

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

DANIEL LOCOSELLI GARCEZ

ESTANHO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA
DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA (AFS).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Câmpus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro – SP
2015

549.23 Garcez, Daniel Locoselli
G215e Estanho em amostras ambientais por Espectrometria de
Fluorescência Atômica (AFS) / Daniel Locoselli Garcez. - Rio
Claro, 2015
99 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Metais. 2. FI. 3. HG. 4. Amostras ambientais. I. Título.

DANIEL LOCOSELLI GARCEZ

ESTANHO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA
DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA (AFS).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Câmpus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (Orientador)
CEA/UNESP/ Rio Claro – SP

Prof. Dr. Didier Gastmans
CEA/UNESP/ Rio Claro - SP

Prof. Dr. José Roberto Ferreira
CENA/ USP/ Piracicaba - SP

Rio Claro - SP, 22 de maio de 2015.

Conceito: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário pela oportunidade, confiança e paciência, durante todo o trabalho desenvolvido ao longo desses dois anos. Sou grato por todo o conhecimento acadêmico e de cunho humano, que com ele pude adquirir.

Ao Centro de Estudos Ambientais (CEA) e todos seus profissionais.

Ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, e a todos do Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado.

Aos colegas de trabalho do CEA, que em todos os momentos se mostraram dispostos a me ensinar e, de fato, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores que me instruíram durante a Pós-Graduação e contribuíram para minha formação em Mestre.

Em especial a Juliana Toledo Lima, que sempre esteve presente e me apoiando quando necessário.

A todos que direta e/ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Muito obrigado.

EPÍGRAFE

Cântico Negro

"Vem por aqui" — dizem-me alguns com os olhos doces
Estendendo-me os braços, e seguros
De que seria bom que eu os ouvisse
Quando me dizem: "vem por aqui!"
Eu olho-os com olhos lassos,
(Há, nos olhos meus, ironias e cansaços)
E cruzo os braços,
E nunca vou por ali...
A minha glória é esta:
Criar desumanidades!
Não acompanhar ninguém.
— Que eu vivo com o mesmo sem-vontade
Com que rasguei o ventre à minha mãe
Não, não vou por aí! Só vou por onde
Me levam meus próprios passos...
Se ao que busco saber nenhum de vós responde
Por que me repetis: "vem por aqui!"?

Prefiro escorregar nos becos lamacentos,
Redemoinhar aos ventos,
Como farrapos, arrastar os pés sangrentos,
A ir por aí...
Se vim ao mundo, foi
Só para desflorar florestas virgens,
E desenhar meus próprios pés na areia inexplorada!
O mais que faço não vale nada.

Como, pois, sereis vós
Que me dareis impulsos, ferramentas e coragem
Para eu derrubar os meus obstáculos?...
Corre, nas vossas veias, o sangue velho dos avós,
E vós amais o que é fácil!
Eu amo o Longe e a Miragem,
Amo os abismos, as torrentes, os desertos...

Ide! Tendes estradas,
Tendes jardins, tendes canteiros,
Tendes pátria, tendes tetos,
E tendes regras, e tratados, e filósofos, e sábios...
Eu tenho a minha Loucura !
Levanto-a, como um facho, a arder na noite escura,
E sinto espuma, e sangue, e cânticos nos lábios...
Deus e o Diabo é que guiam, mais ninguém!
Todos tiveram pai, todos tiveram mãe;

Mas eu, que nunca principio nem acabo,
Nasci do amor que há entre Deus e o Diabo.

Ah, que ninguém me dê piedosas intenções,
Ninguém me peça definições!
Ninguém me diga: "vem por aqui!"
A minha vida é um vendaval que se soltou,
É uma onda que se levantou,
É um átomo a mais que se animou...
Não sei por onde vou,
Não sei para onde vou
Sei, que não vou por aí!

José Régio

RESUMO

O presente estudo objetivou estabelecer um método analítico para determinação das concentrações de Sn em amostras naturais. Optou-se pelo acoplamento das técnicas analíticas de espectrometria de fluorescência atômica (AFS), geração de hidretos (HG) e sistema de injeção em fluxo (FI). O desenvolvimento do método considerou a otimização das condições de operação do AFS, da técnica de HG, do sistema FI e dos procedimentos de digestão de amostras ambientais (sólidas e líquidas). Os resultados obtidos demonstraram que as melhores condições para geração de SnH_4 foram alcançadas com redutor (NaBH_4) 4% (m/v) e ácido (HCl) 0,6 mol L^{-1} . A vazão de injeção de amostra otimizadas foi de 1,2 mL min^{-1} , e as vazões de fluxo de reagentes foram 1,2 mL min^{-1} de HCl e 1,6 mL min^{-1} para NaBH_4 . Nestas condições, foi obtida uma relação molar $[\text{BH}_4^-] / [\text{H}^+]$ de 1,62 para as reações de geração de hidreto de Sn. O volume de amostra injetado foi definido como 500 μL . Para as digestões de solo e sedimento em equipamento de micro-ondas, foi definido o uso dos volumes de ácidos 3 mL HNO_3 + 1 mL HCl. Após o desenvolvimento do método analítico, este foi aplicado em matrizes ambientais. Para tanto, foram realizadas amostragens de solo, sedimento e água, em duas áreas sob ação antrópica distintas, sendo estas: área de beneficiamento de cassiterita em Corumbataí/SP e área da Baía da Ilha Grande/RJ. Na primeira área de estudo os resultados indicaram ter ocorrido alteração da qualidade natural do ambiente, em decorrência das atividades ali desenvolvidas. No segundo caso não foram observados teores de Sn no ambiente, em concentrações incomuns para regiões marinhas. Por fim, o método analítico desenvolvido foi comparado com a técnica ICP OES e material de referência certificado, mostrando-se eficiente (preciso, exato e robusto) para determinação de Sn em amostras de solo, sedimento e água (concentração total e dissolvida).

Palavras-chave: estanho, AFS, HG, FI, amostras ambientais.

ABSTRACT

The present study aimed to establish an analytical method to determine tin concentrations in natural samples. It was opted for the coupling of the analytical techniques: atomic fluorescence spectrometry (AFS), hydride generation (HG) and flow injection system (FI). The development of the method considered the AFS operating conditions, the HG technic, the FI system and the digestion procedures of the field samples (solid and liquid). The results showed that the best conditions for the generation of SnH_4 were obtained with reductant (NaBH_4) 4% (m/v) and acid (HCl) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. The optimized flow rates for the device used in this study were $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ of sample, $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ of HCl and $1,6 \text{ mL min}^{-1}$ of NaBH_4 . In these conditions, it was obtained a molar relationship $[\text{BH}_4^-] / [\text{H}^+]$ equal to 1,62 for the reactions of stanene. The sample volume injected was $500 \mu\text{L}$. The acid volumes defined for the microwave digestion of soil and sediment samples were equal to $3 \text{ mL HNO}_3 + 1 \text{ mL HCl}$. After the development of the analytical method, this procedure was applied to analyze the environmental samples described below. Soil, sediment and water samples were collected in two areas under different anthropogenic activities: processing area of cassiterite in Corumbataí/SP and an area of Ilha Grande Bay/RJ. In the first study area, the obtained data indicated that there was alteration in the natural quality of the environment as a result of the activities developed in that site. In the second area, was not observed Sn content in the environment, in unusual concentrations for marine regions. Finally, the analytical method was compared with the ICP OES technique and certified reference material, and it showed to be efficient (in precision, accuracy and ruggedness) to determine Sn in soil, sediment and water samples (total and dissolved concentrations).

Keywords: tin, AFS, HG, FI, environmental samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Localização da área de beneficiamento de cassiterita em Corumbataí - SP.	36
Figura 2.	Localização da Baía da Ilha Grande/RJ.....	41
Figura 3.	Localização dos pontos de coleta na área de beneficiamento de cassiterita em Corumbataí - SP.....	50
Figura 4.	Localização dos pontos de coleta na Baía da Ilha Grande – RJ.	54
Figura 5.	Diagrama do sistema de injeção em fluxo (FI) utilizado.	61
Figura 6.	Curva analítica – Teste com NaBH ₄ 2% (m/v).	66
Figura 7.	Curva analítica – Teste com NaBH ₄ 4% (m/v).	67
Figura 8.	Curva analítica – Teste com NaBH ₄ 6% (m/v).	67
Figura 9.	Curva analítica – Teste com HCl 0,3 mol L ⁻¹	69
Figura 10.	Curva analítica – Teste com HCl 0,6 mol L ⁻¹	69
Figura 11.	Curva analítica – Teste com HCl 1 mol L ⁻¹	70
Figura 12.	Curva analítica – Teste com HCl 2 mol L ⁻¹	70
Figura 13.	Curva analítica – Teste com HCl 4 mol L ⁻¹	71
Figura 14.	Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 2,6 mL min ⁻¹	72
Figura 15.	Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 4 mL min ⁻¹	72
Figura 16.	Curva analítica – Vazão total das amostras e HCl 2,4 mL min ⁻¹ ; Vazão do NaBH ₄ 1 mL min ⁻¹	73
Figura 17.	Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 4 mL min ⁻¹	74
Figura 18.	Sinais analíticos dos volumes de amostras injetados (250 µL, 500 µL e 1000 µL).....	75
Figura 19.	Sinais analíticos para o método otimizado - soluções-padrão de 0 a 25 µg L ⁻¹	76
Figura 20.	Amostra de água superficial (AS-01), antes e depois da digestão por UV.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Concentrações médias de Sn em diferentes matrizes geológicas.	22
Tabela 2.	Resumo dos artigos citados, contando com as características instrumentais, reagentes, vazões dos gases, tipo de amostra analisada e limites de detecção obtidos.	34
Tabela 3.	Matrizes, pontos de coleta e coordenadas geográficas - Área de beneficiamento de cassiterita.	47
Tabela 4.	Características dos pontos de coleta e vias de transporte dos contaminantes na área de beneficiamento de cassiterita.	49
Tabela 5.	Matrizes, pontos de coleta e coordenadas geográficas - Baía da Ilha Grande -RJ.	52
Tabela 6.	Características dos pontos de coleta e vias de transporte dos metais na Baía da Ilha Grande.	53
Tabela 7.	Parâmetros de operação do digestor micro-ondas.	55
Tabela 8.	Proporções de ácidos utilizadas nos testes de digestão por micro-ondas.	56
Tabela 9.	Vazões testadas para o transporte das amostras e reagentes ao AFS.	59
Tabela 10.	Condições de operação do AFS para o método analítico.	60
Tabela 11.	Efeito das concentrações de NaBH ₄ na sensibilidade do AFS.	66
Tabela 12.	Efeito das concentrações de HCl na sensibilidade do AFS.	68
Tabela 13.	Efeitos das vazões das amostras e reagentes na sensibilidade do AFS (Teste 1).	72
Tabela 14.	Efeitos das vazões da amostra e reagentes na sensibilidade do AFS (Teste 2).	73
Tabela 15.	Efeitos dos volumes de amostra injetados em fluxo (250 µL, 500 µL e 1000 µL)	75
Tabela 16.	Efeito das proporções de ácido para digestão de solo e sedimento por micro-ondas.	76
Tabela 17.	Resultados analíticos das amostras de solo e sedimento da área de beneficiamento de cassiterita.	78
Tabela 18.	Resultados analíticos de solo e sedimento comparados aos valores de referência ambiental para a área de beneficiamento de cassiterita.	79
Tabela 19.	Resultados analíticos das amostras de água superficial da área de beneficiamento de cassiterita.	81
Tabela 20.	Resultados analíticos de água superficial comparados aos valores de referência ambiental para a indústria de beneficiamento de cassiterita.	82
Tabela 21.	Resultados analíticos das amostras de sedimento da Baía da Ilha Grande.	84
Tabela 22.	Resultados analíticos das amostras de água da Baía da Ilha Grande.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Atomic Absorption Spectrometry
ACAS – Águas Centrais do Atlântico Sul
ANA – Agência Nacional de Águas
AFSD – Atomic Fluorescence Spectrometry Dispersive
AFSND – Atomic Fluorescence Spectrometry Non-Dispersive
BDCHL - Boosted Discharge Hollow Cathode Lamp
BIG – Baía da Ilha Grande
CEA – Centro de Estudos Ambientais
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDL – Electrodeless Discharge Lamps
EFS - Extração em Fase Sólida
EPA –Environmental Protection Agency
FIA – Flow Injection System
GLS – Gas Liquid Separator
ICP OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer
ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
IED-BIG - Instituto de Ecodesenvolvimento da Baía da Ilha Grande
LD - Limite de Detecção do Método Analítico
LQ - Limite de Quantificação do Método Analítico
SD – Desvio Padrão
Sn – Estanho
TBT - Tributilestanho
TEBIG - Terminal Marítimo da Baía da Ilha Grande
TEMAMF - Terminal Marítimo Almirante Maximiniano Fonseca
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
mg L⁻¹ – Miligrama por litro
µg L⁻¹ – Micrograma por litro
nm L⁻¹ – Nanograma por litro
mol L⁻¹ – Mol por litro
°C – Grau Celsius
Pa – Pascal
nm – Nanômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
1.1	Objetivo Principal.....	16
1.2	Objetivo Secundário	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Metais	17
2.2	Estanho.....	22
2.3	Metodologia Analítica	26
3	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	35
3.1	Área de Beneficiamento de Cassiterita - SP	35
3.2	Baía da Ilha Grande - RJ.....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Materiais e Equipamentos Utilizados	43
4.1.1	Equipamentos	43
4.1.2	Reagentes	44
4.1.3	Padrões Analíticos	44
4.2	Amostragem	45
4.2.1	Área de Beneficiamento de Cassiterita - SP	46
4.2.2	Baía da Ilha Grande - RJ.....	51
4.3	Preparo das Amostras.....	55
4.3.1	Solos e Sedimentos	55
4.3.2	Águas	57
4.4	Otimização do Método Analítico.....	57
4.5	Validação do Método Analítico	62
4.6	Padrões de Referência Ambiental Adotados	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1	Otimização do Método Analítico.....	65
5.1.1	Efeito da Concentração do Borohidreto de Sódio (NaBH_4)	65
5.1.2	Efeito da Concentração de Ácido Clorídrico (HCl)	68
5.1.3	Efeito das Vazões do Sistema de Injeção em Fluxo	71
5.1.4	Efeito do Volume de Amostra Injetado	74
5.1.5	Efeito das Proporções de Ácidos para Digestão por Micro-ondas	76
5.1.6	Digestão por Radiação UV	77
5.2	Precisão e Limite de Detecção do Método Analítico.....	77
5.3	Determinação de Sn nas Amostras da Área de Beneficiamento de Cassiterita.....	78
5.3.1	Solo e Sedimento	78
5.3.2	Água Superficial	81
5.4	Determinação de Sn nas Amostras da Baía da Ilha Grande	83
5.4.1	Sedimento Marinho	83
5.4.2	Água do Mar.....	84
6	CONCLUSÕES	86
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O desenvolvimento urbano, industrial e agrícola no Brasil, aliado a falta de gestão ambiental, vem promovendo o constante surgimento de áreas impactadas ou contaminadas, quer seja com relação ao compartimento solo, água superficial e subterrânea, ou mesmo o ar atmosférico. O desconhecimento, ou descaso, em relação aos impactos ambientais oriundos dos processos produtivos industriais, incluindo a incorreta gestão da matéria prima e a falta de gestão dos resíduos gerados, propiciou um elevado número de áreas afetadas por compostos e substâncias tóxicas à saúde humana e ao ambiente. Tal fato também se aplica ao setor de resíduos e ao setor de serviços.

As fontes poluidoras fixas, tais como áreas industriais, agrícolas, minerações e usinas termoelétricas, têm papel fundamental na dinâmica de distribuição e concentração de contaminantes no ambiente. No entanto, fontes difusas como precipitação e dispersão atmosférica, podem contribuir significativamente para a contaminação do solo e águas superficiais (HAUPT, 2009).

O impacto dos contaminantes sobre os recursos hídricos tem efeito direto sobre a população humana, pois se torna um fator limitante da disponibilidade destes para o abastecimento público, além de atividades relacionadas à aquicultura e atividades agrícolas, dentre outras. Por sua vez, a contaminação do solo pode restringir o uso e ocupação da área e inviabilizar atividades agrícolas devido à transferência de certos compostos ou elementos contaminantes para as espécies vegetais cultivadas (HOMA et. al., 2002).

Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, publicado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), uma área contaminada pode ser definida como:

“Área onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger”.

Devem ser entendidos como bens a proteger, a saúde humana e o ambiente.

Com esta definição, o órgão ambiental associa diretamente o termo poluição ao termo contaminação.

Branco (1988) cita a definição de poluição como a introdução de energia e matéria em lugar inadequado. Nesta definição, considera o ciclo natural dos elementos nos ecossistemas, e a reciclagem contínua e natural de energia e matéria introduzida nos mesmos, em um estado de equilíbrio. Assim, o desequilíbrio entre a taxa de introdução e a taxa de consumo de energia e matéria, gera a poluição.

No entanto, para Branco (1988) os impactos causados por aporte de resíduos especificamente tóxicos nos compartimentos ambientais, distinguem-se do conceito de poluição descrito. Nestes casos, ao invés de poluição prefere-se falar em contaminação tóxica. O termo tóxico relaciona-se a uma substância nociva por suas propriedades e composição, enquanto a poluição independe da composição química de uma matéria específica.

Em 2007, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E, a qual revia o conceito de área contaminada, com ênfase no efetivo risco à saúde humana oriundo da área impactada:

“Área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria, anteriormente classificada como área contaminada sob investigação na qual, após a realização de avaliação de risco, foram observadas quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana”.

Neste contexto, surge a preocupação relacionada à questão da contaminação do ambiente, a qual tem sido objeto de grande discussão, tanto em âmbito federal, no Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), com a publicação das Resoluções nº 357/2005, nº 396/2008, nº 420/2009 e nº 430/2011, quanto em âmbito Estadual, em razão da Lei Estadual nº 13.577/2009 de São Paulo, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, regulamentada pelo Decreto 59.263, de 5 de junho de 2013.

Desta forma, observa-se que no Brasil a questão da contaminação do solo e das águas, tem sido objeto de estudo e desenvolvimento do arcabouço legal por parte dos órgãos ambientais há cerca de poucas décadas.

Dentre os contaminantes que afetam o ambiente tem-se o grupo dos metais. Estes ocorrem naturalmente no ambiente e suas concentrações nos compartimentos ambientais são muito distintas, geralmente associadas ao arcabouço geológico da área. Entretanto, fontes antrópicas como atividades de mineração, agrícolas, industriais, dentre outras, podem impactar o ambiente com elevação dos níveis naturais de metais. Em muitos casos estes níveis podem alcançar concentrações com efeitos nocivos aos organismos.

Segundo Baird (2002), os metais se diferenciam de outros contaminantes por não serem passíveis de degradação. Esta característica pode promover acúmulo destes nos solos, sedimentos e águas, o que implica em uma maior toxicidade. Através da circulação destes pelas cadeias alimentares podem ocorrer processos de bioacumulação e biomagnificação, que por sua vez também aumentam a toxicidade.

O avanço industrial, agrícola e urbano no Brasil, desde o início do século passado, promoveu o surgimento de áreas contaminadas por metais, atingindo o solo, sedimentos, água superficial e subterrânea, e mesmo o ar.

Com relação ao estanho (Sn), a entrada deste metal no ambiente se dá por processos naturais como atividade vulcânica e erosão, e atividades humanas como extração e beneficiamento de cassiterita, fundição e refino, queima de carvão e óleo, incineração de resíduos, produção e uso de compostos de Sn.

O desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para a determinação de Sn em amostras ambientais é de fundamental importância. As reduzidas concentrações deste elemento (particularmente quando na forma de TBT – do inglês *tributyltin*) em amostras de água e material biológico, na ordem de partes por bilhão ou trilhão, requer a aplicação de métodos analíticos extremamente sensíveis. Com efeito, a *Environmental Protection Agency* (USEPA, 2015), considera concentrações iguais ou maiores que $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (THQ-0,1), de compostos de TBT na água, como tóxicas à saúde humana.

Dentre as técnicas analíticas utilizadas atualmente para determinação de metais, em matrizes como solo, água e material biológico, destacam-se as técnicas espectrométricas:

- de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS);
- de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- de absorção atômica acoplada à geração de hidretos (HG-AAS);
- de fluorescência atômica acoplada à geração de hidretos (HG-AFS).

A ICP-MS é uma técnica analítica instrumental efetiva para determinação de Sn em nível ultratraço em vários tipos de amostras (FORNIELES et. al, 2013). Contudo, esta técnica apesar de ter outros atrativos, como capacidade de determinação multielementar, exige altos investimentos capitais e operacionais, restringindo assim a abrangência de sua aplicação.

Com instrumentação um pouco mais simples e menos dispendiosa que a ICP-MS, a ICP OES, apesar de importante para análise de algumas amostras, como, solos, sedimentos, alimentos e alguns materiais biológicos, geralmente, não oferece limite de detecção suficiente para determinação de Sn em amostras de águas (ROSE et.al., 2001).

O uso do AAS para determinação de Sn, frequentemente requer seu acoplamento à geração de hidretos. No entanto, quando comparada com a HG-AFS, a técnica é instrumentalmente mais cara e complexa, e analiticamente menos sensível e seletiva que a HG-AFS.

Particularmente para elementos que formam hidretos, a HG-AFS é uma técnica poderosa de análise quantitativa em água, materiais biológicos e amostras agrícolas, devido sua alta sensibilidade, alta seletividade e custos operacionais e de capital reduzidos.

Embora a espectrometria de fluorescência atômica já tenha sido empregada para determinação de vários elementos que formam hidretos (Hg, As, Se, Sb, Te, Bi) poucos são os trabalhos descritos na literatura para determinação de Sn. Quando se associa a determinação de Sn a estudos ambientais, se torna ainda mais restrito o assunto na literatura. Ademais, para determinação por espectrometria atômica de espécies organometálicas de Sn (TBT, Dibutilestanho, Trifenilestanho, etc.), são necessárias técnicas acopladas, que podem envolver a extração, separação e detecção do elemento.

Estas espécies, quando presentes no ambiente, geralmente são encontradas em baixas concentrações, na ordem de ng ou µg (por kg ou L). A determinação de organometálicos por técnicas acopladas requer da determinação do Sn total nas amostras. Mesmo estudos recentes envolvendo a análise de especiação, normalmente necessitam do conhecimento da concentração total do elemento para avaliar a exatidão e abrangência dos resultados. Assim, são de fundamental importância estudos envolvendo a utilização da HG-AFS para determinação de Sn, particularmente para amostras ambientais.

A importância da preservação dos compartimentos ambientais, quando entendidos como recursos naturais, implica na necessidade de monitorar e controlar a contaminação desses ambientes com relação aos metais potencialmente tóxicos. As concentrações de metais que podem gerar riscos a saúde humana nestes ambientes podem ser bastante reduzidas, e métodos analíticos que permitam quantificar com exatidão estas concentrações são imprescindíveis para o monitoramento ambiental.

1.1 Objetivo Principal

Este trabalho teve como objetivo principal estabelecer um método analítico para determinação das concentrações de Sn, através da otimização das condições de operação do espectrômetro de fluorescência atômica, da técnica de geração de hidretos, do sistema de injeção em fluxo e dos procedimentos de digestão de amostras ambientais (sólidas e líquidas).

1.2 Objetivo Secundário

Determinar as concentrações de Sn em amostras ambientais, de áreas sob ação antrópica, por meio da aplicação do método de espectrometria de fluorescência atômica associada a um sistema de injeção em fluxo com geração de hidretos (FI-HG-AFSD).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais

Apesar da ocorrência natural e sendo alguns essenciais à vida, os metais podem ser tóxicos a diversos organismos, dado as concentrações do metal a qual são expostos. Processos naturais como erosão, vulcanismo, processos de pedogênese, como o intemperismo geoquímico, promovem a liberação destes da crosta terrestre.

Em geoquímica os metais são classificados de acordo com a sua abundância ou concentração, na crosta terrestre, em elementos maiores ($> 1\%$), elementos menores (entre 1 e $0,1\%$), e elementos vestigiais ($< 0,1\%$), conforme sugerido por Bonin (1995) e Hancock e Skinner (2000). No âmbito da geoquímica os elementos vestigiais também são denominados como elementos traço, e estão presentes na crosta terrestre em concentrações inferiores a $0,1\%$, e apresentam densidade superior a 5 g/m^3 e número atômico maior do que 11 (PITRAT, 2010). Pelo exposto, o Sn pode ser classificado como um elemento traço.

Outra maneira de classificar os metais é por meio da definição de metais pesados. Segundo Lima e Merçon (2011), as definições reportadas na literatura são distintas, e vão desde definições por massa específica à toxicologia e contextos ambientais. Dentre estas definições, Duffus (2002) apresentou à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os resultados de uma vasta revisão bibliográfica, e constatou que as definições mais encontradas referem-se às propriedades químicas: massa específica $> 3,5 \text{ g/cm}^3$ até $> 7 \text{ g/cm}^3$ (dependendo do autor); massa atômica superior a do sódio (23u); número atômico superior ao do cálcio (20). O Sn possui massa específica de $7,3 \text{ g/cm}^3$, massa atômica 118,7u e número atômico 50. Para COSTA et al. (2004), metais pesados são elementos químicos que possuem densidade superior a $6,0 \text{ g/cm}^3$ ou número atômico maior do que 20. Neste contexto o Sn pode ser definido como um metal pesado.

