradaica. Enquanto a corrente capacitiva decai exponencialmente com o tempo ($i_c \alpha e^{-tRCd}$), a corrente faradaica decai com a raiz quadrada do tempo ($i_f \alpha t^{-1/2}$), ou seja, a corrente capacitiva (i_c) decai mais rapidamente do que a corrente faradaica (i_r) (onde t é tempo, R

resistência e C_d a capacidade diferencial). Dessa forma, a corrente capacitiva é discriminada, e o valor líquido da corrente amostrada é, principalmente, resultante da corrente faradaica.

1.7.2.3 - O fenômeno de transporte de massa

A etapa de deposição na determinação por VRA é extremamente facilitada pelo transporte convectivo do íon metálico para a superfície do eletrodo de trabalho. O transporte convectivo se dá pela rotação do eletrodo ou do fluxo da solução (quando se usa a análise de fluxo contínuo ou wall jet acoplada ao VRA), ou agitação da solução.

A sensibilidade e precisão são parâmetros que dependem da hidrodinâmica na solução, a qual controla a quantidade de metal transportada até a interface eletrodo/solução durante a etapa de deposição.

A aplicação da lei de Faraday permite o cálculo da concentração do metal no amalgama, C_a. Para os eletrodos de filme de mercúrio e gota pendente de mercúrio, C_a é expressa pelas equações 5 e 6, respectivamente.

$$C_a = \frac{i_L \cdot t_d}{nFAl} \qquad (5)$$

$$C_a = \frac{3 i_L t_d}{4 \pi r_0^3 nF} \qquad (6)$$

onde A e l são, respectivamente, a área do filme e a espessura do filme de mercúrio formado sobre o eletrodo inerte, r_0 é o raio da gota, considerada perfeitamente esférica, i_l é a corrente limite, t_d tempo de

deposição, n o número de elétrons envolvidos na reação de deposição e F a constante de Faraday.

Devido ao volume do filme de mercúrio ser significativamente menor que o da gota de mercúrio, são obtidas concentrações de amálgama substancialmente maiores para o filme do que para a gota de mercúrio, sob as mesmas condições de deposição, o que confere maior sensibilidade ao eletrodo de filme de mercúrio.

Quando o potencial de deposição é aplicado, a concentração de íons na superfície do eletrodo tende efetivamente a zero. De acordo com o modelo da camada de difusão de Nernst, que é o tratamento mais simplificado dos sistemas convectivos, a convecção mantém a concentração uniforme do íon do metal ao redor do eletrodo, aumentando a uma certa distância δ do eletrodo (δ é a espessura da camada de difusão, numa região, dentro da qual a mudança máxima na concentração ocorre). Como resultado deste gradiente de concentração, os íons movem-se em direção à superfície do eletrodo por difusão. Consequentemente, a corrente de deposição é proporcional à inclinação do perfil de concentração na superfície do eletrodo, e pode ser descrito por:

$$i_L = \frac{nFADC_a}{\delta} \qquad (7)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D é o coeficiente de difusão do metal, C_a é a quantidade de metal depositado no eletrodo e δ é a espessura da camada de difusão.

Esta equação indica que o aumento da convecção do sistema promoverá um aumento no valor da corrente de deposição devido a diminuição da camada de difusão. Experimentalmente, δ é tomado em relação à taxa de convecção como sendo:

$$\delta = \frac{K}{U^{\alpha}} \quad (8)$$

onde U é taxa de convecção e K e α são constantes que dependem do regime de agitação e da geometria do eletrodo.

Uma equação simplificada para a corrente de pico (i_P) obtida por voltametria de redissolução anódica - pulso diferencial, é dada por Lund et al.[44], para um eletrodo de gota pendente de mercúrio:

$$i_P = K n^2 r \Delta E U^{1/2} t_d C \quad (9)$$

onde K é uma constante, n é o número de elétrons envolvidos na reação, r é o raio da gota de mercúrio, ΔE é a amplitude do pulso, U é a taxa de convecção, t_d é o tempo de deposição e C é a concentração da espécie eletroativa em solução.

Essa equação é válida para pequenas amplitudes de pulso, ocorrendo desvios da linearidade entre i_p e ΔE, quando amplitudes de pulso acima de 50 mV são usadas.

As equações aplicadas para as análises em sistema "VRA em fluxo" são derivadas daquelas aplicadas ao sistema de análises de VRA

convencional[45]. A diferença entre a VRA e os outros sistemas de detecção acoplados ao sistema de injeção em fluxo é que a resposta do detector não é dada diretamente e continuamente à passagem do plug de amostra. A corrente de pico é obtida após a completa passagem do plug de amostra sobre o detector.

Para um eletrodo de filme de mercúrio usando VRA com modo de varredura linear, a corrente de pico, i_p , é dada por Copeland et al.[46]:

$$i_p = 1{,}116 \times 10^6 n^2 A C_a l v \qquad (10)$$

onde C_a é a concentração do metal no mercúrio, A e l são área e espessura do filme de mercúrio, respectivamente, v é a velocidade de varredura do potencial. Para o mesmo eletrodo, usando como forma de onda o pulso diferencial, i_p é dada por :

$$i_p = 0{,}138 \, Q/t_p \qquad (11)$$

onde Q é a quantidade de metal depositado e t_p é a largura do pulso.

De acordo com a Lei de Faraday $C_a = Q/nFAl$, onde Q corresponde à área do pico corrente-tempo durante o passo de deposição (passagem do plug de amostra). De acordo Meschi et al.[47] esta área de pico pode ser obtida por $Q = \int i(t)dt$, onde $i(t)$ é a corrente de deposição em função do tempo, o que é dado por Johnson et al[48]:

$$i(t) = {i_{ss} C(x, d, t)}/{C_0} \qquad (12)$$

onde i_{ss} é a corrente limite no estado-estacionário $C(x, d, t)$ é a concentração em algum ponto do fluxo (x e d dão as coordenadas axiais e radiais) e C_0 é a concentração inicial da amostra. A corrente de deposição no estado estacionário é dada por $i_{ss} = nFAKC_0U^{\alpha}$, onde K é uma constante relacionada ao coeficiente de difusão e parâmetros geométricos, U é vazão do fluxo e α é uma constante dependente da geometria do eletrodo. A partir da integral $\int i(t)dt$ tem-se a seguinte expressão para Q, segundo Meschi[49]:

$$Q = i_{ss} {V_s}/{U} \qquad (13)$$

onde V_s é o volume da amostra. Combinando (10) e (11) com a expressão para C_a, i_{ss} e a equação 11, as correntes de pico dadas pela varredura linear $(l.s.)$ e pulso diferencial $(d.p.)$ são descritas pelas equações 12 e 13, respectivamente.

$$i_p(l.s.) = 1{,}116 \times 10^6 n^2 AKC_0U^{\alpha-1}V_s v \qquad (14)$$

$$i_p(d.p.) = {0{,}138 nAKC_0U^{\alpha-1}V_s}/{t_p} \qquad (15)$$

1.7.2.4- Algumas possíveis interferências na análise por voltametria de redissolução anódica em amostras reais.

As principais interferências estão reunidas na Tabela 4 [37].

Tabela 4 - Principais interferências para as análises por voltametria de redissolução anódica .

elemento medido	interferência	Solução	refs.
Tl na presença de Pb e Cd	Sobreposição de picos	Adição de EDTA para mascarar Pb e Cd	50
Bi na presença de Sb	Sobreposição de picos	Ajuste de potencial de deposição	51
Cu na presença de Fe	Aumento de I_P para o Cu	vide referência	52
Determinação simultânea de Sn, Pb e Ti	Sobreposição de picos	mudança de meio (medium-exchange)	53
Medidas em meios com grande conc. de cloreto	Alta corrente de fundo (formação de calomelano)	vide referência	54
Pb e Cd em lamas de efluentes	Irreprodutibilidade devido a adsorção de matéria orgânica no eletrodo	Oxidação com ozônio para destruição de matéria orgânica	55
Zn na presença de Cu	Formação de intermetálicos	Adição de íons gálio	56
Cu em água do mar	Reduz a sensibilidade devido formação de $CuCl_2^-$	Acidificação da amostra	57
Cu na presença de Mn	Perda da sensibilidade	Mudança de meio (medium exchange)	58
Determinação simultânea de metais em ampla faixa de concentração	Mudança de escala durante a análise	vide referência	59
Zn na presença de Ni	Formação de intermetálicos	Uso de citrato para complexar o Ni	56
Bi na presença de W e Mo	baixa sensibilidade	mudança de meio (medium exchange)	60

Uma outra interferência é o oxigênio dissolvido, que causa: a) aumento na corrente de fundo devido à sua redução no eletrodo de mercúrio; b) oxidação dos metais no amálgama com conseqüente diminuição da corrente medida; c) precipitação dos íons metálicos a serem determinados, pelos íons

hidroxila formados durante a sua redução em meio neutro ou básico. Estes efeitos são mais evidenciados quando a concentração do íons a serem determinados é pequena, a nível de sub-traços (10^{-7} a 10^{-8} mol/L). A remoção do oxigênio dissolvido é feita pelo borbulhamento de um gás inerte (nitrogênio, argônio, etc.) através da solução, por 5 a 10 minutos, dependendo do volume da mesma. Para se realizar a remoção do oxigênio dissolvido foi necessário purificar o nitrogênio, através da passagem do mesmo por um trap. A confecção do trap foi realizado da seguinte maneira:

Dentro de um frasco lavador, colocou-se uma solução de 1 mol/L de sulfato de vanádio (II) em meio de ácido clorídrico 3 mol/L. Adicionou-se a esta solução, cerca de 50 g de zinco amalgamado com mercúrio. Em um segundo frasco lavador colocou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol/L e em um terceiro frasco lavador, água destilada.

Uma outra interferência que merece destaque é a presença de matéria orgânica na solução onde será realizada a determinação de metais. A determinação direta de metais pesados em várias amostras reais pode ser complicada pela presença da matéria orgânica. Estas possuem superfícies ativas que adsorvem no eletrodo de mercúrio, inibindo a deposição e o processo de redissolução do metal, de modo que tanto a corrente de pico, como o potencial de pico podem ser afetados[61].

2 - Objetivos

Esta dissertação teve como objetivos:

1- Estudar a especiação de metais Cu, Pb, Cd, Zn, Cr e Ni nos sedimentos provenientes do rio Tietê, coletados nos reservatórios de Rasgão,

Tecelagem e Barra Bonita, utilizando o protocolo de extração seqüencial proposto pelo Community Bureau of Reference (BCR).

2- Avaliar os resultados da extração realizada em duas condições: (*i*) mantendo o caráter redutor do ambiente de extração, simulando as condições originais do sedimento e (*ii*) extraindo a amostra seca em estufa a 60^0C, o que simularia o material dragado e depositado às margens do rio.

3- Avaliar a utilização da técnica de voltametria de redissolução anódica na determinação dos cátions metálicos Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II), nos extratos de sedimentos. Desenvolver a técnica de análise por injeção seqüencial com detecção eletroquímica para determinação dos cátions metálicos nos extratos.

3 - Área de estudo e amostras - Rio Tietê.

O rio Tietê é parte integrante da bacia hidrográfica do alto Paraná, constituindo-se num dos rios mais importantes do estado de São Paulo. Este rio, assim como o Paranapanema, tem sua nascente junto à serra do mar e atravessa os três compartimentos de relevo do estado, antes de desaguar no rio Paraná. Sua extensão é de aproximadamente 1100 Km e é navegável em boa parte do seu curso. Os sedimentos estudados nesta dissertação são provenientes dos reservatórios de Barra Bonita, Tecelagem e Rasgão, cuja posição geográfica é ilustrada na Figura 3. As amostras foram coletadas pela CETESB com o auxílio de uma draga do tipo Birge-Ekman, despejadas sobre uma bandeja plástica e rapidamente transferidas para frascos de polietileno de alta densidade, com batoque e estocadas em geladeira a 4° C. As amostras de sedimentos estudadas nesta dissertação foram utilizadas por

Bevilacqua[62] no desenvolvimento de sua tese de doutoramento no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob orientação do Prof. Dr. Jaim Lichtig. No trabalho de Bevilacqua, os sedimentos coletados nos vários pontos foram caracterizados quanto à umidade, granulometria, pH, E_H, teor de carbono orgânico, inorgânico e total, bem como quanto ao teor de sulfeto ácido volátil (SAV). Ainda neste trabalho, estudou-se as condições de estocagem e estabilidade dos valores de pH e E_H das amostras por um período de três anos, verificando-se que nas condições utilizadas, não ocorreram variações significativas, permitindo concluir-se que as características da amostra foram preservadas. Bevilacqua[62] realizou o estudo de extração seqüencial em condições anóxidas, seguindo o procedimento de extração proposto por Kersten e Förstner[1] para amostras provenientes dos reservatórios de Pirapora e Barra Bonita.

As Tabelas 5, 6 e 7 mostram os resultados de caracterização das amostras estudadas nesta dissertação.

Tabela 5 - Umidade e granulometria das amostras[4].

Amostra	Umidade (%)	Fração < 20μm (%)	Fração < 63μm (%)
Barra Bonita	34±1	4	24
Tecelagem	48±1	8	69
Rasgão	60±1	23	40

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de carbono orgânico, inorgânico e total para as amostras de sedimentos.

Tabela 6 - Resultados de carbono total, inorgânico e orgânico[4].

Amostras	C Total(%)	C inorgânico(%)	C orgânico(%)
Rasgão	3.22	0.72	2.50
Tecelagem	2.10	0.87	1.23
B.Bonita	0.90	0.18	0.72

Na Tabela 7 a seguir serão apresentados os valores de E_H, pH e sulfeto ácido volátil (SAV). Os valores de E_H e pH referem-se à média de determinações realizadas entre janeiro de 1993 e janeiro de 1996.

Tabela 7 - Resultados de E_H, pH e SAV para as amostras de sedimentos

Amostra	pH	E_H (mV)	SAV (μg/g)
Rasgão	7,1±0,1	-206±10	633
Tecelagem	7±0,2	-204±5	615
B.Bonita	7±0,3	-192±10	104

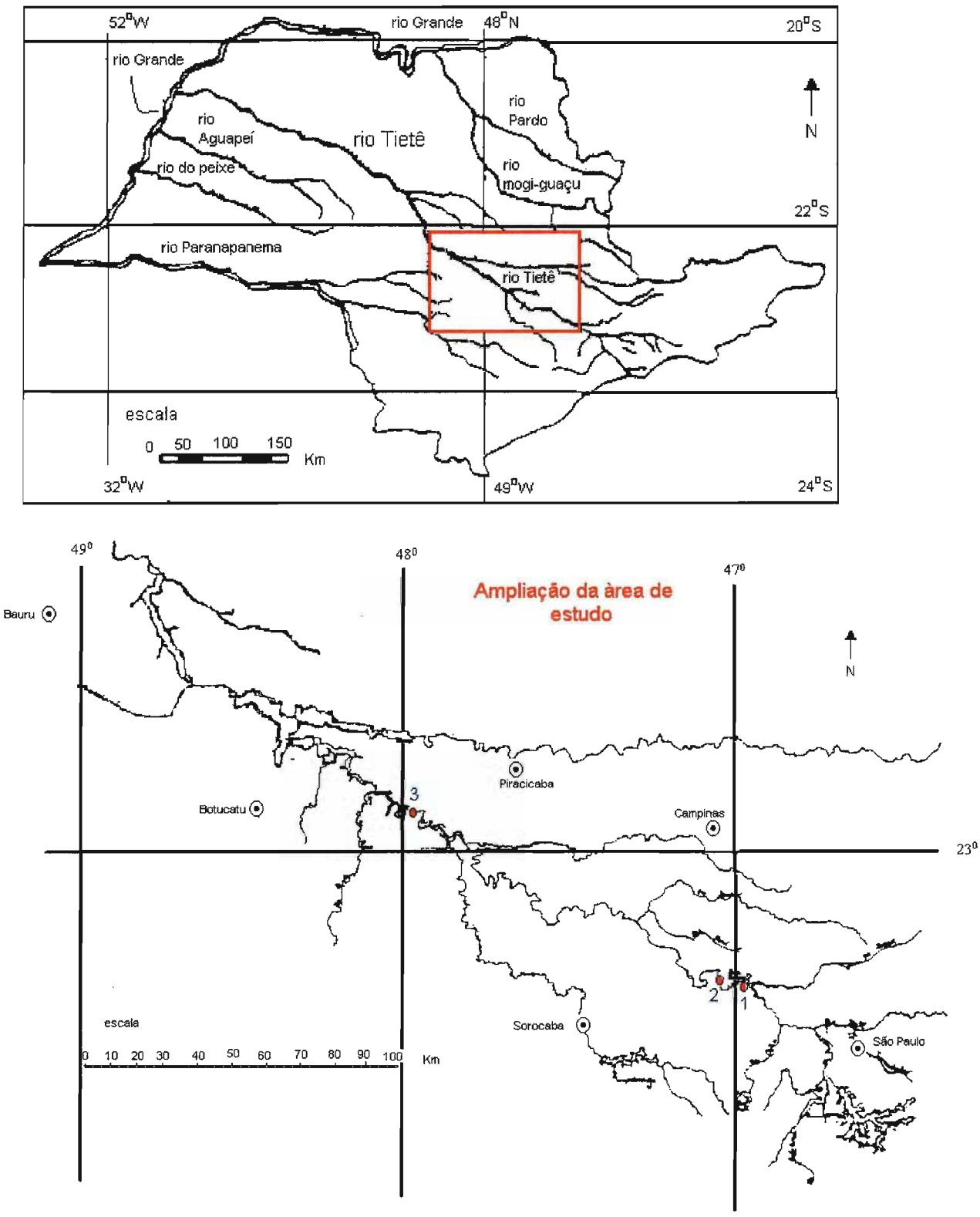


Figura 3 – Rio Tietê e os respectivos pontos amostrais: (1) Rasgão, (2) Tecelagem e (3) Barra Bonita

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Reagentes utilizados

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (MERCK) e as soluções preparadas com água deionizada.

⇒ ácido nítrico

⇒ácido clorídrico

⇒ácido fluorídrico

⇒ácido bórico

⇒ácido acético

⇒acetato de sódio

⇒acetato de mercúrio

⇒acetato de anômia

⇒cloridrato de hidroxilamina

⇒água oxigenada

⇒nitrato de chumbo

⇒metais de grau analítico (zinco, cádmio, cobre)

⇒dicromato de potássio

⇒sulfato de níquel

⇒sulfato de vanádio (II)

4.2 - Padrões analíticos

As informações utilizadas para a confecção dos padrões dos metais foram obtidas do Standard Methods for Examination of Water and Waste Water of the American Public Health Association (APHA)[63].

⇒Cu (1000 mg/L)

Dissolveu-se 0,5000 g de cobre metálico com 12 mL de ácido nítrico concentrado e diluiu-se para 500 mL com água deionizada.

⇒Zn (1000 mg/L)

Dissolveu-se 0,5000 g de Zn metálico com 20 mL de uma solução de ácido clorídrico 50 % (v/v), e posteriormente diluiu-se para um volume de 500 mL com água deionizada.

⇒Cd (1000 mg/L)

Dissolveu-se 0,5000 g de cádmio metálico com 12 mL de ácido nítrico concentrado e diluiu-se para 500 mL com água deionizada.

⇒Pb (1000 mg/L)

Dissolveu-se 0,7994 g de nitrato de chumbo (previamente seco em estufa) em balão volumétrico de 500 mL com água deionizada, acidulando-se o meio com 5 mL de ácido nítrico 50 % (v/v).

⇒Cr (1000 mg/L)

Dissolveu-se 2,8503 g de dicromato de potássio (préviamente seco em estufa) em 900 mL de água deionizada e completou-se para 1000 mL.

⇒Ni (1000 mg/L)

Dissolveu-se 2,2408 g de sulfato de níquel (préviamente seco em estufa) em balão volumérico de 500 mL e acidulou-se o meio com 10 mL de ácido nítrico.

4.3 - Soluções

Soluções utilizadas na extração seqüencial do sedimento.

⇒*Solução A (ácido acético 0,11 mol/L)*

Pipetou-se 5,7 mL de ácido acético glacial e diluiu-se para 1 L.

⇒*Solução B (cloridrato de hidroxilamina)*

Dissolveu-se 6,9500 g de cloridrato de hidroxilamina em 900 mL de água deionizada. Acidificou-se com ácido nítrico até pH 2, completou-se o volume para 1000 mL.

⇒*Solução C (peróxido de hidrogênio)*

Solução de peróxido de hidrogênio 30% em pH 2, acidificada com ácido nítrico concentrado.

⇒*Solução D (acetato de amônio 1 mol/L)*

Dissolveu-se 77,08 g de acetato de amônio em 900 mL água deionizada, ajustou-se o pH para 2 com ácido nítrico concentrado, completou-se para 1000 mL.

4.4 - Limpeza do material de análise

A fim de se evitar quaisquer contaminações de metais provenientes dos recipientes de estocagem, vidrarias e outros utensílios (espátulas etc.), os materiais foram submetidos a um tratamento prévio, que consistiu em mergulha-los em uma solução de ácido nítrico 50% durante 24 horas, com posterior lavagem com água deionizada. Com esse tratamento seguiu-se as recomendações de Durst[64].

4.5 - Instrumentação Analítica

⇒Espectrofotômetro de Absorção Atômica por chama - Perkin Elmer - 3110;

⇒Espectrômetro de Emissão Atômica - Espectro Flame - Modula.

⇒ Sistema de Análise por Injeção Seqüencial - FIA LAB 3500 - Alitea-USA;

⇒Potenciostato-Galvanostato (EG&G Princenton Applied Research) 263 A, interfaceado a microcomputador Pentium 100;

⇒Eletrodo de gota pendente de mercúrio - Metrohm – modelo 6.0335.000;

⇒Célula para análise voltamétrica convencional com capacidade de 15 mL, modelo 60057;

⇒Eletrodo de referência Ag/AgCl;

⇒Eletrodo auxiliar de Pt; 0,3 mm de diâmetro - modelo K0266;

⇒Célula eletroquímica para análise em fluxo com eletrodo de carbono vítreo;

⇒Balança analítica Mettler - Presição 0,1 mg

⇒Agitador magnético;

⇒Ultra som - Thornton 14 - 60 à 70 Hz;

⇒Kit de filtração Millipore- filtros 0,45 μm;

⇒Sistema com lâmpadas de arco de mercúrio, modelo PCQ-X1 (Ultra-Violet Products, Inc.) potência de 30000 $\mu W/cM^2$ e comprimento de onda 2537 Å;

⇒Micropipetas automáticas de 20, 30, 50 e 100 μL e também pipetas de 1 e 5 mL (Gilson P1000 e P5000).

⇒Glove-bag - Atmosbag – Aldrich

4.6 - Procedimento de extração seqüencial

O procedimento de extração seqüencial proposto pelo BCR visa determinar as quantidades extraíveis dos seguintes metais: Cu, Cd, Zn, Cr, Ni e Pb.

A retirada das amostras de sedimentos do interior dos frascos onde estavam acondicionados foram conduzidas no interior de um "glove-bag" com atmosfera positiva de nitrogênio para evitar o contato da amostra com o oxigênio do ar, evitando assim mudança do valor de seu E_H. Bem como as soluções extratoras foram desoxigenados pelo borbulhamento de nitrogênio por um período de 15 a 30 minutos dependendo do volume da mesma.

Tanto as extrações seqüenciais, quanto a extração com ácido clorídrico diluído, foram feitas em dois ambientes:

a) Anóxido : mantendo o E_H (potencial redox) da amostra. Toda a transferência e manuseio das amostras de sedimento foram feitas dentro de um 'glove-bag', com atmosfera positiva de nitrogênio. Foram utilizados os valores de teor de umidade para fazer a correção de massa na pesagem das amostras de sedimentos.

b) óxido : Nestas extrações a amostra foi seca previamente e todo o procedimento realizado na presença de oxigênio atmosférico. Uma quantidade (aproximadamente 50 g) de cada amostra de sedimento foi previamente seca em estufa por um período de 96 horas a uma temperatura de 60^0C, na tentativa de simular material dragado e depositado às margens do rio.

A Figura 4 apresenta o esquema de extração seqüencial proposto pelo BCR.