Os metais pesados podem ser divididos em essenciais e não essenciais, dado a seus efeitos no desenvolvimento do organismo humano. Os metais essenciais são assim denominados, pois sua ausência em uma dieta alimentar e, portanto, no organismo, pode acarretar anomalias funcionais e estruturais. Em reduzidas concentrações os metais essenciais tem papel fundamental no

metabolismo dos seres vivos como o ferro, o zinco, o manganês, o cobre, o cobalto, o molibdênio e o boro (MASON, 2013).

A ação antrópica gera um grande aporte de elementos metálicos ao ambiente, destacando-se as atividades de mineração, industriais, as atividades agrícolas, com o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas, a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia em usinas termoeletricas e automóveis.

Diferente de outros contaminantes, a ação biológica ou processos químicos não podem destruir os metais, embora alguns processos possam transformar metais de uma espécie para outra (estados de valência), ou convertê-los entre orgânico e inorgânico (EPA, 2007). Os metais são resistentes à ação de fatores naturais como luz, calor e oxidantes. Estas características dos metais implicam na possibilidade do aumento da concentração em diversos compartimentos ambientais e na biota, aumentando sua toxicidade. Neste sentido, os solos e sedimentos são os compartimentos últimos de retenção dos metais (SARKAR et al., 2014), bem como a biota através da bioacumulação e biomagnificação.

As questões chave em relação à contaminação por metais estão relacionadas ao seu tempo de residência, à especiação química do metal, à biodisponibilidade e à bioacumulação (EPA, 2007).

Todos os compartimentos ambientais podem ser afetados pela contaminação por metais. O ar atmosférico pode conter teores elevados, carregados em material particulado pela ação dos ventos, principalmente em locais próximos a fontes pontuais como mineradoras e indústrias. As partículas suspensas no ar, posteriormente são depositadas no solo e corpos d'água, com meia vida atmosférica geralmente curta, entre 7 e 30 dias (LANGMUIR et al., 2004).

O solo se caracteriza por ser um dos compartimentos ambientais que mais retém a contaminação. Fatores ambientais que podem mitigar a contaminação em ar e água, como dispersão e diluição, não atuam de forma eficiente no solo. A ação antrópica relacionada à extração e usos de elementos químicos de minérios, vem aumentando a presença de alguns elementos no ambiente. Nos últimos séculos alguns destes elementos químicos, dentre estes certos metais pesados como As, Cd, Cu e Pb, tiveram sua concentração natural de base (CNB) alterada devido às transformações realizadas pelo homem (TSALEV e ZAPRIANOV, 1995).

Kabata-Pendis e Adriano (1995) apontam que alguns elementos-traço como As, Cd, Co, Se e Pb, tiveram seu teor natural aumentado, reportado em estudo

realizado na superfície de solos arenosos na Polônia. Assim, atividades operadas pelo homem, como as relacionadas à extração e beneficiamento de minérios, promoveram o aumento da concentração de metais na superfície terrestre.

Atualmente, é comum observar inúmeras áreas com o solo contaminado por metais em áreas urbanas, devido à disposição irregular de resíduos industriais ou mesmo domésticos, bem como áreas agrícolas em decorrência dos insumos químicos ou minerais aplicados nas lavouras.

Os solos brasileiros possuem características muito distintas no seu perfil pedológico. Frequentemente, nos primeiros 20 cm há o predomínio de matéria orgânica, estando esta camada sobreposta a camadas com pouca matéria orgânica e muitos óxidos de ferro, alumínio, manganês e argilominerais (IANHEZ, 2003). A presença de matéria orgânica promove uma maior retenção de metais no horizonte superficial e tal retenção aumenta quando o metal possui grande capacidade de interação com ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, com os óxidos de ferro e alumínio e argilominerais como caulinitas, vermiculitas, esmectitas, por exemplo (MORAES, 2007). Estas interações entre os metais e os solos pode se dar pela adsorção à superfície das partículas minerais, à complexação com partículas húmicas e por processos de precipitação (BAIRD, 2002).

Apesar das características intrínsecas de retenção de metais pelo solo, uma vez depositados e acumulados neste compartimento, pode ocorrer a transferência dos elementos para outros compartimentos como água superficial (por escoamento de superfície e transporte pelo ar) e água subterrânea (lixiviação).

No tocante às águas continentais, as perspectivas futuras são negativas. É comum a ocorrência de contaminação por metais nos corpos d'água no entorno de mineradoras, áreas de disposição de resíduos, áreas industriais e agrícolas. As águas dos mananciais de regiões urbanas também merecem atenção e podem ser severamente impactadas por metais.

Na água ocorrem as frações totais e dissolvidas de metais. Na fração dissolvida estão presentes as formas iônicas ou livres dos elementos metálicos, sendo estas mais facilmente incorporadas pelos organismos, entrando na cadeia alimentar (RAND e PETROCELLI, 1985). As frações totais referem-se aos metais adsorvidos à superfície de partículas em suspensão, como o material coloidal e matéria orgânica (ROESIJADI & ROBINSON, 1994), e também considera toda a fração dissolvida presente na água. É conhecido que as espécies iônicas dos metais em água possuem maior toxicidade que a fração total.

Fatores ambientais como concentração dissolvida, partição entre a fase dissolvida e particulada, pH, temperatura e concentração de carbono orgânico dissolvido, estão diretamente relacionados com a biodisponibilidade e, portanto, a toxicidade dos metais na água (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

Na água, as espécies iônicas livres podem sofrer transformações físicas ou químicas como complexação, adsorção em partículas sólidas suspensas, precipitação, bioacumulação e biomagnificação (LANGMUIR et al., 2004).

Devido à ocorrência de diferentes espécies de elementos em matrizes ambientais, são comumente empregadas técnicas de especiação química para distinção destas espécies. As diferentes espécies químicas possuem mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade distintas.

A IUPAC (2003) define a análise de especiação como a atividade analítica de identificar e/ou quantificar uma ou mais espécies de um elemento. As espécies químicas são definidas como a forma específica de um elemento (estado de oxidação, composição isotópica, estrutura molecular/complexo). Por sua vez, a especiação de um elemento verifica a distribuição de uma espécie química do elemento na amostra.

As águas marinhas costeiras também são alvo da contaminação por metais. Estes metais podem chegar às áreas costeiras através das águas fluviais naturais e contaminadas, precipitação, transporte pelo ar ou devido a atividades humanas desenvolvidas nestas áreas.

Embora os contaminantes metálicos possuam baixa solubilidade na água, em ambientes estuarinos estes contaminantes tendem a estar associados ao material em suspensão na coluna d'água, o que permite o transporte para áreas mais distantes da fonte de contaminação original (KEHRIG et al., 2011; PARAQUETTI et al., 2004). Uma vez nos ambientes aquáticos os metais tendem a se associar ao

material em suspensão. No decorrer do tempo os metais traços tendem a acumular-se nos sedimentos de fundo de rios, lagos e mares, pela deposição do material suspenso (LE GOFF e BONNOMET, 2004; CHAPMAN, 1996).

A despeito disto, os metais dissolvidos presentes nas águas marinhas ou continentais podem ser incorporados aos organismos aquáticos através de suas interações biológicas com o meio, podendo ser transferidos através da cadeia trófica a níveis superiores. Neste processo podem ocorrer os efeitos de bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação.

A bioconcentração é definida como a absorção de compostos ou elementos químicos por organismos aquáticos através do contato com a água, não considerando a dieta alimentar dos referidos organismos (MANCE, 1990; LE GOFF e BONNOMET, 2004). A bioacumulação refere-se ao processo mencionado e também considera o acúmulo dos compostos através da ingestão de alimento (GRAY e POLLUT, 2002), e caracteriza-se pelo incremento da concentração nos tecidos da biota em relação aos compostos dissolvidos na água.

Quando a concentração do composto ou agente químico presente nos tecidos do organismo é superior à concentração no nível trófico subjacente, tem-se a biomagnificação (REINFELDER et al., 1998).

Com relação aos sedimentos marinhos ou continentais, a presença dos metais traço nestes pode torná-los uma fonte potencial de contaminação. Os processos que condicionam a retenção dos metais nos sedimentos são a adsorção, troca catiônica, precipitação, complexação, floculação ou são incorporados em posições inertes do sedimento (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

Förstner e Wittmann (1981) evidenciam que dentre os compartimentos ambientais o sedimento é o que possui maior capacidade de acúmulo de metais, podendo ocorrer o reprocessamento e transferência destes metais para a água.

Os metais presentes nos sedimento podem ser remobilizados por diversos fatores químicos e físicos como mudanças no potencial redox, redução do pH na coluna d'água (SALOMONS e FORSTNER, 1984; CALMANO et al., 1993; LANGMUIR et al., 2004), ressuspensão das formas precipitadas do metal complexado ou adsorvido (NEWMAN e WATLING, 2007).

Os sedimentos acabam por sequestrar e concentrar os metais, e através de processo de remobilização podem atuar como uma nova fonte de contaminação, após anos da contaminação inicial (PITRAT, 2010). Estudos sobre contaminação por

metais que contemplem os sedimentos são importantes, pois possibilitam a avaliação da intensidade de uma alteração ambiental (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

2.2 Estanho

O Sn é um metal prateado não ferroso e classificado como um elemento vestigial, raramente encontrado na forma pura na crosta terrestre (CABRAL e CABRAL, 1987; EMSLEY, 1998). Estima-se represente apenas 0,0001% dos elementos químicos formadores da crosta terrestre, de forma que, em média, uma tonelada de rochas possua uma grama de Sn. Seus principais estados de oxidação são o Sn (II) e Sn (IV).

Pode estar presente no ambiente nas formas inorgânica e orgânica, sendo a forma orgânica produzida principalmente pela metilação do Sn inorgânico (RÜDEL, 2003), embora a maioria dos compostos organoestanosos sejam de origem antrópica (NORDBERG et al., 2007). Para o uso comercial, o Sn inorgânico pode ser encontrado nas formas de estانات de sódio e potássio, cloretos (II ou IV), óxido (II) e fluoreto (II).

Na **Tabela 1**, pode-se observar as concentrações médias de Sn na crosta terrestre, em algumas rochas e de maneira geral para solos.

Tabela 1. Concentrações médias de Sn em diferentes matrizes geológicas.

Matriz	Concentração
Crosta Continental	2,3 mg kg ⁻¹
Crosta Continental Superior	2,5 mg kg ⁻¹
Granitos, Granodioritos	3,6 mg kg ⁻¹
Arenitos, Quartzitos	0,6 mg kg ⁻¹
Argilitos, Xistos	5,0 mg kg ⁻¹
Solos	4,0 mg kg ⁻¹

Adaptado de Reimann e Caritat, (1998), in Ribeiro (2005).

No entanto, Alloway (1995) reporta que estudos ao redor do mundo têm mostrado que solos e sedimentos com elevado teor de matéria orgânica, foram observadas concentrações de 80-100 e 239 mg kg⁻¹ de Sn, respectivamente (ALLOWAY, 1995).

Não é elemento comumente observado em amostras ambientais e sua ocorrência poderá indicar alteração da qualidade ambiental (CSUROS e CSUROS, 2002).

O Sn é obtido principalmente pelo beneficiamento do mineral cassiterita (SnO₂), mas pode ser obtido de outros minerais como a estanita (Cu₂FeSnS₄) e a cilindrita (FePb₃Sn₄Sb₂S₁₄). A cassiterita possui elevados teores de Sn variando de 60 a 78,9%.

Nas atividades de mineração pode ser obtido a partir do minério primário por métodos de lavra, ou a partir do minério secundário, por dragagem em depósitos aluvionares ou coluvionares em depósitos tipo *placer*, sendo este o método de exploração mais utilizado. O minério primário corresponde à rocha dura, que não passou pelos processos de intemperismo e concentração de cassiterita, como ocorre no minério secundário (DNPM, 2014).

Os maiores produtores de Sn são China, Indonésia, Peru, Austrália, Bolívia e Brasil, que respondem por 93% da produção anual. O Brasil possui cerca de 11% das reservas de Sn do mundo, e produziu cerca de 12.596 toneladas do metal em 2007, representando 3,71% da produção mundial. É o sexto maior produtor do mundo e mais de 90% das reservas brasileiras estão localizadas na região amazônica (DNPM, 2014).

O Sn é utilizado em inúmeros processos produtivos, sendo amplamente empregado em diversas atividades industriais. Destacam-se pelo uso do Sn as indústrias elétrica-eletrônica, como componente de soldas, as indústrias químicas, a siderurgia com a fabricação de ligas metálicas, o uso como revestimento de proteção para outros metais como em embalagens anticorrosão (folha-de-flandres), a indústria naval e automobilística. O dióxido (SnO₂) é empregado no processo de vitrificação da cerâmica e, quando misturado com outros óxidos metálicos, serve de pigmento para a cerâmica. O dicloreto de estanho (SnCl₂) é utilizado como agente redutor em sínteses orgânicas e inorgânicas. O tetracloro de estanho (SnCl₄) e o dicloreto de dimetilestanho (Me₂SnCl₂) são utilizado na fabricação de vidros, conferindo ao material maior resistência à riscos. Os sais de estanho também são

utilizados para sínteses orgânicas e como intermediário na produção de compostos orgânicos (FILGUEIRAS, 1998). O fluoreto de estanho (SnF_2) é utilizado nos cremes dentais para profilaxia de cáries.

Apesar de não ser volátil sobre condições naturais, possuindo pressão de vapor de 1 Pa e ponto de ebulição de 2.701,85 °C, dependendo da fonte de emissão e propriedades como tamanho e densidade de partículas a que esteja associado, o mesmo pode ser carregado no ar, pela ação dos ventos (WHO, 2005). Ainda no ar o Sn pode estar na forma de fumos ou gás, podendo ser transportado pelo vento ou depositado pela chuva (CETESB, 2012).

Os maiores lançamentos no ambiente, entretanto, podem ser encontrados associados a indústrias de produção de compostos orgânicos de estanho e próximos a jazidas do minério de Sn (RUDEL, 2003).

O dióxido de estanho é estável, o que implica em uma baixa mobilidade do Sn. No ambiente geoquímico secundário apresenta fraca mobilidade, pois tem forte interação com minerais argilosos (RIBEIRO, 2006). Dentre as barreiras geoquímicas do Sn se destacam o pH e também a estrutura física da cassiterita, que implica uma resistência à meteorização (RIBEIRO, 2005, apud REIMANN e CARITAT, 1998, p. 40).

As vias de ingresso das formas inorgânicas e orgânicas do Sn são a ingestão, inalação e contato dérmico. O Sn inorgânico possui baixa toxicidade devido à reduzida taxa de absorção pelo trato digestório, mas pode ter sua absorção influenciada pela dose e pela presença de outras substâncias (WHO, 2005).

A ingestão de Sn inorgânico através do consumo de alimentos enlatados é a forma de intoxicação mais comum de contaminação. O Sn está presente na folha-de-flandres e é transferido para o alimento na forma de Sn II, sendo este estado de oxidação mais facilmente absorvido pelo organismo do que o Sn IV (NORDBERG e FOWLER, 2007). Nesse estado de valência o Sn pode causar uma resposta toxicológica aguda (BLUNDEN e WALLACE, 2003).

Estudos indicam que a contaminação por Sn inorgânico pode influenciar na absorção de metais essenciais como o zinco (WHO, 2005), afetando o metabolismo e prejudicando o desenvolvimento dos organismos.

Certas populações estão mais sujeitas a exposição de níveis incomuns de Sn, como em áreas próximas a minerações, no entorno de fundições e indústrias produtoras de compostos orgânicos. Estudo realizado por Borges (2008), com habitantes próximos a mineradoras de cassiterita e expostos ao Sn inorgânico, revelou concentrações incomuns de Sn inorgânico em leite humano para amamentação, o que sugeriu uma contaminação por parte das mães.

Os estudos em seres humanos e animais têm relatado que a ingestão de grandes quantidades de compostos inorgânicos de estanho pode produzir dores no estômago, anemia, e danos no fígado e nos rins (CETESB, 2012). Mais estudos são necessários sobre os efeitos fisiológicos do Sn inorgânico no organismo por exposição crônica (BORGES, 2008).

O Sn também pode ser encontrado na forma organometálica. A metilação do Sn inorgânico pode ocorrer naturalmente, por processos bióticos e abióticos (EBDON et al., 1998; RÜDEL, 2003; WHO, 2005; CHEN et al., 2007). Sob condições ambientais específicas a metilação do Sn se dá pela atividade microbiológica (ATSDR, 2014).

Dentre o grupo dos metais, o Sn é que possui maior número de compostos organometálicos produzidos pelo homem, com o aumento crescente da produção anual destes para fins comerciais nos últimos 50 anos (HOCH, 2001).

Os compostos orgânicos do Sn são utilizados em diversos processos produtivos industriais. São usados na fabricação de plásticos, agrotóxicos, como preservantes da madeira, algodão, papel, na indústria de vidros, automotiva, repelentes para roedores, tendo destaque as tintas anti-incrustantes utilizadas pela indústria náutica. Estas tintas utilizam a forma orgânica do estanho conhecida como TBT, e podem conter até 20% (m/m) do composto, que acaba por ser transferido para a água no decorrer do tempo. O TBT tem como produtos de degradação o DBT (do inglês *dibutiltin*) e MBT (do inglês *monobutiltin*). Os compostos organometálicos de Sn possuem maior toxicidade quando comparados às espécies inorgânicas, e quanto maior o número de grupos alquilas ligados ao Sn, maior é a toxicidade do composto (HARISON e RAPSOMANIKIS, 1989).

Os compostos organoestanosos usados como pesticidas são outra fonte de contaminação, podendo contaminar solos, águas superficiais e subterrâneas. Na forma de trifenilestanho são utilizados como agentes fungicidas em lavouras extensivas como café, cacau e arroz.

Hoch (2001) relata outra fonte de contaminação por organoestanosos, as tubulações de PVC. Estes compostos são utilizados na estabilização de tubos de PVC e são transferidos gradativamente para a água. Sadiki (1999) constatou a contaminação em água potável, oriunda de tubos de PVC, por monometilestanho, dimetilestanho, monobutilestanho e dibutilestanho.

Os compostos organoestanosos são mais facilmente absorvidos pela ingestão, inalação e contato dérmico que a forma inorgânica (NORDBERG et al., 2007). Alguns destes compostos são altamente tóxicos, com efeitos severos sobre sistema nervoso podendo levar a morte, enquanto outros são imutotóxicos e mutagênicos (GOYER e CLARKSON, 2001).

Compostos como trimetilestanho e trietilestanho quando inalados ou em contato com a pele por curto prazo, podem afetar o sistema nervoso, podendo o efeito ser letal. Outros compostos orgânicos, como o dibutilestanho e tributilestanho, afetam o sistema imunológico de animais e no sistema reprodutivo (CETESB, 2012).

2.3 Metodologia Analítica

Para o presente estudo optou-se pelo acoplamento das seguintes técnicas analíticas:

- 1) Sistema de injeção em fluxo (FI);
- 2) Geração de hidretos (HG);
- 3) Espectrometria de fluorescência atômica (AFS).

A escolha destas técnicas se deve ao fato de que, quando acopladas, permitem obter alta sensibilidade e seletividade para o analito.

A técnica analítica, previamente denominada FI (*Flow Injection Analysis*), foi criada por Ruzicka e Hansen (1975), e patenteada pelos referidos autores na Dinamarca e por Stewart nos EUA (PARIKH et. al, 2010). É uma técnica simples, rápida e versátil amplamente empregada em análises químicas quantitativas.

Ruzicka e Hansen (1988) redefiniram a técnica da seguinte maneira:

“Coleta de informações de um gradiente de concentração formado a partir de um volume injetado, em uma zona bem definida de um fluido, disperso num contínuo fluxo não-segmentado de transporte”.

Segundo Parikh et al. (2010), os princípios fundamentais da técnica, que são relativamente simples, e o fato da implementação em laboratórios não ser custosa, são alguns dos aspectos positivos do FI. É uma técnica estabelecida, com princípios de operação bem definidos e largamente explorados.

Uma configuração típica de um FI envolve a injeção de um volume definido de amostra, em um fluxo contínuo de uma solução que serve como um transportador, sendo este volume exposto a reagentes e o produto da reação conduzido até um detector. Entre os pontos de injeção e detecção, o analito de interesse é quimicamente ou fisicamente transformado na espécie detectável (TZANAVARAS e THEMELIS, 2007).

O processo de injeção em fluxo segue as seguintes etapas: a amostra é introduzida em uma câmara de armazenamento ou bobina de mistura; as amostras são injetadas em um fluido transportador em fluxo contínuo contendo um ou mais reagentes; já na bobina de mistura e durante o transporte são iniciadas as reações entre amostra e reagentes; a amostra sofre uma dispersão controlada no fluido de transporte; o produto reacional é dirigido para um detector (SKOOG et al., 2007).

A resposta do detector, expressa em perfil do sinal, depende do grau de dispersão - difusão, convecção e difusão/convecção (SKOOG et al., 2007). Desta forma, a leitura realizada pelo detector está relacionada à dispersão da amostra e as reações químicas consequentes (RUZICKA e HANSEN, 1975; RUZICKA e HANSEN, 1988).

Demais vantagens em relação a outras técnicas podem ser elencadas, como o baixo volume requerido de amostra para a injeção – normalmente entre 20 e 100 μL (HANSEN e MIRÓ, 2009), redução dos resíduos gerados, maior frequência analítica, conversão físico-química do analito em espécies detectáveis e aumento da precisão quando comparado com análises de batelada (PARIKH et al., 2010).

No contexto da química analítica, o Sn é um elemento de determinação problemática em níveis de μg ou pg L^{-1} . Para dirimir os eventuais problemas relacionados à determinação do Sn, costuma-se usar a geração de hidretos de Sn ou estanano (SnH_4), que geralmente é imprescindível para separação e quantificação deste elemento nestes níveis de concentrações (DEDINA e TSALEV, 1995).

Os hidretos são compostos binários de hidrogênio com alguns elementos e são caracterizados por apresentar-se em estado gasoso à temperatura ambiente (HURD et al., 1952).

A técnica de HG não só garante a separação eficaz de espécies metálicas ultratraço da matriz complexa, mas também em certa quantidade de pré-concentração dos analitos, o que implica em uma maior sensibilidade (MATUSIEWICZ e. STURGEON, 1996).

O uso de uma câmara de separação gás/líquido (GLS) é capaz de separar o hidreto das matrizes em análise, e possibilita a redução de interferências químicas e/ou espectrais (ROBBINS e CARUSO, 1979).

No entanto, para geração dos hidretos de Sn existem alguns pontos críticos que não podem ser desconsiderados, conforme descrito por Dedina e Tsalev (1995):

- A preparação e armazenamento da amostra está propensa a sofrer perda do analito por hidrólise, adsorção às paredes dos frascos e decomposição incompleta;
- O efeito do pH e a relação entre $[\text{H}^+]$ e $[\text{BH}_4^-] + [\text{OH}^-]$;
- A atomização do estanano é dependente das variáveis experimentais;
- Alquilas de Sn são onipresentes em amostras ambientais e biológicas e exibem comportamento diferente na geração de hidretos quando comparadas ao Sn inorgânico;
- Fortes supressões de sinal podem ocorrer durante a análise de muitas amostras ambientais, devido a interferências causadas por outros metais presentes na amostra.

Para a geração dos hidretos é comumente empregado o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, associado a uma solução ácida. Costuma-se utilizar o NaBH_4 estabilizado em meio alcalino. Quando em meio ácido o borohidreto é decomposto (BH_4^-) gerando radicais hidrogênio (H^\bullet) capazes de reagir com o analito formando o respectivo hidreto (GROTTI et. al, 2001). O hidrogênio liberado durante

a decomposição do NaBH_4 também é utilizado como material combustível para formação da chama.

Sob condições otimizadas de concentração de redutor e acidez, a conversão do analito no hidreto correspondente é quantitativa (WELZ e SPERLING, 1999).

Quanto mais ácido o meio, maior é a decomposição do NaBH_4 , com a liberação de radicais hidrogênio para a formação do hidreto, embora uma acidez exagerada prejudique a formação de SnH_4 (DEDINA e TSALEV, 1995).

Por sua vez, quanto maior a concentração de NaBH_4 maiores as interferências de ruído de fundo (*background*), devido ao aumento da chama e produção de radicais OH^\bullet e, conseqüentemente, a deterioração da relação sinal-ruído (VICKERS et al., 1972; RISHENG et al., 2011).

Menores concentrações de NaBH_4 podem diminuir os efeitos de interferência resultantes de íons de metais de transição, como Ni(II) , Co(II) e, em alguns casos, Cu(II) (WELZ e SCHUBERT-JACOBS, 1986).

Elevadas concentrações molares dos reagentes são propícias para a geração de hidrogênio, o que promove uma rápida transição do hidreto da solução para a fase gasosa. Por sua vez, estas reações rápidas podem promover o carregamento de partículas de água do GLS para o sistema de atomização e detecção (DEDINA, 1999; D'ULIVO et al., 2001).

Assim, a relação entre as concentrações de NaBH_4 , NaOH e H^+ é decisiva para o processo analítico. Conforme revisão realizada por Dedina e Tsalev (1995), bons resultados foram obtidos com a relação molar de $[\text{BH}_4^-] / [\text{H}^+] \geq 1$.

A combinação de técnicas de injeção em fluxo com HG tem inúmeras vantagens atraentes, tais como baixo consumo de amostra e reagente, alta precisão, poucos custos operacionais e alta taxa de transferência da amostra (McINTOSH et al., 1992).

A espectrometria de fluorescência atômica (AFS) utiliza uma fonte de luz de alta intensidade (radiação eletromagnética) para excitar os átomos do analito a níveis mais altos de energia que, ao retornarem a níveis mais baixo de energia, emitem fótons (luminescência).

As fontes de luz utilizadas (fonte de excitação dos átomos) são específicas para o elemento a ser detectado, o que torna o equipamento extremamente seletivo. Desta forma, esta técnica está sujeita a poucas interferências, as quais podem ser

corrigidas sem grandes dificuldades, por métodos usualmente conhecidos e estabelecidos (WESTA e CRESSER, 1973).

Existem dois tipos de espectrômetros de fluorescência atômica, os dispersivos (AFSD) e os não dispersivos (AFSND). O equipamento AFSD é constituído por uma fonte modulada, um atomizador, um monocromador ou um sistema de filtro para interferências, um detector, um processador de sinal e um sistema de leitura. A fonte modulada e os filtros (ou os monocromadores) são empregados para eliminar a radiação emitida pela chama (SKOOG et al., 1998).

O equipamento AFSND é mais simples, sendo constituído apenas por uma fonte de excitação dos átomos, um atomizador e um detector. Isto porque, em teoria, a fonte de excitação é exclusiva para o elemento a ser determinado, e desta forma entende-se que não é necessário o emprego de monocromador ou filtro. (SKOOG et al., 1998). No AFSND todos os comprimentos de onda do elemento são detectados e medidos simultaneamente.

Diferente da AAS, as fontes de excitação dos átomos comumente utilizadas são as lâmpadas de descarga sem eletrodo e lâmpadas de cátodo oco, pois permitem obter maior sensibilidade. O uso de laser para o processo de excitação também é reportado na literatura, mas não é comum seu uso devido aos altos custos.

A técnica de espectrometria de fluorescência atômica exige que a amostra a ser analisada seja dissolvida, vaporizada e atomizada em uma temperatura relativamente baixa (cerca de 220°C para a combustão argônio-ar-hidrogênio).

No processo de geração de hidreto de Sn a acidez reacional é um parâmetro crítico. Diversos autores relatam restrições para a geração de estanho, como a tolerância à variação de acidez muito pequena e a dificuldade em encontrar uma região estável que não afete a sensibilidade, o que implica na necessidade de um controle rigoroso da concentração de ácido (CHEN et al, 2007).

Bowner et al. (1969) utilizaram um AFS dispersivo (AFSD), com lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) como fonte de excitação, para investigar qual melhor mistura para a chama da célula de atomização – Argônio/H₂, Argônio/O₂/H₂ e Ar/C₂H₂. Também investigaram qual o melhor comprimento de onda para a determinação de Sn no AFS utilizado, com o emprego de filtros distintos. Os melhores resultados foram obtidos com Argônio/O₂/H₂. Embora tenham definido a linha 317,5nm com a mais sensível para o Sn, utilizaram o comprimento de onda de

303,4 nm, pois se mostrou ser o mais adequado para as condições de operação, alcançando um limite de detecção instrumental de $120 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tsuji e Kuga (1978) empregaram a geração de hidretos (HG) associado a espectrômetro de fluorescência atômica não-dispersivo (AFSND), para determinação de Sn em amostras de liga de aço. O equipamento contava com EDL como fonte de excitação dos átomos. Utilizaram NaBH_4 1% (m/v) sem preservante, e amostras acidificadas com HCL $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Observaram que os estados de oxidação do Sn (II) e (IV) não afetaram a intensidade do sinal do analito. Os elementos do aço que interferiram na intensidade da fluorescência foram Cu, Fe, Ni, P e V, com perda de recuperação de sinal 20, 13, 70, 6 e 16%, respectivamente. O procedimento de análise consistiu na inserção da amostra em um vaso reacional por pipeta. Como gás de arraste, um fluxo de argônio foi acoplado ao recipiente. Obtiveram um limite de detecção para a curva de trabalho de 6 ng para 0,5 mL de amostra, ou seja, $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

D'Ulivo et al. (1985) descreveram um procedimento para determinação simultânea de As, Se, Sn e Hg em água, porém não utilizaram amostras naturais. Foi empregado um AFSND equipado com EDL de rádio frequência (RFEDL), com geração de hidretos. Foram realizados testes com distintas concentrações de NaBH_4 (1,2,3 e 4% m/v), e o melhor sinal para Sn foi obtido com 1 mL de NaBH_4 4% (m/v), com 1 mL de amostra acidificada com HCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, para determinação multielementar, utilizou NaBH_4 2% (m/v), estabilizado com NaOH $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ filtrado. Utilizou uma micropipeta para adição de 1mL de NaBH_4 2% (m/v) em um vaso reacional, com fluxo de argônio acoplado. Após a estabilização da linha de base, 1mL de amostra a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi inserida no vaso por micropipeta. Obtiveram um LD de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. O procedimento para determinação multielementar demandou 10 minutos. Relataram interferências negativas no sinal do Sn promovidas pelo As e Cu.

D'Ulivo (1988) reportou os resultados de estudos para geração direta de hidretos de Sn acoplado ao AFSND. Foram analisadas águas naturais com adição do analito (*spike*), para determinação da concentração total e dissolvida de Sn. O volume de amostra de 10 mL foi injetado por micropipeta em um vaso reacional de 100 mL, com fluxo de argônio acoplado. Foi preparada uma solução estoque de NaBH_4 a 4% (m/v), a qual foi limpa de Sn por co-precipitação com hidróxido de lantânio. Foram testadas concentrações de oxidante (HNO_3) de

0,02 - 0,03 - 0,04 e 0,06 mol L⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos com HNO₃ 0,02 - 0,03 mol L⁻¹. Foi utilizado NaBH₄ em concentração de 1% (m/v), vazão do argônio 0,8 L min⁻¹ e vazão do hidrogênio 0,25 L min⁻¹. O limite de detecção instrumental reportado foi de 0,025 µg L⁻¹. A exatidão para as análises de amostras de água de rio, mar e potável, foi avaliada por *spike*. As recuperações de Sn(IV) foram de 87, 94 e 96,9%, respectivamente.

Chen et al. (1996) utilizaram a técnica analítica de injeção em fluxo associada ao AFSND, para determinação de concentrações traço de Sn em amostras de material certificado de aço, com enfoque nos efeitos da L-cisteína na geração do hidreto de Sn. Concentrações distintas de HCl foram utilizadas e, na ausência de L-cisteína, a concentração ótima foi de 0,2 mol L⁻¹. O efeito crítico da acidez novamente foi evidenciado, uma vez que uma variação de 0,1 mol L⁻¹ ocasionou um decréscimo de 20% no sinal do Sn. Com o emprego da L-cisteína 0,5% (m/v) o sinal do Sn aumentou cerca de 30% e tolerou uma variação de ácido de 0,13 a 0,4 mol L⁻¹. Também foram testadas concentrações de KBH₄ 1% a 6% (m/v), com aumento progressivo do sinal em relação a concentração empregada. Entretanto, considerando 0,36 mol L⁻¹ de HCl, as concentrações de KBH₄ acima de 4% (m/v) tiveram a taxa de incremento de sinal diminuída. Os resultados obtidos indicaram que o emprego da L-cisteína melhora o sinal do Sn no AFSND. Relata também que o uso do FI permite o emprego de diversas concentrações de ácido, o que permite reduzir a interferência por elementos de transição. Obtiveram um LD de 2,6 µg L⁻¹.

D'Ulivo et al. (2001) realizaram testes com AFSND, visando a melhoria da performance analítica da geração de hidretos para alguns elementos, utilizando agentes mascarantes e filtros óticos. Os agentes mascarantes testados foram L-cisteína e tiouréia. A utilização de filtros óticos foi testada com o objetivo de reduzir a emissão de bandas de radicais OH^{*}, na região de 280 - 320 nm, a fim de melhorar a razão SNR (relação sinal-ruído) do detector AFSND. Foram usados os filtros 190,4 nm e 217,2 nm, o que promoveu baixa transmitância (< 1,5%) das bandas na região 280-320 nm. No entanto, no caso do Sn a melhor SNR foi obtida sem filtro, permitindo atingir LD cinco vezes inferior ao obtido com filtro. A utilização de L-cisteína promoveu resultados melhores para Sn do que tiouréia, em termos de independência do sinal analítico a partir do ácido. Para geração do estanho usou HNO₃ 0,05 mol L⁻¹ e NaBH₄ 4% (m/v) filtrado, e as vazões de gases H₂ 0,085 L min⁻¹

e argônio $0,3 \text{ L min}^{-1}$. O limite de detecção instrumental reportado foi de 2 ng L^{-1} , embora o método não tenha sido testado para amostras naturais.

Li et al. (2011) descreveram um novo método para a determinação simultânea de Sn, Pb e Cd, em amostras biológicas, por espectrômetro de fluorescência atômica multi-canal-não-dispersivo com geração de hidretos (HG-MC-AFSND). O método foi aplicado para materiais de referência certificados biológicos. Utilizaram um sistema com duas bombas peristálticas, dois separadores gás-líquido e um detector de fluorescência atômica. Para a geração de SnH_4 utilizaram duas soluções redutoras. Para solução redutora I, 3,5% (m/v) KBH_4 e 1,5% (m/v) tiouréia foram preparados em 0,2% (m/v) de KOH. Para solução redutora II, 1,5% (m/v) KBH_4 e 1% (m/v) de KOH, e 0,4% (m/v) de ferrocianeto de potássio. O efeito de concentrações de HCl sobre as intensidades de sinal foi investigado dentro do intervalo de 1,5 - 3,5%, adotando-se para o trabalho HCl 2,5% (v/v). Argônio puro foi utilizado como gás de arraste e o efeito da taxa de fluxo na resposta do sinal dos três elementos da forma vapor foram estudados. As intensidades de sinal de Cd e Sn diminuíram com aumento da taxa de fluxo do gás de arraste. Desta forma, definiram como apropriado uma vazão de $0,2 \text{ L min}^{-1}$. Foi empregado um gás de proteção (argônio) no sistema para isolar as espécies voláteis do ar exterior, a fim de aumentar a eficiência da transmissão do sinal gerado. O excesso de gás de proteção diluiu o vapor químico disponível. Considerando-se as sensibilidades de Pb, Cd e Sn e relação sinal-ruído, uma taxa de fluxo de argônio de $0,8 \text{ L min}^{-1}$ como gás de proteção foi usado como padrão. Sob condições experimentais otimizadas obtiveram um limite de detecção instrumental para Sn de 58 ng L^{-1} .

Na **Tabela 02**, apresentada a seguir, tem-se o resumo dos artigos citados, contando com as características instrumentais, reagentes, vazões dos gases, tipo de amostra analisada e limites de detecção obtidos.

Tabela 2. Resumo dos artigos citados, contando com as características instrumentais, reagentes, vazões dos gases, tipo de amostra analisada e limites de detecção obtidos.

Referência	Instrumental	Reagentes	Acidificação da Amostra (mol L ⁻¹)	Vazão dos Gases (L min ⁻¹)	Limite de Detecção (LD)	LD (ng L ⁻¹)
Browner et al. (1969)	AFSD	Não cita	HCl 0,1	H ₂ : 8,0 O ₂ : 1,1 Ar: 7,7	0,12 mg L ⁻¹	120.000
	EDL Monocromador Corte a 303,4nm					
Tsuji e Kuga (1978)	AFSND EDL	NaBH ₄ 1%, sem preservante	HCl 0,5	H ₂ : 0,25 Ar: 1,0	1,2 ug L ⁻¹	1.200
D'Ulivo et al. (1985)	AFSND	NaBH ₄ 2% + NaOH 0,04 mol L ⁻¹	HCl 0,6	H ₂ : 0,35 Ar: 1,0	0,1 ng mL ⁻¹	100
	RFEDL					
D'Ulivo (1988)	AFSND	HNO ₃ 0,03 mol L ⁻¹	HCl 1,0	H ₂ : 0,25 Ar: 0,8	25 pg L ⁻¹	0,025
	RFEDL	NaBH ₄ 1% + NaOH 0,1 mol L ⁻¹				
Chen et al. (1996)	AFSND	HCl: 0,36 mol L ⁻¹	HCl 0,1	Ar: 0,6	2,6 ng mL ⁻¹	2.600
	HCL	KBH ₄ : 3% + NaOH 0,04 mol L ⁻¹ L-cisteína 0,5 %				
A. D'Ulivo et al. (2001)	AFSND	HNO ₃ 0,05 mol L ⁻¹	HCl 0,35	H ₂ : 0,125 Ar: 0,41	2 ng L ⁻¹	2
	RFEDL	NaBH ₄ : 4%				
Li et al. (2011)	AFSND	Solução I: KBH ₄ 3,5% + 1,5% tiouréia+0,2% KOH	HCl 0,6	Ar: 0,8	0,058 ng mL ⁻¹	58
	Multicanal (4)					
	2 GLS HCL					

3 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

3.1 Área de Beneficiamento de Cassiterita - SP

A área de estudo está inserida na região sudoeste do município de Corumbataí, estado de São Paulo, à margem direita da rodovia Amin José Bichara, no Km 7,2, sentido centro de Corumbataí. O acesso à área pode ser efetuado pela rodovia Washington Luís (SP-310), sentido norte, utilizando-se a saída do Km 193. Em termos geográficos a área de interesse está localizada nas Coordenadas UTM **E** – 227685 e **S** – 7539953 (*Datum* SIRGAS 2000). Na **Figura 1**, apresentada adiante, é ilustrada a localização da indústria de beneficiamento de cassiterita.

O município de Corumbataí possui uma unidade territorial 278,622 km² e localiza-se na região central do estado de São Paulo. De acordo com o Censo de 2010 possuía 3.874 habitantes, sendo que a população estimada para o ano de 2014 é de 4.027 habitantes (IBGE, 2010a). Conforme dados da Prefeitura Municipal, a composição da renda do município é baseada primeiramente nas atividades agropecuárias (60%), seguida pelas atividades comerciais (25%) e industriais (15%). Dentre as culturas agrícolas, pode-se destacar a produção de cana-de-açúcar como a principal atividade da região (IPEF, 2002; ARMAS et al., 2005). A cidade de Corumbataí é abastecida pelo Rio Corumbataí, o qual apresenta 170 km de extensão, com nascente localizada na cidade de Analândia, desembocando em Piracicaba, no rio de mesmo nome (ARMAS et al., 2005).

A sub-bacia do Rio Corumbataí abrange uma área de 1.710 km² e integra a bacia do Rio Piracicaba, primeira zona hidrográfica do estado de São Paulo (CORHI, 1999). Está assentada sobre os aquíferos Passa-Dois, Itararé-Tubarão e Diabásico, e pertence à unidade fisiográfica da Depressão Periférica, próxima às Cuestas Basálticas e nas imediações do Planalto Ocidental Paulista (ALMEIDA, 1964).

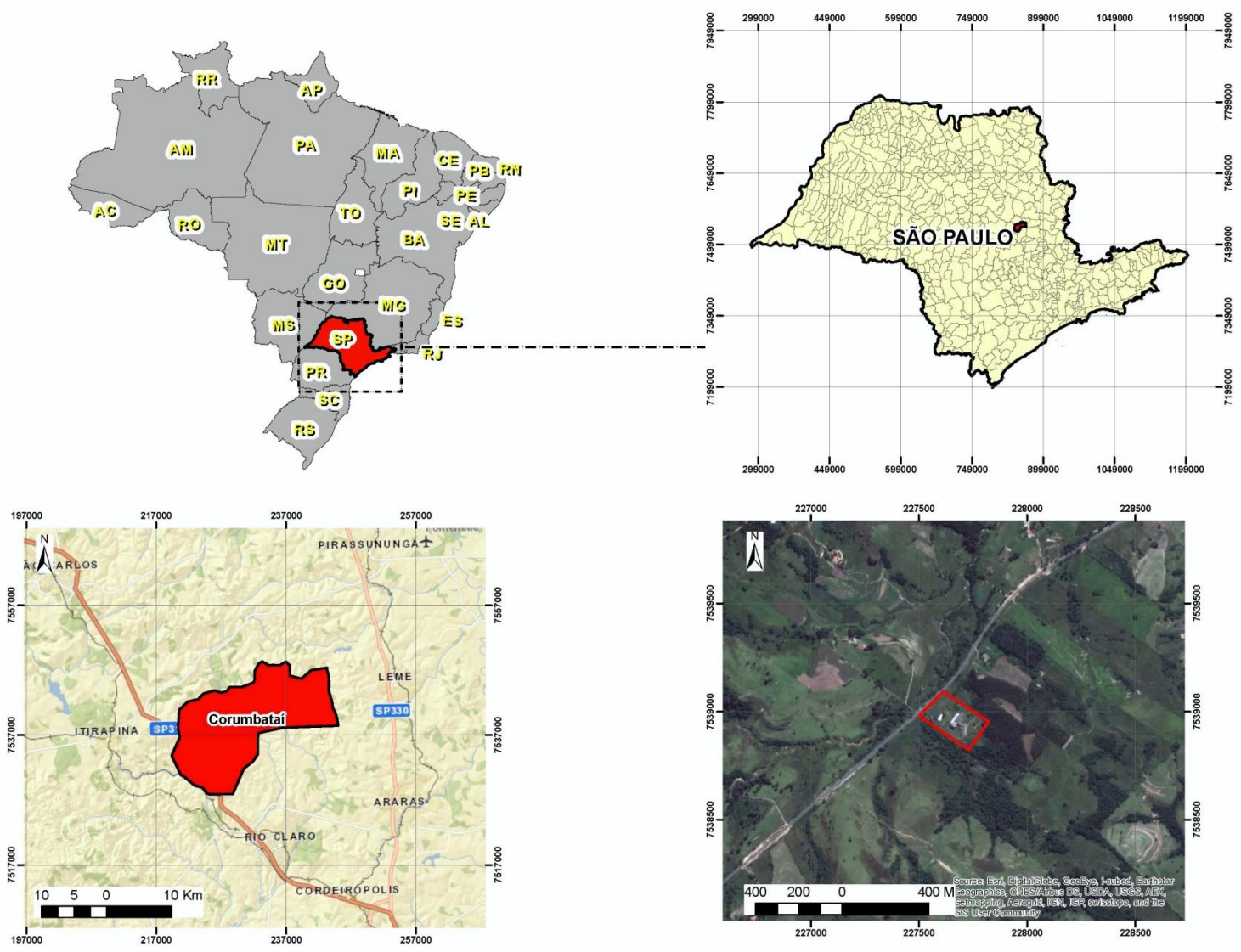


Figura 1. Localização da área de beneficiamento de cassiterita em Corumbataí - SP.

Corumbataí situa-se na borda nordeste da Bacia do Paraná, na unidade geomorfológica denominada de Depressão Periférica Paulista, definida por Almeida (1964). Na região, esta unidade caracteriza-se por uma área deprimida, com cotas altimétricas oscilando em torno de 550-650 m, limitada a oeste por escarpas da região planáltica de São Carlos, com cotas que chegam a atingir 1000 m; e a leste pelo Planalto Atlântico.

Essa distinção fisiográfica (Depressão Periférica) é também refletida no substrato geológico, destacadamente na litologia, onde ocorrem os afloramentos mais pelíticos da Bacia do Paraná. Trata-se da sequência mais antiga da Bacia, de idade permo-carbonífera, que congrega o Subgrupo Itararé e as formações Tatuí, Irati e Corumbataí. Em contraposição, sustentando o platô, ocorrem os arenitos mesozóicos, notadamente eólicos, recobertos por rochas basálticas também mesozóicas. Recobrimo principalmente os sedimentos paleozóicos (permo-carboníferos), ocorrem delgadas capas sedimentares tanto nos topos e encostas das planícies (mais antigos), como nos fundos dos vales atuais (sedimentos mais novos).

As principais unidades litoestratigráficas mapeáveis, ocorrem das mais antigas para as mais novas, no sentido de leste para oeste, e são representadas na área de estudo pelas seguintes associações:

- rochas permo-carboníferas dos Grupos Tubarão e Passa Dois;
- rochas de idade mesozóica do Grupo São Bento;
- sedimentos continentais cenozóicos da Formação Rio Claro e sedimentos mais jovens.

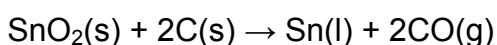
Mais restritamente, na área da indústria de beneficiamento, nota-se o afloramento de siltitos da Formação Corumbataí (Pc). Em sua parte inferior é representada por siltitos, argilitos e folhelhos cinzentos a roxo acinzentados nos afloramentos, podendo possuir cimentação calcária. Segue-se uma sucessão de camadas siltosas, ritmicamente alternadas com lâminas ou delgadas camadas cuja litologia varia entre argilosa e arenosa fina, tanto vertical quanto horizontalmente. As cores vermelhas e arroxeadas passam a predominar nas partes média e superior da formação, onde também se apresentam lentes e bancos calcários com até cerca de meio metro de espessura. Essas rochas podem ser oolíticas, ricas em conchas de pelecípodes, podem apresentar estromatólitos e acham-se frequentemente

silicificadas (ALMEIDA & BARBOSA, 1953; BARBOSA & GOMES, 1958; LANDIM, 1970).

No município de Corumbataí, muitas áreas originalmente ocupadas pelo Bioma Cerrado, foram substituídas por áreas de produção agrícola. Biomas que antes constituíam as matas ciliares de rios, ribeirões e córregos também foram suprimidos e degradados. As atividades agrícolas na região podem impactar negativamente o ambiente, em decorrência dos agrotóxicos empregados nas lavouras, que contaminam o solo e que podem ser lixiviados para os mananciais que abastecem a região.

Entre os anos de 1981 e 1986, esteve em atividade uma indústria de beneficiamento de cassiterita no município de Corumbataí, a qual é uma das áreas consideradas neste estudo. A cassiterita chegava à fundição com percentual de Sn puro, e com outros elementos como: ferro, cobre, bismuto, arsênio, chumbo, cádmio e antimônio (HANAN, 1983).

Durante o processo de beneficiamento, a cassiterita é transformada em Sn líquido e uma parte em óxido de carbono, através da fusão com carvão:



A área da antiga indústria contava com local para armazenamento do resíduo gerado, porém a céu aberto e diretamente sobre o solo (sem pavimentação), caracterizando assim uma fonte potencial de contaminação. A escória de cassiterita depositada a céu aberto pode promover a dispersão de radionúcleídeos naturais de urânio e tório (GARCIA, 2009).

Com relação ao uso e ocupação do solo, no entorno direto do empreendimento (raio de 500 metros) existem somente por áreas agrícolas, pequenos fragmentos de mata nativa e mata de alteração. A jusante imediata da área da indústria existe um córrego, o qual também foi foco das coletas para análise química. Do ponto de coleta de amostras no córrego (água e sedimento) até o Rio Corumbataí, a distância é de aproximadamente 2,5 km.

Vale ressaltar, que um dos pontos de coleta de amostras foi um charco existente na área do empreendimento. A distância aproximada da área do charco até o córrego é de cerca de 100 metros. A área onde a empresa operava dista cerca de 2 km da região urbanizada de Corumbataí, e a residência mais próxima do local esta situada a 500 metros.

3.2 Baía da Ilha Grande - RJ

A área de estudo está inserida na região sudeste do município de Angra dos Reis, estado do Rio de Janeiro, abrangendo uma área de aproximadamente 1.124 km² e 350 km de perímetro na linha d'água (CREED et al., 2007). Situa-se à margem direita da Rodovia Rio Santos (BR-101), no sentido Paraty – Rio de Janeiro. O acesso à área pode ser efetuado pela Rodovia Rio Santos, utilizando a saída para o Bairro Monçubaba e Rua Eap, com posterior ingresso na Avenida Antonio Bretholdo da Silva Jordão. Em termos geográficos a área de interesse está localizada nas Coordenadas UTM **E** – 578121e **S** – 7455274 (*Datum* SIRGAS 2000). Na **Figura 2** é ilustrada a localização da Baía da Ilha Grande.

A Baía da Ilha Grande (BIG) é formada por um complexo de 365 ilhas, incluindo a Ilha Grande (BELO et al., 2002). Juntamente com a Baía de Sepetiba, localizada mais ao norte, a BIG compõe um sistema estuarino com uma área geral relativamente bem preservada formada por remanescentes de Mata Atlântica Insular (BELO, 2002), apesar da ocorrência de regiões impactadas e/ou degradadas. Além disso, esta região compreende uma grande diversidade de ecossistemas marinhos, com costões rochosos, ilhas, praias arenosas e manguezais, bastante característicos da costa verde do sudeste brasileiro, a qual é interceptada pela Serra do Mar em diversos locais (BELO, 2002; BELO et al., 2002).

Com relação à geologia da região, a área de interesse está inserida na entidade geotectônica denominada Faixa Ribeira ou Cinturão Orogênico Atlântico, entidade que se estende ao longo dos Estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná, subparalela a costa brasileira nesse trecho (EIRADO, 2006). Os terrenos geológicos desse compartimento correspondem às estruturas geradas pelos processos de convergência, colisão e fusão nas margens ativas das placas tectônicas a cerca de 850 - 500 Ma. Posteriormente, um segundo evento tectônico importante contribuiu para a configuração geológica da região, este de caráter rúptil e extensional, de idade Meso-Cenozóica (135 - 110 Ma), com a implantação de *rifts* continentais onde se desenvolveram bacias sedimentares (MAHIQUES, 1987).