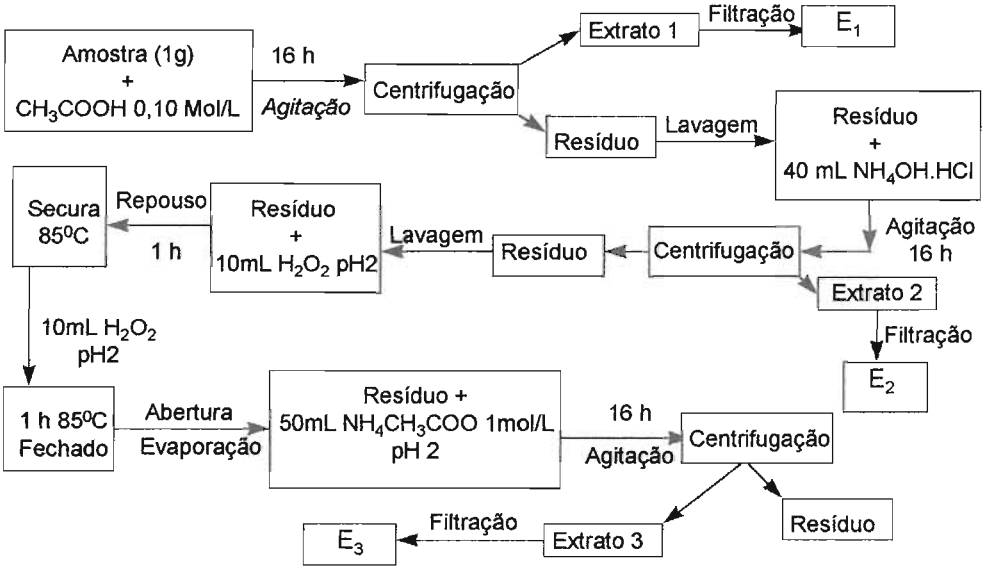


Figura 4 - Esquema da extração sequencial de sedimento proposto pelo BCR.

Este procedimento consiste de três etapas, que serão detalhadamente apresentadas a seguir:

⇒ *Etapa 1 de extração:*

Adicionou-se 40 mL de solução A em 1,0 grama (±0,1mg) de amostra (massa corrigida para a extração em ambiente anóxido – através de uma análise de umidade do sedimento) em um tubo de centrífuga de polietileno com tampa de rosca e capacidade volumétrica de 50 mL. A extração ocorreu sob agitação por um período de 16 horas a temperatura ambiente. Separou-se o extrato do resíduo por centrifugação, durante 20 minutos a 2500 rpm. O extrato foi então filtrado em um sistema Millipore de filtração com membrana de 0,45μm e tranferido para um balão de 50 mL, completando-se o volume com a respectiva solução extratora, sendo posteriormente acondicionado em frasco de polietileno e estocado em geladeira. No resíduo resultante

adicionou-se 20 mL de água desionizada e agitou-se por 15 minutos (com o intuito de lavar o resíduo). Após o término desse período o sobrenadante foi descartado e o resíduo utilizado para a próxima etapa de extração.

⇒*Etapa 2 de extração*

Adicionou-se 40 mL de solução B no resíduo resultante da etapa 1 no mesmo tubo de centrifuga e extraiu-se por agitação durante um período de 16 horas a temperatura ambiente. Após terminado este período, separou-se o extrato do resíduo por centrifugação (como na etapa 1). O extrato foi filtrado e transferido para um balão volumétrico de 50 mL, completou-se o volume com a respectiva solução extratora e posteriormente acondicionou-se em frasco de polietileno que foi estocado em geladeira. O resíduo sofreu o mesmo processo de lavagem já descrito na etapa 1, sendo então utilizado para a próxima etapa.

⇒*Etapa 3 de extração.*

Transferiu-se o resíduo da etapa 2 para frasco tipo Schoot® autoclavável e adicionou-se cuidadosamente, em pequenas alíquotas (devido a violenta reação), 10 mL da solução C. Cobriu-se os frascos com as suas respectivas tampas e deixou-se digerir por um período de 1 hora a temperatura ambiente, homogeneizando ocasionalmente. Continuou-se a digestão por uma hora, mas agora a 85^{0}C, até o volume da solução C ficar reduzido a poucos mL. O aquecimento pode ser conduzido em banho termostático ou equivalente. Em seguida adicionou-se uma nova alíquota de 10 mL de solução C, tampou-se os frascos e deixou-se digerindo por uma hora nestas condições. Após o término deste período retirou-se as tampas

dos frascos e aguardou-se para que o volume da solução fosse reduzido a poucos mL.

Após este procedimento, adicionou-se 40 mL de solução D e agitou-se por 16 horas à temperatura ambiente. Após o término deste período separou-se o extrato do resíduo por centrifugação (como já descrito nas etapas 1 e 2), sendo que o extrato foi filtrado em sistema Millipore®, transferido para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com a solução D. O extrato foi posteriormente acondicionado em frasco de polietileno e levado à geladeira. Este procedimento foi conduzido em triplicata para os sedimentos provenientes de Rasgão, Tecelagem e Barra Bonita e nos dois ambientes: anóxido e óxido.

4.7 - Extração parcial de metais pesados com ácido clorídrico diluído

O esquema para a extração com ácido clorídrico diluído é apresentado na Figura 5.

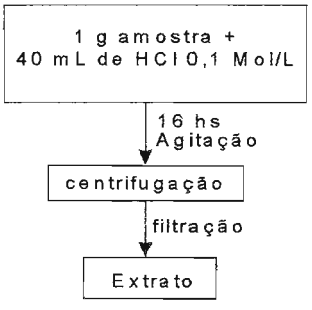


Figura 5 - Representação esquemática para a extração dos metais potencialmente disponíveis.

Adicionou-se 40 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L em 1,0 g (±0,1mg) de amostra (massa corrigida para a extração em ambiente anóxido), em um tubo de centrifuga de polietileno com tampa de rosca, com capacidade volumétrica de 50 mL. A extração ocorreu sob agitação por um período de 16 horas à temperatura ambiente[30]. Separou-se o extrato do resíduo por centrifugação, durante 20 minutos a 2500 rpm. O extrato foi então filtrado em um sistema Millipore® com membrana de 0,45μm e transferido para um balão de 50 mL. Completou-se o volume com a respectiva solução extratora e posteriormente acondicionou-se em frasco de polietileno e estocou-se na geladeira. Este procedimento foi conduzido em triplicata para os sedimentos provenientes de Rasgão, Tecelagem e Barra Bonita e nos dois ambientes: anóxido e óxido.

4.8 - Procedimento para abertura total (mineralização) das amostras de sedimentos

A abertura total foi conduzida da seguinte maneira:

Inicialmente secou-se o sedimento a 60 °C por um período de 96 horas. Posteriormente, o sedimento seco foi finamente pulverizado com auxilio de um almofariz e um pistilo (previamente tratado com uma solução de HNO_3 50% por 12 horas, para evitar possíveis contaminações com metais). Em seguida pesou-se um 1,0 g (± 0,1 mg) de sedimento seco no interior de um becker de teflon, com capacidade de 150 mL. O becker de teflon contendo o sedimento foi colocado no interior da capela, sobre uma chapa aquecedora. Em seguida adicionou-se um total de 10 mL (cuidadosamente e em pequenas quantidades) de uma mistura HNO_3/H_2O_2 (2:1) (V:V), mantendo-se a temperatura da chapa aquecedora em aproximadamente em 100°C. Este procedimento é responsável pela eliminação da matéria orgânica contida no sedimento seco e foi repetida três vezes. Terminado este

procedimento, adicionou-se (lentamente e em pequenas quantidades) um total de 10 mL de uma mistura de HNO_3/HF, 3:7 (V:V)[65]. Este procedimento é responsável pela retirada da sílica presente no sedimento, pois esta é totalmente solubilizada pela ação do ácido fluorídrico, segundo as reações [66]:

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + {}_2H_2O \quad (16)$$

$$H_2SiF_6 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2HF \quad (17)$$

Este ataque é facilitado com a presença de HNO_3 ou água régia. Este ultimo não foi utilizado pelo fato dos íons cloreto formarem complexos voláteis com metais, especialmente com o chumbo.

A eliminação do excesso de HF deu-se por um tratamento com H_3BO_3, segundo as reações [67].

$$H_3BO_3 + 3HF \rightarrow HBF_3(OH) + 2H_2O \quad (18)$$

$$HBF_3(OH) + HF \rightarrow HBF_4\uparrow + H_2O \quad (19)$$

Para concluir os dois procedimentos demorou-se em média cinco horas. Este procedimento foi conduzido em triplicata para os sedimentos provenientes de Rasgão, Tecelagem e Barra Bonita.

5 . Resultados e Discussões

5.1 - Determinação dos metais pesados por espectrofotometria de absorção atômica

Dentre as técnicas utilizadas na determinação de metais, a absorção atômica é sem dúvida a técnica mais consagrada. Há pelo menos 30 anos,

ela vem sendo utilizada para a determinação de metais nas mais diversas matrizes.

A técnica de absorção atômica foi utilizada para determinação dos seguintes metais: Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn. Foram realizadas análises em triplicatas.

As curvas analíticas dos metais foram construídas com padrões do metal de interesse, nas seguintes concentrações:

a) Para Cu, Cd, Ni, Cr e Pb a curva analítica foram construídas com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg/L..

b) Para o Zn foram construídas com concentrações de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 mg/L.

Para cada etapa de extração, os padrões foram preparados com sua respectiva solução extratora. Isto foi realizado baseando-se nas considerações de Fiedler et al.[14], a respeito dos efeitos de matriz observados na determinação de metais pôr absorção atômica. No caso das amostras provenientes tanto de dissolução total dos sedimentos, quanto as amostras provenientes da extração com HCl diluído, preparou-se as curvas analíticas do metal de interesse, em HCl 0,1 mol/L. A Tabela 8 mostra as condições experimentais utilizadas para as determinações das concentrações dos metais nos extratos.

Tabela 8 - Condições experimentais adotadas na determinação dos metais pesados em sedimentos por absorção atômica

Condições	Elementos					
	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni
λ (nm)	324,8	357,9	228,8	283,3	213,9	341,5
Lâmpada/i(mA)	L.C.O ., 10	L.C.O ., 25	E.D.L., 170	E.D.L., 360	E.D.L., 200	L.C.O ., 30
Queimador	premix	premix	spoiler	spoiler	Premix	premix
Fenda	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,2
Mistura ar/acetileno	3:1	4:1	3:1	3:1	5:1	3:1

L.C.O. = Lâmpada de Catodo Oco

E.D.L. = Electrodeless Discharge Lamp

A seguir, nas Figuras 6 a 8 serão mostradas as curvas analíticas obtidas:

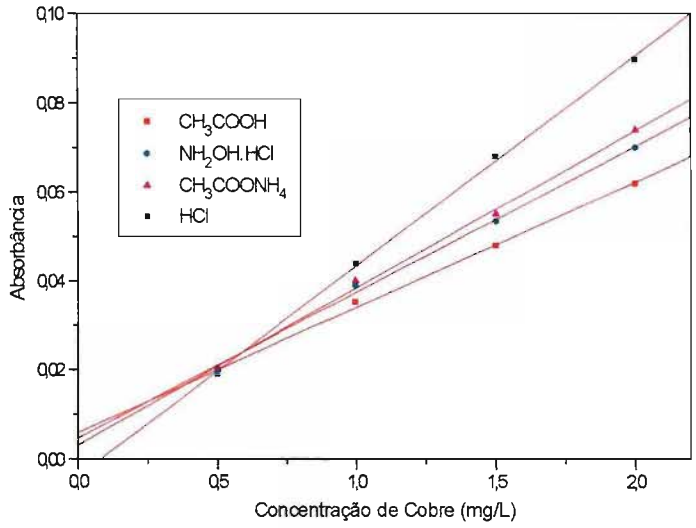


Figura 6 (a)

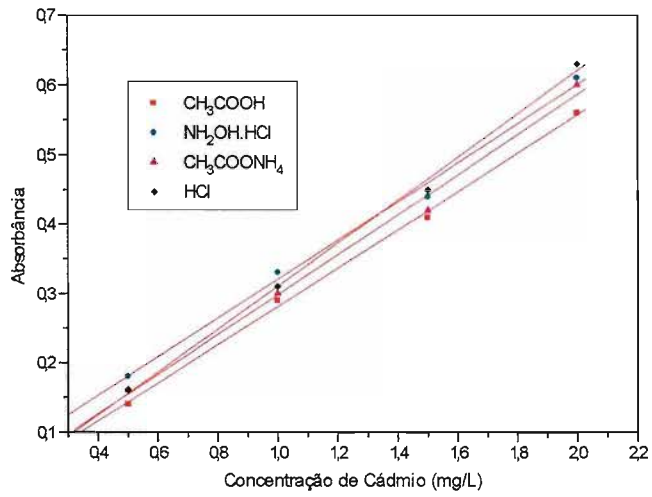


Figura 6 (b)

Figura 6 – (a)Curva analítica para o Cobre e (b) Curva analítica para o Cádmio, nos diferentes extratores.(CH_3COOH - 0.1mol/L, $NH_2OH.HCl$ - 0,1 mol/L, HCl - 0,1 mol/L e CH_3COONH_4 - 1 mol/L)

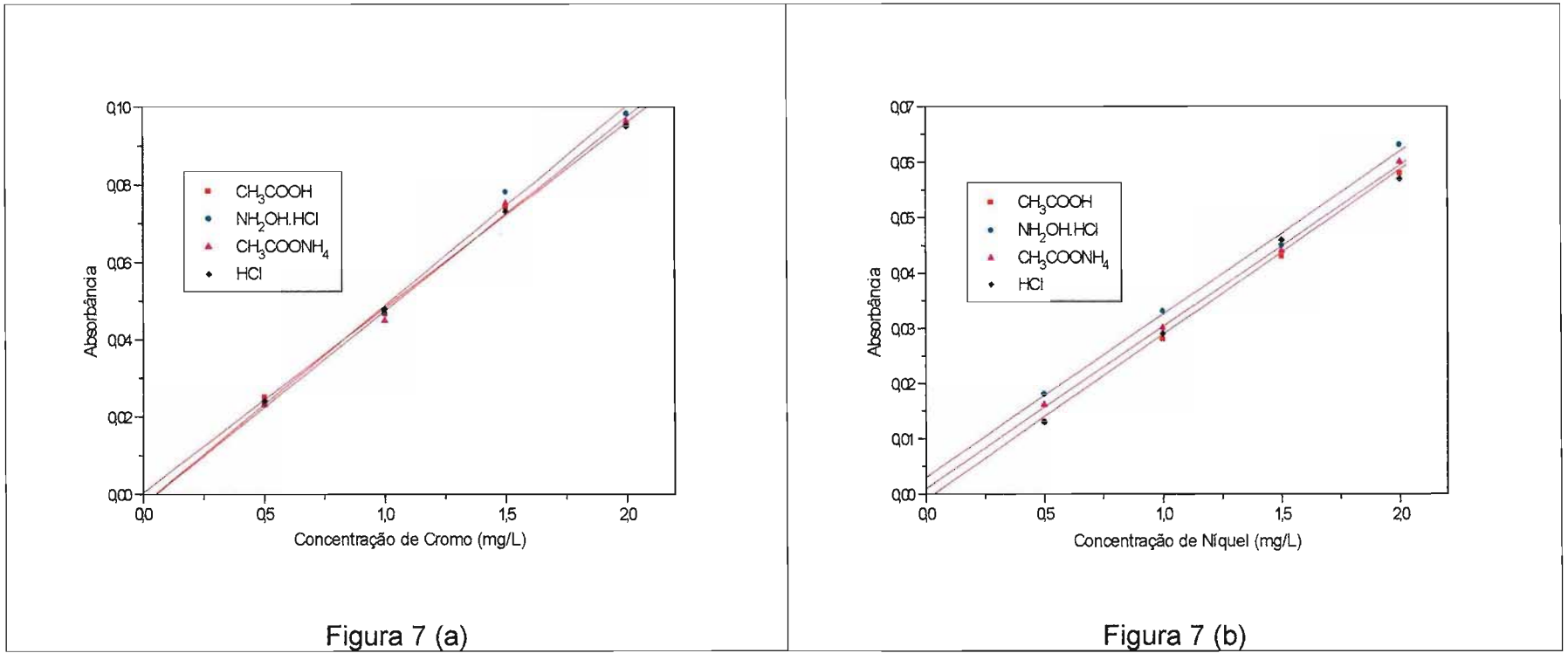


Figura 7 – (a) Curva analítica para o Cromio e (b) Curva analítica para o Níquel, nos diferentes extratores.(CH_3COOH - 0.1mol/L, $NH_2OH.HCl$ - 0,1 mol/L, HCl - 0,1 mol/L e CH_3COONH_4 - 1 mol/L)

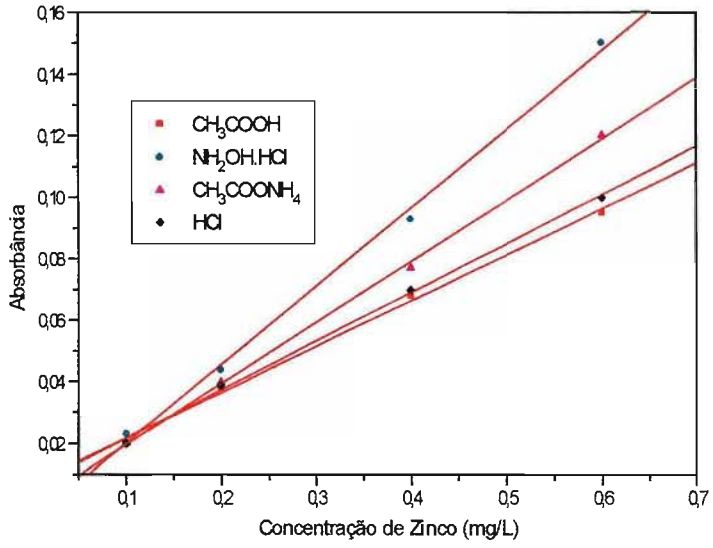


Figura 8 (a)

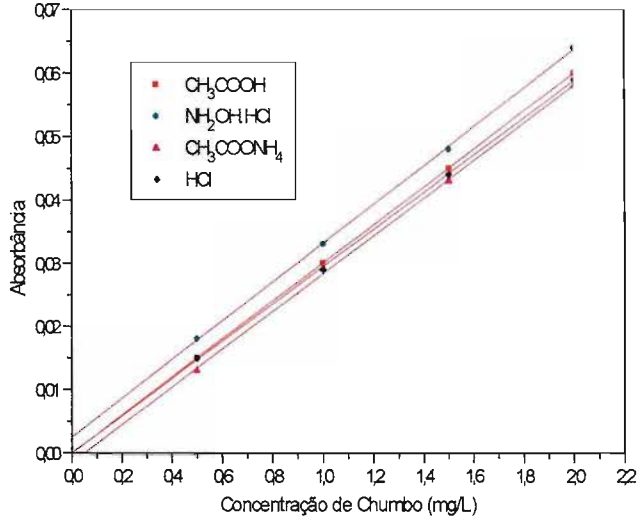


Figura 8 (b)

Figura 8 - (a)Curva analítica para o Zinco e (b) Curva analítica para o chumbo, nos diferentes extratores.(CH_3COOH - 0.1mol/L, $NH_2OH.HCl$ - 0,1 mol/L, HCl - 0,1 mol/L e CH_3COONH_4 - 1 mol/L)

Na Tabela 9 são mostrados os parâmetros estatísticos das curvas analíticas, incluindo o limite de detecção[68] para os metais nos respectivos extratores utilizados.

Tabela 9 - Parâmetros estatísticos das curvas analíticas e limite de detecção para o metais nos seus respectivos extratores

	CH_3COOH			$NH_2OH.HCl$			CH_3COONH_4			HCl		
Metais	Equação	R	LD	Equação	R	LD	Equação	R	LD	Equação	R	LD
Cu	y=0,0282x+5E-2	0,998	0,11	y=0,0328x+4,5E-2	0,998	0,12	y=0,035+3E-2	0,998	0,12	y=0,047x-3,9E-2	0,999	0,07
Pb	y=0,03x	0,999	0,22	y=0,031+2,5E-2	0,999	0,2	y=0,03-1,5E-2	0,999	0,19	y=0,029x	0,999	0,2
Cd	y=0,27x+5E-2	0,999	0,10	y=0,28x+0,04	0,996	0,18	y=0,29x+0,01	0,996	0,19	y=0,31x	0,998	0,13
Ni	y=0,03x-2E-3	0,999	0,17	y=0,029x+3E-3	0,997	0,18	y=0,029x+1E-3	0,999	0,07	y=0,03x-1E-3	0,996	0,21
Cr	y=0,05x+7E-4	0,998	0,08	y=0,05x-2E-3	0,996	0,18	y=0,05x-2E-3	0,997	0,16	y=0,047x+5E-4	0,999	0,06
Zn	y=0,15x+6E-3	0,998	0,04	y=0,25x-5E-3	0,998	0,04	y=0,2x-2E-4	0,999	0,02	y=0,16x-5E-3	0,999	0,03

R - Coeficiente de correlação
LD - Limite de detecção ($3XSD^{*}/\alpha^{\#}$)
* Desvio padrão do coeficeiente linear
\# Slope da reta analítica

A seguir, nas Tabelas 10 a 15, serão apresentados os valores das concentrações dos metais nos extratos seqüenciais, clorídricos e abertura total, para Barra Bonita, Tecelagem e Rasgão. Os valores de concentrações serão expressos em mg/Kg de sedimento.

Tabela 10 - Resultados obtidos (mg/Kg) para as concentrações de metais na amostra de Barra Bonita em ambiente óxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	10±1	nd	nd	nd	12±1	nd
Etapa 2	nd	nd	nd	nd	6,0±0,2	nd
Etapa 3	nd	20±4	nd	nd	20±0,2	nd
$\sum$ das etapas	10±1	20±4	nd	nd	38±1	nd
HCl	9,9±0,1	nd	nd	40±1	12,5±1	nd
TOTAL	10±1	20±1	20±1	60±1	38±4	nd

nd - não detectado

Tabela 11 - Resultados obtidos (mg/Kg) para as concentrações de metais na amostra de Barra Bonita em ambiente anóxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	nd	nd	nd	nd	7,0±0,4	nd
Etapa 2	nd	nd	nd	nd	12±1	nd
Etapa 3	nd	20±1	11±2	nd	4,0±0,1	nd
$\sum$ das etapas	nd	20±1	11±2	nd	23±1,5	nd
HCl	nd	nd	nd	24±1	9±2	nd
TOTAL	10±1	20±1	20±1	60±1	38±4	nd

nd - não detectado

Tabela 12 - Resultados obtidos (mg/Kg) para as concentrações de metais na amostra deTecelagem em ambiente óxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	20,1±0,1	10±1	nd	nd	153±5	nd
Etapa 2	33±5	10±1	30±2	50±1	40±1	nd
Etapa 3	20,1±0,1	20,0±0,1	30±2	nd	14±1	nd
$\sum$ das etapas	73,2±5,2	40,0±2,1	60±4	50±1	207±7	nd
HCl	57±6	10±1	20,0±0,5	80±1	193±12	nd
TOTAL	90±1	40,0±0,4	100±2	110±1	290±4	nd

nd - não detectado

Tabela 13 - Resultados obtidos para as concentrações de metais na amostra de Tecelagem em ambiente anóxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	nd	10±1	nd	nd	97±8	nd
Etapa 2	18±3	8±1	8±1	24±2	60±4	nd
Etapa 3	30,1±0,2	15±2	32±3	16±1	31±4	nd
$\sum$ das etapas	48±3,2	33±4	40±4	40±3	188±16	nd
HCl	52±3	10±1	31±2	94±5	244±5	nd
TOTAL	90±1	40,0±0,4	100±2	110±1	290±4	nd

nd - não detectado

Tabela 14 - Resultados (mg/Kg) para as concentrações de metais na amostra de Rasgão ambiente óxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	30±1	22±1	10,0±0,5	30±1	366±8	nd
Etapa 2	80±1	10,0±,01	50±1	80±1	116±5	nd
Etapa 3	40±1	30±1	80±4	nd	27±1	nd
$\sum$ das etapas	150±3	62,0±2,1	140±7	110±2	509±14	nd
HCl	109±7	22±1	33±2	98±6	471±27	nd
TOTAL	155±3	60±3	146±2	129±12	539±15	nd

nd - não detectado

Tabela 15 - Resultados obtidos para as concentrações de metais na amostra de Rasgão em ambiente anóxido.

	Cu	Ni	Cr	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	11±1	10±1	nd	nd	214±1	nd
Etapa 2	29±2	7±1	14±1	32±4	102±7	nd
Etapa 3	54±6	22±2	50±4	10±2	38±2	nd
$\sum$ das etapas	94±9	39±4	64±5	52±6	354±10	nd
HCl	80±8	10±1	43±5	100±2	360±12	nd
TOTAL	155±3	60±3	146±2	129±12	539±15	nd

nd - não detectado

A seguir nas Figuras de 9 a 11 serão apresentados em histograma os resultados das porcentagens (em relação a abertura total) de metais extraídos em cada etapa nas condições óxidas e anóxidas.

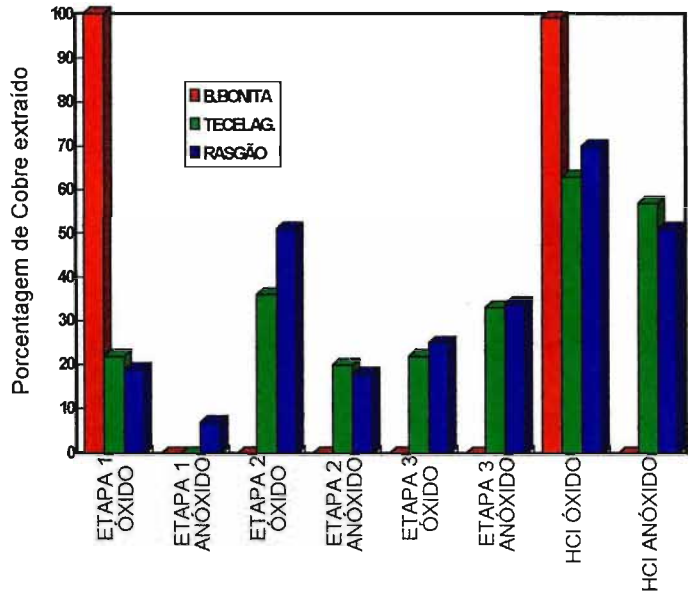


Figura 9 (a)

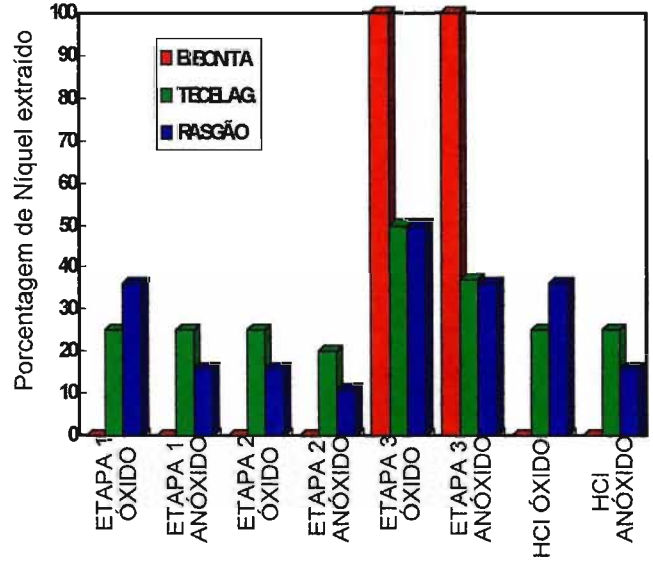


Figura 9 (b)

Figura 9 – (a) porcentagem de Cobre e (b) porcentagem Níquel extraídos nos extratos clorídricos, seqüenciais em condições óxida e anóxida. Etapa 1 – extração com CH_3COOH, Etapa 2 – extração com $NH_2OH.HCl$, Etapa 3 – extração com CH_3COONH_4.

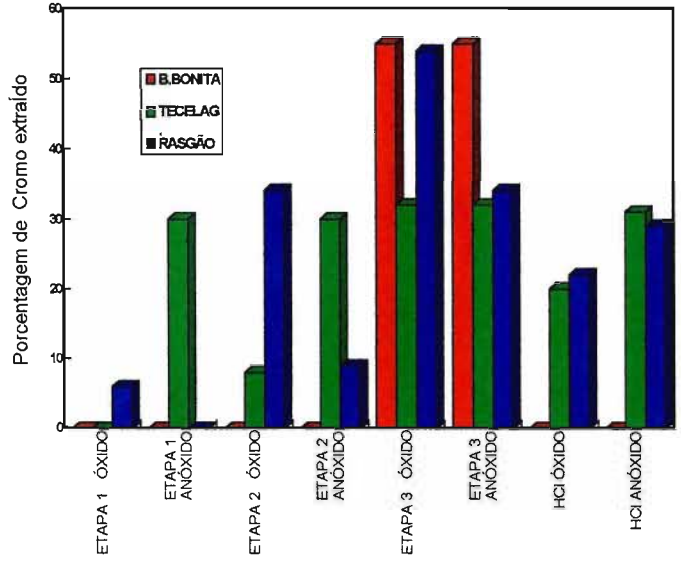


Figura 10 (a)

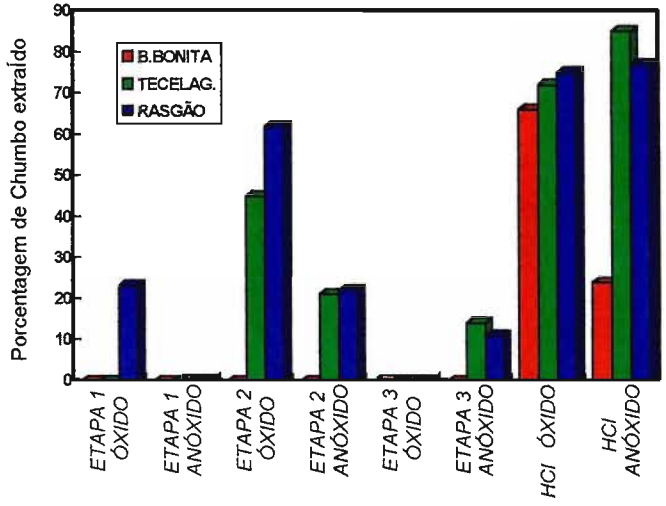


Figura 10 (b)

Figura 10 – (a) porcentagem de Cromo e (b) porcentagem Chumbo extraídos nos extratos clorídricos, seqüenciais em condições óxida e anóxida. Etapa 1 – extração com CH_3COOH, Etapa 2 – extração com $NH_2OH.HCl$, Etapa 3 – extração com CH_3COONH_4.

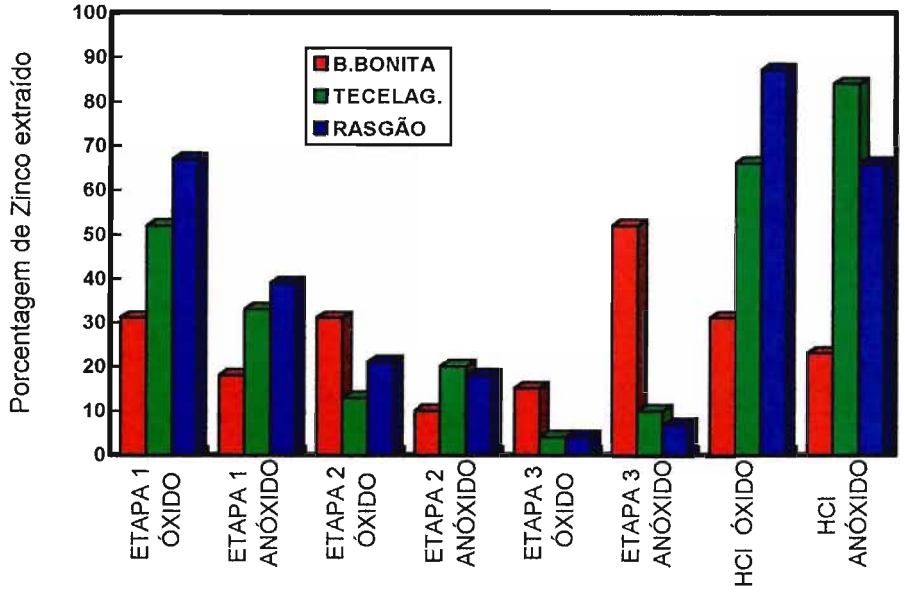


Figura 11 - Porcentagem de Zinco extraído nos extratos clorídricos, extrações seqüenciais em condições óxido e anóxido. Etapa1 - extração com CH_3COOH, Etapa 2 - extração com $NH_2OH.HCl$, Etapa 3 - extração com CH_3COONH_4.

5.2- Discussão dos resultados

5.2.1- Cobre

Observando-se os resultados das Tabelas 13 e 15, assim como a Figura 9 (a), verifica-se nos sedimentos provenientes de Tecelagem e Rasgão submetidos à extração seqüencial em condições anóxidas, que o cobre encontra-se principalmente associado às frações de sulfetos e matéria orgânica, extraídos na etapa 3 (H_2O_2/NH_4Ac). Este fato é coerente com o teor de sulfeto ácido volátil (SAV) em torno de 600 mg/Kg para estas amostras, conforme mostrado na Tabela 6[62]. Parte considerável dos íons cobre(II) encontra-se na fração residual (46% em Tecelagem e 39,4% em Rasgão), que não é extraído durante o processo. O tratamento com ácido acético 0,11

mol/L não extraiu cobre na amostra de Tecelagem e apenas 7% foi extraído na amostra de Rasgão.

Com a oxidação do sedimento (após secagem), os resultados da extração seqüencial mostrados nas Tabelas 12 e 14, assim como na Figura 9 (a), mostram um aumento significativo da concentração de íons cobre(II) nos extratos de ácido acético 0,11 mol/L e cloridrato de hidroxilamina, indicando a maior mobilidade deste íon metálico após a oxidação e secagem do material. Estes resultados são coerentes com as principais modificações que ocorrem na amostra após secagem, que seriam a oxidação do sulfeto a sulfato e enxofre coloidal com liberação de prótons, paralelamente à oxidação de Fe(II) a Fe (III) e Mn(II) a Mn(IV) que tendem a formar óxidos com forte capacidade de adsorsão. Deve-se notar ainda que após a secagem, 22,2 % (Tecelagem) e 25,8% (Rasgão) dos íons cobre ainda foram extraídos no tratamento com H_2O_2/NH_4Ac em fração atribuída à matéria orgânica, o que é um fato coerente com a forte complexação de íons cobre(II) com substâncias húmicas.

Os resultados obtidos para as amostras provenientes de Barra Bonita, mostrados nas Tabelas 10 e 11, são difíceis de interpretar devido ao baixo concentração do metal nestas amostras.

5.2.2 - Chumbo

No sedimento de Tecelagem, tanto em condições óxidas como anóxidas, 64,6% dos íons chumbo (II) encontram-se associados à fração residual (não extraível no protocolo de extração seqüencial). A fração extraível com H_2O_2/NH_4Ac, usualmente atribuída à fração de sulfetos e matéria orgânica, corresponde a 14,5% do total de chumbo. Com a oxidação

do sedimento, não mais se observa a presença de chumbo no extrato de H_2O_2/NH_4OAc, indicando que o sulfeto foi totalmente oxidado e que a interação dos íons Pb(II) com matéria orgânica é pouco pronunciada, o que é coerente com o fato de constantes de estabilidade de complexos de Pb(II) com substâncias húmicas serem menores que as observadas com íons Cu(II). Com a oxidação, a concentração de chumbo nos extratos de cloridrato de hidroxilamina aumenta de 21,8 para 45,4%, indicando que nesta amostra ocorre forte adsorsão dos íons chumbo na fração de óxidos de ferro e manganês.

As Tabelas 14 e 15 e a Figura 10 (b) mostram os resultados para o sedimento de Rasgão, que apresentam um comportamento similar ao de Tecelagem quanto à extração com H_2O_2/NH_4Ac, que é observada apenas em meio anóxido (24,8% do total de íons Pb(II)). Na amostra oxidada, entretanto, observa-se que 23,2% dos íons Pb(II) passam a ser extraídos com o extrator mais fraco, ácido acético 0,11 mol/L, bem como um significativo aumento de 24,8 para 62% na concentração de chumbo extraída com cloridrato de hidroxilamina. Pode-se concluir que a secagem e oxidação dos sedimentos promove importantes alterações estruturais e redistribuição dos íons de metais pesados pelas diferentes fases minerais. Os íons chumbo e cobre tornaram-se mais facilmente solubilizáveis na amostra seca e oxidada, um fato que deve ser considerado no gerenciamento ambiental de material dragado, uma vez que representa um risco de contaminação para áreas adjacentes.

A extração com ácido clorídrico 0,1 mol/L promoveu a solubilização de 72 a 85% dos íons chumbo(II) nos sedimentos de Rasgão e Tecelagem, o

que pode ser explicado por um ataque mais eficiente à fases cristalinas dos sedimentos, dada a maior concentração hidrogeniônica em comparação com as soluções utilizadas no protocolo de extração seqüencial, cujo pH é sempre ajustado para 2 com ácido nítrico.

Para o sedimento de Barra Bonita, com concentração total de chumbo em torno de 60 mg/Kg, também não se observou níveis detectáveis do íon nos extratos das etapas 1, 2 e 3, mas sim nos extratos de ácido clorídrico 0,10 mol/L, onde 40 e 66,7% dos íons Pb(II) foram extraídos na amostra oxidada e anóxida, respectivamente. Ao contrário das outras amostras, o teor de sulfeto ácido volátil é muito baixo, não sendo determinante na mobilidade dos íons metálicos. A secagem e oxidação desta amostra tornou os íons chumbo(II) menos disponíveis.

5.2.3 - Zinco

Íons Zn(II) foram determinados em todos os extratos nas três amostras estudadas, conforme pode ser verificado na Tabelas 10 a 15 e na Figura 11. Nas amostras de Tecelagem e Rasgão em condições anóxidas, a 1^0 etapa da extração seqüencial solubilizou, respectivamente, 33,4 e 39,7% do total de íons Zn(II), o que é facilmente explicado pela maior solubilidade do ZnS em comparação com CuS ou PbS, de modo que a solução de ácido acético 0,11 mol/L apresenta uma concentração hidrogeniônica suficiente para solubilizar o ZnS. Após secagem e oxidação observa-se que 52,8 e 67,9% dos íons Zn(II) são extraídos com ácido acético 0,11 mol/L nas amostras de Tecelagem e Rasgão, respectivamente. Em mais este exemplo verifica-se o

aumento da mobilidade do metal após as alterações e redistribuições que ocorrem no processo de secagem.

Na amostra de Barra Bonita nota-se que 100% dos íons Zn(II) foram extraídos na somatória das etapas de extração seqüencial realizada após a secagem do material, enquanto apenas 60% foram extraídos em condições anóxidas. Neste caso, as alterações ocorreram essencialmente na fração residual, com provável liberação de íons Zn(II) oclusos nas fases cristalinas do sedimento. Observa-se ainda a expressiva contribuição da matéria orgânica ou fases oxidáveis, que retém 52,6% dos íons zinco(II) na amostra oxidada. Ainda nesta amostra verifica-se que a extração com ácido clorídrico 0,10 mol/L solubiliza apenas de 20 a 30% dos íons Zn(II), indicando que ataques com soluções redutoras (cloridrato de hidroxilamina) e oxidantes (H_2O_2) seriam importantes para mobilizar os íons Zn(II).

5.2.4 - Cromo

Nas amostras de Tecelagem em condições anóxidas o cromo encontra-se essencialmente em seu estado de oxidação trivalente, estando 60% associado à fração residual, provavelmente como $Cr(OH)_3$. Os resultados mostrados na Tabela 12 e Figura 10 (a) indicam ainda que 32% do cromo estaria associado `a matéria orgânica e 8% aos óxidos de ferro e manganês. Com a oxidação da amostra, a fração extraída com H_2O_2/NH_4Ac, associada à matéria orgânica permaneceu em 30%, enquanto a fração associada aos óxidos de ferro e manganês aumentou de 8 para 30%, o que pode ser explicado por alterações estruturais que liberaram o cromo originalmente preso à fração residual. O ataque com HCl 0,10 mol/L

solubilizou 20 e 31% do cromo nas condições óxida e anóxida, respectivamente, o que indica que para uma maior taxa de solubilização não requer variações do potencial redox do meio de extração.

Na amostra anóxida do sedimento de Rasgão observa-se uma distribuição similar à de Tecelagem, conforme Tabela 15. Com a oxidação da amostra (Tabela 14), a fração residual praticamente desapareceu, com aumento paralelo da porcentagem extraível com cloridrato de hidroxilamina de 9,6 para 34,2%. Ao mesmo tempo, na extração com H_2O_2/NH_4Ac, a solubilização do cromo aumentou de 34,2 para 54,8%. Os resultados da extração com HCl 0,10 mol/L foram similares aos do reservatório de Tecelagem.

No reservatório de Barra Bonita os baixos níveis de concentração dificultam uma discussão, podendo-se apenas verificar presença de 20 mg/Kg de concentração total de cromo.

5.2.5 - Níquel

Apesar de baixa solubilidade de NiS, observa-se uma considerável extração de Ni (II) com ácido acético 0,11 mol/L em ambiente anóxido nas amostras de Tecelagem (16,7%) e Rasgão (25%). Segundo os resultados das tabelas 12 a 15 e figura 9 (b) a maior parte do Ni (II) foi extraído com H_2O_2/NH_4AC na etapa 3 de extração, supostamente associada à matéria orgânica e sulfeto, correspondendo a cerca de 37% do total para ambos os sedimentos de Rasgão e Tecelagem. A secagem e oxidação do sedimento aumenta significativamente a mobilidade dos íons Ni(II), observando-se seu desaparecimento na fração residual, ou seja, a extração seqüencial nas

amostras de Rasgão e Tecelagem extraiu 100% do Ni(II) presentes. Observou-se também que, após secagem e oxidação dos sedimentos, a concentração de Ni(II) extraída com H_2O_2/NH_4AC aumentou para 50% nas duas amostras. A explicação não é clara e sugere uma forte interação do Ni(II) com matéria orgânica.

A extração com HCl 0,1 mol/L solubilizou uma quantidade de Ni(II) significamente menor do que a somatória das etapas de extração seqüencial, tanto em condições óxidos como anóxido. Este fato sugere que, assim como o cromo(III), uma parte importante do Ni(II) associa-se a fases do sedimento que são suscetíveis a processos redox, mas que não são atacadas pelo ácido clorídrico 0,1 mol/L.

No sedimento de Barra Bonita (Tabelas 10 e 11), apesar da concentração total de Ni(II) (20 mg/kg) ser consideravelmente próxima as de Tecelagem (40 mg/Kg) e Rasgão (60 mg/Kg), o perfil de concentração na extração seqüencial é bastante diferente. Não houve solubilização detectável com ácido acético, cloridrato de hidroxilamina ou ácido clorídrico 0,1 mol/L. Por outro lado, observou-se uma completa solubilização na etapa 3 da extração seqüencial com H_2O_2/NH_4AC, sugerindo novamente uma forte interação deste íon metálico com matéria orgânica, um vez que nesta amostra a contribuição de sulfeto é considerada muito pequena[62].

5.2.6 - Concentrações Totais

A Figura 12 ilustra um histograma as concentrações totais dos metais para as amostras de Barra Bonita, Tecelagem e Rasgão. Observa-se que as amostras provenientes de Rasgão estocam uma maior quantidade de metais em relação as amostras de Tecelagem e Barra Bonita. Pode-se identificar

uma relação entre a concentração de metal estocado na amostra e a sua proximidade do região metropolitana de São Paulo, visto que Rasgão esta mais próximo do centro metropolitano do que Tecelagem e Barra Bonita, sendo esta última localizada cerca de 270 Km do centro da capital.

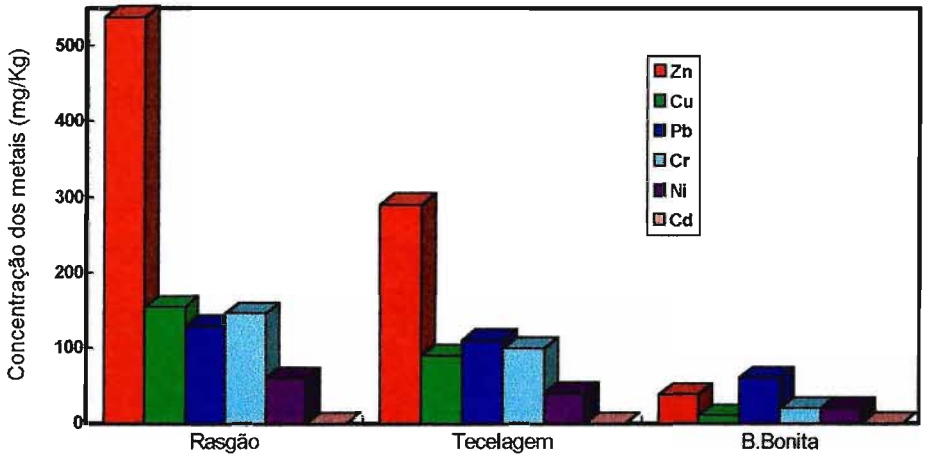


Figura 12 - Valores de concentração totais para os metais nas amostras de B.Bonita, Tecelagem e Rasgão.

5.3 - Determinação da concentração dos metais nos extratos clorídricos através de voltametria de redissolução anódica com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Para conduzir as determinações utilizou-se um potenciostato EGG modelo 263 A interfaciado a um microcomputador, com sistema de três eletorodos, onde o eletrodo de trabalho é um eletrodo de gota pendende de mercúrio, modelo Kemula, um eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl saturado, e um eletrodo auxiliar de platina. Uma célula de análise com capacidade de 15 mL, um agitador magnético e uma barra magnética com o formato de "pastilha" (diâmetro=1,3 cm e altura=0,5 cm) de bordas arredondadas. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução tampão de

CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L, o qual apresenta algumas vantagens em relação aos outros eletrólitos suporte:

a) O tampão acetato forma complexos "lábeis" com maioria dos metais;

b) A mudança de pH no sistema altera a precisão das medidas, mas para o tampão acetato esse efeito não é perceptível em uma faixa de pH que vai de 3 a 6[69] .

c)Tanto o ácido acético quanto o acetato de sódio são encontrados no mercado com alto grau de pureza.

A técnica de amostragem de corrente utilizada foi a voltametria de pulso diferencial, nas seguintes condições:

⇒Potencial de deposição -0,8 V e potencial final 0 V (para determinação de Cu, Cd e Pb);

⇒Potencial de deposição -1,3 V e potencial final -0,8V (para determinação de Zn);

⇒Tempo de deposição 5 minutos (para as amostras de Tecelagem e Rasgão) e 10 minutos para as amostras de Barra Bonita.

⇒Altura de pulso: 50 mV;

⇒Largura do pulso: 50 mV;

⇒Velocidade de varredura: 10 mV/s;

⇒Velocidade de agitação: 400 rpm.

⇒Volume de amostra = 1 mL dos extratos

⇒Volume de tampão 9,0 mL

Antes de iniciar cada análise, o oxigênio dissolvido era retirado por borbulhamento de nitrogênio (purificado em um trap de VSO_4) por um período de 5 minutos.

Os cátions analisados foram: Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II). As determinações foram realizadas pelo método da adição de padrões. Os padrões foram preparados instantes antes do início das análises, sendo um padrão multielementar contendo Cu(II), Cd(II), e Pb(II) em concentrações 5, 3, 5 mg/L, respectivamente, e um padrão de Zn(II) na concentração de 10 mg/L. As determinações foram realizadas em duas etapas, sendo que na primeira determinou-se as concentrações de Cu(II), Cd(II) e Pb(II), e em uma segunda etapa determinou-se as concentrações de Zn(II).

Os voltamogramas mostrados na Figura 13 correspondem à determinação das concentrações de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na amostra de Rasgão. Para o Cd(II) foram realizadas 4 adições de padrão, enquanto para Cu(II) e Pb(II) foram realizadas 3 adições. Todas as determinações foram conduzidas em triplicatas.