As principais unidades litoestratigráficas que ocorrem na área de estudo são apresentadas na descrição que segue.

- Complexo Rio Negro – Neoproterozóico
- Granitos Mambucaba e Mombaça – Paleozóico - Etapa Pós-colisional

- Depósitos flúvio-marinhos – Cenozóico

A BIG apresenta uma grande beleza paisagística, com rica fauna e flora, características e singulares, devido às peculiaridades oceanográficas, geográficas e hidrogeográficas da região, somadas a diversidade e conectividade dos sistemas costeiros (CREED et al., 2007). A riqueza, diversidade e abundância dos organismos desta região se devem ao provável enriquecimento de nutrientes beneficiado pela entrada de Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) nos períodos de verão (PIRES-VANIN, 1993; BRANDINI et al. 1997; CREDD et al., 2007).

A BIG abriga o maior número de unidades de conservação do estado do Rio de Janeiro: um Parque Nacional, uma Estação Ecológica (federal), duas Reservas Biológicas (estaduais), uma Reserva Ecológica e dois Parques Estaduais, sendo um marinho, três Áreas de Proteção Ambiental (uma federal, uma estadual e uma municipal) e uma Reserva Particular do Patrimônio Natural, totalizando 11 unidades de conservação (CREED et al., 2007).

Fazem parte da região da BIG os municípios de Angra dos Reis e Paraty, que juntos possuem mais de 200.000 habitantes (IBGE, 2010b, c). Apesar de sua importância ecológica e ambiental, a BIG apresenta diversas fontes potenciais de contaminação e poluição. Os lixos e esgotos domésticos e industriais produzidos nestes municípios, sem os devidos tratamentos, muitas vezes são descartados em seus corpos d'água (PINTO, 2008).

A região possui um tráfego bastante intenso de embarcações de lazer e turismo, bem como de navios de grande porte (cargueiros, petroleiros e cruzeiros marítimos), contando com a presença de terminais marítimos e portos, atividades estas que são potencialmente poluidoras. Ao longo de toda a costa verde há a ocorrência de uma série de empreendimentos imobiliários ocupando as encostas, margens dos rios ou ilhas, e em áreas de manguezais aterradas, os quais causam desmatamentos e poluem as águas costeiras (CREED et al., 2007).

O grande crescimento da região como polo turístico acabou desencadeando um desenvolvimento desordenado, além de causar danos severos aos sistemas costeiros (ALHO et al., 2002; CREED, 2007).

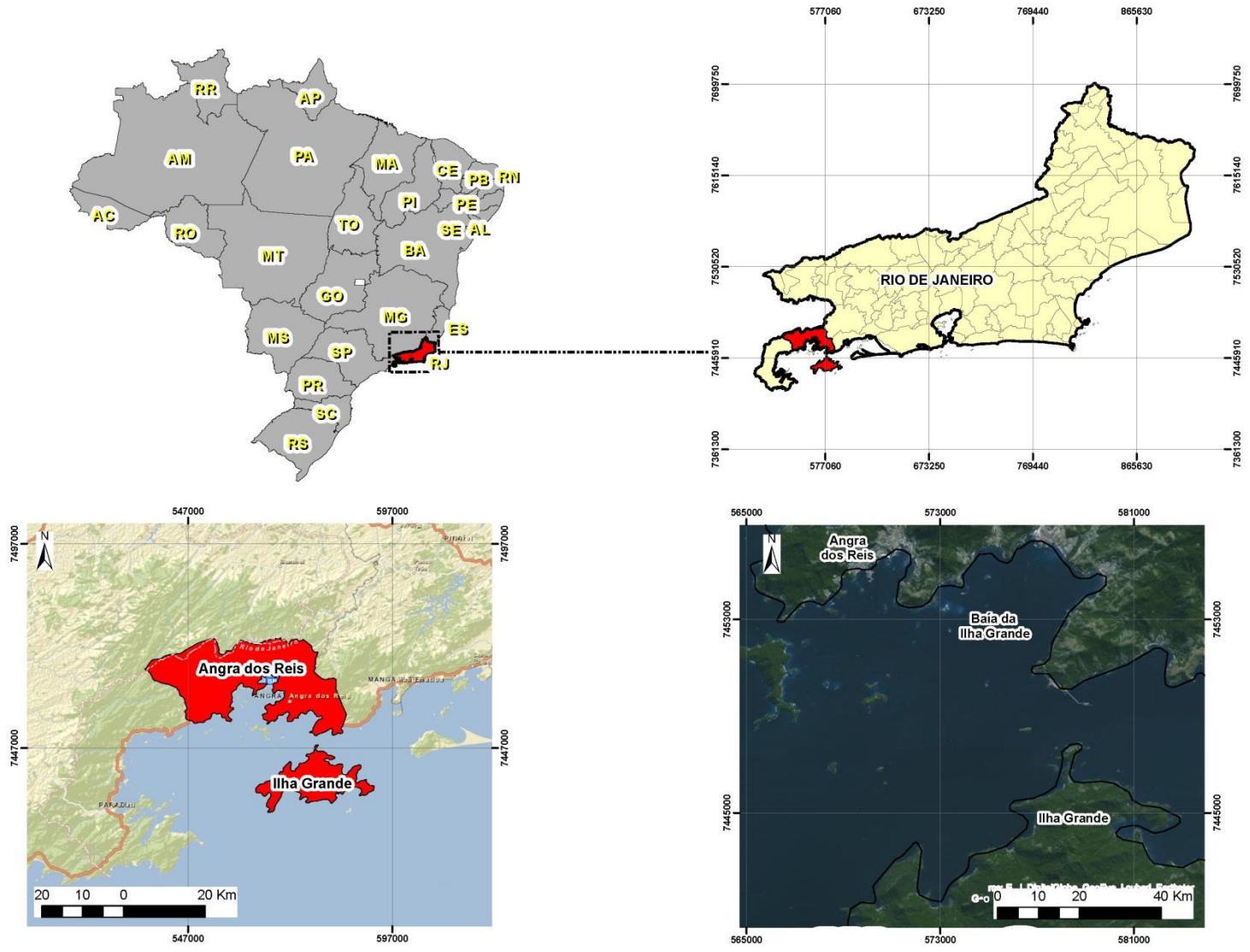


Figura 2. Localização da Baía da Ilha Grande/RJ.

Na BIG, além de diversas marinas, existem também outros empreendimentos de grande porte, dos quais podem ser destacados um porto comercial, um terminal de petróleo e um de minérios, duas usinas nucleares e um estaleiro naval (CREED, 2007; PINTO, 2008). BOTTARI (2003) estimou que cerca de 2.000 embarcações de pequeno, médio e grande portes circulam pela Baía da Ilha Grande e Porto de Sepetiba, no início da década de 2010. A fim de possibilitar a navegação de grandes embarcações foram construídos dois canais dragados no interior da Baía: o canal de acesso do Terminal Marítimo Almirante Maximiniano Fonseca (TEMAMF), antigo Terminal Marítimo da Baía da Ilha Grande (TEBIG), no lado oeste, com profundidade média de 25 metros e, ao leste, o canal de acesso ao Porto de Sepetiba, com profundidade média de 24 metros (BELO et al., 2002).

Os principais riscos ambientais locais que podem ser destacados são: presença de lixo flutuante proveniente das áreas tomadas pela ocupação imobiliária e pelas áreas de fundeio de embarcações; alto risco de derramamento de óleo durante as operações de carga e descarga; comunidades próximas aos locais de fundeio de embarcações em decorrência de compostos de tintas anti-incrustantes, como o TBT, que é incorporado na cadeia alimentar (COSTA, 1998).

A presença de marinas, cais e ancoradouros em áreas residenciais funcionam como barreiras físicas e afetam diretamente a dinâmica natural do ambiente, uma vez que ocorre a modificação e perda de habitats, podendo causar a alteração na diversidade de espécies presentes nessas áreas.

O local ainda é influenciado pela dragagem periódica dos canais de acesso aos terminais marítimos, o que promove a ressuspensão de elementos e compostos depositados nos sedimentos de fundo da baía, causando sérios impactos à biota local. Outro fator de risco está relacionado à presença das usinas nucleares, devido à poluição térmica e ao risco de liberação de radiação ionizante (CREED, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e Equipamentos Utilizados

O método analítico foi aperfeiçoado para o equipamento existente no Centro de Estudos Ambientais (CEA), da UNESP de Rio Claro. O equipamento utilizado é um espectrômetro de fluorescência atômica (modelo PSA 10.055 *Millennium Excalibur*, marca *PS Analytical*), fornecido exclusivamente para o CEA pela empresa *PS Analytical Ltd* (Londres, Inglaterra).

Durante todas as etapas do trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico e água ultra pura (*Milli-Q, Millipore, Belford, MA, USA*) com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, previamente deionizada por sistema de osmose reversa (*RiOs 5, MilliPore, MA, USA*).

Todo material de laboratório e vidrarias foram previamente descontaminados. Este procedimento consistiu na imersão dos materiais a serem descontaminados em HNO_3 20 % (v/v), por 4 horas em capela de exaustão. Após o banho ácido, os materiais foram lavados 7 vezes com água deionizada e 3 vezes com água ultra pura. Após a lavagem, os materiais foram secos em capela de fluxo laminar, no interior de sala insuflada (sala limpa), por cerca de 36 horas.

Os equipamentos, reagentes e soluções padrão utilizados são relacionados a seguir.

4.1.1 Equipamentos

- Espectrômetro de fluorescência atômica (modelo PSA 10.055 *Millennium Excalibur*, marca *PS Analytical*);
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vista radial ou axial (modelo *iCAP 6000 Series ICP Emission Spectrometer*, marca *Thermo Electron Corporation*);
- Sistema de digestão por micro-ondas (modelo *Speedwave[®]four*, marca *Berghof*);
- Sistema de digestão em linha por radiação ultravioleta (modelo PSA 10.570 *UV Cracker*, marca *PS Analytical*);
- Destilador de ácido *sub-boiling* (modelo BSB-939-IR, marca *Berghof*);

- Sistema de injeção em fluxo (FI);
- Outros equipamentos de uso rotineiro em laboratórios de química analítica.

4.1.2 Reagentes

- Ácido clorídrico 37% (m/m) (Merck);
- Ácido clorídrico 37% (m/m) (J.T.Backer);
- Ácido nítrico 65% (m/m) (JTBacker);
- Borohidreto de sódio 97% (Nuclear);
- Borohidreto de sódio 98% (Sigma-Aldrich);
- Borohidreto de sódio 99,9% (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio 99% (Merck);
- MRC: SRM 1944 - *Waterway Sediment (NIST, EUA)*;
- MR: GBW 07411 – *Chinese Soil (Harbin, China)*.

4.1.3 Padrões Analíticos

As soluções-padrão utilizadas para a otimização do método analítico foram preparadas em três etapas, sendo estas:

- 1) Inicialmente foi preparada uma solução-padrão estoque com concentração de $1,25 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$ de Sn, a partir de Sn metálico (Sigma-Aldrich). Foram dissolvidos 100 mg de Sn metálico em 16 mL de solução de HCl 6 mol L^{-1} e H_2O_2 9% (v/v). O excesso de H_2O_2 foi retirado por aquecimento e ebulição, e então avolumado para 100 mL com água ultra pura.
- 2) A partir da solução-padrão estoque, foi preparada uma solução-padrão intermediária de 12 mg L^{-1} , através de diluição em água ultra pura e acidificação em HCl a 2% (v/v), sendo utilizada por 6 meses.
- 3) Por fim, as soluções-padrão de trabalho foram preparadas mensalmente, por diluição da solução-padrão intermediária, em água ultra pura, e preservadas em HCl 2% (v/v). Desta forma, foram utilizadas soluções-padrão de trabalho contendo 0, 10, 30, 50 e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, preservadas em HCl 2% (v/v).

Por sua vez, as soluções-padrão utilizadas na construção das curvas analíticas para análise das amostras, foram preparadas em duas etapas, sendo estas:

- 1) Foi preparada uma solução-padrão estoque com concentração de $1 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sn, a partir de padrão multi-elementar de 100 mg L^{-1} (Specsol[®]), fornecidas com relatório de rastreabilidade ao (NIST, USA).
- 2) As soluções-padrão de trabalho foram preparadas por diluição da solução-padrão estoque com água ultra pura e preservadas em HCl 2% (v/v). Foram utilizadas dois jogos de soluções-padrão de trabalho em concentrações: 0,10, 30, 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e 0, 2.5, 5, 10 e $25 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.2 Amostragem

Os procedimentos de amostragem foram baseados nas diretrizes do documento Guia Nacional para Coleta e Preservação de Amostras (CETESB e ANA, 2011).

Para todos os procedimentos de coleta foram tomados os devidos cuidados de assepsia, como a utilização de luvas nitrílicas descartáveis, filtros descartáveis e frascos de polietileno previamente descontaminados. Após as coletas, as amostras foram adequadamente identificadas, e então acondicionadas em caixa térmica e preservadas a $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, até a chegada ao laboratório. As amostras foram transportadas até o laboratório do CEA/UNESP, tomando-se o cuidado de mantê-las firmes e na posição vertical dentro da caixa térmica.

Todos os pontos de coleta foram georreferenciados com equipamento portátil (modelo *Etrex Summit*, marca *Garmin*), que utiliza o sistema de posicionamento global (GPS).

Vale lembrar, que a coleta é parte integrante do processo analítico, e sua execução influencia diretamente os resultados (ABNT NBR:9898, 1987). Assim, todos os procedimentos reportados foram cuidadosamente seguidos. A seguir, são descritos em detalhes os procedimentos específicos adotados em cada área de estudo, considerando as características intrínsecas de cada região.

4.2.1 Área de Beneficiamento de Cassiterita - SP

As amostragens na referida área foram realizadas dia 30/04/2014, e contaram com a tomada de amostras de solo, sedimento e água superficial. Foram tomadas no total 12 amostras de solo, 06 amostras de água superficial e 03 amostras de sedimento. As amostras de solo foram coletadas em locais dentro dos limites do empreendimento, com exceção do ponto definido como área com pouca influência das atividades da indústria (S-12). Este ponto está localizado a montante do empreendimento, e foi selecionado para se obter as concentrações naturais de base (CNB) do solo local, e comparação com os demais pontos (vide Figura 3).

No charco existente no interior do empreendimento foi coletada 01 amostra de sedimento e 02 amostras de água. Este charco está posicionado na região de menor cota topográfica do terreno, servindo assim de receptor das águas de escoamento superficial. No córrego situado a jusante do empreendimento, as amostras de sedimento (02) e água (04) foram tomadas em locais posicionados à montante e jusante da indústria. Como citado, os corpos d'água amostrados estão localizados à jusante do empreendimento e foram considerados como potenciais receptores do material transportado pelo escoamento superficial.

Os pontos de coleta selecionados levaram em consideração a atividade pregressa do empreendimento, sendo esta o beneficiamento de cassiterita, bem como as características geomorfológicas da área. Desta forma, as atividades de campo permitiram identificar as áreas onde houve a ocorrência de atividades que pudessem alterar a qualidade natural do ambiente, ou áreas que pudessem ser impactadas pelo transporte de metais.

Devidos às características geológicas da área, que conta com uma laje de siltito (Formação Corumbataí), as amostras de solo foram coletadas a 5 cm de profundidade, caracterizando assim o solo superficial. Esta laje de siltito torna-se aflorante na região dos pontos de coleta S-02, S-06, S-07, S-08 e S-09.

Destaca-se que todo o sedimento transportado (predominantemente areias) e sobreposto à camada de solo superficial, foi removido com espátula plástica antes da coleta efetiva de solo. As amostras foram então coletadas, escavando-se a parte superior do solo até a profundidade desejada. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em fracos de polietileno boca larga de 125 mL.

Na **Tabela 3**, a seguir, são detalhados os pontos de coleta, as matrizes coletadas e as coordenadas geográficas UTM em *Datum* SIRGAS 2000.

Tabela 3. Matrizes, pontos de coleta e coordenadas geográficas - Área de beneficiamento de cassiterita.

Ponto de Coleta	Matriz	Coordenadas Geográficas (<i>Datum</i> SIRGAS 2000)	
		mE (X)	mS (Y)
S-01	Solo	227717,00	7538966,99
S-02	Solo	227704,40	7538935,51
S-03	Solo	227679,06	7538907,20
S-04	Solo	227645,28	7538980,16
S-05	Solo	227589,14	7539015,08
S-06	Solo	227716,15	7538930,64
S-07	Solo	227726,47	7538944,92
S-08	Solo	227709,27	7538915,82
S-09	Solo	227743,40	7538937,78
S-10	Solo	227786,56	7538901,25
S-11	Solo	227816,98	7538951,53
S-12	Solo	227931,94	7538836,57
SED-01	Sedimento	227585,58	7538947,78
SED-02	Sedimento	227459,58	7539017,89
SED-03	Sedimento	227620,89	7539164,48
AS-01	Água Superficial	227576,49	7539016,34
AS-02	Água Superficial	227459,58	7539017,89
AS-03	Água Superficial	227620,89	7539164,48

Para as coletas de água, o frasco de polietileno de 125 mL foi lavado 3 vezes com água local, e foi inserido tampado a cerca de 10 cm abaixo da superfície da água, para evitar a introdução de contaminantes superficiais. A boca do frasco foi posicionada em sentido contrário à corrente (AS-02 e AS-03) e então o frasco foi destampado. O frasco foi então inclinado lentamente para cima para permitir a saída do ar e consequente enchimento do mesmo.

O frasco foi preenchido até seu limite. Em superfície, para concentrações totais, 5 mL da amostra foram descartados e foi adicionado 5 mL de HCl 50% (v/v), obtendo assim uma acidez final de 2%.

Para determinação das concentrações dissolvidas, as amostras de água coletadas foram filtradas em campo, com o uso de béquer, seringa plástica e filtro de 0,45 μm (modelo *Minisart*®, marca *Sartorius Stedim*). A coleta de água se deu como descrito anteriormente, no entanto, em superfície e com o emprego da seringa, a amostra foi passada através do filtro diretamente para tubo Falcon® de 50 mL, contendo 2 mL de HCl 50% (v/v), obtendo assim uma acidez final de 2%.

A seguir, na **Tabela 4**, são descritas as características principais de cada ponto de coleta, as quais foram consideradas para a seleção de cada ponto. Também são apresentadas as vias de transportes dos possíveis contaminantes metálicos.

Na **Figura 3**, exibe-se a foto aérea (Fonte: Google Earth, 2015) georreferenciada do empreendimento com a localização dos pontos de coleta de solo, sedimento e água superficial.

Tabela 4. Características dos pontos de coleta e vias de transporte dos contaminantes na área de beneficiamento de cassiterita.

Ponto de Coleta	Características do ponto de coleta	Vias de transporte dos metais
S-01	Jusante da área de disposição de matérias primas e resíduos; jusante de canaletas de drenagem de águas pluviais	Transporte pelas águas pluviais (escoamento superficial) e dispersão pelo ar
S-02	Área de disposição de matéria prima para introdução no processo produtivo	Disposição direta de materiais sobre o solo. Transporte pelas águas pluviais (escoamento superficial) e dispersão pelo ar
S-03	Jusante da área de disposição de matérias primas e resíduos	Transporte pelas águas pluviais (escoamento superficial) e dispersão pelo ar
S-04	Ponto intermediário do empreendimento	
S-05	Montante imediata do charco	
S-06	Área de disposição de matérias primas e resíduos	Disposição direta de materiais sobre o solo. Transporte pelas águas pluviais (escoamento superficial) e dispersão pelo ar
S-07	Área de disposição de matérias primas e resíduos	
S-08	Área de disposição de matérias primas e resíduos	
S-09	Área de disposição de matérias primas e resíduos	
S-10	Área na extremidade superior do empreendimento	Dispersão pelo ar
S-11	Área na extremidade superior do empreendimento	
S-12	Ponto de concentrações naturais de base (CNB)	n.a.
SED-01	Charco a jusante extrema do empreendimento	Transporte pelas águas pluviais (escoamento superficial)
SED-02	Córrego a jusante do empreendimento	
SED-03	Córrego a jusante do empreendimento	
AS-01	Charco a jusante extrema do empreendimento	
AS-02	Córrego a jusante do empreendimento	
AS-03	Córrego a jusante do empreendimento	

(n.a.) – não se aplica.

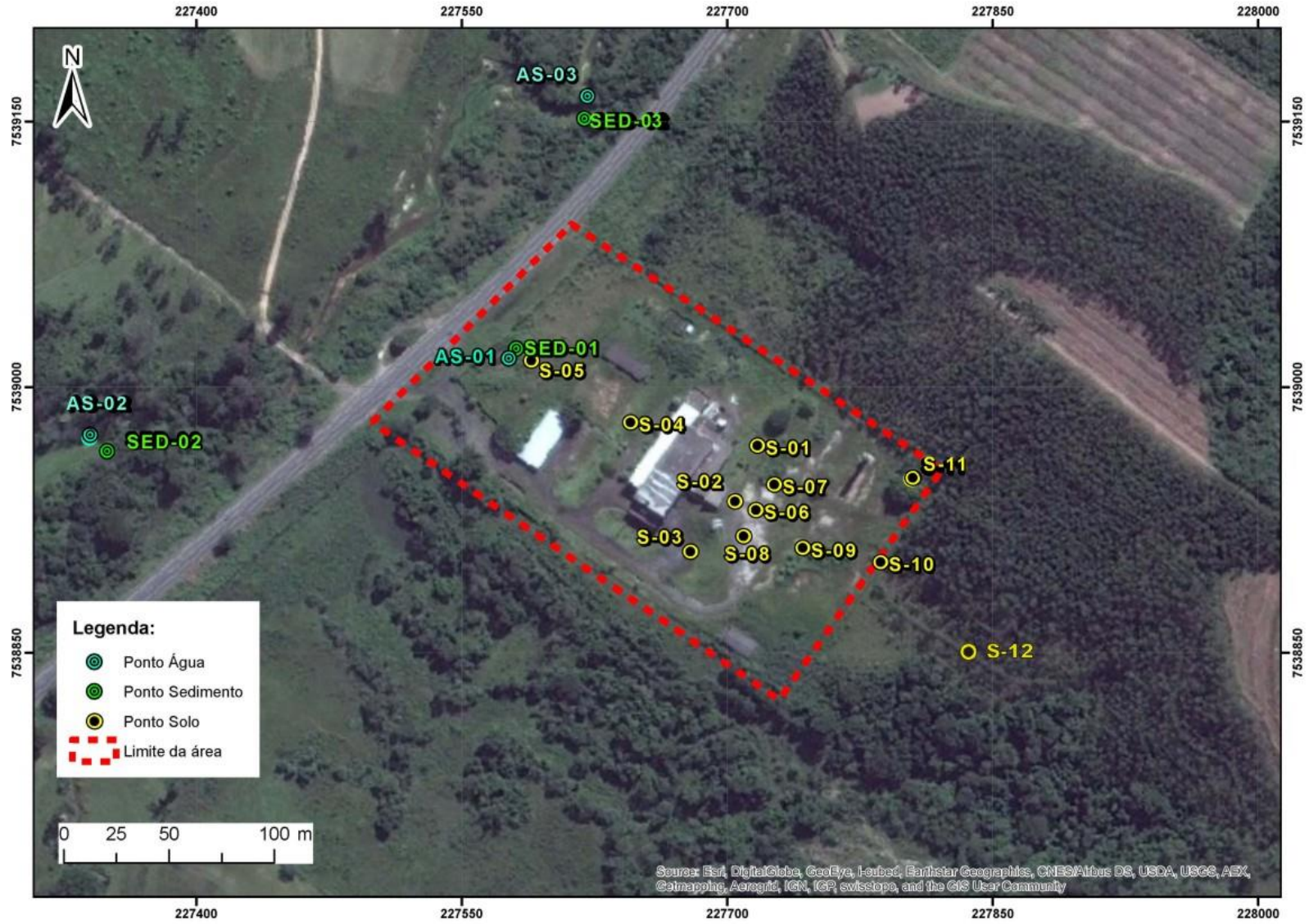


Figura 3. Localização dos pontos de coleta na área de beneficiamento de cassiterita em Corumbataí - SP.

4.2.2 Baía da Ilha Grande - RJ

As amostragens na referida área foram realizadas nos dias 01 e 02/04/2014, e contaram com a coleta de 16 amostras de sedimento marinho e 32 amostras de água marinha.

Os pontos de coleta P-01 ao P-13 foram posicionados no entorno da Baía da Ilha Grande em locais com características distintas, a saber: costão rochoso, praias, áreas habitadas possuidoras de atracadouros e marinas, próximo ao TEBIG, próximo ao estaleiro naval da BrasFELS S.A. e em região de desembocadura de águas fluviais. Os pontos de coleta selecionados também levaram em consideração estudos anteriores realizados na área, para determinação de metais e compostos organoestanosos. Desta forma, os pontos selecionados P-05, P-08, P-13, P-14 também foram estudados por Pinheiro et al. (2006) para compostos organoestanosos em moluscos *Stramonita haemastoma*. Os resultados obtidos por estes autores mostram que, na região destes pontos de coleta de biota, foi notada elevada concentração destes compostos.

Os pontos P-15 e P-16 foram locados na Ilha Grande devido a menor ocorrência de atividades antrópica nesta ilha. Esta área foi considerada como ponto para as concentrações naturais de base (CNB). O ponto de coleta P-16 foi utilizado por Vannuci-Silva (2013) como ponto de CNB, e os resultados obtidos demonstraram que esta região possui concentração de metais inferiores aos obtidos no interior da Baía da Ilha Grande. No ponto P-15, o estudo realizado por Pinheiro et al. (2006) não determinou concentrações OTins neste local.

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em frasco de polietileno de boca larga de 100 mL, por mergulhador contratado. O frasco foi aberto no momento imediato da coleta e foi enterrado no sedimento com uma inclinação de 110 °, permitindo assim a coleta do sedimento superficial. O sedimento superficial foi considerado por refletir a mais recente acumulação no meio.

Com relação à água marinha, foi adotado o mesmo procedimento descrito anteriormente para águas doces.

Na **Tabela 5**, apresentada a seguir, são detalhados os pontos de coleta, as matrizes coletadas e as coordenadas geográficas UTM em *Datum* SIRGAS 2000.

Tabela 5. Matrizes, pontos de coleta e coordenadas geográficas - Baía da Ilha Grande -RJ.

Ponto de Coleta	Matriz	Coordenadas Geográficas (<i>Datum</i> SIRGAS 2000)	
		mE (X)	mS (Y)
P-01	Sedimento e água	578578,21	7454857,24
P-02	Sedimento e água	579089,03	7454579,90
P-03	Sedimento e água	579434,67	7454135,35
P-04	Sedimento e água	578629,19	7453815,21
P-05	Sedimento e água	578124,20	7453093,12
P-06	Sedimento e água	577676,45	7452381,03
P-07	Sedimento e água	576768,20	7450684,61
P-08	Sedimento e água	574054,72	7454465,50
P-09	Sedimento e água	574946,80	7454814,17
P-10	Sedimento e água	575752,41	7455422,30
P-11	Sedimento e água	576856,23	7456368,25
P-12	Sedimento e água	577714,09	7455931,14
P-13	Sedimento e água	578121,12	7455274,08
P-14	Sedimento e água	575971,55	7445461,11
P-15	Sedimento e água	572303,16	7443704,36
P-16	Sedimento e água	574682,77	7443561,13

A seguir, na **Tabela 6**, são descritas as características principais de cada ponto de coleta, as quais foram consideradas para a seleção de cada ponto. Também são apresentadas as vias de transportes dos possíveis contaminantes metálicos.

Na **Figura 4**, exibe-se a foto aérea (Fonte: Google Earth, 2015) georreferenciada da Baía da Ilha Grande com a localização dos pontos de coleta de sedimento e água do mar.

Tabela 6. Características dos pontos de coleta e vias de transporte dos metais na Baía da Ilha Grande.

Ponto de Coleta	Características do ponto de coleta	Vias de transporte dos metais
P-01	Entorno da baía - Costão rochoso	
P-02	Entorno da baía - Área residencial - Atracadouros	
P-03	Entorno da baía - Costão rochoso	
P-04	Entorno da baía - Área residencial - Atracadouros	
P-05	Entorno da baía - Costão rochoso	
P-06	Entorno da baía - Costão rochoso	
P-07	Próximo ao TEBIG - Laje do embasamento cristalino	Correntes marinhas
P-08	Entorno da baía - Área residencial - Atracadouros	
P-09	Ilha no interior da baía	
P-10	Entorno da baía - Área residencial - Atracadouros	
P-11	Próximo ao estaleiro naval	
P-12	Próximo ao estaleiro naval	
P-13	Região de encontro das águas marinha e fluvial	Águas fluviais e correntes marinhas
P-14	Costão Rochoso - Ilha Grande	
P-15	Ponto de <i>background</i> - Ilha Grande	Correntes marinhas
P-16	Ponto de <i>background</i> - Ilha Grande	

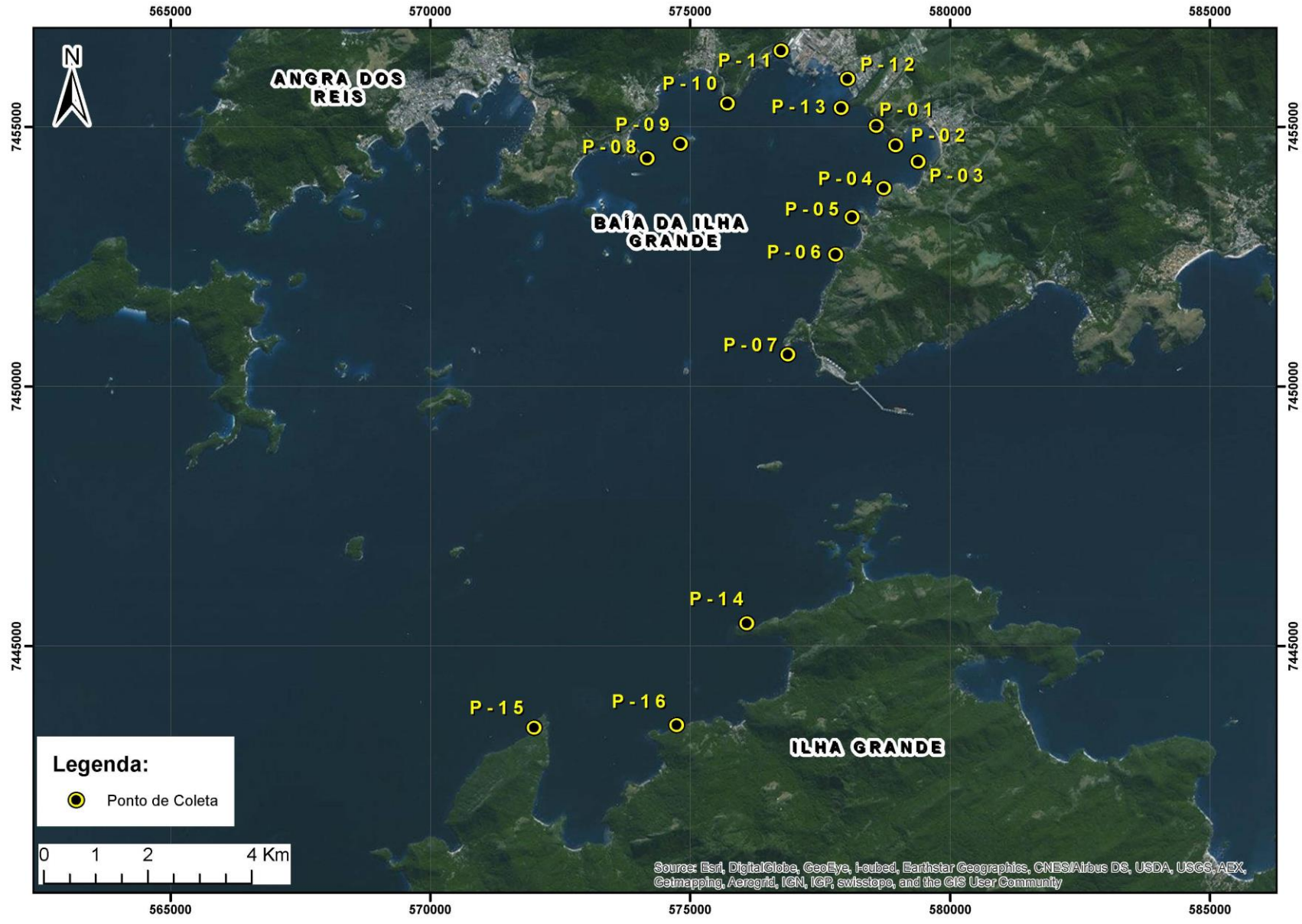


Figura 4. Localização dos pontos de coleta na Baía da Ilha Grande – RJ.

4.3 Preparo das Amostras

4.3.1 Solos e Sedimentos

O método de digestão desenvolvido foi baseado no método EPA 3051A (2007), recomendado para a digestão de solo e sedimento, assistida por micro-ondas. A EPA recomenda o uso de 9 mL ácido nítrico e, quando necessário, a inclusão de 3 mL ácido clorídrico para a digestão das amostras em micro-ondas. A massa de amostra não deve ultrapassar 0,5 g.

A digestão de amostras sólidas e líquidas, através da radiação micro-ondas, tem sido largamente utilizada para diferentes matrizes, simples ou complexas. O aquecimento assistido por radiação micro-ondas promove uma efetiva e uniforme elevação da temperatura da mistura e elevação da pressão no ambiente reacional (ARRUDA e SANTELLI, 1997). A digestão por radiação micro-ondas promove a decomposição dos materiais sólidos e líquidos, e pode ser considerado um método de extração quando combinado com soluções ácidas.

O equipamento empregado na digestão foi o micro-ondas *Speedwave®four*. Devido ao aquecimento rápido da amostra podem ocorrer reações espontâneas, que são evitadas através de um contínuo ajuste de potência do equipamento. Para o ajuste é empregado um sensor de temperatura livre e um monitoramento contínuo da pressão alcançada dentro de cada frasco. Isso permite um processo de reação mais seguro e sem perda de amostra em decorrência de alta pressão no interior dos frascos. Os parâmetros do digestor micro-ondas, aplicados na digestão, são exibidos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Parâmetros de operação do digestor micro-ondas.

Passo	Temperatura (°C)	Rampa (minutos)	Pressão (bar)	Tempo (minutos)	Potência (%)
1	140	5	30	5	70
2	160	3	30	5	80
3	175	3	35	20	80
4	50	1	25	10	0
5	50	0	0	0	0

Os procedimentos de digestão envolveram as etapas ora descritas. As amostras de solo foram homogeneizadas manualmente e então peneiradas em malha de 1 mm, para remoção do material grosseiro como cascalhos e matéria orgânica (fragmentos de folhas e raízes). Após esta etapa, o material peneirado foi acondicionado em frascos de polietileno com tampa.

O mesmo procedimento foi aplicado às amostras de sedimento, porém estas foram secas em estufa a 60 °C, por cerca de 3 horas, permanecendo na estufa até atingir a temperatura ambiente, antes do peneiramento, homogeneização e acondicionamento.

Foram pesadas as massas de 0,15 g de solo e sedimento. Em capela os materiais pesados foram introduzidos nos frascos de digestão, e então adicionados o HNO₃ 65% (m/m) e HCL 37% (m/m), nas proporções experimentais descritas adiante. As amostras ficaram aproximadamente 15 minutos em contato com os reagentes (pré-digestão), para eliminação dos vapores e fumos ácidos, antes de serem levadas ao micro-ondas. Concluída esta etapa, os tubos foram vedados, e as amostras levadas ao forno de micro-ondas.

Considerando que a acidez é um fator crítico na geração de SnH₄, e que fatores de diluição muito elevados podem prejudicar o processo analítico, foram realizados testes de digestão com proporções de ácido distintas. O objetivo dos testes foi verificar qual o menor volume de ácidos requerido para digestão das amostras de solo e sedimento. Para avaliar a eficiência de cada digestão foram utilizados materiais de referência certificados, descritos no item 4.1.2. Os volumes de ácido utilizados para os matérias de referência testados são apresentados na

Tabela 8.

Tabela 8. Proporções de ácidos utilizadas nos testes de digestão por micro-ondas.

Proporções Experimentais				
Matriz	Volume de Amostra	Volume de HNO₃	Volume de HCl	Volume Total
	0,15 g	8 mL	1 mL	9 mL
Solo/Sedimento	0,15 g	5 mL	1 mL	6 mL
	0,15 g	3 mL	1 mL	4 mL

Foi empregado HCl no processo de digestão para garantir a dissolução do Sn, uma vez que elevadas concentrações de HNO₃ promovem a formação de dióxidos insolúveis de Sn.

Após a digestão e o arrefecimento das amostras de solo e sedimento, o material digerido foi transferido para tubo Falcon® e avolumado para 50 mL. Antes das análises no AFS, o material foi diluído e então adicionado HCl para uma acidez final de 2% (v/v).

4.3.2 Águas

Para a determinação de concentrações totais de Sn nas amostras de água, foi desenvolvido um método simplificado de digestão. Os testes foram realizados com a amostra AS-01, por se tratar da amostra coletada em ambiente lântico (charco), onde comumente ocorrem maiores teores de matéria orgânica. O equipamento foi utilizado para degradar a matéria orgânica presente nas amostras e promover a dissolução dos metais.

Evitou-se a utilização de ácidos em altas concentrações, peróxidos e persulfatos como oxidantes, para descartar potenciais contaminações em análises traço e interferências na geração de estanho. A amostra de água foi digerida no equipamento *PSA 10.570 UV Cracker (PS Analytical)*. O equipamento utiliza a energia de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão, emitindo radiação ultravioleta nas amostras, para aumentar a velocidade das reações. Durante o processo, a matéria orgânica é oxidada produzindo dióxido de carbono (CO₂) e os íons metálicos são liberados da matriz orgânica.

A amostra foi introduzida no equipamento, através de tubo de Teflon® de 0,8 mm de diâmetro e 5 metros de comprimento, envolto na lâmpada ultravioleta. O volume total de amostra por digestão foi de 2,5 mL, e o tempo de exposição à radiação ultravioleta foi de 10 minutos. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos Falcon® de 15 mL e armazenadas em geladeira, até serem analisadas.

4.4 Otimização do Método Analítico

A técnica de fluorescência atômica é conhecida por sua sensibilidade e linearidade de resultados em ampla faixa de concentração, compreendida entre ng L⁻¹ a mg L⁻¹. O espectrômetro de fluorescência atômica *PSA Millennium Excalibur* possui duas bombas peristálticas de duplo-canal e velocidade variável, para

introdução das amostras e reagentes em fluxo contínuo. Originalmente, o equipamento conta com uma válvula de comutação, que alterna automaticamente a introdução do branco e da amostra no sistema de fluxo. A presente proposta utiliza um diagrama de fluxos externo ao instrumento, o qual possibilita a introdução da amostra no carregador, em volumes definidos.

Em operação padrão, o equipamento opera em um ciclo que envolve três fases:

- Intervalo: é o tempo requerido para a amostra alcançar o GLS e ocorrer a estabilização do valor de linha de base;
- Análise: é o tempo efetivo no qual ocorre a leitura do sinal analítico;
- Memória: é o tempo necessário para o sinal da amostra diminuir até atingir o valor de linha de base, anulando o efeito memória entre uma determinação e outra.

No ciclo analítico descrito, a introdução de amostra e reagentes é verificada por tempo. Estes são misturados a partir da comutação da válvula solenoide, sendo direcionados à câmara de separação gás-líquido, onde o produto formado é arrastado por fluxo de argônio (250 mL min^{-1}) para a detecção. Na posição alternativa da válvula solenoide, o reagente mistura-se como o carregador da mesma matriz da amostra, fazendo o sinal retornar a linha de base. Isto possibilita que seja iniciada a determinação subsequente, sem que haja efeito memória. Na comutação, o fluxo de amostra é direcionado ao descarte.

Antes de alcançar a chama para a atomização, os produtos gasosos passam por um sistema de secagem denominado *Perma Pure Dryer System*. Este sistema opera através de contra fluxo de ar ($2.500 \text{ mL min}^{-1}$), retirando a umidade da amostra.

O sistema de detecção é do tipo não dispersivo, e consiste basicamente em lâmpada de cátodo oco de alta intensidade (BDCHL), como uma fonte de excitação, uma chama de difusão de hidrogênio como fonte de atomização, um conjunto de lentes para coletar e concentrar a radiação de interesse, um filtro para selecionar o limite do comprimento de onda e um fotomultiplicador.

Considerando que a geração dos hidretos depende diretamente da acidez e concentração de redutor, e da relação molar entre estes, os parâmetros

considerados durante a execução dos testes de otimização do AFS acoplado ao sistema de injeção em fluxo, foram:

- Concentração de NaBH_4 ;
- Concentração de HCl ;
- Vazões das amostras e reagentes.

As variações consideradas para cada parâmetro foram:

- NaBH_4 : 1, 2, 4 e 6%;
- HCl : 0,3 – 0,6 – 1,0 – 2,0 - 4,0 mol L^{-1} ;
- Vazões conforme **Tabela 9**.

Tabela 9. Vazões testadas para o transporte das amostras e reagentes ao AFS.

	Velocidade da Bomba			Vazão
	10%	50%	100%	
Amostra	0,2	0,8	1,2	mL/min
HCl	0,2	0,8	1,2	mL/min
NaBH_4	0,3	1,0	1,6	mL/min
Vazão Total	0,7	2,6	4,0	mL/min

As vazões dependem da velocidade da bomba peristáltica e do diâmetro dos tubos utilizados. Desta forma, foram utilizados tubos Tygon[®] de 0,64 mm de diâmetro interno (tubo laranja-branco), para o transporte da amostra e HCl , e tubo de 0,76 mm de diâmetro interno (tubo preto-preto), para o NaBH_4 .

Para otimização dos parâmetros optou-se por um teste monovariado, iniciando com NaBH_4 , posteriormente HCl e, por fim, vazão das amostras e reagentes. As soluções-padrão de trabalho foram usadas para verificar a precisão e os estudos da otimização dos referidos parâmetros.

Salienta-se que as vazões do gás de transporte (argônio - 250 mL min^{-1}) e do gás de secagem (ar - 2.500 mL min^{-1}) não foram otimizadas, dado que o equipamento não permite a variação destas vazões.

O equipamento foi ajustado para determinação de Sn, para o volume de amostra definido, sendo que a configuração do método utilizada nos testes é apresentada na **Tabela 10**. Das configurações originais do equipamento, foram alterados os tempos de intervalo, análise e memória.

O redutor NaBH_4 , utilizado de geração de hidretos, foi preparado com NaOH como preservante, em concentração de 0,1 mol L^{-1} , imediatamente antes das

análises. Também foi verificada uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, mas notou-se efeitos de *drift* e flutuação do sinal, devido a decomposição rápida do NaBH_4 , durante o processo analítico. Como segundo reagente foi utilizado HCl destilado.

As soluções de trabalho foram preparadas conforme item 4.1.3. Cada solução-padrão de trabalho foi analisada três vezes consecutivas, para cada concentração pré-determinada, incluindo o branco acidificado a 2% HCl (v/v). O mesmo procedimento foi utilizado para cada variável dos parâmetros de otimização definidos (concentração de NaBH_4 ; concentração de HCl; vazões das bombas peristálticas).

Tabela 10. Condições de operação do AFS para o método analítico.

Parâmetros do Método			
Unidade	ppb	Ações ociosas ativas	Não
Permitir ajuste automático	Não	Ocioso após	6 min.
Ganho	10	Desligar bomba 1	Não
Modo	Emissão	Desligar bomba 2	Não
Modo de medição	Altura	Desligar gás de análise	Sim
Verificar o tipo de <i>baseline</i>	Não	Desligar gás de secagem	Sim
Verificação o valor de <i>baseline</i>	5		
Fator de filtragem	48	Ação quando excedida a curva	Padrão
Auto Zero	Não		
Permitir resultados negativos	Não		
Subtração do branco	Não		
Parâmetros do Instrumento			
Tempo de espera (s)	10	Elemento	Desligado
Tempo de análise (s)	45	Corrente primária da lâmpada (mA)	20,0
Tempo de memória (s)	20	Corrente adicional da lâmpada (mA)	19,9
Velocidade da bomba 1 (%)	100		
Velocidade da bomba 2 (%)	50		
Válvula de descarga	Desligado		

Como citado anteriormente, foi utilizado sistema de injeção em fluxo para introdução das soluções-padrão de trabalho ou amostras no AFS. Foram testados 3 volumes para injeção em fluxo, sendo 250 μL , 500 μL e 1000 μL . A bobina de carregamento de amostra foi elaborada com tubo Teflon® de 0,8 mm de diâmetro interno. O volume ideal de amostra para injeção em fluxo foi definido como o menor volume necessário para atingir o estado estacionário.

Na **Figura 5** é ilustrado o diagrama do sistema de injeção em fluxo (FI). Observando a figura nota-se que as reações entre amostra, Reagente 1 (HCl) e Reagente 2 (NaBH_4), têm início no próprio sistema FI, promovendo a geração do SnH_4 . Estas reações ocorrem nas bobinas de reação RC1 e RC2. Através de uma confluência com o carregador, na bobina de reação RC1 ocorre uma acidificação adicional nas amostras injetadas. A amostra em contato com o ácido é então conduzida até a confluência com o redutor, na bobina de reação RC2. O produto reacional é direcionado para o detector. Para injeção da amostra foi utilizado um comutador.

Salienta-se que foi utilizado água como solução de transporte da amostra, pois intenciona-se estender método analítico desenvolvido para determinação de compostos organoestanosos, por meio do acoplamento à cromatografia líquida de alta performance.

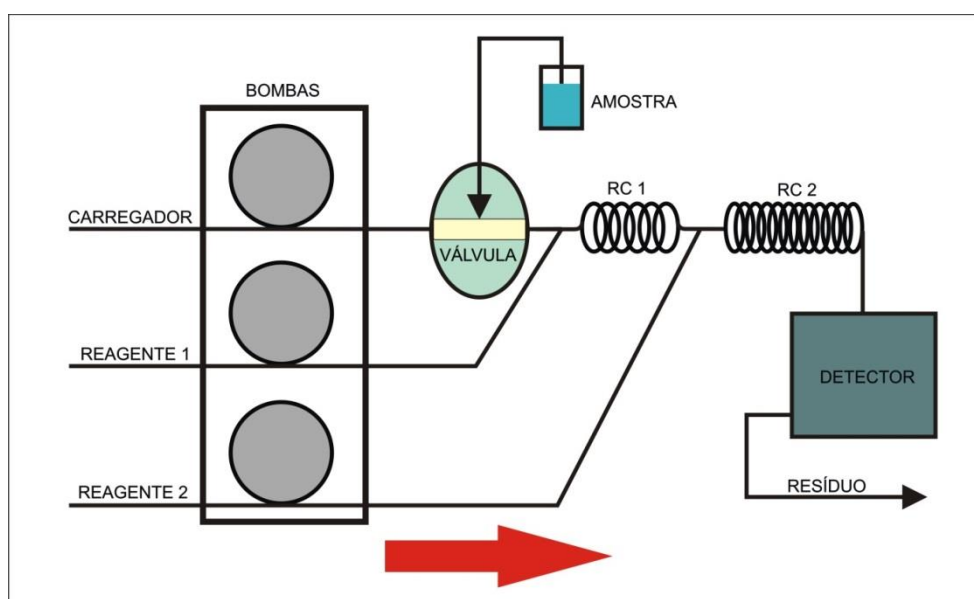


Figura 5. Diagrama do sistema de injeção em fluxo (FI) utilizado.

4.5 Validação do Método Analítico

A validação de um método analítico garante que as informações sobre a amostra analisada são confiáveis e interpretáveis. A validação deve demonstrar, através de estudos experimentais, que o método utilizado é apropriado para a análise em questão, assegurando a confiabilidade dos resultados quer seja ela qualitativa, semiquantitativa ou quantitativa (ANVISA, 2003).

Para validação completa de um método analítico devem ser consideradas a linearidade, a exatidão, a precisão (repetibilidade, precisão intermediária e interlaboratorial) e a robustez o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ).

A linearidade pode ser definida como a capacidade do método de prover resultados e concentração do analito na amostra, em razão diretamente proporcional, dentro de uma faixa de concentração pré-determinada (INMETRO, 2010). A espectrometria de fluorescência atômica é reconhecida com um técnica linear.

O limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada em uma amostra, mas não necessariamente quantificada sob as condições definidas para o teste (NATA, 1997).

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de um analito que pode ser determinada, apresentando repetibilidade e exatidão, ou seja, quantificada nas condições declaradas do teste (INMETRO, 2010). É a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão (NATA, 1997).

A exatidão do método analítico refere-se à proximidade dos resultados obtidos com relação ao valor de referência reconhecidamente verdadeiro (ANVISA, 2003). Para avaliar a exatidão de um método, geralmente são utilizados materiais de referência certificados (MRC), ensaios de recuperação e comparações interlaboratoriais.

Precisão é uma medida da replicação de um resultado, ou seja, após várias medidas de uma mesma grandeza, é verificado se os valores obtidos são de fato similares. Pode ser expressa por meio da repetibilidade (intracorrída), precisão intermediária (intercorrídas) e da reprodutibilidade (entre laboratórios), sendo

usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação (INMETRO, 2010).

A robustez de um método analítico refere-se a sua capacidade resistir a pequenas variações nos parâmetros analíticos definidos para o método (ANVISA, 2003).

Para avaliar a exatidão do método foram empregados os seguintes materiais de referência:

- GBW 07411 – *Chinese Soil (Standart Materials of Soil Components, Harbin Institute of Technology, Harbin, China)*;
- SRM 1944 - *New York/New Jersey Waterway Sediment (Standard Reference Material, NIST, EUA)*.

Para confirmar a exatidão dos resultados obtidos no AFS, as amostras também foram analisadas ICP OES. As condições de operação do ICP OES foram as seguintes: vazão da amostra 3 mL min⁻¹, vazão do gás de nebulização 0,7 L min⁻¹, vazão do gás auxiliar 0,5 L min⁻¹ e potência da radiofrequência 150 w.

As corridas analíticas contaram com três medições sucessivas do analito. Foram utilizadas as mesmas soluções-padrão de trabalho e amostras, para ambos equipamentos.