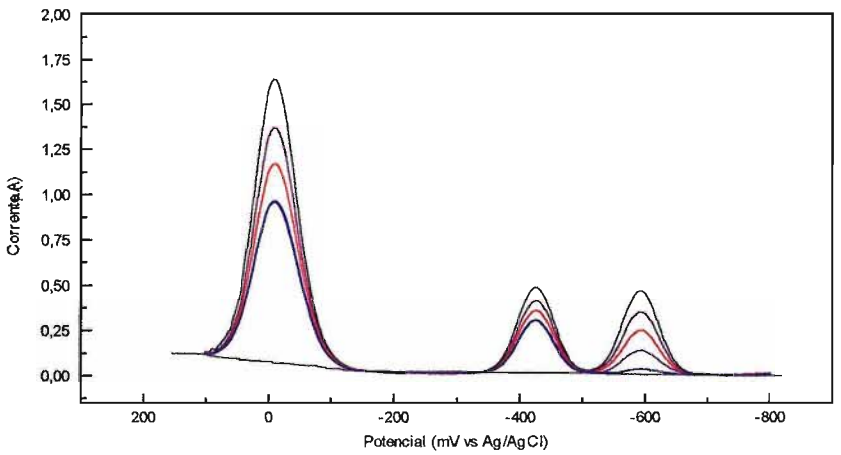


Figura 13 - Voltamograma da adição de padrão para o extrato clorídrico do sedimento de Rasgão para Cu, Pb e Cd, em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L (9 mL), 5 minutos de tempo de deposição. Legenda para Cu e Pb :— Branco, — Amostra 1 mL, — Adição 1 (50 μL de padrão), — Adição 2 (+ 50 μL de padrão), — Adição 3 (+ 50 μL de padrão), concentração do padrão 5 mg/L. Legenda para o Cd: — Branco, — Amostra 1 mL, — Adição 1 (50 μL de padrão), — Adição 2 (+50 μL de padrão), — Adição 3 (+50 μL de padrão) , — Adição 4(+50μL de padrão), concentração do padrão 3 mg/L

A seguir nas Figuras 14, 15 e 16 serão mostrados os gráficos das adições de padrão para os cátions Cu(II), Pb(II) e Cd(II).

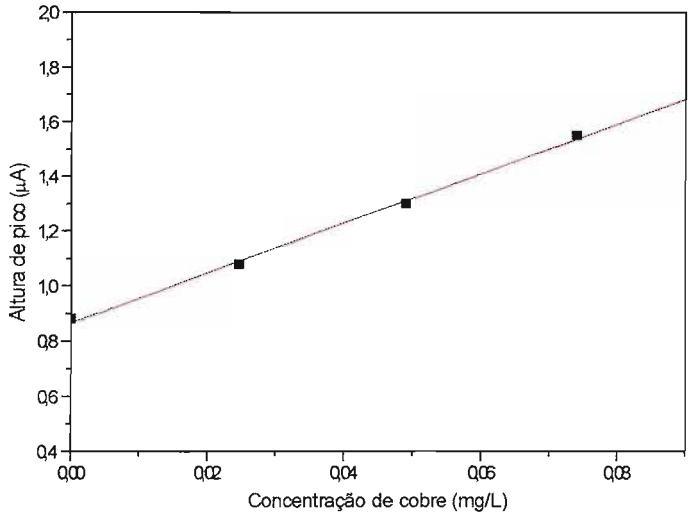


Figura 14 - Gráfico da adição de padrão de Cu(II) no extrato clorídrico da amostra de Rasgão, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação = 0,997, equação da reta : y=9,04x+0,86.

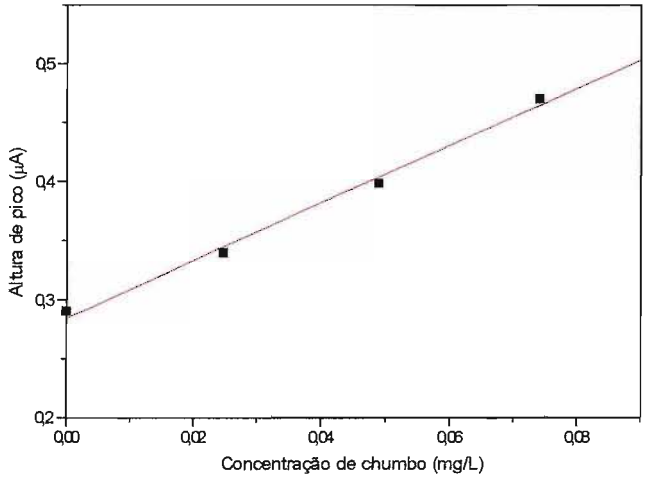


Figura 15 - Gráfico da adição de padrão de Pb(II) no extrato clorídrico para amostra de Rasgão, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação = 0,997, equação da reta : y=2,43x+0,27.

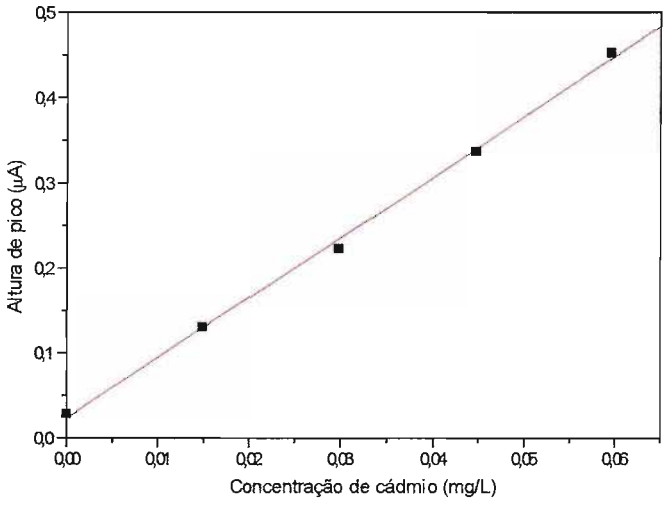


Figura 16 - Gráfico da adição de padrão de Cd(II), no extrato clorídrico para amostra de Rasgão, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação = 0,998. Equação da reta: y=7,18x+0,015.

Os voltamogramas mostrados na Figura 17 correspondem à determinação da concentração de Zn para a amostra de Rasgão, enquanto na Figura 18 é mostrado o gráfico de adições de padrão correspondente.

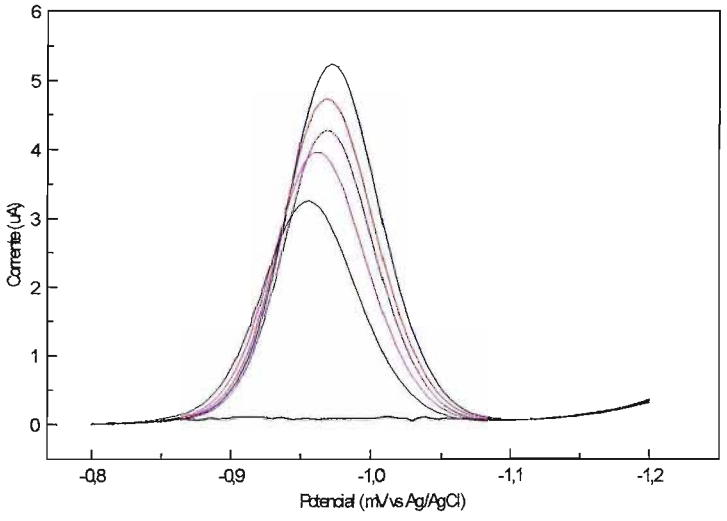


Figura 17 - Voltamograma da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico do sedimento de Rasgão em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L (9 mL), 5 minutos de tempo de deposição. — Branco, — Amostra 1 mL, — Adição 1(50 µL de padrão), — Adição 2 (+50 µL de padrão), — Adição 3 (+50 µL de padrão), — Adição 4 (+50 µL de padrão). Concentração do padrão de Zinco: 10 mg/L

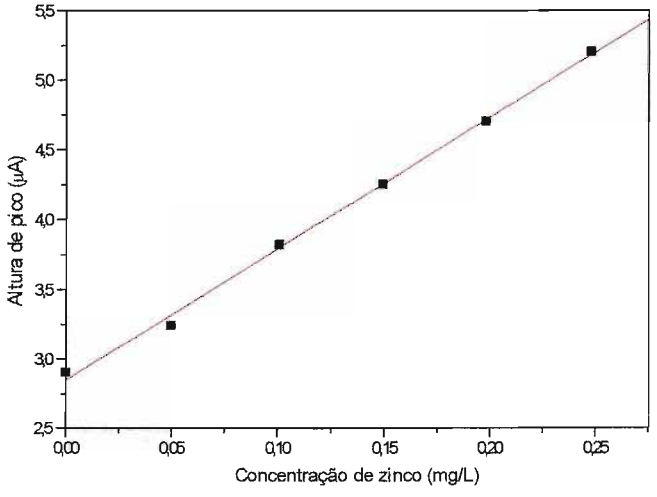


Figura 18 - Gráfico da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico para amostra de Rasgão, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação : 0,998, equação da reta: y=9,32x+2,88.

Os voltamogramas mostrados na Figura 19 correspondem à determinação das concentrações de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na amostra de Tecelagem.

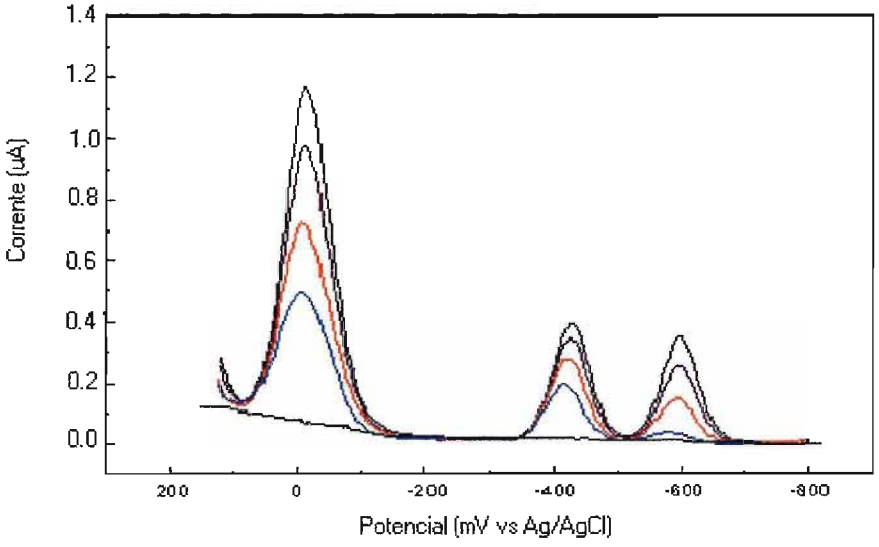


Figura 19 - Voltamograma da adição de padrão de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) no extrato clorídrico do sedimento de Tecelagem, em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L (9 mL), 5 minutos de tempo de deposição, em ambiente anóxido. — Branco, — Amostra 1mL, — Adição 1 (50 µL de padrão) , — Adição 2 (+50 µL de padrão) , — Adição 3 (+50 µL de padrão). A concentração do padrão utilizados para Cu e Pb eram de 5 mg/L enquanto para Cd era de 3mg/L

A seguir, nas Figuras 20, 21 e 22 são mostrados os gráficos de adições de padrões de Cu(II), Pb(II) e Cd(II), referentes aos voltamogramas mostrados na Figura 18.

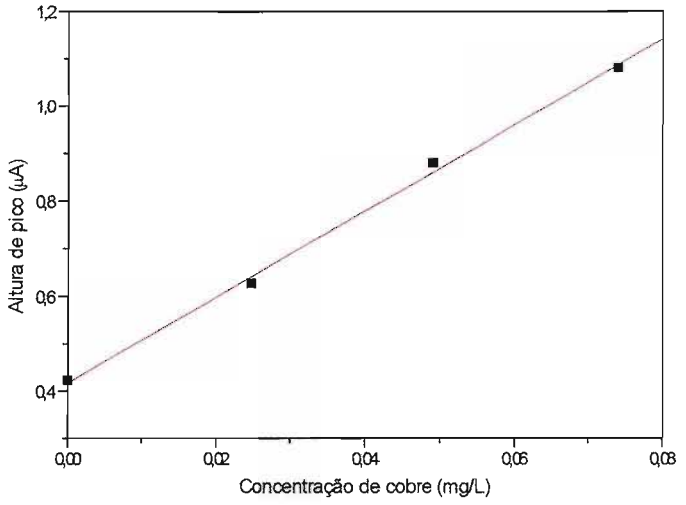


Figura 20 - Gráfico da adição de padrão do Cu (II) no extrato clorídrico da amostra de Tecelagem em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação : 0,998, equação da reta: y=9,04x+0,418.

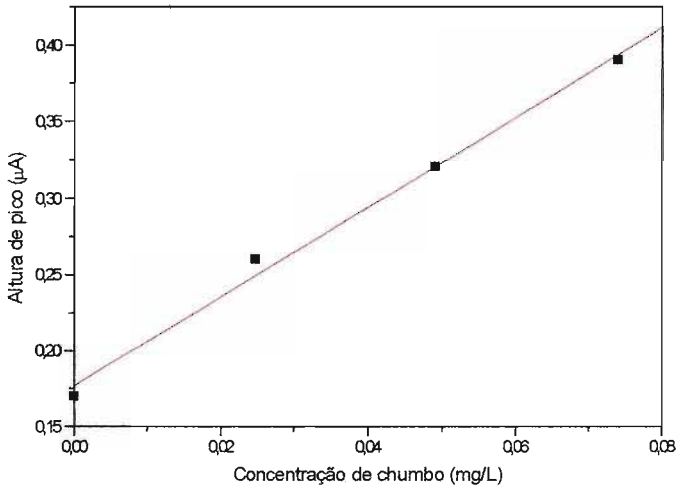


Figura 21 - Gráfico da adição de padrão de Pb(II) no extrato clorídrico para amostra de Tecelagem em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação :0,996, equação da reta : y=2,92x+0,18.

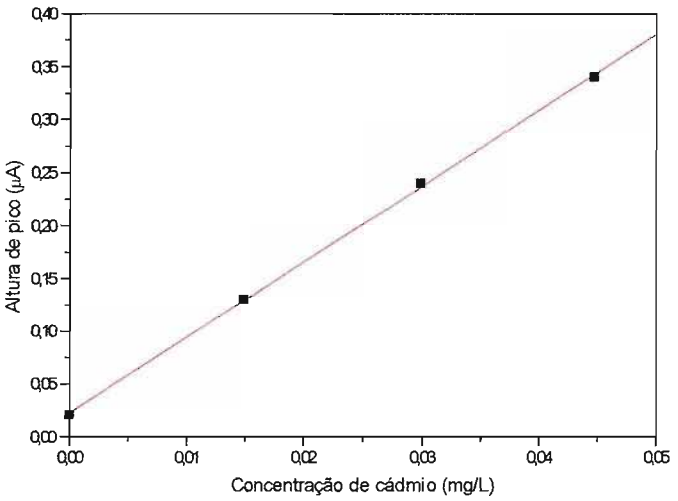


Figura 22 - Gráfico da adição de padrão de Cd(II) no extrato clorídrico para amostra de Tecelagem em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação:0,999. Equação da reta: y=7,16x+0,022.

Os voltamogramas mostrados na Figura 23 correspondem à determinação da concentração de Zn na amostra de Tecelagem.

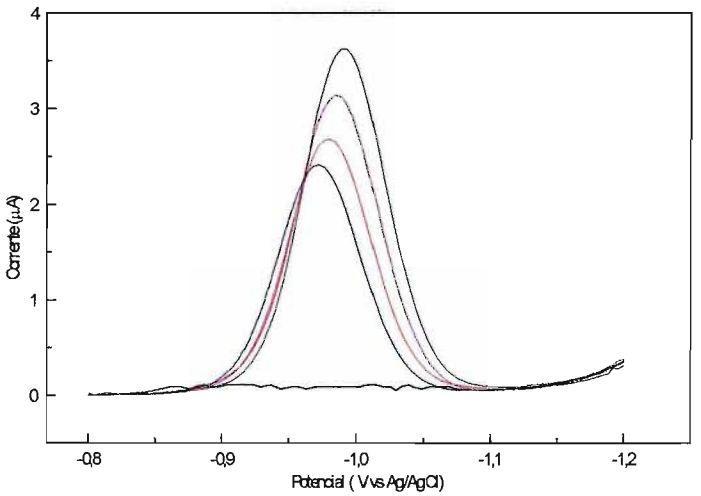


Figura 23 - Voltamograma da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico do sedimento de Tecelagem, em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L (9 mL), 5 minutos de tempo de deposição, em ambiente anóxido. — Branco, — Amostra 1 mL, — Adição 1 (50 µL de padrão), — Adição 2 (+50 µL de padrão) , — Adição 3 (+50 µL de padrão).
Concentração do padrão adicionado : 10 mg/L

A seguir, na Figura 24 será mostrado o gráfico das adições de padrão de Zn(II) no extrato cloridrico do sedimento de Tecelagem, correspondente aos voltamogramas mostrados na Figura 23.

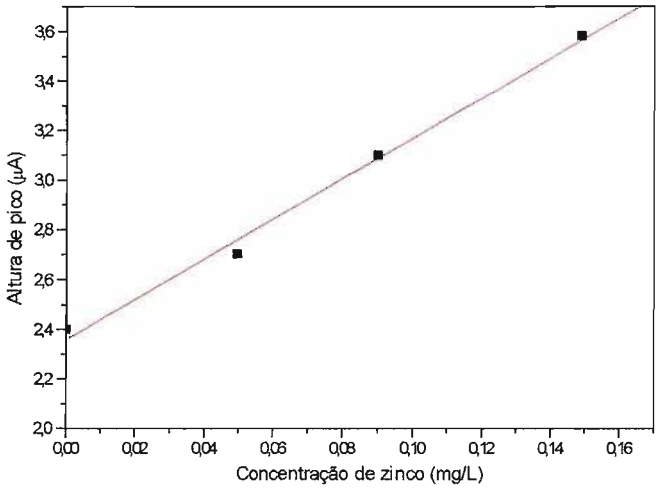


Figura 24 - Gráfico da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico da amostra de Tecelagem, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação: 0,996. Equação da reta: y=8,08x+2,36.

Os voltamogramas mostrados na Figura 25 correspondem as adições de padrão para determinação das concentrações de Cu(II) e Pb(II) no extrato de ácido clorídrico 0,10 mol/L obtido para a amostra de Barra Bonita.

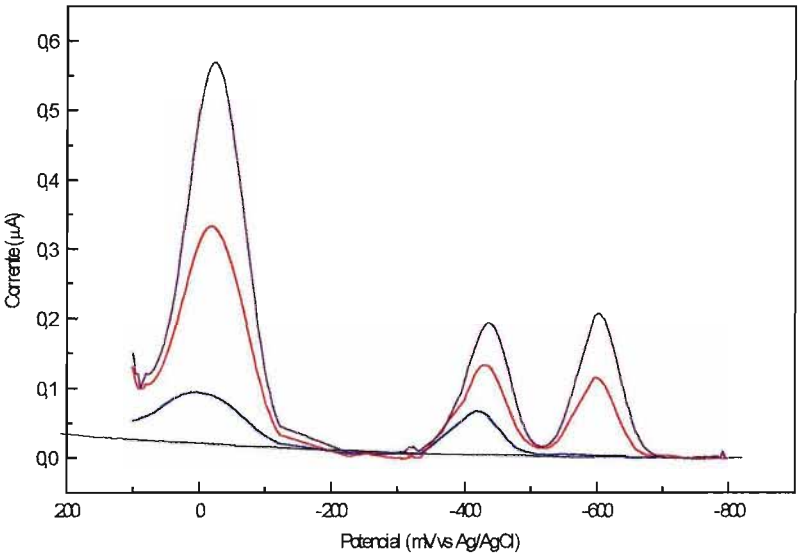


Figura 25 - Voltamograma da adição de padrão de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) no extrato clorídrico do sedimento de Barra Bonita, em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L (9 mL), 10 minutos tempo de deposição. — Branco, — Amostra 1 mL, — Adição1 (50 µL de padrão), — Adição 2.(+50 µL de padrão). Concentração do padrão adicionado para Cu e Pb foi de 5 mg/L e para o Cd 3mg/L

Nas Figuras 26 e 27 são mostrados os gráficos das adições de padrão para o Cu(II) e Pb(II), referentes aos voltamogramas da Figura 25, para os extratos de ácido clorídrico 0,10 mol/L do sedimento de Barra Bonita.

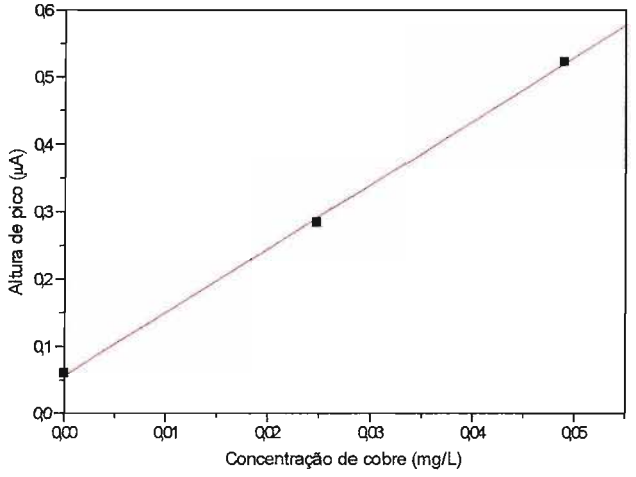


Figura 26 - Gráfico da adição de padrão de Cu(II) no extrato clorídrico da amostra de Barra Bonita, em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação: 0,999. Equação da reta: y=9,44x+0,05.

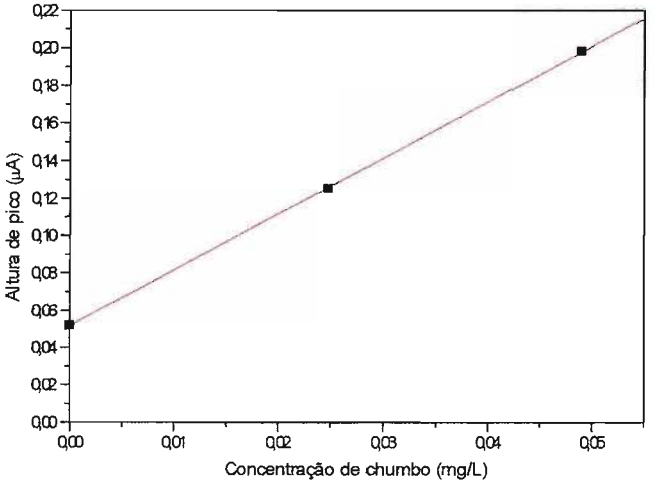


Figura 27 - Gráfico da adição de padrão de Pb(II) no extrato clorídrico para amostra de Barra Bonita em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação: 0,999. Equação da reta: y=2,98x+0,05.

Os voltamogramas mostrados na Figura 28 correspondem à determinação da concentração de Zn(II) no extrato de ácido clorídrico 0,10 mol/L obtido da amostra de Barra Bonita.

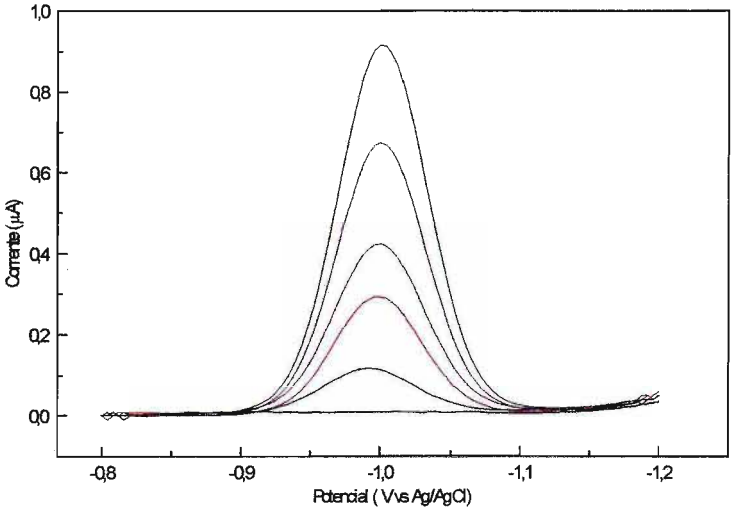


Figura 28 - Voltamograma da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico do sedimento de Barra Bonita em tampão CH_3COOH/ CH_3COONa 0,2 mol/L, 5 minutos de tempo de deposição, em ambiente anóxido. — Branco, — Amostra 1 mL, — Adição 1 (20 µL de padrão), — Adição 2 (+20 µL de padrão), — Adição 3 (+20 µL de padrão), — Adição 4 (+20 µL de padrão).
Concentração do padrão adicionado: 5 mg/L

A seguir, na Figura 29 será mostrado o gráfico de adições de padrão de Zn(II) no extrato de ácido clorídrico 0,10 mol/L obtido da amostra de Barra Bonita, referente aos voltamogramas da Figura 28.

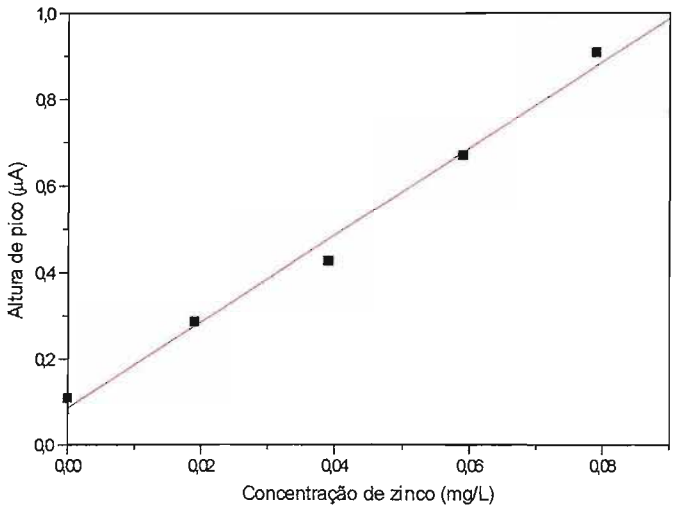


Figura 29 - Gráfico da adição de padrão de Zn(II) no extrato clorídrico da amostra de Barra Bonita em ambiente anóxido. Coeficiente de correlação: 0,994. Equação da reta: y=9,99x+0,09.

Nas Tabelas 16, 17 e 18 serão mostrados os valores de concentração de metais determinados por absoção atômica e voltametria de redissolução anódica.

Tabela 16 - Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de B.Bonita. Extração com ácido clorídrico 0,10 mol/L. Determinação via aborção atômica de chama (A.A.) e voltametria de redissolução anódica (V.R.A.).

	Metais (mg/Kg de sedimento)			
Técnicas	Cu	Pb	Cd	Zn
A .A.	10±1	18±2	_	12±1
V.R.A.	9±2	16±4	_	9±3
t exp.	0,38	0,39	_	0,82

Tabela 17 - Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de Tecelagem. Extração com ácido clorídrico 0,10 mol/L. Determinação via aborção atômica de chama (A.A.) e voltametria de redissolução anódica (V.R.A.).

	Metais (mg/Kg de sedimento)			
Técnicas	Cu	Pb	Cd	Zn
A.A.	52±3	94±5	_	244±5
V.R.A.	46±7	61±9	3±1	286±40
t exp.	0,68	2,78	_	0,90

Tabela 18 - Concentrações de Cu, Pb, Cd e Zn no sedimento de Rasgão. Extração com ácido clorídrico 0,10 mol/L. Determinação via aborção atômica (A.A.) e voltametria de redissolução anódica (V.R.A.).

	Metais (mg/Kg de sedimento)			
Técnicas	Cu	Pb	Cd	Zn
A.A.	80±8	100±2	_	360±12
V.R.A.	95±10	113±15	3±1	309±39
t exp.	1,01	0,74	_	1,08

Comparando-se os resultados obtidos por V.R.A. e A.A. para os cátions Cu(II), Pb(II) e Zn(II) através do teste t de significância, verifica-se que os valores de t experimentais (t exp.) mostrados nas Tabelas 16, 17 e 18 são menores que 2,78, que é o valor de t tabelado para 4 graus de liberdade (triplicata de experimentos realizados com cada técnica) e 95% de confiança. Este fato indica que os resultados obtidos pelas duas técnicas não apresentam diferenças estatisticamente significativas.

As estimativas dos desvios padrões para os resultados obtidos por V.R.A. são sempre maiores do que aqueles obtidos por A.A., indicando a menor reprodutibilidade da técnica eletroquímica. Este fato pode ser

explicado pelas dificuldades observadas no controle do tempo e velocidade agitação, que como visto na introdução, são parâmetros determinantes para o transporte de massa da substância eletroativa até a superfície do eletrodo. Outro fator que pode ter afetado a reprodutilidade dos resultados obtidos por VRA é a dificuldade inerente à reprodução de gotas de mercúrio com o sistema de controle manual, através de parafuso micrométrico, utilizado nesta dissertação.

Apesar destas dificuldades, a técnica de V.R.A. permitiu a determinação das concentrações de cádmio extraíveis com ácido clorídrico 0,10 mol/L nos sedimentos de Tecelagem e Rasgão, o que não foi possível com a técnica de A. A. Além deste fato, entretanto, a V.R.A. convencional não mostrou nenhuma outra vantagem sobre A.A. neste tipo de trabalho, apresentando baixa velocidade analítica e elevado consumo de amostra por análise.

5.4 - Implementação do sistema de análise por injeção sequencial para determinação de metais pesados por voltametria de redissolução anódica.

A técnica de absorção atômica de chama permite a determinação de metais com alto grau de confiabilidade e rapidez. Por outro lado, em alguns casos tem uma sensibilidade relativamente baixa, o que muitas vezes requer etapas de pré-concentração das amostras. A técnica de voltametria de redissolução anódica permite uma sensibilidade elevada, uma vez que uma etapa de pré-concentração já é incorporada na técnica pela deposição dos metais na gota, ou filme de mercúrio. É, entretanto, uma técnica muito lenta

que requer tempos de deposição geralmente maiores que dois minutos, dificultando a realização de análises em bateladas. Além disso, a reprodutibilidade dos experimentos é dependente de condições hidrodinâmicas reprodutíveis na etapa de deposição, o que determina a quantidade de metal que será amalgamado na gota ou filme de mercúrio. No sentido de tentar diminuir o tempo de análise e melhorar a reprodutibilidade dos resultados, investigou-se o emprego da análise por injeção seqüencial.

A análise por injeção seqüencial (SIA) é um desenvolvimento da análise por injeção em fluxo (FIA) [70], baseando-se nos mesmos princípios de dispersão controlada, reprodutibilidade de injeção da amostra e elevada precisão e exatidão no tempo de residência da amostra no sistema, podendo ser acoplada a vários sistemas de detecção. No sistema FIA todos os parâmetros operacionais, como vazão, volume de amostra ou reagentes, troca de soluções reagentes, amostras e padrões são controlados por um programa de computador. Uma vantagem do sistema SIA é a utilização de uma bomba de pistão como sistema de propulsão de líquidos, o que proporciona um fluxo pulsação reduzida, fator importante quando se trabalha com detectores eletroquímicos.

O sistema empregado para este estudo é ilustrado na Figura 30 e consiste de uma bomba de pistão conectada ao estoque de solução carregadora e a uma válvula seletora de oito portas através de uma válvula solenóide de três vias. Entre a válvula solenóide e a válvula seletora é colocada uma bobina coletora de 2 m de tubo de teflon de 0,8 mm de diâmetro interno. Uma das portas da válvula é conectada à bobina de reação/mistura (50 cm de comprimento de tubo de Teflon de 0,8 mm de

diâmetro interno) e à cela de fluxo. São ainda conectados à válvula seletora, a amostra e uma solução de acetato de mercúrio 0,02 mol/L. O carregador é uma solução de ácido acético/acetato de sódio 0,2 mol/L.

A cela de fluxo eletroquímica de camada delgada (Volume interno de aproximadamente 10μL) é ilustrada na Figura 31 e abriga um eletrodo de carbono vítreo (diâmetro 3 mm), o eletrodo auxiliar, constituído de tubo de aço inóx (agulha de seringa) conectado a saída da cela de fluxo, e o eletrodo de referência de Ag/AgCl.

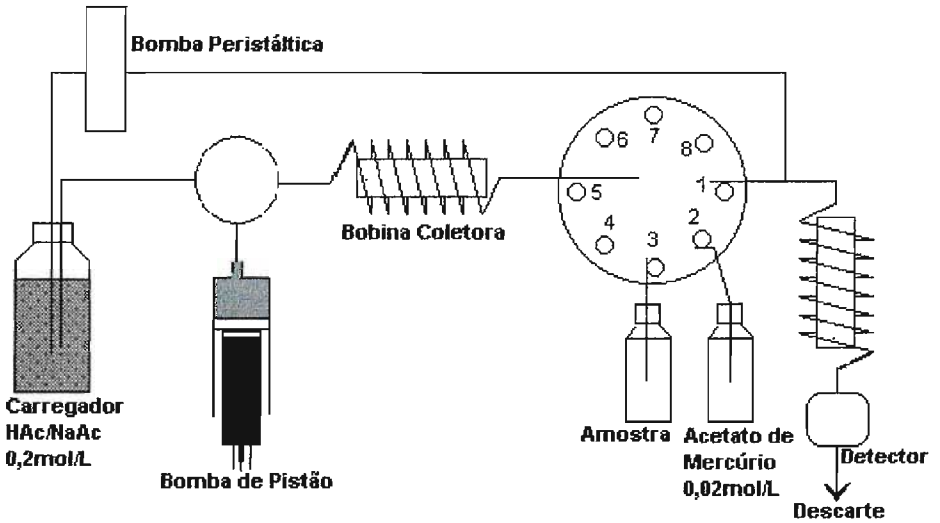


Figura 30 - Esquema do sistema de injeção sequencial para a realização de didas de voltametria de redissolução anódica com eletrodo de filme de mercúrio

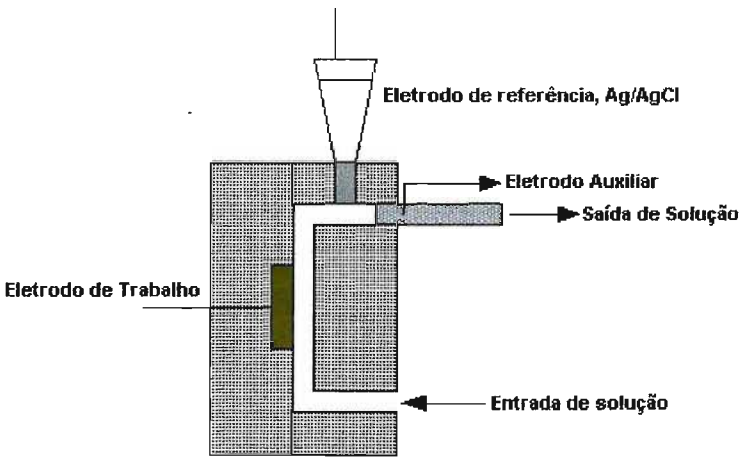


Figura 31 - Esquema da cela de fluxo de três eletrodos que, conectado ao potenciostato, é utilizado como detector no sistema de injeção seqüencial

O eletrodo de referência foi construído conforme descrito por Pedrotti [41], sendo constituido por ponta descartável de micropipeta (polipropileno) de 3,5 cm de altura com 5,0 mm de diâmetro na parte superior e 1,0 mm na extremidade inferior. Sobre o tubo de polipropileno, a aproximadamente 4,0 mm da extremidade superior, foi feito um pequeno furo lateral para manter o equilíbrio de pressão entre a solução de referência do eletrodo e a solução externa. Através da extremidade superior é inserido o fio de Ag com depósito eletroquímico de AgCl. A região do fio recoberto de AgCl é mergulhada na solução interna de referência com KCl saturado, sendo o contato elétrico feito na extremidade oposta. A fixação deste fio foi realizada com o auxilio de um tubo de silicone inserido no tubo de polipropileno.

A ponta porosa deste eletrodo de referência geralmente confeccionado com vidro ou cerâmica sinterizada, foi substituída por um polímero micro poroso originalmente utilizado como separador de baterias estacionárias e automotivas[41]. A Figura 32 ilustra o eletrodo:

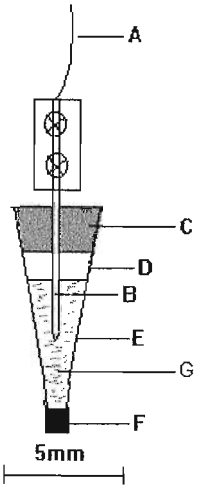


Figura 32 - Eletrodo de referência
A - Cabo de conexão para contato elétrico; B - fio de prata recoberto com AgCl; C - tubo de silicone; D - orifício lateral; E - tubo de polipropileno; F - polímero micro poroso, G - Solução KCl saturada.

5.4.1- Avaliação da reprodutibilidade dos picos dos voltamograma

As primeiras medidas foram realizadas utilizando-se soluções de acetato de mercúrio 0,02 mol/L, solução padrão contendo os cátions Cu(II), Pb(II) e Cd(II) com concentração 0,2 mg/L em ácido acético (mesmo extrator da primeira etapa de extração seqüencial), e o carregador utilizado foi solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,2 mol/L. O eletrodo de carbono vítreo era previamente polido com alumina 0,06 μm. O filme de mercúrio foi formado sobre a eletrodo de carbono vítreo através da deposição "in situ" [71]. As soluções carregadora, acetato de mercúrio e amostra são constantemente desaeradas por fluxo de nitrogênio durante os experimentos. Após o preenchimento de todo o sistema com solução de carregador e das respectivas linhas da válvula seletora com acetato de mercúrio e amostra, a análise é realizada através das seguintes etapas:

1- O potenciostato aplica um potencial de +0,5V vs Ag/AgCl ao eletrodo de carbono vítreo e a bomba peristáltica é acionada. Este potencial é aplicado por 10s e, com isso, précondiciona-se o eletrodo, dissolvendo-se o filme de mercúrio da análise anterior, bem como traços de outros metais que possam estar reduzidos sobre a matriz de carbono vítreo.

2- Enquanto ocorre o pré-condicionamento, 800 μL de carregador são aspirados para dentro da seringa à uma vazão de 200 μL/s.

3- Mantendo-se a vazão, aspira-se seqüencialmente para dentro da bobina coletora um volume pré-determinado de amostra (padrão multielementar de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) 0,2 mg/L em ácido acético 0,1 mol/L), 250 μL de solução

de acetato de mercúrio 0,02 mol/L. Neste intervalo de tempo termina a etapa de pré-condicionamento do eletrodo e então o potenciostato aplica um potencial de -0,8V vs Ag/AgCl.

4- Em seguida, com uma vazão de 20 □L/s, a mistura é injetada em direção a cela de detecção. Como a solução de acetato de mercúrio é aspirada por último para a bobina coletora, esta é a primeira zona que atinge o eletrodo de carbono vítreo, que é mantido pelo potenciostato a um potencial de -0,8V vs Ag/AgCl. Forma-se então o filme de mercúrio que logo em seguida recebe a zona de amostra, ocorrendo deposição dos metais no filme e conseqüente formação de amálgama.

5- A quantidade de metal depositado no filme de mercúrio irá determinar a altura de pico de corrente na etapa de redissolução. Deste modo, a intensidade do sinal analítico irá depender do volume de amostra injetado e também da vazão, pois quanto maior for o tempo de contato da amostra com a superfície do filme de mercúrio, maior será o transporte de massa do metal para o filme.

6- Após a passagem da zona de amostra pela cela de fluxo, o eletrodo passa a estar em contato com a solução tampão carregadora, efetuando-se de maneira rápida, reprodutível e, principalmente, sem contato com atmosfera, a chamada troca de meio. Em seguida faz-se a varredura de potencial no sentido anódico, registrando-se os picos de corrente devido a redissolução dos metais. No precesso de redissolução não existe fluxo no sistema.

As condições experimentais são resumidas como:

Potencial de pré-condicionamento: +0,5 V vs Ag/AgCl.

Tempo de pré-condicionamento: 10s.

Potencial de Deposição: -0,8V vs AgAgCl.

Tempo de Deposição: 45s.

Potencial Final: = 0 V vs Ag/AgCl.

Modo de Amostragem de Corrente: Pulso Diferencial.

Velocidade de Varredura: 20 mV/s.

Altura de Pulso: 50 mV.

Largura de Pulso: 50 mV.

Vazão durante pré concentração: 20μL/s.

Volume de carregador no pistão : 800 μL (tampão acetato)

Volume de amostra : 100 μL (solução padrão 0,2 ppm de Cu, Cd e Pb em ácido acético 0,1 mol/l)

Volume de solução acetato de mercúrio 0,02 mol/L : 250 μL

Os voltamogramas mostrados na Figura 33 ilustram sucessivas análises para a solução de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) 0,2 mg/L.

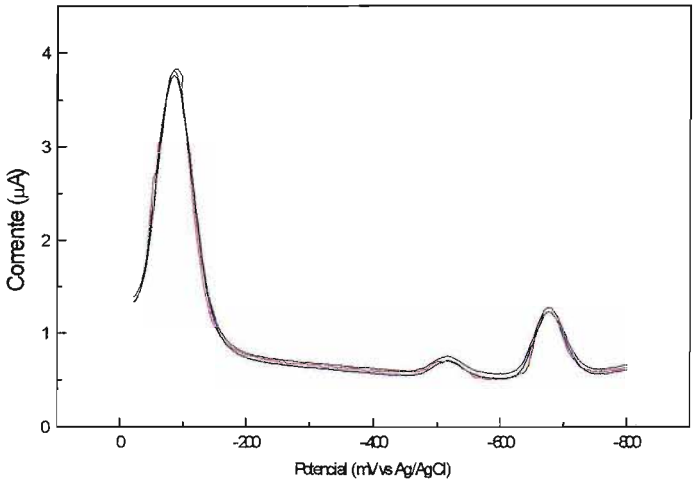


Figura 33 - Voltamogramas para avaliar a reprodutibilidade do método com um padrão multielementar de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) 0,2 mg/L.Tempo de deposição: 45s, Volume da amostra 100 μL, Vazão: 20 μL/s.

A seguir na tabela 19 estão os valores das alturas de pico para os três metais analisados.

Tabela 19 - Valores de altura de pico (Ip) para os três metais analisados.

Análise	Cu - Ip(μA)	Pb - Ip(μA)	Cd - Ip(μA)
1	2,66	0,18	0,66
2	2,70	0,19	0,69
3	2,65	0,18	0,67

Para os íons cobre(II), o desvio padrão relativo das correntes de pico está em torno de 1,0%, enquanto para o cádmio(II), 2,3% e para o chumbo está próximo de 3%, apresentando portanto boa reprodutibilidade.

5.4.2 - Influência da vazão sobre as correntes de pico

Para se avaliar a influência da vazão sobre as correntes de pico, utilizou-se uma solução padrão multielementar de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) 0,2 mg/L em meio de ácido acético 0,1 mol/L. Solução carregadora de tampão acetato/ácido acético 0,2 mol/L, potencial de deposição -800 mV vs Ag/AgCl, volume de acetato de mercúrio 0,02 mol/L foi de 250 μL e volume da solução padrão multielementar 100 μL. Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas obtidos para a solução padrão nas vazões de 10 e 20 μL/s, podendo-se constatar que quanto menor a vazão maior será a corrente de pico, pois quanto menor a vazão maior será o tempo de permanência do material eletroativo sobre o eletrodo de trabalho, aumentando assim o tempo de deposição. A vazão de 10μL/s corresponde a um tempo de deposição de 95 s, enquanto a vazão de 20μL/s corresponde a um tempo de deposição de 45s.

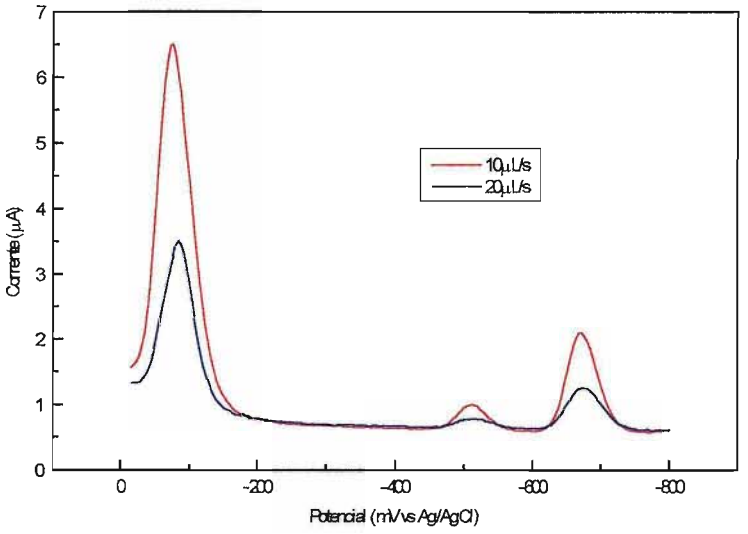


Figura 34 - Voltamogramas obtidos para uma solução padrão multielementar de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) 0,2 mg/L, em vazões de 10µL/s (tempo de deposição 95s) e 20 µL/s (tempo de deposição 45s). Volume de amostra = 100 µL.

5.4.3 - Influência do volume de amostra sobre as correntes de pico

A influência do volume de amostra na corrente de pico foi estudada utilizando-se uma solução multielementar de Pb(II) e Cd(II) 0,5 mg/L, solução carregadora de tampão acetato/ácido acético 0,2 mol/L, vazão de 20µL/s, tempo de deposição de 45 s, potencial de deposição -800 mV vs Ag/AgCl e o volume de acetato de mercúrio 0,02 mol/L de 250 µL. A seguir, na Figura 35 serão mostrados os voltamogramas obtidos para a amostra (solução padrão de Pb(II) e Cd(II) 0,5 mg/l) nos volumes de 60µL, 120µL e 500µL.

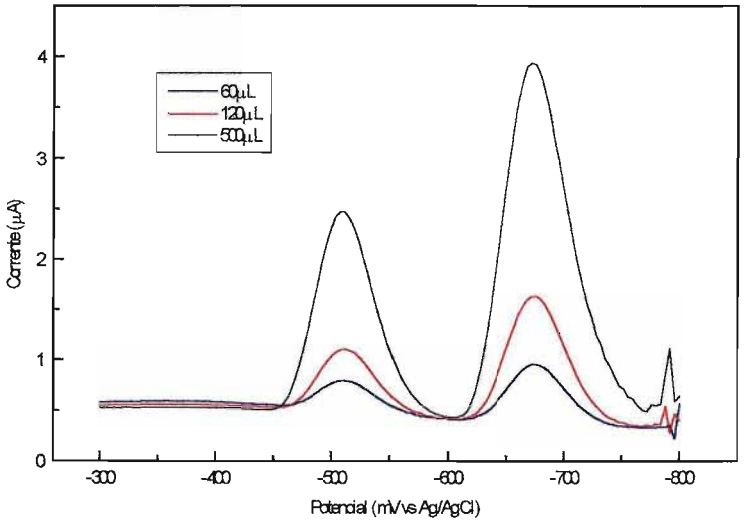


Figura 35 - Voltamogramas obtidos para uma solução padrão multielementar de Pb(II) e Cd(II) 0,5 mg/L para volume de amostras de 60, 120 e 500µL. Tempo de deposição 45s, Vazão: 20 µL/s.

Pode-se verificar através dos voltamogramas da Figura 42 que quanto maior o volume de amostra utilizado para a análise maior será a corrente de pico, pois o plug de amostra que percorre a tubulação é mais extenso quanto maior o volume da amostra, aumentando assim o tempo de contato entre material eletroativo e a superfície do eletrodo de trabalho, aumentando o tempo de deposição e a quantidade de metal depositado no filme de mercúrio.

5.5 - Estudo de interferentes

Para a análise de voltametria de redissolução anódica, os interferentes mais comumente evidenciados[37] em extratos de solo ou sedimentos, são:

- Influência da matéria orgânica;

- formação de compostos intermetálicos;
- influência do elemento ferro na determinação da concentração de cobre.

Estas interferências são mais pronunciadas quando se utiliza o eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio, devido ao seu menor volume de mercúrio e elevada área superficial.

5.5.1 - Influência da matéria orgânica

A matéria orgânica quando presente em amostras submetidas a análise por voltametria de redissolução anódica provoca deformação de picos, perda da sensibilidade - ou por efeito de complexação com os metais [72,73], ou bloqueio da superfície do eletrodo [74,75] - e irreprodutibilidade.

Diante destes fatos, procedeu-se a irradiação da amostras de Rasgão, utilizando um sistema com lâmpadas de arco de mercúrio, modelo PCQ-X1 (Ultra-Violet Products, Inc.), com potência de 3mW/cm^2 e comprimento de onda de 253,7 nm.

O sistema é composto por 4 lâmpadas circulares, com 3 polegadas de diâmetro por 5 de altura, e sistema refletivo, onde se introduz uma garrafa de quartzo de 100 mL, com tampa esmerilhada, contendo cerca de 25 mL da amostra e 0,75 mL de água oxigenada 37% gerando na amostra uma concentração de 3 mg/L, a fim de se acelerar a ação fotolítica da radiação à matéria orgânica [75].

Optou-se em realizar este experimento para as amostras de Rasgão devido ao fato desta região apresentar maior quantidade de matéria orgânica em relação a Tecelacem e Barra Bonita, conforme pode ser

verificado no estudo de caracterização das amostras realizado por Bevilacqua[62], cujos resultados são apresentados na Tabela 6.

Os voltamogramas obtidos para a amostra de Rasgão são apresentados na Figura 36.