A precisão do método (repetibilidade) foi estabelecida pelo desvio padrão relativo para uma solução-padrão de 10 µg L⁻¹ de Sn.

Para o cálculo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) obtidos no AFS, foram usadas as seguintes equações:

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{S} \qquad LQ = \frac{10 \times \sigma}{S}$$

Onde:

σ = desvio padrão dos brancos de análise.

S = sensibilidade ou coeficiente angular da curva analítica.

4.6 Padrões de Referência Ambiental Adotados

Dado que para o presente estudo foram coletadas amostras naturais em locais sob influência antrópica, e objetivando avaliar possíveis alterações ambientais em decorrência das atividades humanas nestas áreas, os resultados analíticos obtidos foram comparados a padrões de referência ambiental, a saber:

- Valores apresentados pela *United States Environment Protection Agency (USEPA)*, *Region 9*, denominados *Regional Screening Level (RSL)* de janeiro de 2015; (THQ -1,0 e THQ – 0,1).

Os referidos valores representam a concentração de determinada substância ou elemento no compartimento investigado acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Com relação ao *RSL/EPA*, destaca-se que foram empregadas as tabelas que consideram as Metas de Coeficiente de Perigo THQ 1,0 e 0,1 (*Target Hazard Quocient*). Normalmente, para casos onde há a investigação de apenas um composto ou elemento contaminante, utiliza-se um THQ de 1,0.

No entanto, de maneira restritiva, também foi empregada para comparação a tabela THQ -0,1. Isto deve-se ao fato de as áreas de estudo, muito provavelmente, possuírem outros compostos ou elementos contaminantes, o que pode caracterizar cenários de exposição múltiplos. Assim, o índice total perigo poderia exceder 1,0 se cada um fosse exibido no THQ de 1,0, conforme recomendado pela EPA (2012).

Destaca-se que nos resíduos de beneficiamento de cassiterita são encontrados os metais ferro, cobre, bismuto, arsênio, chumbo, cádmio, antimônio e outros menos importantes (HANAN, 1983). Este é um dos motivos pelo qual foi utilizado para comparação o *RSL* com *THQ-0,1*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados os resultados obtidos durante a otimização do método para o equipamento AFS *PSA Millennium Excalibur*. Posteriormente, são apresentados os resultados dos procedimentos de análises químicas, de padrões certificados e das amostras das duas áreas de estudo. As análises de amostras distintas objetivou comprovar a eficiência do método analítico desenvolvido, uma vez que amostras naturais possuem características particulares, que podem interferir no processo analítico.

Adicionalmente, são discutidos os resultados analíticos das amostras comparados a padrões de referência ambiental, para fins de caracterização da influência antrópica nas áreas avaliadas.

5.1 Otimização do Método Analítico

Como citado anteriormente, durante a otimização dos parâmetros optou-se por teste monovariado. O teste foi iniciado com as variações das concentrações de NaBH_4 . Posteriormente, foram definidas as melhores concentrações de HCl e as vazões das amostras e reagentes. De posse dos resultados destas etapas, foi realizado teste de volume de amostra injetada no sistema de fluxo. Por fim, foram realizados os testes de digestão das amostras de água, solo e sedimento, sendo os resultados obtidos apresentados a seguir.

5.1.1 Efeito da Concentração do Borohidreto de Sódio (NaBH_4)

Foram avaliadas as concentrações de 1, 2, 4 e 6% (m/v) de NaBH_4 . A concentração de 1% não permitiu a formação da chama e, desta forma, o teste foi interrompido. Para realização dos testes foi utilizado HCl 1 mol L^{-1} , dado que este parâmetro ainda não havia sido otimizado. A velocidade das bombas peristálticas durante os testes foi de 100% (vazão total de 4 mL min^{-1}).

Nas **Figuras 6, 7 e 8** são ilustradas as curvas analíticas obtidas nos ensaios, contendo o coeficiente de correlação linear (R^2), o coeficiente angular da curva analítica (sensibilidade) e o intercepto. O coeficiente de correlação linear (R^2) indica o quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático. Quanto

mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

Quando comparados os resultados dos testes, nota-se que a maior sensibilidade foi obtida com NaBH₄ em concentração de 4% (m/v) (**Tabela 11**). Nestas condições também se obteve a melhor relação linear ($R^2 = 0,9965$).

Desta forma, na condição otimizada (NaBH₄ 4% + HCl 1 mol L⁻¹), a relação molar $[BH_4^-] / [H^+] \geq 1$, sugerida por Dedina e Tsalev (1995), é corroborada.

Entretanto, pela análise da **Tabela 11**, pode-se observar que elevadas concentrações de NaBH₄ prejudicam o processo de geração de SnH₄, mesmo com o aumento da relação molar.

Tabela 11. Efeito das concentrações de NaBH₄ na sensibilidade do AFS.

[NaBH ₄] (% m/v)	HCl (mol L ⁻¹)	$[BH_4^-] / [H^+]$	Sensibilidade (sinal/ $\mu\text{g L}^{-1}$)
2		0,53	1,96
4	1	1,09	4,40
6		1,66	3,08

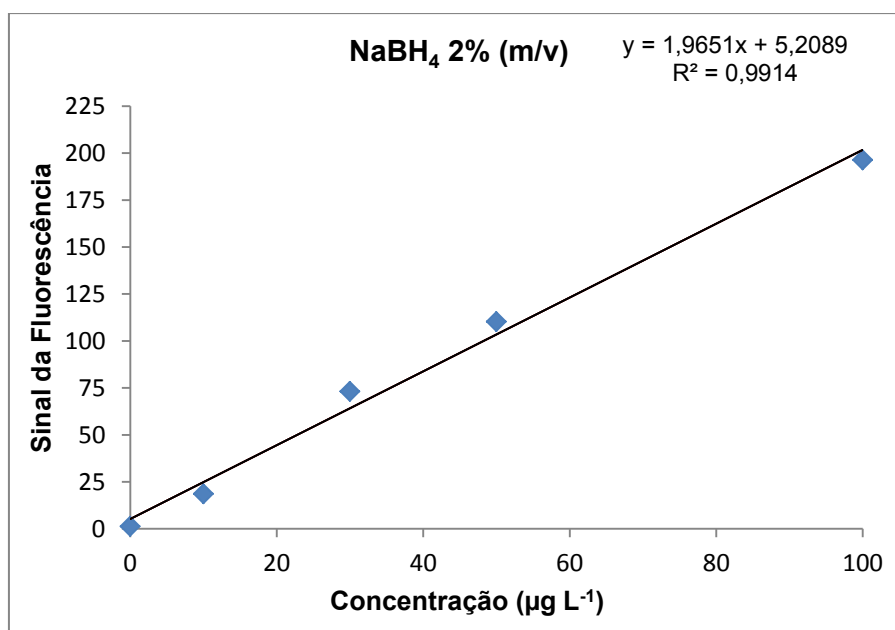
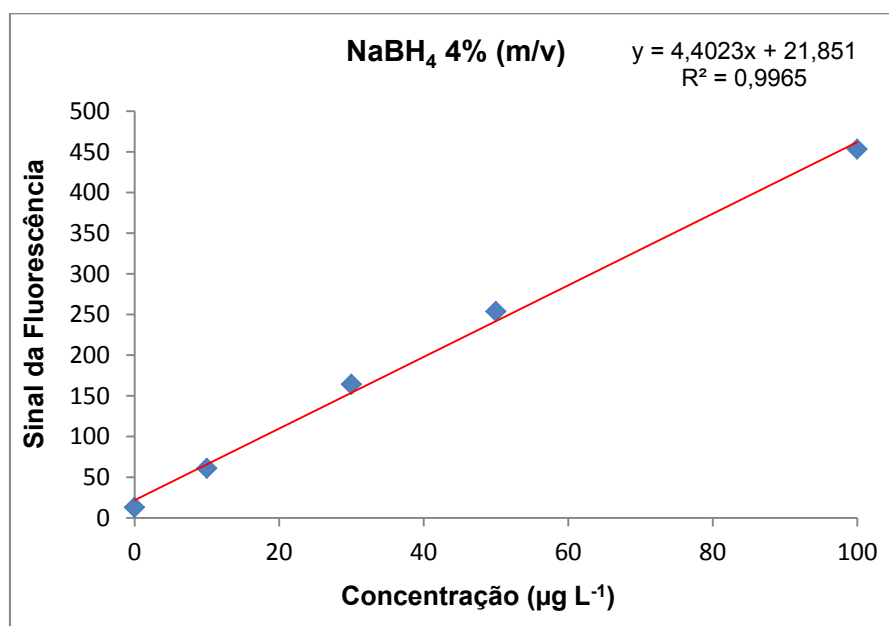
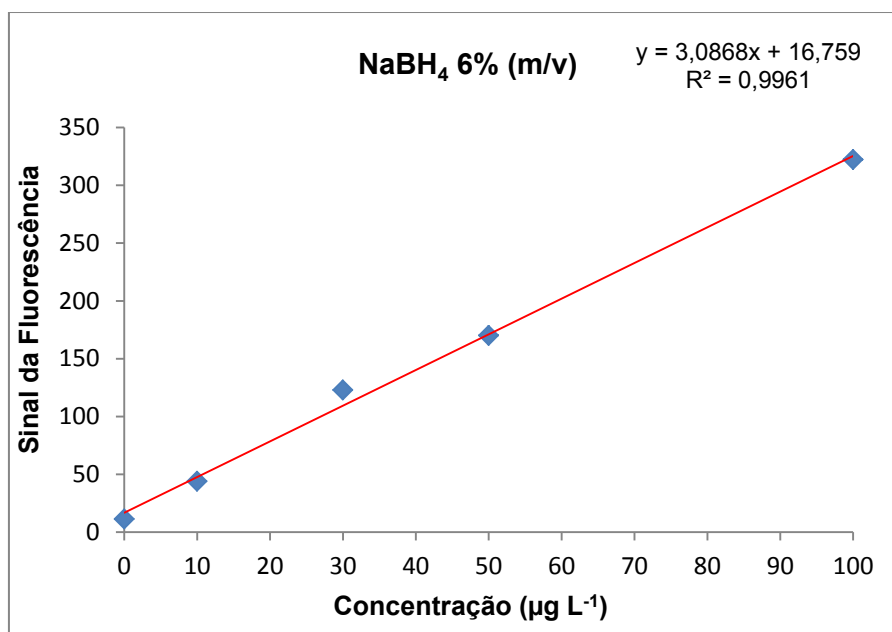


Figura 6. Curva analítica – Teste com NaBH₄ 2% (m/v).

Figura 7. Curva analítica – Teste com NaBH₄ 4% (m/v).Figura 8. Curva analítica – Teste com NaBH₄ 6% (m/v).

5.1.2 Efeito da Concentração de Ácido Clorídrico (HCl)

Foram avaliadas as concentrações de HCl 0,3 – 0,6 – 1,0 – 2,0 e 4,0 mol L⁻¹. A concentração de 0,3 mol L⁻¹ não permitiu a formação da chama. No entanto, para que tal concentração fosse avaliada, foi iniciado o teste com concentração de 1,0 mol L⁻¹. Uma vez que a chama estava acesa, a concentração de HCl foi alterada para 0,3 mol L⁻¹ e após a estabilização da chama, procedeu-se com a introdução das soluções-padrão de trabalho.

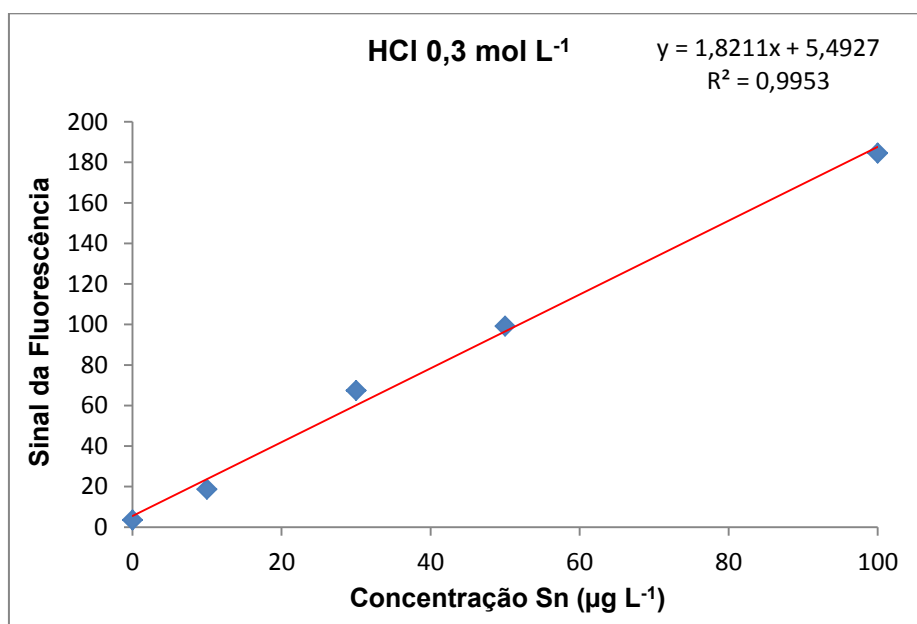
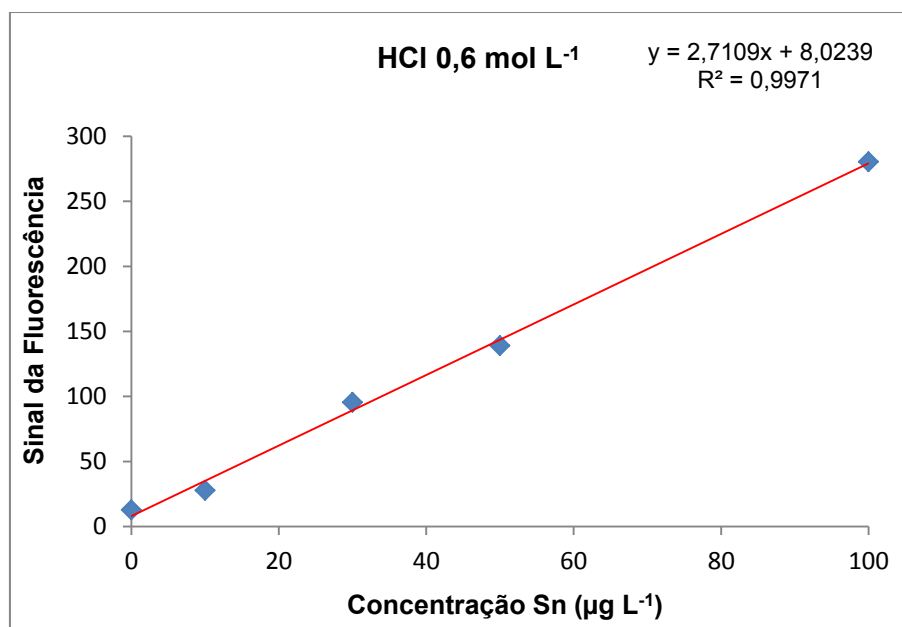
Os testes foram realizados com NaBH₄ 4% (m/v) (parâmetro otimizado anteriormente). A velocidade das bombas peristálticas foi de 100% (vazão total de 4 mL min⁻¹).

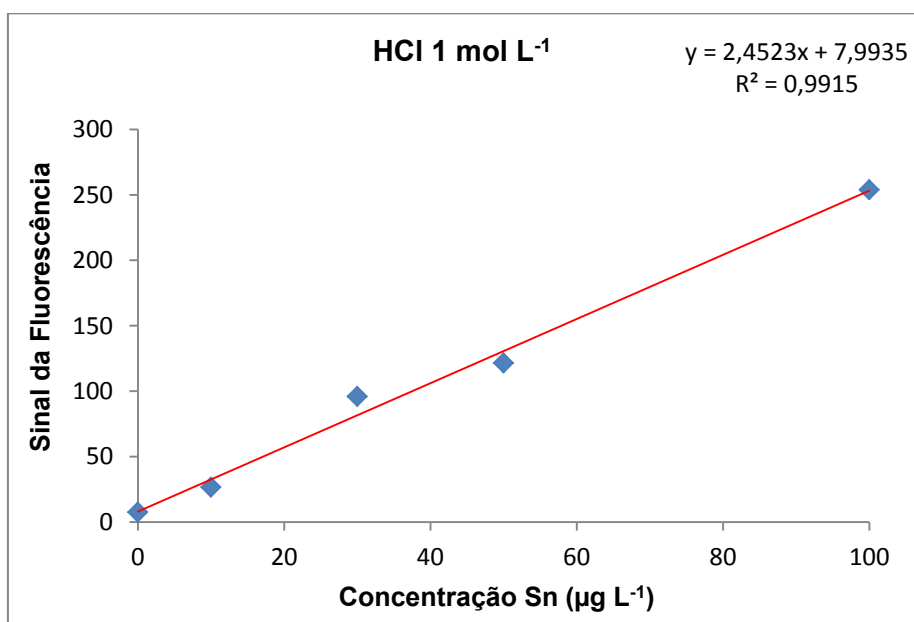
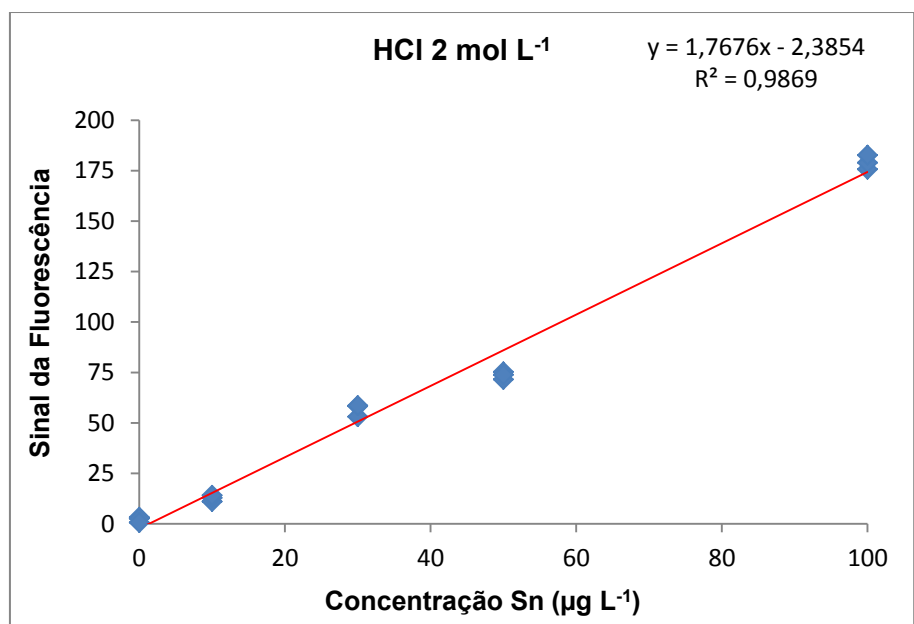
Nas **Figuras 9 a 13** são ilustradas as curvas analíticas obtidas nos ensaios. Pelos resultados obtidos nos testes, observa-se que a maior sensibilidade foi obtida com HCl em concentração de 0,6 mol L⁻¹ (Tabela 12). Nestas condições também se obteve a melhor relação linear ($R^2 = 0,9971$). Na condição otimizada (HCl 0,6 mol L⁻¹ + NaBH₄ 4%), foi mantida a relação molar $[BH_4^-] / [H^+] \geq 1$.

No entanto, nota-se que concentrações muito reduzidas de HCl prejudicam o processo de geração de SnH₄, embora aumentem a relação molar.

Tabela 12. Efeito das concentrações de HCl na sensibilidade do AFS.

[HCl] (mol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (m/v)	$[BH_4^-] / [H^+]$	Sensibilidade (sinal/ μ g L ⁻¹)
0,3		2,51	1,82
0,6		1,62	2,71
1	4%	1,09	2,45
2		0,61	1,76
4		0,32	0,66

Figura 9. Curva analítica – Teste com HCl 0,3 mol L⁻¹.Figura 10. Curva analítica – Teste com HCl 0,6 mol L⁻¹.

Figura 11. Curva analítica – Teste com HCl 1 mol L⁻¹.Figura 12. Curva analítica – Teste com HCl 2 mol L⁻¹.

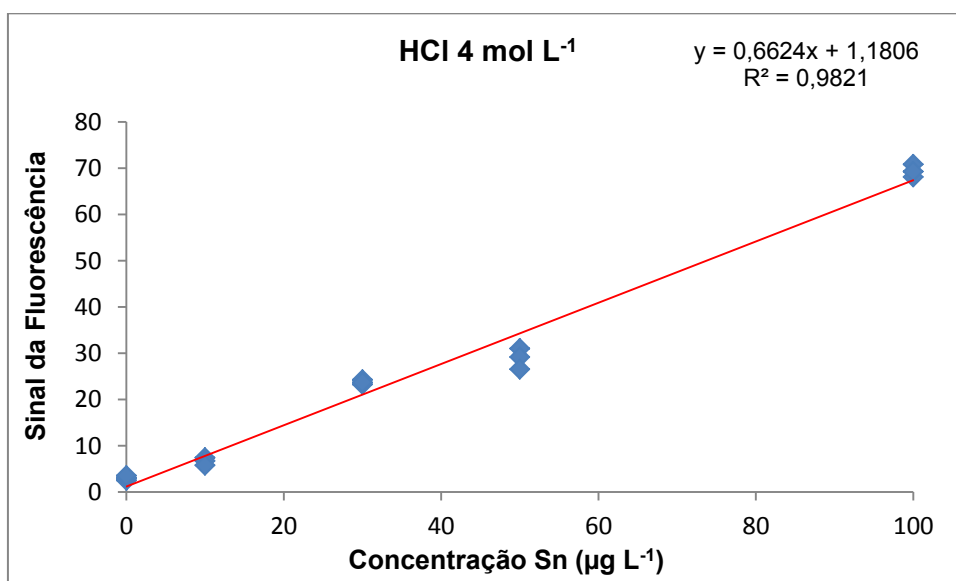


Figura 13. Curva analítica – Teste com HCl 4 mol L⁻¹.

5.1.3 Efeito das Vazões do Sistema de Injeção em Fluxo

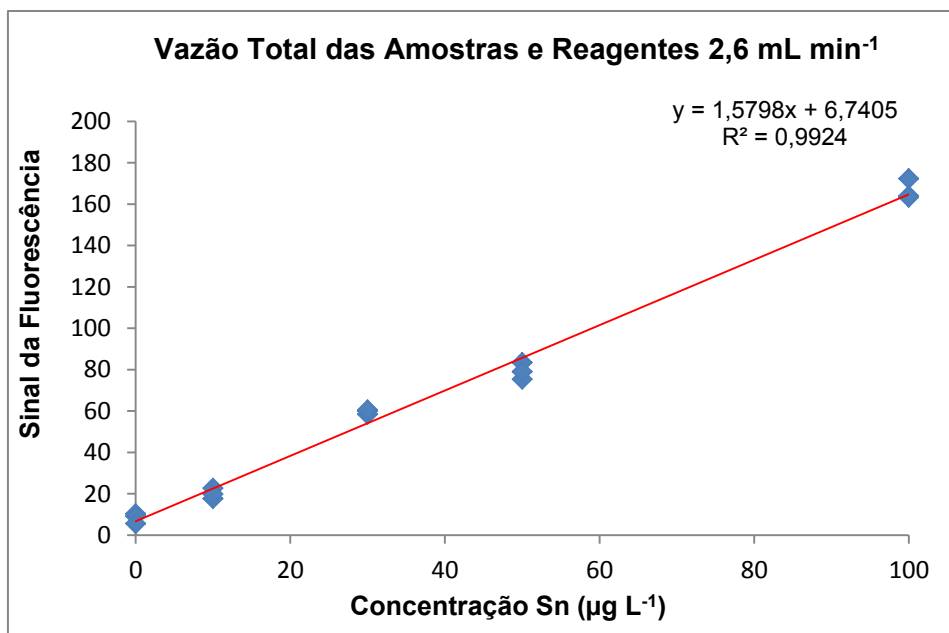
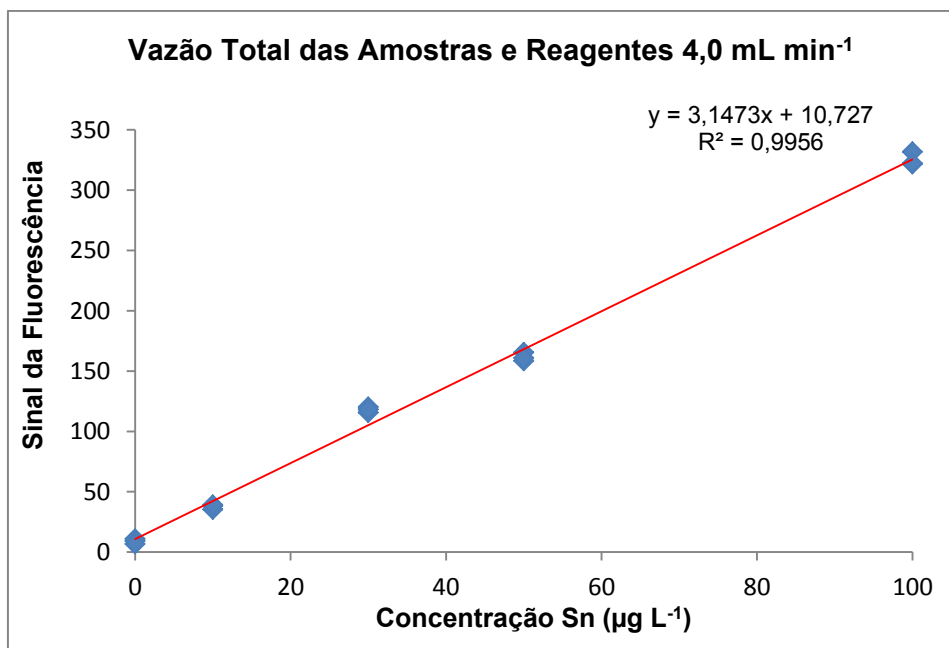
Foram analisadas as vazões das bombas peristálticas 0,7 mL min⁻¹, 2,6 mL min⁻¹ e 4 mL min⁻¹, o que corresponde às velocidades das bombas de 10%, 50% e 100%, respectivamente. As vazões individuais, dos reagentes e amostra, são relacionadas na **Tabela 13**. A velocidade da bomba a 10% (vazão total 0,7 mL min⁻¹) não permitiu a formação da chama e, desta forma, o teste foi interrompido.