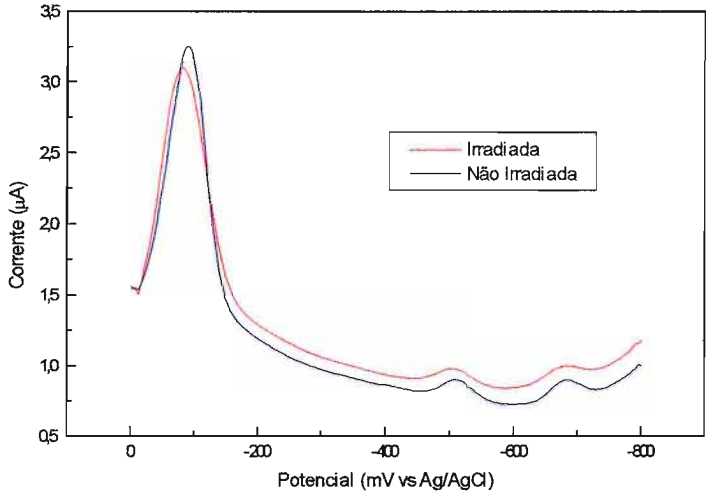


Figura 36 - Voltamograma obtido para a amostra de Rasgão, etapa 1 de extração (extrator ácido acético 0,11 mol/L) antes e ápos irradiação. Condições da análise: Vazão=20 µL/s, tempo de deposição= 50 s, Volume da amostra=150µL, Volume de mercúrio=250µL, conc. de acetato de mercúrio= 0,02 mol/L

Na Tabela 20 serão mostrados os valores das alturas de picos para cada metal determinado antes e depois da irradiação da amostra.

Tabela 20 - Valores das correntes de picos para os metais determinados antes e depois da irradiação

	Cu (µA)	Pb (µA)	Cd (µA)
Irradiada	1,65	0,13	0,11
Não Irradiada	1,80	0,14	0,14

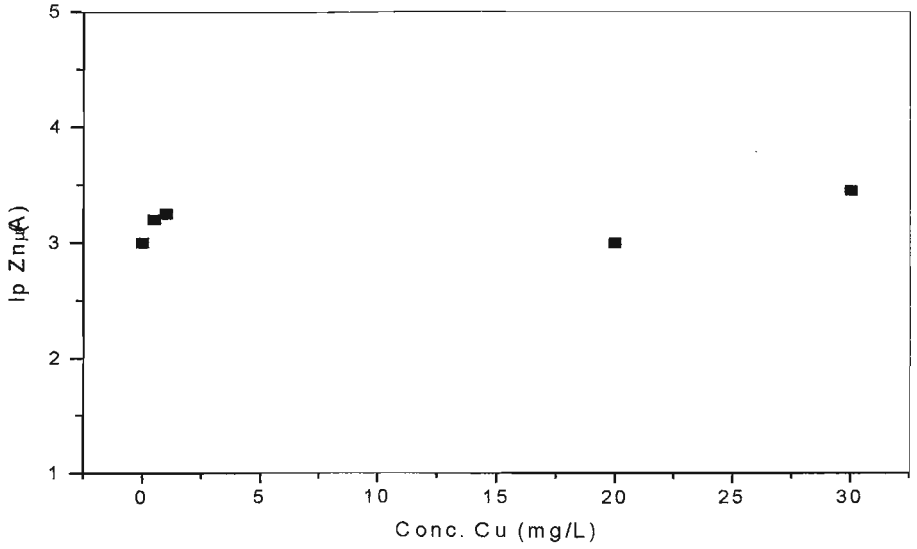
Pode-se avaliar através dos voltamogramas que as análises não sofreram uma influência significativa da matéria orgânica.

As maiores fontes de matéria orgânica para o sedimento são provenientes de ácidos fúlvicos e húmicos. Como as extrações seqüenciais são conduzidas em meio ácido, ácidos húmicos não são extraídos[80], outros componentes com, açucares, lípidios, proteínas, etc, podem ser encontrados mas são eliminados com a irradiação. Os ácidos fúlvicos são solúveis em meio ácido, mas a sua quantidade presente em sedimentos é insignificante, não provocando problemas nas análises.

5.5.2 - Formação de compostos intermetálicos

A formação do compostos intermetálicos entre Cobre e Zinco causa interferências na analise por voltametria de redissolução anódica[76], particularmente quando o eletrodo de trabalho utilizado para análise é o eletrodo de filme de mercúrio. Esta interferência provoca uma diminuição na altura de pico para o Zn e um aumento da altura de pico para o Cu. Em contra partida, para o cobre, pode-se contornar esta interferência selecionando-se um potencial de deposição onde apenas o cobre é reduzido no eletrodo. O processo de extração seqüencial utilizado é composto de três etapas de extração. Os extratores acetato de amônio (etapa 3 de extração) e ácido acético (etapa 1 de extração) não apresentaram esta interferência na determinação da concentração de zinco, portanto, não houve a formação de compostos intermetálicos. O ensaio que comprova esta afirmação foi conduzido da seguinte maneira: em uma solução de zinco 1 mg/L em meio acetato, foram adicionados quantidades crescentes de ions cobre. Para cada adição foi realizado o seu respectivo voltamograma. Construiu-se então uma

gráfico de concentração de cobre adicionada em função da altura de pico do zinco. A Figura 37 apresenta este gráfico, no qual observa-se que não houve diminuição das alturas de picos para o zinco em decorrência da adição de cobre



. Figura 37 - Gráfico para a verificação da formação de compostos intermetálicos em meio acetato. Concentração de cobre adicionada : 0,5; 1,0; 20 e 30 mg/L.Condições de análise: Vazão=20μL/s, tempo de deposição= 50s, Volume da amostra=150μL, Volume de mercúrio=250μL, conc. de Hg(II)=0,02 mol/L

Para a segunda etapa de extração, onde o extrator é o cloridrato de hidróxilamina (redutor forte), realizou-se a determinação da concentração zinco na amostra, e percebeu-se que a concentração de zinco encontrada foi menor do que aquela obtida por espectrometria de emissão por plasma (Tabela 21, item 8). Baseado neste fato suspeitou-se da formação de compostos intermetálicos Cu-Zn. Realizou-se novamente a determinação da concentração de zinco adicionando à amostra uma solução de Ga(III) [77]. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 38.

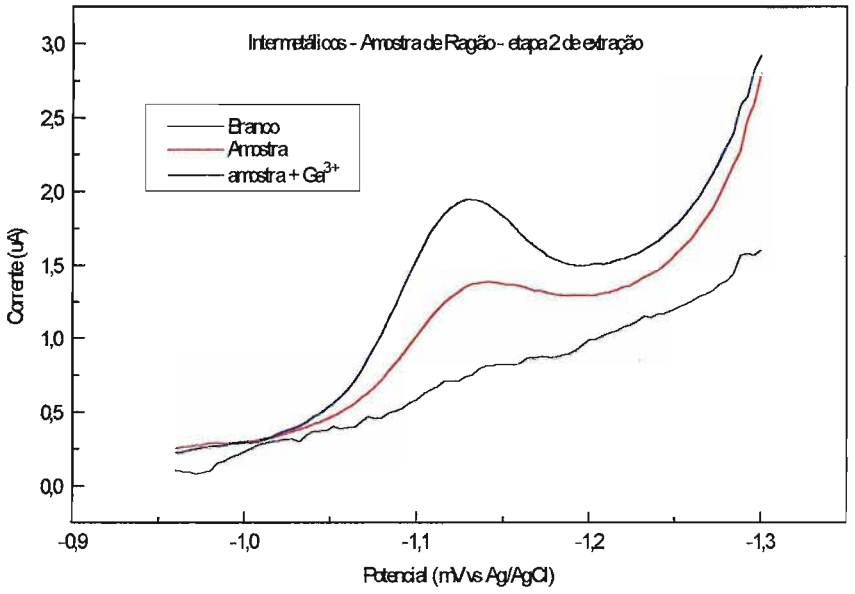


Figura 38 - Confirmação da formação de composto intermetálico para a amostra de sedimento de Rasgão, etapa 2 de extração (extrator Cloridrato de hidroxilamina). Condições de análise Vazão=15μL/s, tempo de deposição= 85s, Volume da amostra=300μL, Volume de mercúiro=350μL, conc. de Hg(II)=0,03 mol/L, Volume de solução de Ga(III) =100 μL, Conc. de Ga(III) = 100 mg/L.

Pode-se notar através dos voltamogramas que a interferência ocasionada pela formação de composto intermetálico Cu-Zn foi contornada, pois gálio forma um composto intermetálico mais estável com o cobre, deixando zinco livre para ser determinado[78].

Na Figura 39 é apresentado o voltamograma para uma solução de Ga(III)100mg/L.

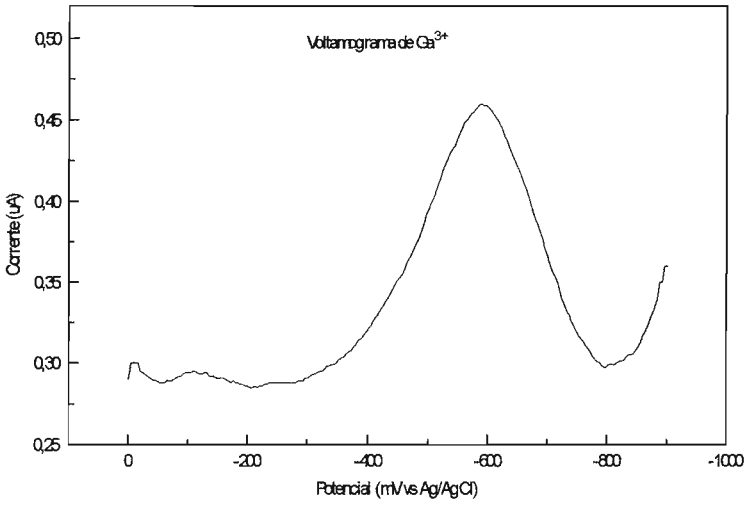


Figura 39 - Voltamograma para uma solução de Ga^{3+} 100 mg/L. Vazão=15μL/s, tempo de deposição=85s, Volume da amostra de Ga(III) = 300μL, Volume e concentração de Hg(II): 350μL e 0,03 mol/L.

O gálio possui baixa solubilidade no mercúrio e, por este fato, obtém-se para uma solução concentrada de gálio (100 mg/L) uma altura de pico relativamente baixa.

5.5.3 - Interferência do ferro na determinação de cobre

Bonelli et al.[52] perceberam que ao analisarem íons cobre(II) na presença de ferro, os resultados obtidos por voltametria de redissolução anódica eram maiores do que aqueles obtidos por absorção atômica. Os experimentos realizados por Bonelli et al.[52] eram conduzidos em tampão citrato, pH = 5,0. Eles afirmavam que o ferro apresentava um pico em potencial muito semelhante ao do cobre, e se houvesse na amostra uma mistura de cobre e ferro, as correntes de picos se somariam, proporcionando assim uma aumento na altura de pico do cobre.

Tal interferência não foi constatada nas análises realizadas em

nenhum dos extratos do sedimento de Rasgão. Esta afirmação foi baseada em um experimento realizado com uma amostra cobre 1 mg/L em meio acetato, na qual, foram adicionados quantidades crescentes de ions ferro(III). Para cada adição foi realizado o seu respectivo voltamograma. Construiu-se então um gráfico de concentração de ferro adicionada, pela altura de pico do cobre. A Figura 40 apresenta este gráfico.

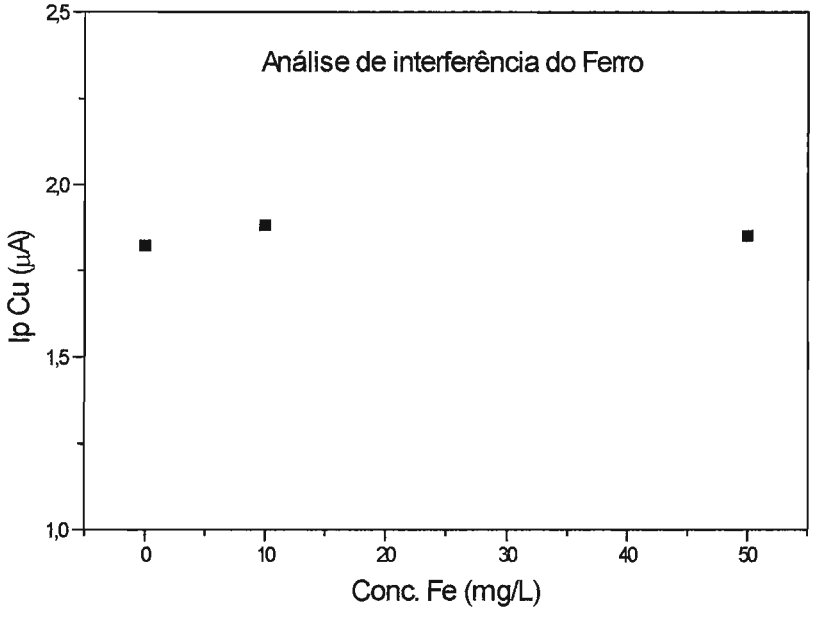


Figura 40 - Avaliação da interferência de ferro na determinação de cobre. Condições de análise: Vazão=20μL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150μL, Volume e concentração de Hg(II): 250μL e 0,02 mol/L. Concentração de Fe(III) adicionada: 10 e 50 mg/L.

Pode-se constatar através do gráfico que não houve mudança da altura de pico de cobre, em relação a quantidade de ferro adicionada.

5.6 - Nova extração sequencial realizada para a amostra de sedimento de Rasgão em ambiente óxido (Condições simulando material dragado – sedimento seco).

Realizou-se uma nova extração seqüencial em ambiente óxido para a amostra de sedimento de Rasgão, bem como uma nova abertura total .

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 21, sendo a concentração dos metais são expressos em mg/Kg de sedimento.

Tabela 21 - Concentrações de metais nos extratos obtidos com o sedimento de Rasgão analisados via espectrometria de emissão atômica.

	Cu	Pb	Zn	Cd
Etapa 1	29,0±0,1	6±1	410±35	2,01±0,1
Etapa 2	24,0±0,1	29±4	100±3	nd
Etapa 3	70±5	15±1	70±8	nd
$\sum$ das etapas de extração	123±5	50±6	580±45	2,01±0,1
TOTAL	174±5	129±12	509±5	6±1

nd - não detectado

As análises foram realizadas em duplicatas.

5.7 - Determinação dos metais presentes nos extratos sequenciais para a amostra de sedimento de Rasgão através da técnica de voltametria de redissolução anódica acoplada ao sistema de injeção em fluxo

Foram determinados as concentrações de Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II), para os extratos, provenientes da extração seqüencial da amostra de sedimento de Rasgão após secagem e oxidação. Foram feitas análises em duplicatas. O oxigênio dissolvido, tanto nas amostras como nas soluções de acetato de mercúrio e tampão acetato/ácido acético, foi eliminado através do borbulhamento de nitrogênio purificado por um "trap" de sulfato de vanádio

(II), diretamente nas respectivas amostras e soluções.

5.7.1 - Determinação dos metais extraídos na etapa 1 (extrator ácido acético 0,11 mol/L)

Na Figura 41 é apresentado o voltamograma obtido, na determinação simultânea da concentração de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na etapa 1 de extração.

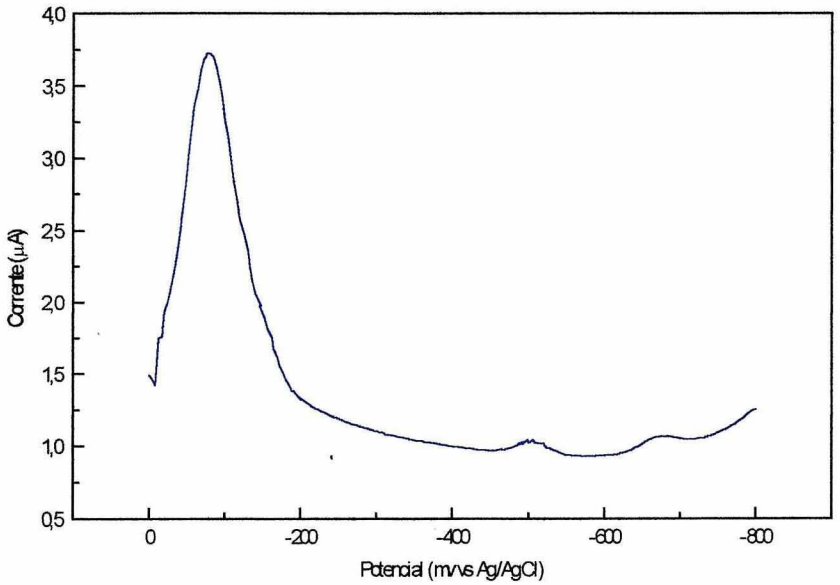


Figura 41 - Voltamograma obtido para amostra de Rasgão, etapa 1 de extração para determinação das concentrações de Cu, Pb e Cd. Condições de análise : Vazão=20µl/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -0,8 v vs Ag/AgCl.

Na Figura 42 são apresentados os voltamogramas de soluções padrões de Cu(II) nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mg/L, na respectiva solução extratora (CH_3COOH 0,11 mol/L). Na Figura 43 apresenta-se as curvas de corrente de pico em função da concentração de íons Cu(II).

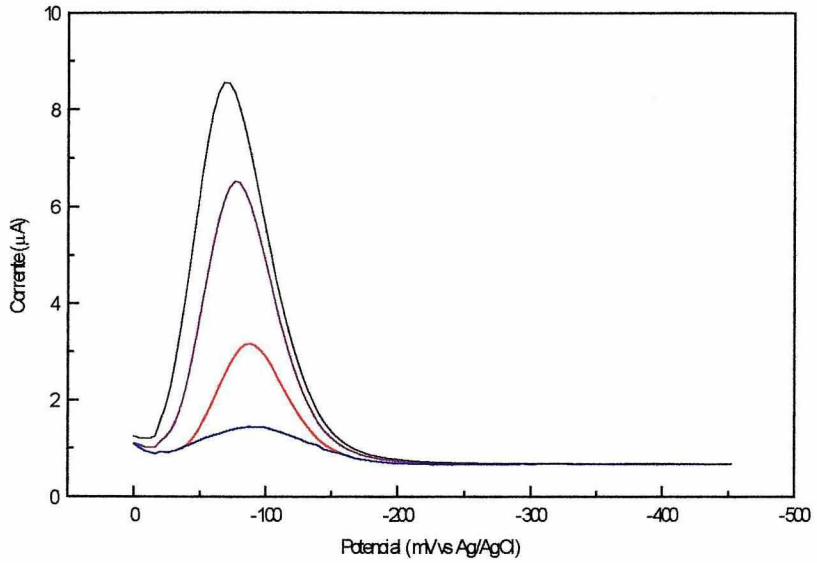


Figura 42 - Voltamogramas para construção de curva analítica para íons Cu(II) Condições de análise : Vazão=20µl/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -0,8 v vs Ag/AgCl.

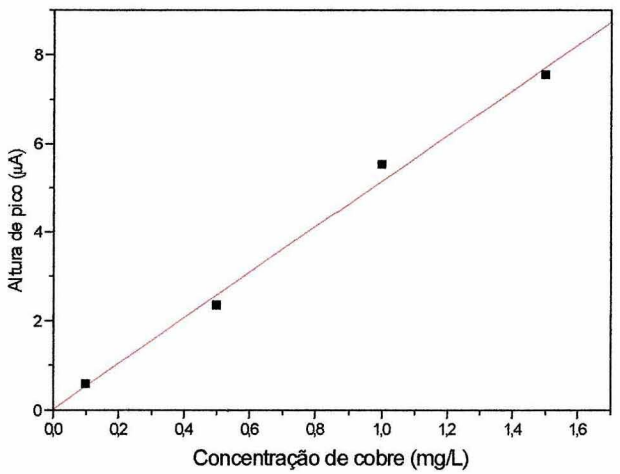


Figura 43 - Curva analítica para íons Cu(II) utilizada para determinação no extrato 1 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,996, equação da reta : y=5,1x+0,027.

Na Figura 44 são apresentados os voltamogramas de soluções padrões de Pb(II) e Cd(II) nas concentrações (0,05; 0,1; 0,15; 0,2) e (0,05; 0,1; 0,15) mg/L, respectivamente, em solução extratora de CH_3COOH 0,11 mol/L.

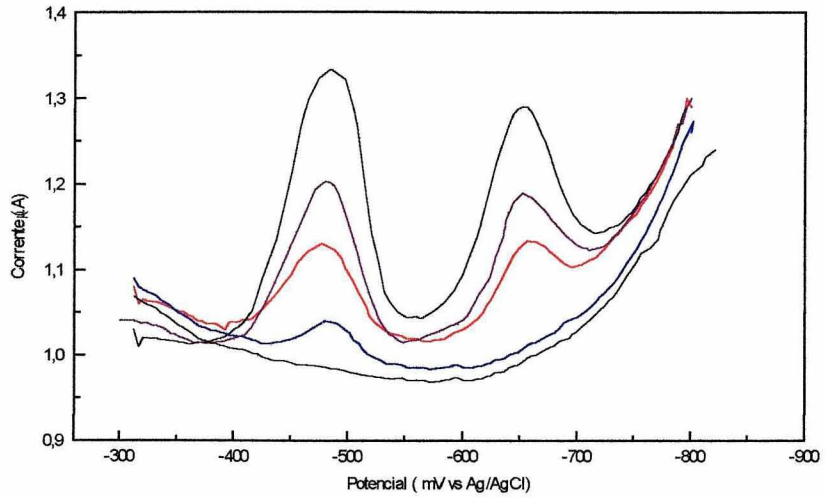


Figura 44 - Voltamogramas para construção de curva analítica para íons Pb(II) e Cd(II) Condições de análise : Vazão=20μL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150μL, Volume e concentração de Hg(II): 250μL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -0,8 v vs Ag/AgCl.

A seguir, nas Figuras 45 e 46 serão mostrados os gráficos das curvas analíticas para os íons Pb(II) e Cd(II), tendo sido os valores de corrente de pico determinados a partir dos voltamogramas mostrados na Figura 44.

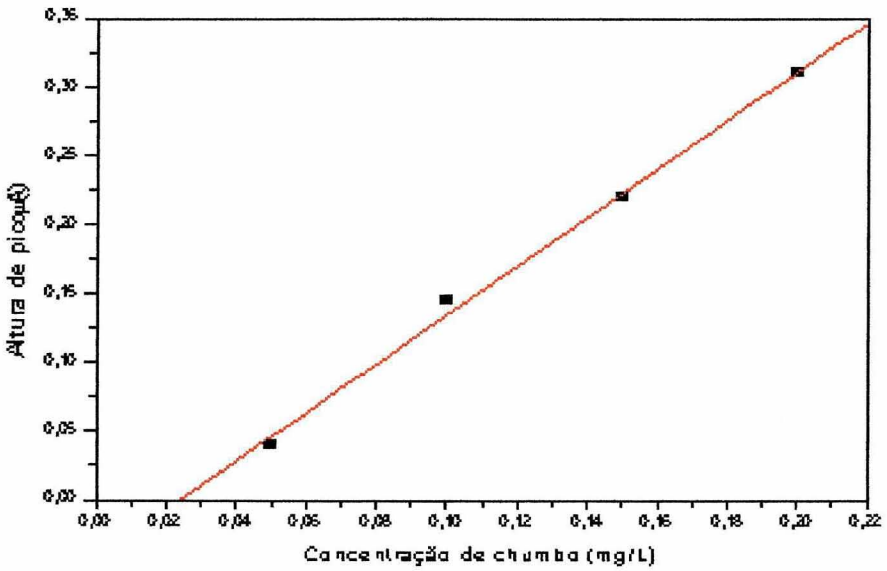


Figura 45 - Curva analítica para Pb(II) utilizada para determinação no extrato 1 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,998, equação da reta : y =1,77x-0,04.

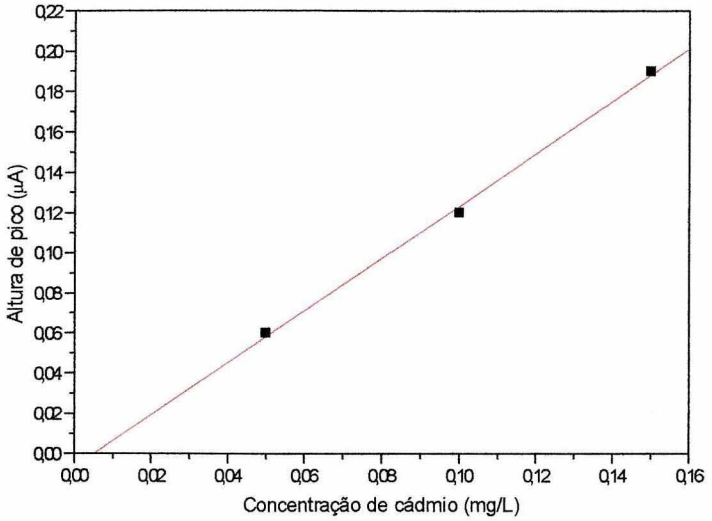


Figura 46 - Curva analítica para Cd(II) utilizada para determinação no extrato 1 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,999, equação da reta : y =1,3x-0,006.