Os testes foram realizados com NaBH₄ 4% (m/v) e HCl 0,6 mol L⁻¹ (v/v) (parâmetros otimizados anteriormente). As vazões foram alteradas proporcionalmente, pois nesta condição, a relação molar entre [BH₄⁻] / [H⁺] estabelecida previamente foi mantida.

Nas **Figuras 14 e 15** são ilustradas as curvas analíticas obtidas nos ensaios. Quando comparados os resultados dos testes, observa-se que a maior sensibilidade foi obtida com velocidade das bombas peristálticas a 100% e vazão total de 4 mL min⁻¹.

Tabela 13. Efeitos das vazões das amostras e reagentes na sensibilidade do AFS (Teste 1).

Velocidade das Bombas	Vazões (mL min ⁻¹)			Vazão Total	Sensibilidade (sinal/ $\mu\text{g L}^{-1}$)
	Vazão NaBH ₄	Vazão HCl	Vazão Amostra		
50%	1,0	0,8	0,8	2,6	1,57
100%	1,6	1,2	1,2	4,0	3,14

Figura 14. Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 2,6 mL min⁻¹.Figura 15. Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 4 mL min⁻¹.

Adicionalmente, foi realizado um teste com vazão do NaBH_4 de 1 mL min^{-1} (bomba a 50% da velocidade), e vazões de HCl e amostra de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ (bomba a 100%). Netas condições a relação molar de $[\text{BH}_4^-] / [\text{H}^+]$ foi de 0,99.

Para o teste foram utilizadas soluções-padrão de trabalho de 0 a $25 \mu\text{g L}^{-1}$. Para comparação, foi refeita a curva para as velocidades das bombas a 100% (reagentes e amostra).

Os resultados obtidos podem ser observados na **Tabela 14** e **Figuras 16** e **17**, e novamente demonstram que a melhor vazão empregada foi de 4 mL min^{-1} , evidenciando que a relação molar otimizada é a mais eficiente para geração de SnH_4 .

Tabela 14. Efeitos das vazões da amostra e reagentes na sensibilidade do AFS (Teste 2).

Vazão NaBH_4	Vazões (mL min^{-1})			Sensibilidade ($\text{sinal}/\mu\text{g L}^{-1}$)
	Vazão HCl	Vazão Amostra	Vazão Total	
1,0	1,2	1,2	3,4	2,26
1,6	1,2	1,2	4,0	5,53

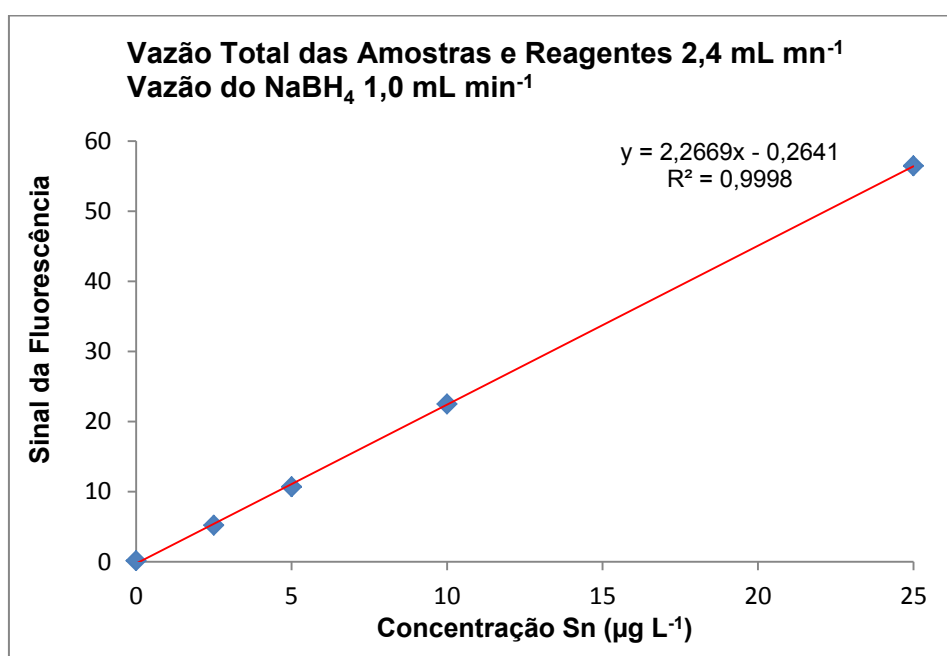


Figura 16. Curva analítica – Vazão total das amostras e HCl $2,4 \text{ mL min}^{-1}$; Vazão do NaBH_4 1 mL min^{-1} .

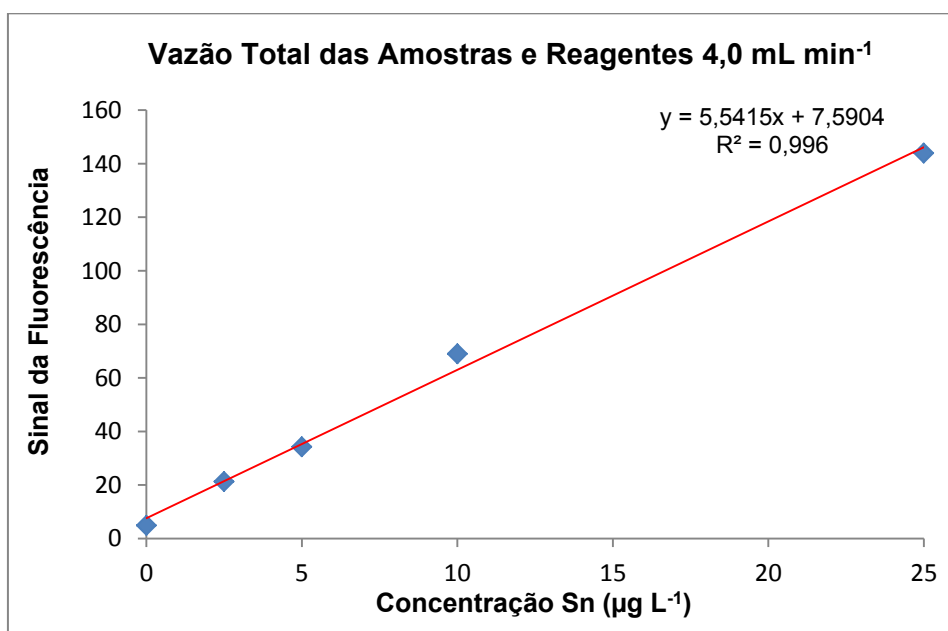


Figura 17. Curva analítica – Vazão total das amostras e reagentes 4 mL min⁻¹.

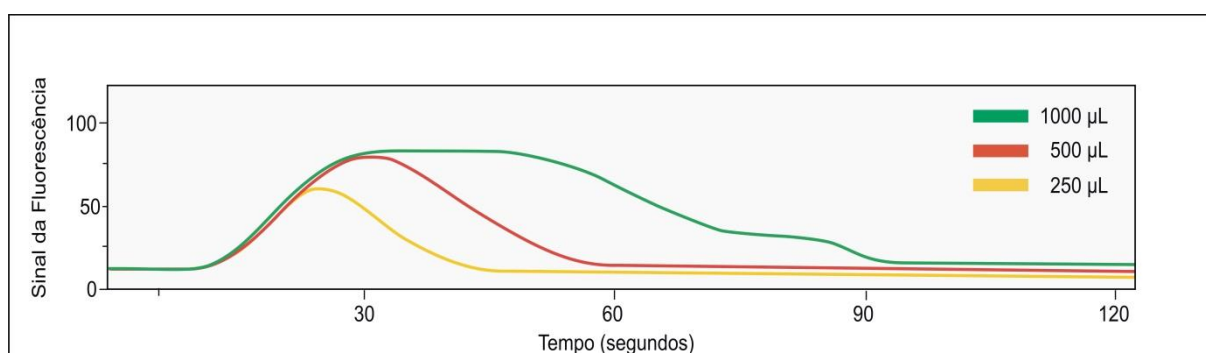
5.1.4 Efeito do Volume de Amostra Injetado

Os testes consistiram na injeção de 3 volumes distintos da solução-padrão de 5 µg L⁻¹, a saber: 250 µL, 500 µL e 1000 µL. Para cada volume injetado foram realizadas 3 corridas consecutivas. Após encerrado o primeiro teste, iniciou-se o segundo teste em sequência, sem desligar o equipamento ou deixar a chama de atomização extinguir.

Pela análise da **Tabela 14** e **Figura 18**, observa-se que o melhor volume para injeção da amostra, nas condições antes descritas, é de 500 µL. Este foi o menor volume de amostra, em que a dispersão inerente do sistema de fluxo, minimiza a diluição da amostra. Pela análise da **Figura 18**, também é possível observar que não há efeito memória a partir de 60 segundos, tornando a análise rápida, com uma velocidade analítica de 60 amostras h⁻¹.

Tabela 15. Efeitos dos volumes de amostra injetados em fluxo (250 μL , 500 μL e 1000 μL)

Volume Injetado	Concentração Obtida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ($\pm\text{SD}$)	Altura do Pico ($\pm\text{SD}$)
250 μL	3,5 \pm 0,2	57 \pm 3
500 μL	5,19 \pm 0,06	80,3 \pm 0,8
1000 μL	5,77 \pm 0,08	88 \pm 1

Figura 18. Sinais analíticos dos volumes de amostras injetados (250 μL , 500 μL e 1000 μL).

A seguir, são apresentados os resultados da otimização do método analítico na forma de sinais analíticos em função do tempo (vide **Figura 19**), onde:

- - T1 – tempo requerido para a amostra alcançar o GLS e ocorrer a estabilização do valor de linha de base;
- T2 – tempo efetivo no qual ocorre a leitura do sinal analítico;
- T3 - é o tempo necessário para o sinal da amostra diminuir até atingir o valor de linha de base, anulando o efeito memória entre uma análise e outra.

Para tanto, foram adotados os parâmetros otimizados:

- NaBH_4 4% (m/v), preservado com NaOH 0,1 mol L^{-1} ;
- HCl 0,6 mol L^{-1} ;
- Vazão do NaBH_4 de 1,6 mL min^{-1} ;
- Vazão do HCl de 1,2 mL min^{-1} ;
- Vazão da amostra de 1,2 mL min^{-1} ;
- Volume de amostra injetado 500 μL .

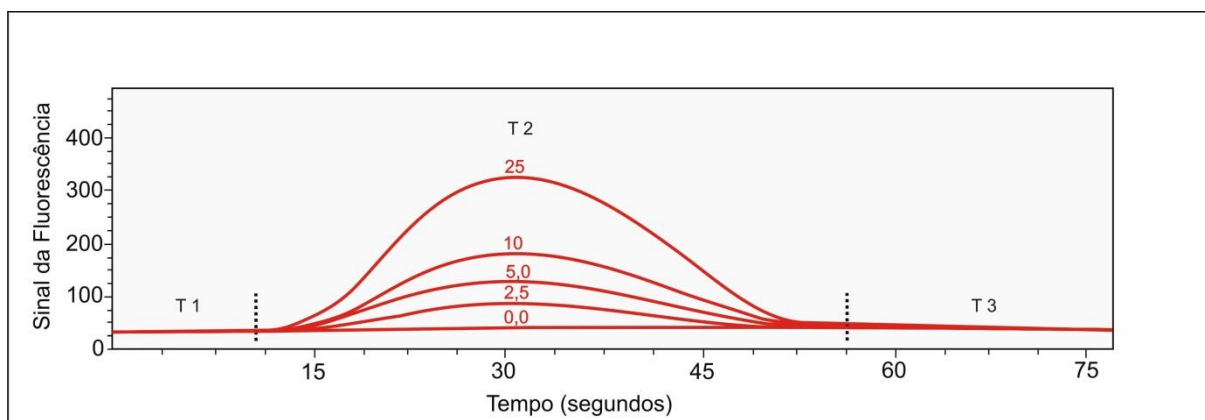


Figura 19. Sinais analíticos para o método otimizado - soluções-padrão de 0 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.1.5 Efeito das Proporções de Ácidos para Digestão por Micro-ondas

Na **Tabela 16** são relacionados os resultados obtidos para as distintas proporções de ácido, empregadas nos experimentos de digestão por micro-ondas, para as matrizes solo e sedimento. Para estes experimentos foi utilizado material de referência certificado, como exposto no Item 4.5. As amostras foram analisadas por AFS, e os resultados obtidos apontam recuperações de $88\% \pm 16\%$ para digestão de solo com 9 mL de ácidos, e recuperação de $100\% \pm 15\%$ para digestão de solo com 4 mL de ácidos, evidenciando exatidão suficiente para os dois procedimentos.

Para sedimento, os resultados indicam uma recuperação de $92\% \pm 17\%$ para digestão com 9 mL de ácidos, e recuperação de $92\% \pm 16\%$ para digestão com 4 mL de ácidos, também evidenciando exatidão suficiente para os dois procedimentos.

Tabela 16. Efeito das proporções de ácido para digestão de solo e sedimento por micro-ondas.

	Resultado da Análise por AFS (mg kg^{-1})	8mL HNO_3 + 1mL HCl (9 mL de ácidos)	5mL HNO_3 + 1mL HCl (6 mL de ácidos)	3mL HNO_3 + 1mL HCl (4 mL de ácidos)
MRC SOLO	Obtido	56 ± 9	64 ± 10	-
	Esperado	64 ± 6	64 ± 6	-
	Recuperação (%)	88	100	-
MRC SEDIMENTO	Obtido	39 ± 7	-	38 ± 6
	Esperado	42 ± 8	-	42 ± 8
	Recuperação (%)	92	-	92

(MRC) – Material de referência certificado.

5.1.6 Digestão por Radiação UV

Como citado anteriormente, para a determinação de concentrações totais de Sn em água, foi utilizada a amostra de água de charco (AS-01) durante o teste de digestão por radiação ultravioleta.

Através da análise visual das amostras (vide **Figura 20**), nota-se uma nítida diferença de coloração da amostra digerida, quando comparada com a amostra não digerida. Isto sugere que o tratamento por UV foi eficaz na degradação da matéria orgânica, o que promove a liberação dos íons metálicos associados a ela.

Não foi possível obter material certificado para amostra de água. Deste modo, a exatidão do método foi avaliada através de comparação com o ICP OES. Os resultados obtidos são exibidos na íntegra nos Tópicos 5.3.2 e 5.4.2, e evidenciam que o método empregado possui exatidão adequada para amostras naturais de água.

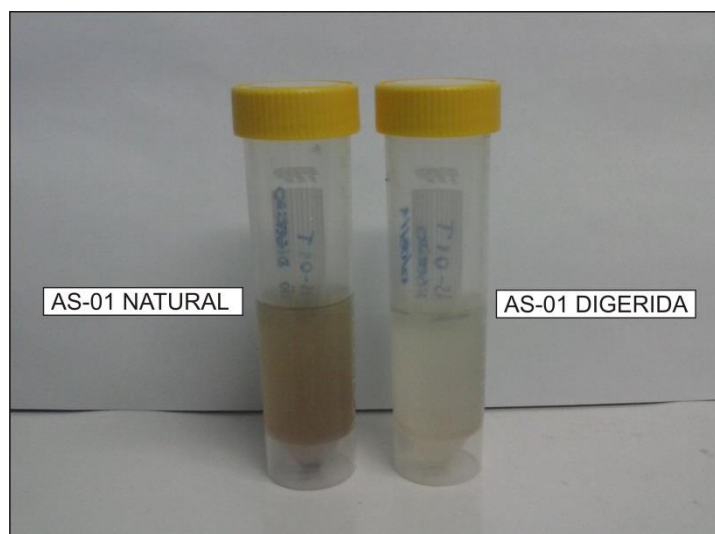


Figura 20. Amostra de água superficial (AS-01), antes e depois da digestão por UV.

5.2 Precisão e Limite de Detecção do Método Analítico

A precisão do método estabelecido (reprodutibilidade) foi caracterizada por um desvio padrão relativo RSD= 0,85%, para amostra contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Sob as condições otimizadas descritas anteriormente, foi obtido um LD instrumental de 90 pg em 500 μL de amostra (180 ng L^{-1}), para o equipamento AFS *Millenium Excalibur*.

5.3 Determinação de Sn nas Amostras da Área de Beneficiamento de Cassiterita

Os resultados analíticos das amostras de solo, sedimento e água superficial, e os padrões de referência ambiental utilizados para a interpretação, são apresentados a seguir. Para as análises realizadas no AFS foi utilizado o método analítico desenvolvido.

5.3.1 Solo e Sedimento

Os resultados analíticos das amostras de solo e sedimento podem ser visualizados na **Tabela 17**, em conjunto com os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, para o AFS e ICP OES.

Tabela 17. Resultados analíticos das amostras de solo e sedimento da área de beneficiamento de cassiterita.

Solo/Sedimento (mg kg ⁻¹)		
Amostra	AFS	ICP OES
S-01	3.902 ± 0,33	3.708 ± 0,34
S-02	552 ± 0,18	652 ± 0,27
S-03	383 ± 0,15	-
S-04	31 ± 0,62	-
S-05	32 ± 0,71	-
S-06	501 ± 0,19	606 ± 0,47
S-07	27 ± 0,11	-
S-08	246 ± 0,13	-
S-09	30 ± 0,65	-
S-10	26 ± 0,81	< LD
S-11	48 ± 0,11	< LD
S-12	28 ± 0,59	
SED-01	8.922 ± 0,29	8.768 ± 0,35
SED-02	< LD	-
SED-03	< LD	-
LD	4,25	31,67
LQ	14,42	105,75

(LD) – limite de detecção do método analítico; (LQ) - limite de quantificação do método analítico.

As amostras S-01, S-02, S-06, S-10, S-11 e SED-01 foram analisadas no AFS e posteriormente no ICP OES, para avaliar a exatidão do método. Pela análise da **Tabela 17**, nota-se a que as concentrações de Sn obtidas nas amostras de solo, em ambos os equipamentos, são muito próximas. Desta forma, o método analítico desenvolvido no AFS demonstra exatidão, e pode ser considerado eficaz para determinação de Sn em amostras de solo e sedimento.

Os resultados analíticos comparados aos padrões ambientais são relacionados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados analíticos de solo e sedimento comparados aos valores de referência ambiental para a área de beneficiamento de cassiterita.

Amostra	Concentração (mg kg ⁻¹)	Solo Cenário Industrial (mg kg ⁻¹)		Solo Cenário Residencial (mg kg ⁻¹)	
		RSL (THQ-1)	RSL (THQ-0,1)	RSL (THQ-1)	RSL (THQ-0,1)
S-01	3.902				
S-02	552				
S-03	383				
S-04	31				
S-05	32				
S-06	501				
S-07	27	700.000,00	70.000,00	47.000,00	4.700,00
S-08	246				
S-09	30				
S-10	26				
S-11	48				
S-12	28				
SED-01	8.922				

Para interpretação e comparação dos resultados analíticos foram adotados os valores propostos pela *USEPA*, denominados *Regional Screening Levels (RSL)* para solos em áreas industriais. De maneira restritiva foi também considerado o cenário residencial. Este cenário é hipotético, uma vez que a área e seu entorno direto não são ocupados atualmente, mas o uso do solo pode vir a ser alterado no futuro.

Pela análise dos resultados de solo apresentados na **Tabela 18**, verifica-se que nenhuma concentração supera o valor de referência ambiental adotado. No entanto, o ponto de coleta S-01 revelou elevadas concentrações de Sn em solo (3.902 mg kg^{-1}). O ponto de coleta S-01 está localizado em uma área plana a jusante do local onde eram depositados os resíduos e a matéria prima (cassiterita) da indústria de beneficiamento. Entre estes dois pontos, há uma canaleta de drenagem superficial e, isto, associado à topografia local, gera um caminho preferencial para o escoamento de águas superficiais, da área de disposição destes materiais, até o ponto de coleta S-01.

O ponto S-02, onde foi observada concentração de 552 mg kg^{-1} , era o local de disposição matéria-prima antes da entrada no processo produtivo. Os pontos S-06 e S-08 estão localizados no centro da área de disposição dos resíduos e cassiterita, e também apresentaram concentrações elevadas de Sn, sendo 501 mg kg^{-1} e 246 mg kg^{-1} , respectivamente.

O ponto S-03 está situado no platô inferior de um talude do terreno, e a jusante do local onde eram depositados a cassiterita e os resíduos. Este ponto também apresentou alta concentração de Sn (383 mg kg^{-1}).

Por sua vez, no sedimento de fundo do charco (SED-01) foi obtida concentração de 8.922 mg kg^{-1} . O charco está localizado na extremidade de menor cota do empreendimento, onde naturalmente há o acúmulo de água. Desta forma, a água de escoamento superficial é drenada até o charco, o qual possui, por suas características, elevada concentração de matéria orgânica, o que favorece o acúmulo de metais. Quando comparado o resultado do SED-01 aos *RSLs* verifica-se que este supera o valor de referência ambiental, isto para o cenário mais restritivo (residencial) e considerando meios de exposição múltiplos (THQ-01).

Ademais, a área de estudo possui uma laje de siltito aflorante na região de disposição de matéria-prima e resíduos, o que favorece o transporte de material inconsolidado pela ação das águas da chuva e ventos.

O ponto de concentrações naturais de base S-12 apresentou concentração na ordem de 28 mg kg^{-1} . Alloway (1995) reporta que estudos ao redor do mundo têm mostrado que em solos e sedimentos com elevado teor de matéria orgânica, foram observadas concentrações de 80-100 e 239 mg kg^{-1} de Sn, respectivamente.

Pelo exposto, nota-se que em algumas regiões do empreendimento (S-04, S-05, S-07, S-09, S-10, S-11 e S-12) as concentrações obtidas se assemelham ao

descrito na literatura, não evidenciando possíveis alterações ambientais. Por outro lado, os pontos S-01, S-02, S-03, S-06 e S-08, apresentam concentrações incomuns de Sn em solo, em especial o ponto S-01. Estes pontos estão locados diretamente sobre a área de disposição de cassiterita e resíduos, ou a jusante imediata desta área. Desta forma, os resultados indicam que as atividades desenvolvidas pela indústria de beneficiamento de cassiterita alteraram a qualidade do ambiente. Os resultados obtidos no sedimento do charco corroboram com tal proposição.

5.3.2 Água Superficial

Os resultados analíticos das amostras de água superficial podem ser visualizados na **Tabela 19**, em conjunto com os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, para o AFS e ICP OES. Os resultados analíticos comparados aos padrões ambientais são relacionados na **Tabela 20**.

Tabela 19. Resultados analíticos das amostras de água superficial da área de beneficiamento de cassiterita.

Água Superficial ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Amostra	AFS	ICP OES
Concentração de Sn Total		
AS-01T	44,90 \pm 0,6	62,6 \pm 9,08
AS-02T	13,09 \pm 0,18	13,3 \pm 0,23
AS-03T	12,98 \pm 0,22	11,1 \pm 0,54
Concentração de Sn Dissolvido		
AS-01D	3,72 \pm 0,69	2,9 \pm 0,61
AS-02D	0,37 \pm 0,01	> LD
AS-03D	> LD	> LD
LD	0,35	2,49
LQ	1,17	8,33

(LD) – limite de detecção do método analítico; (LQ) - limite de quantificação do método analítico.

Quando observados os LDs, nota-se uma maior eficiência para o equipamento AFS. As concentrações obtidas nos equipamentos mostram-se semelhantes para as amostras dissolvidas, evidenciando a exatidão do método analítico.

Quando comparadas as frações totais e dissolvidas, os resultados demonstram que o Sn ocorre preferencialmente na forma particulada, ou seja, o metal está adsorvido à superfície de partículas sólidas suspensas, como o material coloidal e matéria orgânica.

Pela a análise da **Tabela 20**, observa-se que nenhuma das amostras apresentou concentração de Sn acima do valor de referência ambiental adotado. Vale lembrar que os pontos AS-02 e AS-03 estão localizados no córrego a jusante da empresa e, desta forma, é uma água em contínua renovação.

Por sua vez, o ponto AS-01 trata-se da água do charco localizado no interior do empreendimento e apresentou concentração de Sn cerca de 4 vezes maior que os outros pontos. Salienta-se que charco é um ambiente lântico, com abundante matéria orgânica, no qual ocorre o acúmulo de sedimentos. O Sn contido no sedimento do charco pode ser remobilizado para a água, por diversos fatores químicos e físicos, como ressuspensão das formas precipitadas do metal complexado ou adsorvido.