Na Figura 47 é apresentado voltamograma obtido na determinação da concentração de Zn(II) na 1etapa de extração para amostra de Rasgão em ambiente óxido (sedimento seco).

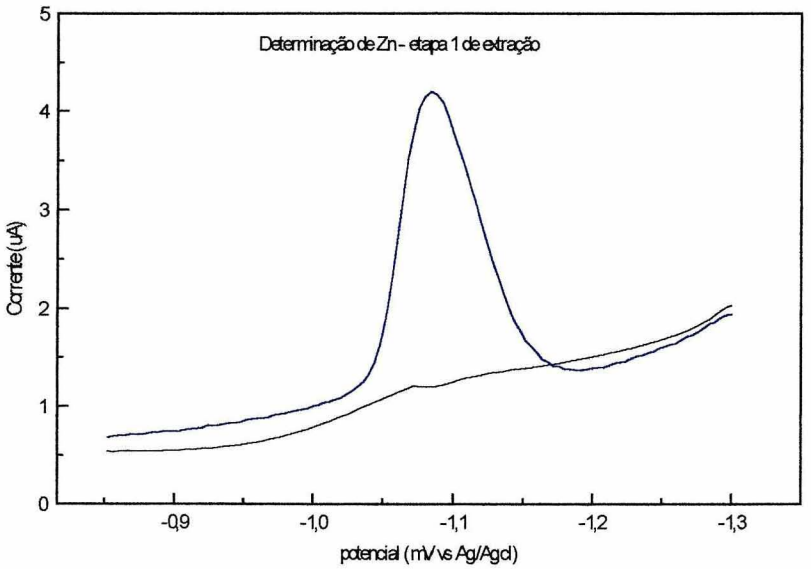


Figura 47 - Voltamograma obtido para determinação da concentração de Zn (II) na etapa 1 de extração para a amostra de Rasgão,. Condições de análise : Vazão=20µL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -1,3 V vs Ag/AgCl. Com respectivo branco

Na Figura 48 são apresentados os voltamogramas das soluções padrões de Zn(II) nas concentrações 2, 4, 8 e 10 mg/L em solução extratora CH_3COOH 0,11 mol/L.

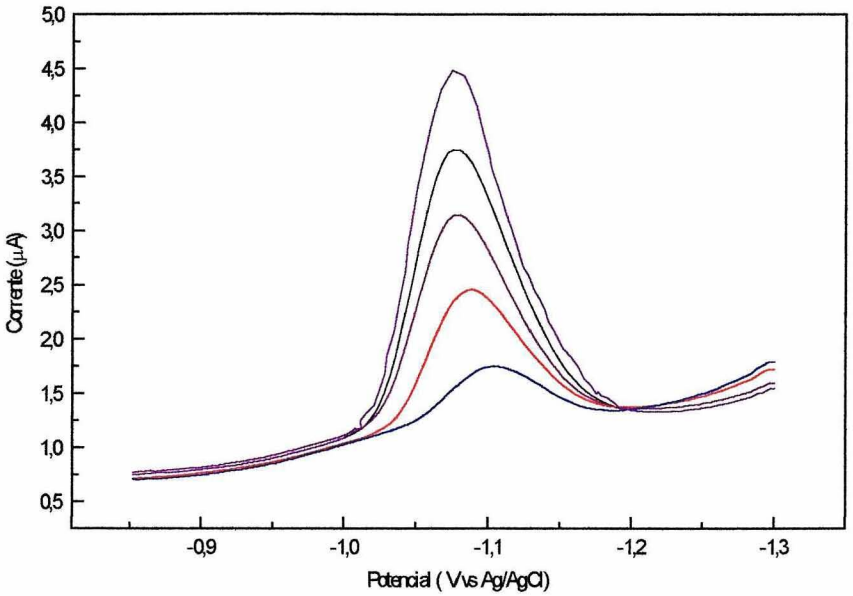


Figura 48 - Voltamogramas para construção de curva analítica para íons Zn(II). Condições de análise : Vazão=20μL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150μL, Volume e concentração de Hg(II): 250μL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -1,3 V vs Ag/AgCl.

A seguir na Figura 49 é mostrado o gráfico da curva analítica para o Zn(II), onde são plotadas as correntes de pico em função de concentração de íons Zn(II).

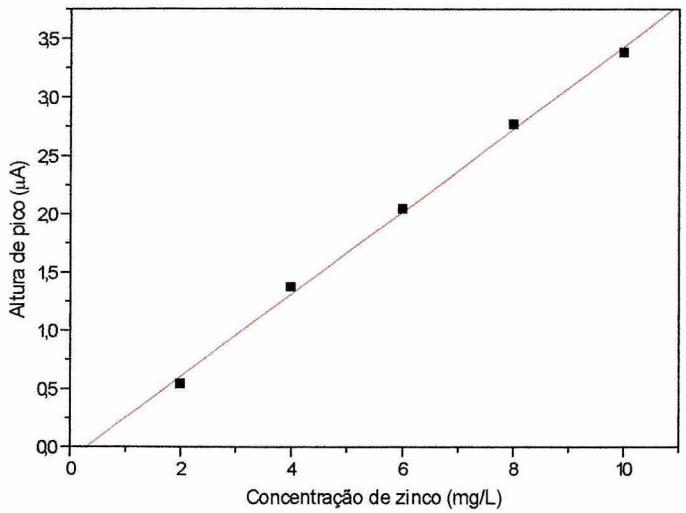


Figura 49 - Curva analítica para Zn(II) utilizada para determinação no extrato 1 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,998, equação da reta : y =035x-0,1.

5.7.2 - Determinação dos metais extraídos na etapa 2 (extrator cloridrato de hidroxilamina)

Na Figura 50 são apresentados os voltamogramas obtidos, na determinação da concentração de Cu(II) e Pb(II) para a amostra de Rasgão em ambiente óxido (sedimento seco), etapa 2 de extração.

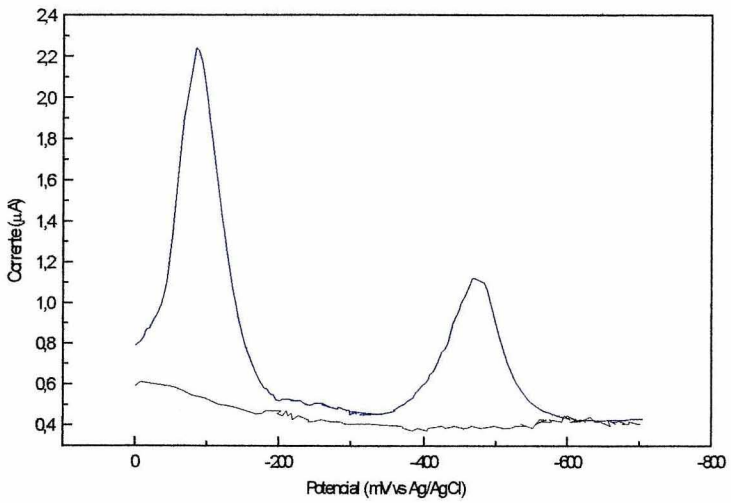


Figura 50 -Voltamograma obtido para a amostra de Rasgão (etapa 2 de extração) para a determinação de Cu (II) e Pb(II). Condições de análise: Vazão=15µL/s, tempo de deposição=85s, Volume da amostra=300µL, Volume e concentração de Hg(II): 350uL e 0,03 mol/L. Potencial de deposição :-0,8 V vs Ag/AgCl.

Na Figura 51 serão apresentados os voltamogramas das soluções padrões de Cu(II) nas concentrações 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 mg/L em solução extratora $NH_2OH.HCl$ 0,1 mol/L (pH 2).

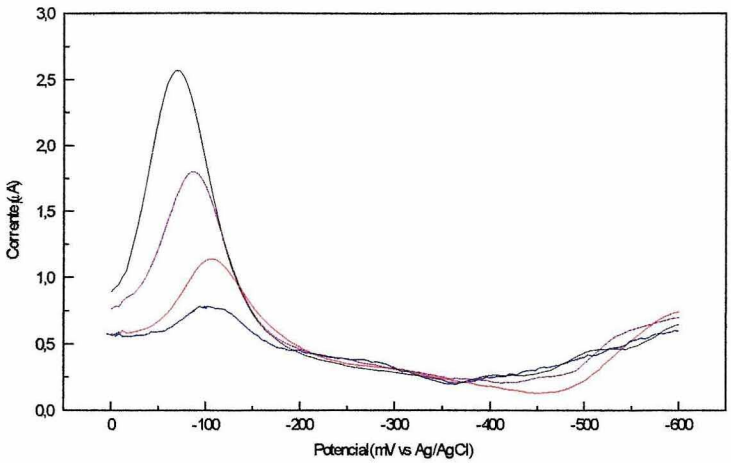


Figura 51 - Voltamogramas para construção da curva análitica para Cu(II) em meio de cloridrato de hidroxilamina. Condições de análise Vazão=15µL/s, tempo de deposição=85s, Volume da amostra=300µL, Volume e concentração de Hg (II): 350µL e 0,03 mol/L. Potencial de deposição : -0,6 V vs Ag/AgCl.

A seguir, na Figura 52 será mostrado o gráfico da curva analítica para o Cu(II), plotando-se as correntes de pico determinadas a partir dos voltamogramas da Figura 51 em função da concentração de íons Cu(II).

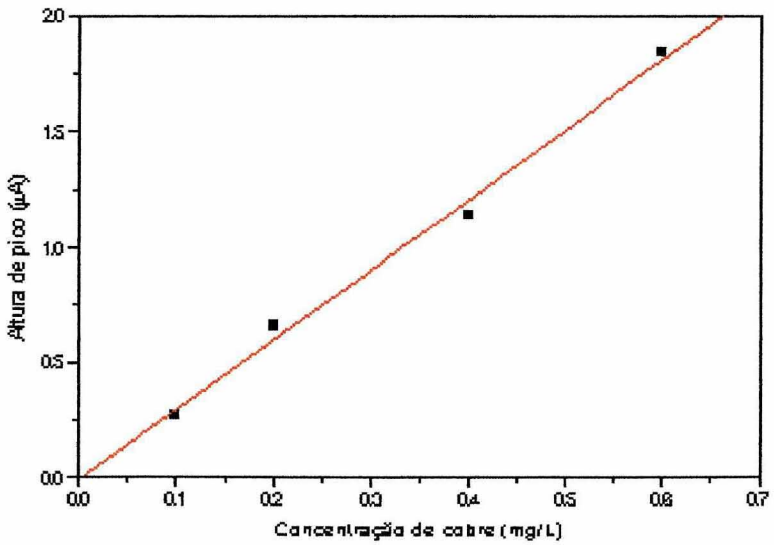


Figura 52 - Curva analítica para Cu(II) utilizada para determinação no extrato 2 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,996, equação da reta : y =3,03x-0,008.

Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização da técnica de injeção sequencial para a manipulação das soluções a serem estudadas por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de filme de mercúrio.

6 - Conclusões

A extração sequencial possui algumas limitações que impede este método de ser uma ferramenta eficaz para se caracterizar as frações de um sediemento, oas quais são ligados os cátions metálicos. Dada a complexibilidade dos sedimentos, decorrente de sua heterogeneidade fisica e química, uma interpretação das interações metal-sedimento é difícil se não impossível. A extração sequencial é considerada válida para avaliar comparativamente os sedimento, no que se refere a quantidade de íons metálicos potencialmente disponíveis para a fase aquosa ou para biota.

O método de extração com ácido clorídrico mostrou-se bastante pertinente como um primeiro estágio no reconhecimento de poluição por metais, é um método simples e mais rápido comparado com o de extração sequencial. Foi possível notar que o sedimento quando em ambiente óxido (simulando material dragado as margens dos rios) apresenta uma disponibilidade maior dos metais para qualquer procedimento de extração utilizado, tanto o sequencial quanto com HCl diluído. Desta forma é importante salientar que os sedimentos dragados do rio Tietê, e deixados às suas margens proporcionam um risco bastante acentuado, visto que qualquer chuva, irá lavar estes sedimentos e disponibilizará os metais pesados novamente para a coluna d'água deste rio.

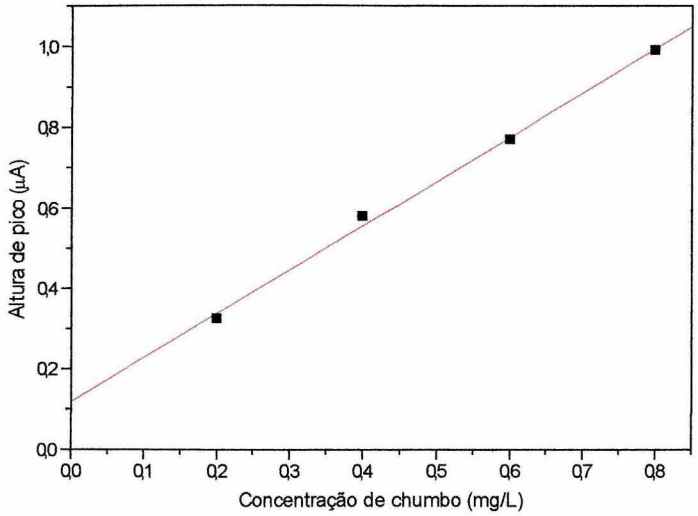


Figura 54 - Curva analítica para Pb (II) utilizada para determinação no extrato 2 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,998, equação da reta : y =1,09x+0,11.

Na Figura 55 será apresentado o voltamograma obtido na determinação da concentração de Zn(II) para amostra de Rasgão, etapa 2 de extração.

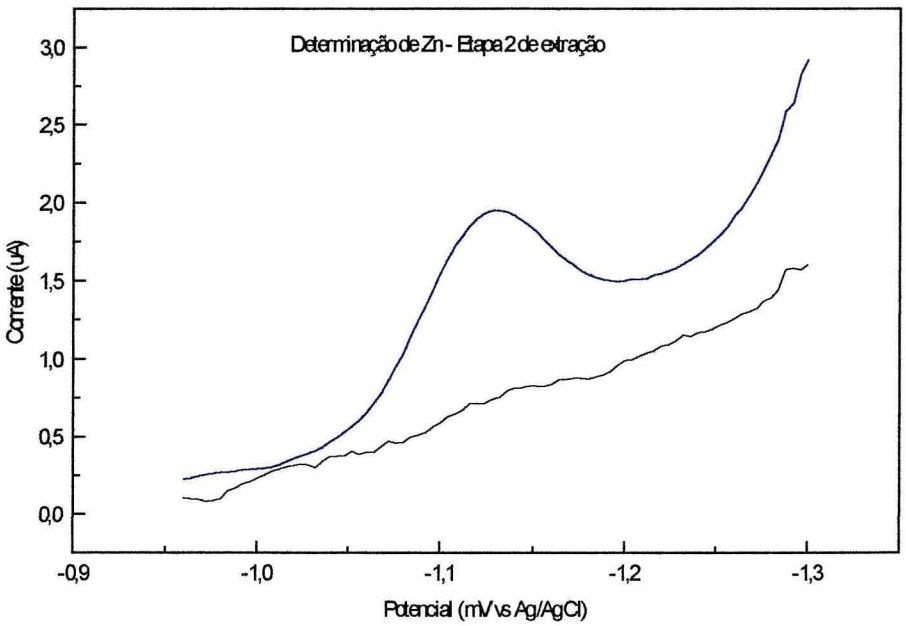


Figura 55 - Voltamograma obtido para a determinação de Zn (II) na amostra de Rasgão (etapa 2 de extração). Condições de análise: Vazão=15µL/s, tempo de deposição=85s, Volume da amostra=300µL, Volume e concentração de Hg(II): 350µL e 0,03 mol/L. Volume de solução de Ga^{3+} =100 µL, Conc. de Ga^{3+} = 100 ppm. Potencial de deposição : -1,3 V vs Ag/AgCl.

Na Figura 56 é apresentado os voltamogramas das soluções padrões de Zn(II) nas concentrações 1; 2; 3 e 4 mg/L em solução extratora $NH_2OH_{.}.HCl$ 0,1 mol/L (pH 2).

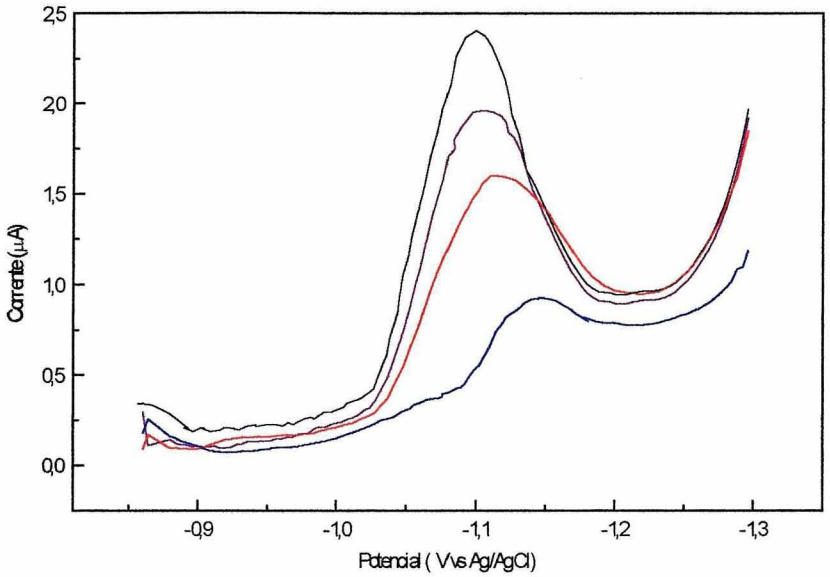


Figura 56 - Voltamogramas para construção da curva analítica para Zn(II). Condições de análise Vazão=15µL/s, tempo de deposição=85s, Volume da amostra=300µL, Concentração e Volume de Hg(II): 350µL e 0,03 mol/L, Volume de solução de Ga^{3+} =100 µL, Conc. de Ga^{3+} = 100 mg/L. Potencial de deposição : -1,3 V vs Ag/AgCl.

A seguir na Figura 57 será mostrado o gráfico da curva analítica para o Zn(II), onde são plotados as as correntes de pico obtidas através dos voltamogramas da Figura 56 em função da concentração do íon metálico.

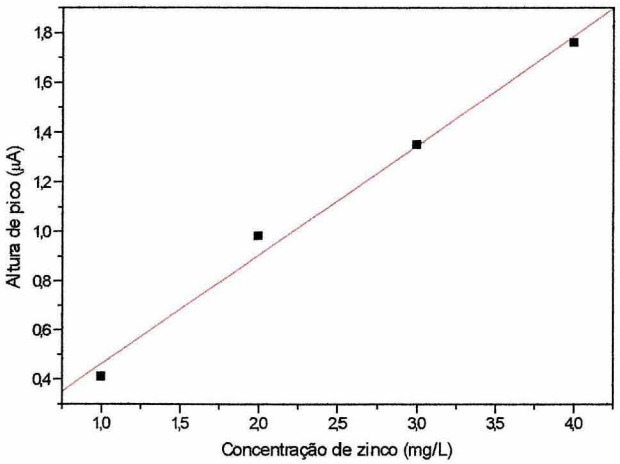


Figura 57 - Curva analítica do Zn(II) utilizada para determinação no extrato 2 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,996, equação da reta : y =0,44x+0,02.

5.7.3 - Determinação dos metais extraídos na etapa 3 (extrator água oxigenada/Acetato de amônio, pH 2)

Na Figura 58 será apresentado o voltamograma obtido, na determinação simultânea da concentração de Cu(II) e Pb(II) na 3^0 etapa de extração da amostra de rasgão em ambiente óxido (sedimento seco).

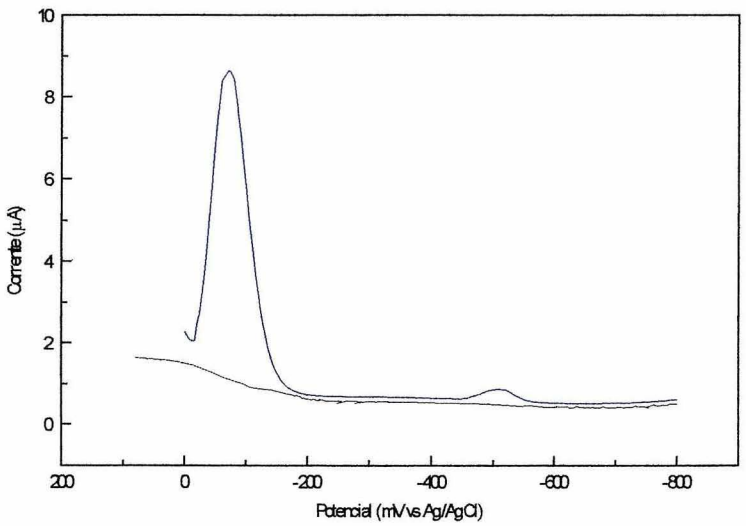


Figura 58 - Voltamograma obtido para 3^0 etapa de extração realizada na amostra de Rasgão para determinação de Cu(II) e Pb(II). Condições de análise : Vazão=20µL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -0,8 V vs Ag/AgCl.

Na Figura 59 serão apresentados os voltamogramas das soluções padrões mistas de Cu(II) 0,5; 1; 1,5; 2mg/L e Pb(II) 0,1; 0,3; 0,6 e 0,9 mg/L em solução extratora de CH_3COONH_4 1 mol/L (pH 2).

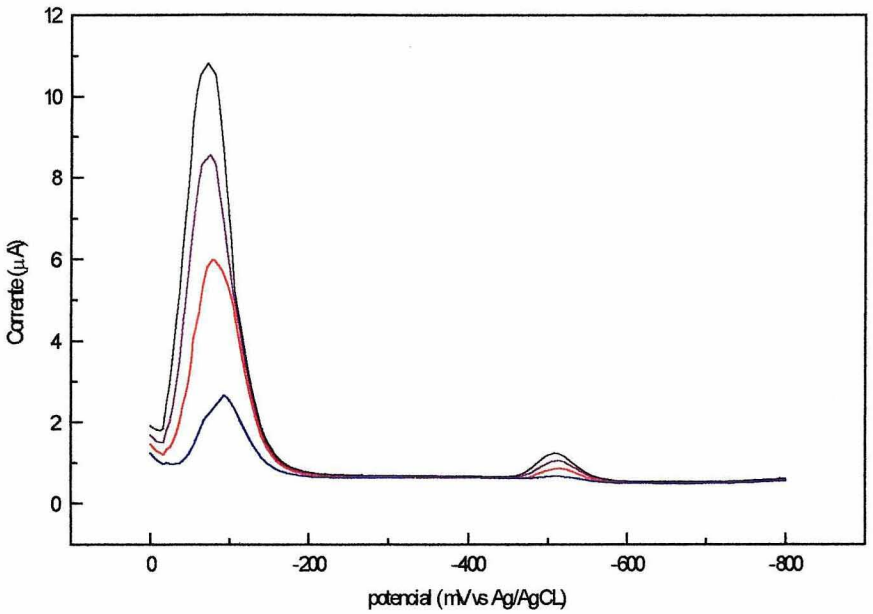


Figura 59 - Voltamogramas para construção da curva análitica para a determinação de Cu(II) e Pb(II) nas soluções da etapa 3 de extração. Condições de análise : Vazão=20µL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : - 0,8 V vs Ag/AgCl.

A seguir, na Figura 60 e 61 serão mostrados os gráficos das curvas analíticas para o Cu(II) e o Pb(II).

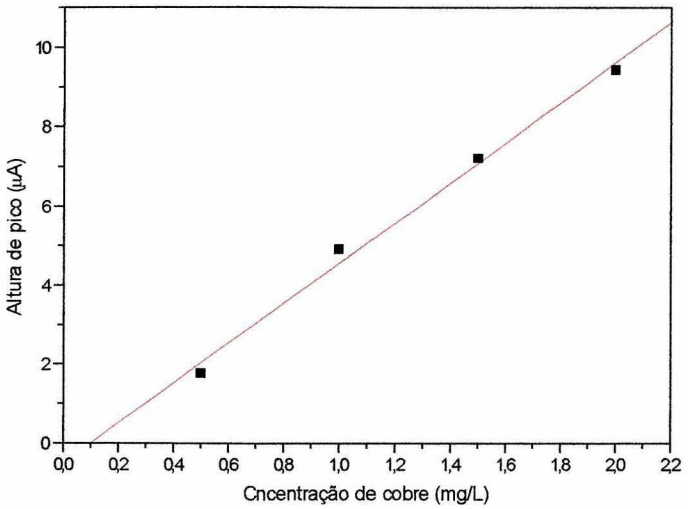


Figura 60 - Curva analítica do Cu(II) utilizada para determinação no extrato 3 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,996, equação da reta : y =5,06x-0,5.

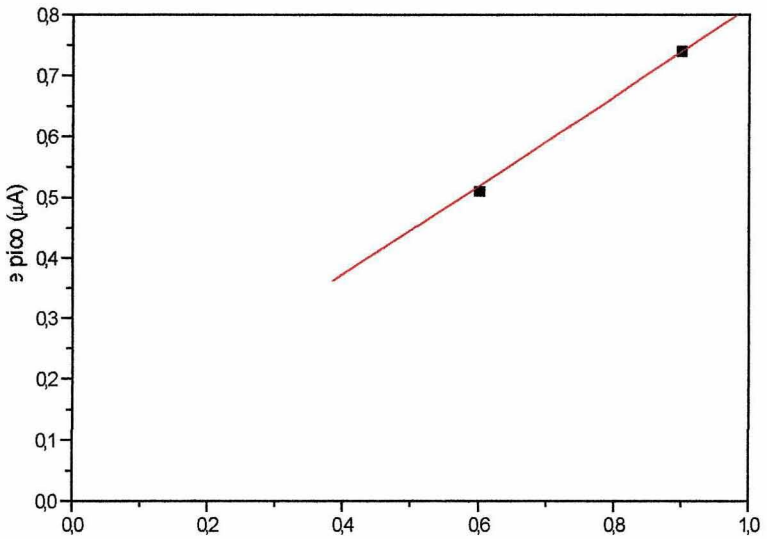


Figura 61 - Curva analítica para Pb(II) utilizada para determinação no extrato 3 da amostra de Rasgão. Coeficiente de correlação = 0,998, equação da reta: y = 0,73x+0,078.

Na Figura 62 será apresentado voltamograma obtido na determinação da concentração de Zn(II) para amostra de Rasgão, etapa 3 de extração.

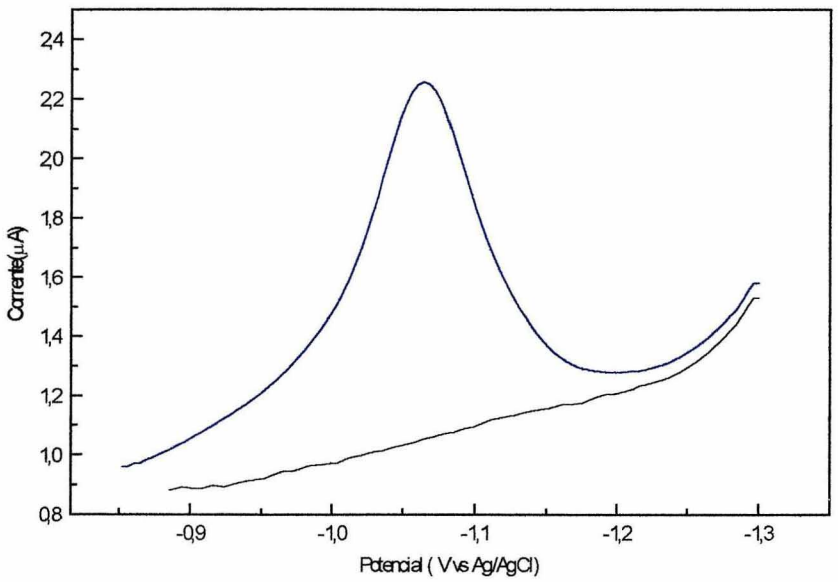


Figura 62 - Voltamograma obtido para 3^0 etapa de extração realizada na amostra de Rasgão para determinação de Zn(II). Condições de análise : Vazão=20μL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150μL, Volume e concentração de Hg(II): 250μL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : -1,3 V vs Ag/AgCl. Com o respectivo branco

Na Figura 63 é apresentado o voltamograma das soluções padrões de Zn(II) nas concentrações 0,5; 1; 1,5 e 2 mg/L em solução extratora CH_3COONH_4 1 mol/L (pH 2).

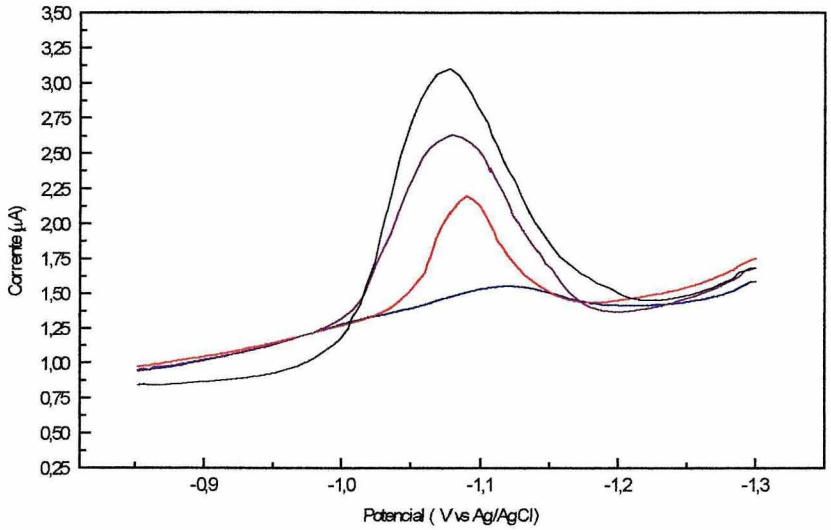


Figura 63 - Voltamogramas para construção da curva análitica para a determinação de Zn(II) nas soluções da etapa 3 de extração. Condições de análise : Vazão=20µL/s, tempo de deposição=50s, Volume da amostra=150µL, Volume e concentração de Hg(II): 250µL e 0,02 mol/L. Potencial de deposição : - 1,3 V vs Ag/AgCl.

A seguir, na Figura 64 será mostrado o gráfico da curva analítica para o Zn(II).

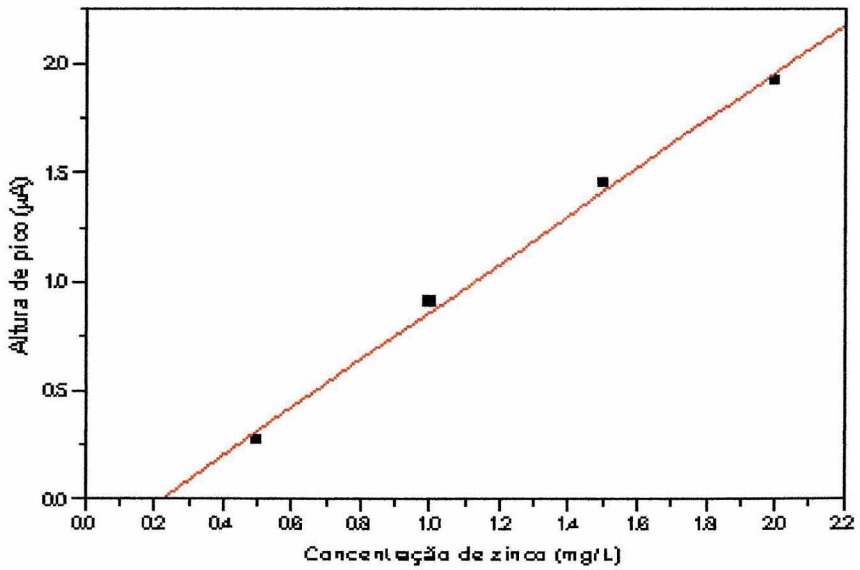


Figura 64 - Curva analítica para Zn(II) utilizada para determinação no extrato 3 da amostra de Rasgão.Coeficiente de correlação = 0,997, equação da reta : y = 1,09x-0,29.

Os resultados obtidos através da técnica de voltametria de redissolução anódica acoplada ao sistema SIA encontram-se na Tabela 71, juntamente com os valores de concentração de metais obtidos pela técnica de espectrometria de emissão atômica. Pode-se verificar que os resultados obtidos pelas duas técnicas são concordantes, não havendo diferenças estatisticamente significativas.

Tabela 22 - Comparação dos resultados obtidos via ICP-Plasma e VRA-SIA

	ICP-Plasma			VRA-AIS		
metais	Etapa 1 (mg/Kg)	Etapa 2 (mg/Kg)	Etapa 3 (mg/Kg)	Etapa 1 (mg/Kg)	Etapa 2 (mg/Kg)	Etapa 3 (mg/Kg)
Cu	29,0±0,4	24±0,1	70±5	25±2	25±1	73±1
Pb	6±1	29±4	15±1	5±0,1	29±1	16±1
Cd	2,0±0,1	_	_	2,1±0,1	_	_
Zn	410±35	100±3	70±8	408±43	95±5	61±3

*Analises realizadas em duplicatas

A seguir na Tabela 23 é mostrado o limite de detecção[68] para os metais em cada uma das curvas analíticas, nos respectivos extratores utilizados para a técnica de VRA acoplada ao SIA.

Tabela 23 - Limite de detecção para o metais nos seus respectivos extratores

	CH_3COOH			$NH_2OH.HCl$			CH_3COONH_4		
Metais	Equação	R	LD (mg/L)	Equação	R	LD (mg/L)	Equação	R	LD (mg/L)
Cu	y=5,12x+0,025	0,996	0,18	y=3,03x-8E-3	0,996	0,05	y=5,06x-0,5	0,996	0,21
Pb	y=1,77x-0,05	0,998	0,02	y=1,1x+0,12	0,998	0,05	y=0,73x+0,07	0,998	0,07
Cd	y=1,3x-6E-3	0,999	0,01	-	-	-	-	-	-
Zn	y=0,35x-0,10	0,998	0,56	y=0,44x+0,02	0,996	0,46	y=1,1x-0,29	0,997	0,16

R - Coeficiente de correlação
LD - Limite de detecção

Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização da técnica de injeção sequencial para a manipulação das soluções a serem estudadas por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de filme de mercúrio.

6 - Conclusões

A extração sequencial possui algumas limitações que impede este método de ser uma ferramenta eficaz para se caracterizar as frações de um sediemento, oas quais são ligados os cátions metálicos. Dada a complexibilidade dos sedimentos, decorrente de sua heterogeneidade fisica e química, uma interpretação das interações metal-sedimento é difícil se não impossível. A extração sequencial é considerada válida para avaliar comparativamente os sedimento, no que se refere a quantidade de íons metálicos potencialmente disponíveis para a fase aquosa ou para biota.

O método de extração com ácido clorídrico mostrou-se bastante pertinente como um primeiro estágio no reconhecimento de poluição por metais, é um método simples e mais rápido comparado com o de extração sequencial. Foi possível notar que o sedimento quando em ambiente óxido (simulando material dragado as margens dos rios) apresenta uma disponibilidade maior dos metais para qualquer procedimento de extração utilizado, tanto o sequencial quanto com HCl diluído. Desta forma é importante salientar que os sedimentos dragados do rio Tietê, e deixados às suas margens proporcionam um risco bastante acentuado, visto que qualquer chuva, irá lavar estes sedimentos e disponibilizará os metais pesados novamente para a coluna d'água deste rio.

A junção das técnicas SIA e VRA, proporcionou um método alternativo e robusto para análise de metais em sedimento, podendo ser utilizado nas mais diversas matrizes. O sistema fechado e em condições de fluxo laminar, conferem à metodologia uma reprodutibilidade excelente em comparação a experimentos realizados com sistema convencional. As medidas mostraram-se rápidas e precisas. Em média, o tempo de análise para cada determinação foi de 50 segundos, o que permite uma freqüência de amostragem de cerca de 72 amostras/h - um resultado significativo quando comparado a freqüência da análise convencional. A técnica VRA-SIA é de fácil implementação, não necessitando de instrumentação de alto custo quando comparada a outras técnicas para determinação de metais (absorção atômica, emissão atômica, ativação de neutrons, difração de raios-X , etc.). O consumo de reagentes e soluções é reduzido, bem como o resíduo de substâncias tóxicas como é o caso do mercúrio. É uma técnica multielementar, podendo chegar a limites de detecção extremamente baixos, bastando para isso diminuir a vazão da solução a ser analisada, aumentando assim o tempo de deposição, ou aumentando o volume das amostras, o que em alguns casos não é possível. A faixa de linearidede do metodo pode ser ampliada ou diminuida de acordo com a necessidade, bastando para isso apenas mudar a concentração da solução de mercúrio, afim de se promover filmes de mercurio mais ou menos espessos, ou mudando-se a vazão ou tempo de deposição do mercúrio sore o filme, podendo com esse artifício evitar a saturação do filme de mercurio com os metais que serão detectados, uma vez que em filmes mais espessos a propabilidade de

saturação torna-se menor. Uma característica importante do sistema de injeção seqüencial é que os parâmetros instrumentais como: vazão, volume de amostra e reagentes, podem ser facilmente alterados, podendo assim ser implementado à vários sistemas de detecção. Apresentou excelente reprodutibilidade, onde os interferentes puderam ser eliminados de maneira simples, abrindo mão de alguns artifícios propostos nesta tese. Os resultados finais de metais determinados nos extratos de sedimentos via VRA foram comparados com aqueles obtidos via ICP-plasma utilizando-se para isso o teste t (student)[68], adotando para a comparação o nível de 95% de confiança, e todos os resultados estão compreendidos nos 95% de confiança, indicando que os resultados obtidos entre as duas técnicas não se diferem significativamente.

7 – Perspectivas futuras

Empregar a técnica para determinação de metais em águas naturais, e outras matrizes ambientais.

Implementar um sistema de desaeração da amostra e reagentes em linha.

Implementar um sistema para eliminação de matéria orgânica da amostra em linha, utilizando uma lâmpada de UV comercial.

Idealizar um software que conjuntamente comande o potenciostato e o sistema SIA.

8 - Referências Bibliográficas

1 - Kersten M. and Forstner U. "Trace Element Speciation : Analytical Methods and problems (ed Graeme E. Batley), London, 1989.

2 - EPA - Environ. Protect. Agency - "Remediation of Contaminated Sediments", EPA/625/6-91/028. (norma técnica)

3 – Grambell, R.P., Khalid, R.A., and Patrick, W.H., *Environ. Sci. Techonol.* **1980**, *14*, 413

4 – Khalid, R.A ., Gambrell, R.P., and Patrick, W.H.;*J. Environ. Qual.* **1981**, *10*, 523

5 - Ure A .M. "Methods of Analysis for Heavy Metal in Soils". In "Heavy Metals in Soil" (ed.Alloways B.J.), Blackie, Glasgow (1990)

6 – Bernhard, M. Brinckman, F.E. and Irgolic K.J., "Why speciation? "In "the importance of Chemical speciation in environmental processes"(ed.Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler P.J.), Springer, Berlin, Heidelberg (1986).

7 – Forstner, U. "Chemical Methods for Assessing Biovailable Metals in Sludge and Solis", Lescher R.L. et al., Eds, Elsevier, Londres 1985.

8 – Kersten, M. and Fosrtener, U. Speciation of trace metals in sediments and combustion waste , In "Chemical Speciation in the Environment" (Ure, A .M. and Davidson, C.M.)1995.

9 - Kehboian,C., and Bauer, Ch.F., *Anal. Chem.*,**1987**, *59*, 1417.

10 - Tessier,A . Campbell, P.G.C., *Anal.Chem.*, **1988**, 60, 1475.

11 - Tessier, A ., Campbell, P.G.C., and Bisson, M.; *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 844

12 -Salomons, W,. and Forstner U.," Metals in the Hydrocycle". Springer, Berlin (1984).

13 – Quevauviller, Ph., Ure A ., Muntau, H., and Grienpink ,B., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1993**, *51*, 129.

14 – Fiedler, H.D., Lopes-Sanches, J.F., Rubio, R., Raurt, G., Quevauviller, Ph., and Ure, A . M.; *Analyst*, **1994**, *119*, 1109.

15 - Mclaren, R.G. and Crawfor, D.V.; *J. Soil Sci.*, **1973**, *24*, 172.

16 - Gupta,S.K. and Chem, K.Y., *Environ.Lett.*, **1975**, *10*, 129.

17 - Gibbs, R.J., *Geol. Soc. Am. Bull.*,**1977**, *88*, 829.

18 - Engler, R.M., Brannon, J.M. and Rose, J.," A pratical selective extraction procedure for sediment characterization". In "Chemistry of Marine Sediment" (ed. Yen,T.F.) Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.(1977).

19 - Gatehouse , S., Russel, D.W., and Van Moort, J., *Geochem. Explor*, **1977**, *8* , 483.

20 - Filipek, L.H. and Owen, R.M., *Can. J. Spectrosc.*, **1978**, *23*, 31.

21 - Hoffman, S.J. and Fletcher, W.K., "Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soil and sediment using a sequential procedure". In "Geochemical Exploration" (eds. Watterson, J.R. and Theobold, P.K.) Association of Exploration Geochemists, Rexdale, 1978.

22 - Hayers, M.H.B., (eds.Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershan, R.L.. and MarcCarthy, P.) Wiley-Interscience, New York (1981)

23 - Badri, M.A., and Aston, S.R., (ed. Ernst, W.H.O) CEP Consulants, Edinburg, (1981).

24 - Boust, D. and Saas, A., In "Proc. Int. Heavy metals in the Environment" (ed. Ernst, W.H.O) CEP Consulants, Edinburg (1981).

25 - Bogle, E.W., and Nichol, I., *J.Geochem. Explor.*, **1981**, *15*, 405.

26 - Lee, F.Y. and Kittrick, J.A., *J. Environ. Qual.*, **1984**, *13*, 337.

27 - Robbins, J.M., Lyle, M., and Health, G.R., "A sequential extration procedure for Partitioning Elements among Coexisting Phases in Marine sediment" (report 84 - 3). College of Oceanography, Oregon State University, Corvallis, OR, (1984).

28 - Meguallati, N., Robbe, D., Marchandise, P., and Astruc, M., "A new chemical extration procedure in the fractionation of heavy metals in sediment – Interpretetion", In "Proc. Int. conf. Heavy Metals in the Environment" Vol.2 (ed Muller, G.) 1983.

29 -Hierner, A .V., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1992**, *46*, 77.

30 – Fiszman, M., Pfeiffer W.C. and Lacerda L.D., *Environ. Techonol. Lett.*, **1984**, *5*, 567.

31 – Malo, B.A ., *Environ. Sci. Techonol.*, **1977**, *11*, 277.

32 – Sorensen, R.C., Oelsligli, D., and Knuden, D., *Soil Sci.*, **1971**, *111*, 352.

33 – Luoma, S.N., and Bryan, G.W., *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **1978**, *58*, 793.

34 – Wash, A., *Spectrochim. Acta*, **1955**, *7*, 108

35 - Wang J. "Stripping Analysis", VCH Publishers, Deerfied (1985).

36 - Batley, G.E., Florence, T.M., *Mar. Chem.*, **1976**, *4*, 347.

37 - Wang J., *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16*, 104

38 - Matson, W.R., Ph.D. Dissertation , Massachussetts Institute of Techonology, Cambrige, 1968.

39 - Nurnberg, H.W, Valenta, P., Mart, L., Raspor, B., Sipos, L.Z., *Anal. Chem.*, **1976**, *282*, 357.

40 - O'Shea, T.A ., Mancy, K.H. *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 1603.

41 - Pedrotti J.J, "Desenvolvimento de métodos e instrumentação analítica para análise em fluxo", Tese de doutoramento - Instituto de Química – Universidade de São Paulo - 1992.- São Paulo

42 - Weber, S.G, Purdy, W.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1981**, *20*, 593.

43 - Vidra, F., Stulik, K. and Juláková, E., "Eletrochemical Stripping Analysis", John Wiley, New York (1976).

44 - Lund, W., and Onshus, D., *Anal. Chim. Acta*, **1976**, *86*, 109.

45 - Wang, J.,and Dewald, H.D., *Anal. Chem.*, **1984**, *56*,156.

46 – Copeland, T.R., and Skogerboe, R.K., *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 1257

47 – Meschi, P.L., Johnson, D.C., and Luecke, G.R., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *124*, 315.

48 – Johnson, D.C.,and Meschi, P.L., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *10*, 303.

49 – Meschi, P.L., Johnson, D.C.,and Luecke, G.R., *Anal. Chimi. Acta*, **1981**, *124*, 315.

50 – Bonelli, J.E., Taylor, H.E., Skogerboe, R.G., *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *118*, 243.

51 – Batley, G.E., Florence, T.M., *J. Eletroanal. Chem.*, **1974**, *55*, 23.

52 – Bonelli, J.E., Skogerboe, R.K., Taylor, H.E., *Anal. Chim. Acta*, **1978**, *101*, 437.

53 – Neeb, R., Kiehnast, I.Z., *Anal. Chem.*, **1968**, *241*, 142.

54 – Florence, T.M., *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *119*, 217.

55 – Clem, R.G., Hodgon, A .T., *Anal. Chem.*,**1978**, *50*, 102.

56 – Abdullah, M.I., Reusch, Berg, B., Klimek, R., *Anal Chim. Acta*, **1980**, *84*, 307.

57 – Sibert, R.J., Hume, D.N., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *123*, 335.

58 – Ariel, M., Eisner, V., Gottesfeld, S.J., *Electroanal. Chem.*, **1964**, *7*, 307.

59 - Bem-YaaKov, S., Lazar, B., *Talanta*, **1980**, *27*, 1061.

60 – Florence, T.M., *J. Eletroanal.Chem.*, **1974**, *49*, 255.

61 – Brezonik, P.L., Brauner, P.A ., *Water Res.*, **1976**, *10*, 329.

62 – Bevilacqua, J.E. "Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê", S.P - Tese de doutoramento – Instituto de Química – (1996) São Paulo – Universidade de São Paulo.

63 - APHA - American Health Association (1992), Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 18th, Water Environment Federation, American Water Works Association.

64 – Durst, R.A ., "Monitoring Environment materials em Specimin Banking", N.P. Luepke, Ed., Martnus Nijhoff, the Hugue, 1979.

65 - Luoma, N.S., and Bryan, G.W., *Sci. Total Environ.*, **1981**, *17*, 165.

66 – Takahari, T., and Kosaka, M., Bunsiki, K., *Anal. Chim. Acta*, **1976**, *25*, 192.

67 – Lanza, P., and Buldim, P.L., *Anal. Chim. Acta*, **1974**, *70*, 341.

68 – Miller, J.C., and Miller, J.M., "Statistics for Analytical Chemistry", 3rd edition– Ellis Horwood – New York, 1993.

69 – Shoenberger, E.A., and Pickering, W.F.M, *Talanta*, **1979**, *27*, 11.

70 - Ruzicka, J., and Marshal, G.D., *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *237*, 329.

71 – Ruzicka, J., and Hansen, H.E., "Flow Injection Analysis", ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Second Edition, 1988.

72 – Batley, G.E., and Florence, T.M., *Electroanal. Chem. And Interf. Eletrochem.*, **1974**, *55*, 23.

73 - Kramer ,C.J., and Duinker, J.C., [eds], "Complexation of trace metals in Natural Waters of the International simposiun"; The Prague: Martinus Nyhoff, (1984).

74 - Thurman E.M., "Organic Geochemistry of Natural Waters", Dorchecht : Martinus Nyhoff, (1985), Developments on Biochemistry; V2.

75 – Quentel, F., Madec, C., Courtot-Coupez, J., *Water Res.*,**1986**, *20*, 325.

76 – Florence, T.M., *Water Res.*, **1997**, *11*, 379.

77 – Mark, S.S, and Woodward, G.P., *Anal Chem.*, **1976**, *47*, 1979.

78 – Christopher, M.A .B., Garcia, M.B.Q., Lima, L.F.C., *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *339*, 167.

79 -Stumn, W and Morgan, J.J., – Aquatic Chemistry : "An introdution emphanzing chemistry". 2 ed, New York, John Weley &¨Sons, 1981.

80 - Christ, C. .L and Garrels, R. M. Solutions, minerals, and equilibria [by] Garrels M.R.[and] Christ, C.L., New Yharper & Row [1965].