Tabela 20. Resultados analíticos de água superficial comparados aos valores de referência ambiental para a indústria de beneficiamento de cassiterita.

Amostra	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Água Potável ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		RSL (THQ-1)	RSL (THQ-0,1)
AS-01 Total	44,91		
AS-02 Total	13,09		
AS-03 Total	12,99		
AS-01 Dissolvida	3,72	12.000,00	1.200,00
AS-02 Dissolvida	0,37		
AS-03 Ddissolvida	< LD		

5.4 Determinação de Sn nas Amostras da Baía da Ilha Grande

Os resultados analíticos das amostras de sedimento e água marinha, coletadas na Baía da Ilha Grande, bem como os padrões de referência ambiental utilizados para a interpretação, são apresentados a seguir.

Para as análises realizadas no espectrômetro de fluorescência atômica, foi utilizado o método analítico desenvolvido. Devido às baixas concentrações do analito (Sn) nas amostras ambientais avaliadas, não foi possível realizar a comparação com o ICP OES.

5.4.1 Sedimento Marinho

Os resultados analíticos das amostras de sedimento podem ser visualizados na **Tabela 21**, em conjunto com os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, para o AFS.

Não foram encontrados na literatura valores de referência ambiental para concentrações de Sn em sedimentos marinhos. Desta forma, os resultados obtidos foram comparados com os de estudo realizado por Gardea-Torresdey et al. (1995), na Baía de La Paz, México, onde são realizadas atividades comerciais e recreativas com embarcações. Os autores relatam concentrações de Sn no sedimento marinho de 0,3 a 5,5 mg kg⁻¹. Reportam ainda que estes são valores similares aos obtidos em outros estudos ao redor do mundo.

Pela análise da **Tabela 21**, observa-se que as concentrações obtidas variam de 0,12 até 3,17 mg kg⁻¹. Os pontos com maiores concentrações de Sn foram o P-6, P-10 e P-11. O ponto P-6 refere-se a uma área de costão rochoso. O ponto P-10 é uma área residencial com atracadouro. O ponto P-11 foi locado o mais próximo possível do estaleiro naval presente na Baía da Ilha Grande. Neste ponto foi notada nítida interferência das atividades humanas no meio, como ausência de biota. Os resultados obtidos se assemelham ao reportado na literatura. Os pontos P-15 e P-16, considerados como locais com concentrações naturais de base, não tiveram suas concentrações detectadas. Desta forma, estes pontos parecem sofrer pouca influência das atividades humanas realizadas na área na Baía da Ilha Grande.

Tabela 21. Resultados analíticos das amostras de sedimento da Baía da Ilha Grande.

Sedimento Marinho (mg kg ⁻¹)	
Amostra	AFS
P-1	0,46 ± 0,21
P-2	0,24 ± 0,05
P-3	0,15 ± 0,02
P-4	0,65 ± 0,12
P-5	0,12 ± 0,05
P-6	3,17 ± 0,18
P-7	< LD
P-8	0,40 ± 0,04
P-9	< LD
P-10	1,52 ± 0,22
P-11	2,17 ± 0,08
P-12	0,74 ± 0,21
P-13	0,52 ± 0,22
P-14	< LD
P-15	< LD
P-16	< LD
LD 0,11	
LQ 0,36	

(LD) – limite de detecção do método analítico; (LQ) - limite de quantificação do método analítico.

5.4.2 Água do Mar

Os resultados analíticos das amostras de água do mar podem ser visualizados na **Tabela 23**, em conjunto com os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, para o AFS.

Para água marinha não foram encontradas referências na literatura para concentrações de Sn e, desta forma, não foi realizada a comparação, como nos demais casos.

Os resultados obtidos indicaram concentrações similares de Sn nas águas do interior da Baía da Ilha Grande. Os pontos P-02, P-04 e P-05 apresentaram concentrações de Sn um pouco superior aos demais pontos.

O ponto P-02, locado em uma área residencial com ancoradouro, apresentou uma concentração de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sn Total. O ponto P-04, com concentração de $23 \mu\text{g L}^{-1}$, foi posicionado em área com as mesmas características. O ponto de coleta P-05 refere-se à área de um costão rochoso, apresentando concentração de $14 \mu\text{g L}^{-1}$.

No ponto P-13, locado na região de encontro das águas marinha e fluvial, foi obtida a menor concentração de Sn Total - $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Os demais pontos não apresentaram diferenças significativas.

Com relação aos pontos de coleta da Ilha Grande, os pontos de CNB revelaram teores similares aos obtidos no interior da baía, indicando uma distribuição difusa do Sn Total nas águas da região estudada.

No tocante às frações totais e dissolvidas de Sn na água do mar, os resultados indicaram ocorrer preferencialmente o Sn na forma particulada.

Tabela 22. Resultados analíticos das amostras de água da Baía da Ilha Grande.

Água Marinha ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Amostra	SnTotal	Sn Dissolvido
P-01	$6,46 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,09$
P-02	$15,69 \pm 0,14$	< LD
P-03	$11,69 \pm 0,17$	0,31
P-04	$23,01 \pm 0,13$	$0,14 \pm 0,03$
P-05	$14,61 \pm 0,14$	$0,53 \pm 0,15$
P-06	$7,48 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,09$
P-07	$7,49 \pm 0,06$	$0,65 \pm 0,15$
P-08	$8,53 \pm 0,22$	$0,41 \pm 0,11$
P-09	$7,55 \pm 0,99$	$0,54 \pm 0,17$
P-10	$9,75 \pm 0,15$	$0,98 \pm 0,2$
P-11	$5,72 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,17$
P-12	$7,69 \pm 0,21$	$0,67 \pm 0,25$
P-13	$4,42 \pm 0,09$	$0,85 \pm 0,09$
P-14	$8,02 \pm 0,07$	< LD
P-15	$8,42 \pm 0,16$	< LD
P-16	$6,88 \pm 0,1$	< LD
LD 0,28		
LQ 1,14		

(LD) – limite de detecção do método analítico; (LQ) - limite de quantificação do método analítico.

6 CONCLUSÕES

O método analítico desenvolvido mostrou-se eficiente (preciso, exato e robusto) para determinação de Sn em amostras de solo, sedimento e água (concentração total e dissolvida).

Os estudos realizados demonstraram que as melhores condições para geração de SnH_4 foram obtidas com redutor (NaBH_4) 4% (m/v) e ácido (HCl) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

As vazões otimizadas, para o equipamento utilizado, foram de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de amostra, $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de HCl e $1,6 \text{ mL min}^{-1}$ para NaBH_4 .

Nestas condições, foi obtida uma relação molar $[\text{BH}_4^-] / [\text{H}^+]$ de 1,62 para as reações de geração de hidreto de Sn.

O volume de amostra injetado foi definido como $500 \mu\text{L}$. Neste volume, o efeito de dispersão da amostra é minimizado, o consumo de amostra reduzido e a velocidade analítica de $60 \text{ amostras h}^{-1}$.

Para as digestões realizadas no equipamento de micro-ondas, todas as proporções testadas mostraram-se eficientes na extração do Sn das matrizes solo e sedimento. No entanto, sugere-se o emprego do menor volume de ácido testado ($3 \text{ mL HNO}_3 + 1 \text{ mL HCl}$), para evitar a necessidade de diluições elevadas e reduzir o consumo de reagentes.

O LD obtido no AFS, para amostras de água, foi cerca de 7 vezes inferiores aos obtidos no ICP OES para as mesmas amostras, sendo está característica imprescindível para a análise de Sn em água.

A comparação os resultados obtidos pela análise das amostras de solo e sedimento ao material de referência certificado, denota que o método desenvolvido mostrou exatidão, com recuperações acima de 88%.

O método também mostrou robustez, uma vez que foi aplicado com sucesso em distintas matrizes ambientais (solo, sedimento e água continental, sedimento e água do mar).

Quando comparado com métodos analíticos tradicionais empregados em técnicas analíticas como ICP-MS, ICP OES e AAS, o método proposto se mostra menos custoso, tanto em termos de capital como operacional. A alta seletividade e sensibilidade do método desenvolvido também têm destaque quando comparado às outras técnicas analíticas.

O método analítico desenvolvido poderá ser aplicado em outros laboratórios, facilitando e ampliando a determinação de concentrações de Sn em solo, sedimento e água (concentrações totais e dissolvidas). O método proposto também poderá ser estendido para análise de outras matrizes.

No tocante aos aspectos ambientais das áreas estudadas, foi observado que na indústria de beneficiamento de cassiterita ocorreu a alteração da qualidade do ambiente. As atividades progressas realizadas na área promoveram um aporte de Sn nas matrizes solo, sedimento e água superficial do charco. Esta alteração da qualidade tem destaque na região de disposição da cassiterita e dos resíduos oriundos do seu processamento. As áreas adjacentes a esta região também demonstraram estarem impactadas. Atenção especial é dada aos resultados obtidos no sedimento do charco, onde foram verificadas elevadas concentrações de Sn. Os principais mecanismos de transporte do Sn pela área são o escoamento superficial e dispersão pelo ar.

Para os resultados obtidos nas águas do córrego e charco, os valores obtidos demonstram que o Sn ocorre preferencialmente na forma particulada, ou seja, o metal está adsorvido à superfície de partículas sólidas suspensas, como o material coloidal e matéria orgânica.

Sobre a Baía da Ilha Grande, os resultados obtidos para sedimento marinho se assemelham ao reportado na literatura para áreas costeiras. Embora isto ocorra, os pontos localizados na Ilha Grande, considerados como locais com concentrações naturais de base, não tiveram suas concentrações detectadas. Isto sugere que as atividades desenvolvidas no interior da Baía da Ilha Grande influenciam nas concentrações de Sn encontradas no sedimento.

Para as concentrações totais e dissolvidas de água marinha, os resultados obtidos indicaram concentrações similares de Sn nas águas do interior da Baía da Ilha Grande. Os pontos de coleta da Ilha Grande (pontos de CNB) revelaram teores similares aos obtidos no interior da baía, indicando uma distribuição difusa do Sn Total nas águas da região estudada.

No tocante às frações totais e dissolvidas de Sn na água do mar, nota-se a ocorrência de Sn principalmente na forma particulada. De forma geral, os resultados obtidos não indicaram alterações ambientais nos compartimentos avaliados. No entanto, se considerados os padrões de referência ambiental *RSL EPA*, para

compostos organoestanosos como o TBT, os valores permitidos ($6 \mu\text{g L}^{-1}$ THQ-1) são superados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 899**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. 29 de maio de 2003. 15p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898 NB1050**. Preservação e técnicas de amostragem de afluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento. Rio de Janeiro, 1997. 22p.

ALHO, C. J. R.; SCHNEIDER, M.; VASCONCELLOS, L. A. Degree of threat to the biological diversity in the Ilha Grande State Park (RJ) and guidelines for conservation. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 62, p. 375-385, 2002.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professionals, 1995. 368p.

ALMEIDA, F. M. M. Fundamentos geológicos do relevo paulista. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, São Paulo, n. 42, p. 167-263, 1964.

ALMEIDA, F. F. M.; BARBOSA, O. Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro, Estado de São Paulo. **Boletim / Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional da Produção**, Rio de Janeiro, v. 143, p. 1-97, 1953.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.

ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Lei nº 13.577**: dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. São Paulo, 8 de julho de 2009. 12p.

ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decreto nº 59.263**. São Paulo, 5 de junho de 2013.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for tin and tin compounds in and tin compounds**. Atlanta, 2005. 425p. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts55.pdf>>. Acesso em 30.ago.2014.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A. Pesquisa de Petróleo na bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. **Boletim / Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional da Produção**, Rio de Janeiro, v. 171, p. 1-40, 1958.

BELO, W. C. O fundo marinho da Baía da Ilha Grande, RJ: evidências da ação de correntes e de ondas no canal central com base em formas de fundo observadas em registros de sonar (100kHz). **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 17-30, 2002.

BELO, W. C.; DIAS, G. T. M.; DIAS M. S. O fundo marinho da Baía da Ilha Grande, RJ: o relevo submarino e a sedimentação no canal central. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 5-15, 2002.

BLUNDEN, S.; WALLACE, T. Tin in a canned food: a review of occurrence and effect. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 41, n. 12, p. 1651-1662, 2003.

BONIN, A. L. Reutilização da areia preta de fundição na construção civil. In: CONGRESSO DE FUNDIÇÃO, São Paulo. **Anais do CONAF 95**, São Paulo: ABIFA, 1995, p. 203-221.

BORGES, R. M. **Determinação de Sn em leite humano por espectrometria de absorção atômica no forno de grafite**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BOTTARI, E. Frota naval cresce, insegurança no mar também. **O Globo**, Rio de Janeiro, p. 27, 2003.

BOWNER, R. F.; DAGNALL, R. M.; WEST, T. S. The determination of tin by atomic fluorescence spectroscopy, with an electronically modulated electrodeless discharge tube as source. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 46, n. 2, p. 207-216, 1969.

BRANCO, S.M. **O Meio Ambiente em Debate**. São Paulo, Editora Moderna, 7 ed, 1988, 88p.

BRANDINI, F. P.; LOPES, R. M.; GUTSEIT, K. S.; SPACH, H. L.; SASSI, R. **Planctologia na plataforma continental do Brasil: diagnose e revisão bibliográfica**. Rio de Janeiro: Fundação de Estudos do Mar - FEMAR, 1997. 196p.

CABRAL, J.; CABRAL, M. F. **Química analítica: trabalhos práticos**. Porto: Faculdade de Ciências do Porto, 1987. 343p.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metal in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water Science & Technology**, Oxford, v. 28, n. 8/9, p. 223-235, 1993.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO; ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 325p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria nº 103/2007/C/E**. São Paulo, 22 de junho de 2007. 40p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas** / CETESB, GTZ. 2 ed. São Paulo: CETESB, 2001. 389p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Ficha de informação toxicológica**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, São Paulo, novembro de 2012. 3p.

CHAPMAN, D. **Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1996. 609p.

CHEN, B.; ZHOU, Q.; LIU, J.; CAO, D.; WANG, T.; JIANG, G. Methylation mechanism of tin(II) by methylcobalamin in aquatic systems. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 3, p. 414-419, 2007.

CHEN, H.; YAO, W.; WU, D.; BRINDLE, I. D. Determination of tin in steels by non-dispersive atomic fluorescence spectrometry coupled with flow-injection hydride generation in the presence of L-cysteine. **Spectrochimica Acta: Part B**. v 51, p. 1829-1836, 1996.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**: dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 17 de março de 2005. 27p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 396**: dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 7 de abril de 2008. 11p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420**: dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental em áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 28 de dezembro de 2009. 16p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430**: dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 13 de maio de 2011. 9p.

CORHI - COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 128p.

COSTA, H. **Uma avaliação da qualidade das águas costeiras do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Fundação de Estudos do Mar - FEMAR, 1998. 261p.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e Do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**, 2ª ed. Porto Alegre: Egon José Meurer, 2004. pp.245-282.

CREED, J. C.; PIRES, D. O.; FIGUEIREDO, M. A. O. **Biodiversidade marinha da Baía da Ilha Grande** (Série Biodiversidade 23). Brasília: Ministério do Meio Ambiente / Secretaria de Biodiversidade e Florestas, 2007. 417p.

CSUROS, M.; CSUROS, C. **Environmental sampling and analysis for metals**. Boca Raton: CRC Press, 2000. 408p.

DEDINA, J. Flow methods in gas-liquid separations. In: SNAZ-MEDEL, A. (Ed.). **Flow analysis with atomic spectrometric detectors**. Amsterdam: Elsevier, 1999. p. 237-273.

DEDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hydride generation atomic absorption spectrometry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. 526p.

D'ULIVO, A. BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Improving the analytical performance of hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. Combined effect of additives and optical filters. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 56, n. 10, p. 1893-1907, 2001.

D'ULIVO, A; FUOCO, R.; PAPOFF, P. Simultaneous Determination of Arsenic, Selenium, Tin And Mercury by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry. **Talanta**, Great Britain, v. 32, n. 2, p. 103-109, 1985.

D'ULIVO, A. On the Determination of Total Dissolved Tin in Natural Waters by Direct Hydride Generation and Non-Dispersive Atomic-Fluorescence Spectrometry. **Talanta**, Great Britain, v. 35, n. 6, p. 499-501, 1988.

DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**. Oxford, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EBDON, L.; HILL, S. J.; RIVAS, C. Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 17, n. 5, p. 277-288, 1998.

EIRADO, L. G.; HEILBRON, M.; ALMEIDA, J. C. H. Os terrenos tectônicos da faixa ribeira na Serra da Bocaina e na Baía da Ilha Grande, Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 426-436, 2006.

EMSLEY, J. **The elements**. 3rd ed. New York: Oxford University Press Inc., 1998. 292p.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **EPA 120/R-07/001: framework for metals risk assessment**. Washington, 2007. 171p.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, 2007. 30p.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 176-192, 1998.

FORNIELES, C; TORRES, A.G; ALONSO, E. I. V. and PAVÓN, J. M. C. Determination of antimony, bismuth and tin in natural waters by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, 28, 364 - 372, 2013.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. With Contributions by F. Prosi and J.H. van Lierde. Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1979, 486p.

GARCIA, M. A. A. **Caracterização Radioquímica e Impacto Radiológico Ambiental no Processamento de Cassiterita para Produção de Estanho e Chumbo Metálicos**. 2009. 61 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2009.

GARDEA-TORRESDEY, J.L.; MARTINEZ-GONZALEZ, S.; PANNELL, K. H. Method development for the determination of tin in a marine sediment and a preliminary study of tin distribution from La Paz, B.C.S., Mexico. In: PROCEEDINGS OF THE 10TH ANNUAL CONFERENCE ON HAZARDOUS WASTE RESEARCH, 1995, Kansas: State University Manhattan, 1995. 26p.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic effects of metais - minor toxic metals: tin. In: CASARETT, L. J.; DOULL, J.; KLAASSEN, C. D. (Ed.). **Casarett & Doull's Toxicology: the basic science of poisons**, 6th ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2001. p. 561-562.

GRAY, J. S. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 45, p. 46-52, 2002.

GROTTI, M.; RIVARO, P. FRACHE, R. Determination of butyltin compounds by high-performance liquid chromatography-hydride generation-electrothermal atomization absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 16, n. 3, 2001. p. 270-274.

HANAN, S. A. **Panorama da mineração e metalurgia do estanho no Brasil e no mundo: subsídios para elaboração da política setorial do país**. Rio de Janeiro: Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Estanho, 1983. 104p.

HANCOCK, P. L.; SKINNER, B. J. **The Oxford companion to the Earth**. Oxford: Oxford University Press, 2000. 1174p.

HANSEN, E. H.; MIRÓ, M. **Wiley encyclopedia of industrial biotechnology: bioprocess, bioseparation, and cell technology**. New York: John Wiley & Sons, 2009. 23p.

HAUPT, J. P. O. **Metodologia para avaliação do potencial de produção de poluição difusa: estudo de caso da bacia do rio Jundiáí**. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HARISON, R. M.; RAPSOMANIKIS, S. **Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy**. Ellis Howood, Chischester, 1989, 370p

HOCH, M. Organotin compounds in the environment - an overview. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, n.7-8, p. 719-743, 2001.

HURD, D. T. **Chemistry of the hydrides**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1952. 231p.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**: São Paulo: Corumbataí, 2010a. Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=351270&search=sao-paulo|corumbatai|infograficos:-informacoes-completas>>. Acesso em 30.ago.2014.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**: Rio de Janeiro: Angra dos Reis, 2010b. Disponível em <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330010&search=rio-de-janeiro|angra-dos-reis|infograficos:-informacoes-completas>>. Acesso em 30.ago.2014.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**: Rio de Janeiro: Paraty, 2010c. Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330380&search=rio-de-janeiro|paraty|infograficos:-informacoes-completas>>. Acesso em 30.ago.2014.

IANHEZ, R. **Fracionamento químico de metais pesados em solos contaminados por resíduos industriais e otimização quimiométrica de misturas para a descontaminação por lixiviação química**. 2003. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2003.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, fevereiro 2010. 20p. Revisão nº 03.

IPEF - INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano diretor**: conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio Corumbataí. Piracicaba, maio 2002. 301p.

KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. In: RECHCIGL, J. E. (Ed.). **Soil amendments and environmental quality**, 1995. pp. 139-167.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAÊTA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 377-384, 2011.

LANDIM, P. M. B.; SOARES, P. C.; GAMA JR., E. **Estratigrafia do Nordeste da Bacia do Paraná**. 1980. 45 f. Monografia (Curso de Especialização), Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 1980.

LANGMUIR, D.; CHROSTOWSKI, P.; VIGNEAULT, B.; CHANEY, R. L. **Issue paper on environmental chemistry of metals**. Washington: U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum, 2004. 106p.

LE GOFF, F.; BONNOMET, V. **Devenir et comportement des métaux lourds dans l'eau: biodisponibilité et modèles BLM**. Paris: Rapport Technique INERIS - Direction des Risques Chroniques, 2004. 85p.

LI, R.; YAN, H.; YANG, X.; LIB, Z.; GUOB, Z. Simultaneous determination of trace lead, tin and cadmium in biological samples by a chemical vapor generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry dual gas-liquid separator system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Royal Society of Chemistry, v 26, p. 1488-1493, 2011.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova Na Escola**. v 33, n 4, 6p, 2011.

MAHIQUES, M. M. **Considerações sobre os sedimentos de superfície de fundo da Baía de Ilha Grande, Estado do Rio de Janeiro**. 1987, 157 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 1987.

MANCE, G. **Pollution threat of heavy metals in aquatic environments**. London: Elsevier Applied Science, 1990. 372p.

MASON, R. P. **Trace Metals in Aquatic Systems**. 1th ed. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2013. 440p.

MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R. E. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 51, n. 4, p. 377-397, 1996.

McINTOSH, S.; LI, Z.; CARNRICK, G. R.; SLAVIN, W. The determination of tin in steel samples by flow injection hydride generation atomic absorption spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 897-906, 1992.

McNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology** - Gold Book, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997 (on line correct version, 2014). Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>. Acesso em 12.fev.2015.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 268p.

MORAES, A. F. **Abordagem da vulnerabilidade química e risco de contaminação dos solos por metais pesados em área dos municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG, baseada nos constituintes dos solos retentores dos metais pesados**. 2007. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geologia - Geologia Econômica e Aplicada), Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.

NATA - National Association of Testing Authorities . **Technical Note 17**: Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods. Sidney: NATA, 1997. 8p.

NEWMAN, B. K.; WATLING, R. Definition of baseline concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa. **Water S. A.**, Pretoria, v. 33, n. 5, p. 675-691, 2007.

NORDBERG, F. G.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. **Handbook on the toxicology of metals**, 3th ed. New York: Academic Press, 2007. 1024p.

PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A.; DOMINGUES-ALMEIDA, M. MOLISANI, M. M.; LACERDA, L. D. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. **Water Research**, New York, v. 38, n. 6, p. 1439-1448, 2004.

PARIKH, A.; PATEL, K.; PATEL, C.; PATEL, B. N. Flow injection: a new approach in analysis. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Jaipur, v. 2, n. 2, p. 118-125, 2010.

PINHEIRO, F. M.; FERNANDEZ, M.A.; FRAGOSO, M.R.; QUADROS, J.P.; CAMILO JR, E.; DOS SANTOS, F.A. Assessing the Impacts of Organotin Compounds in Ilha Grande Bay, (Rio de Janeiro, Brazil). **Journal of Coastal Research**. SI 39 (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium),p 1383 - 1388. Itajaí, SC, Brazil, 2006.

PINTO, J. I. A. **Estudo dos níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em *Nodipecten nodosus* (Coquilles Saint'Jacques) de fazendas marinhas da Baía de Ilha Grande - RJ**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Meio Ambiente – Toxicologia Ambiental), Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PIRES-VANIN, A. M. S. A macrofauna bêntica da plataforma continental ao largo de Ubatuba, São Paulo, Brasil. **Publicação Especial do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 10, p. 137-158, 1993.

PITRAT, D. M. J. J. **Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da bacia do rio Passaúna**. 2010. 231 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**. Washington, Hemisphere Publ. Corp 1985, 666p.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 398p.

REINFELDER, J. R.; FISHER, N. S.; LUOMA, S. N.; NICHOLS, J. W.; WANG, W. X. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 219, p. 117-135, 1998.

RIBEIRO, C. M. C. M. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região**. 2005. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente - Qualidade Ambiental), Universidade do Minho, Braga, 2006.

RISHENG, L.; YAN, H.; YANG, X. LIB, Z.; GUOB, Y. Simultaneous determination of trace lead, tin and cadmium in biological samples by a chemical vapor generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry dual gas-liquid separator system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 26, p. 1488-1493, 2011.

ROBBINS, B. W.; CARUSO, A. J. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 8, p. 889A-899A, 1979.

ROESIJADI, G.; ROBINSON, W. E. Metal regulation in aquatic animals: mechanisms of uptake, accumulation, and release. In: MALINS, D. C.; OSTRANDER, G. K. **Aquatic toxicology: molecular, biochemical and cellular perspectives**. Boca Raton: CRC Press, 1994. pp. 385-420.

ROSE, M; KNAGGS, M; OWEN, L; BAXTER, M. A review of analytical methods for lead, cadmium, mercury, arsenic and tin determination used in proficiency testing. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 16, n. 3, 1101-1106, 2001.

RÜDEL, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 56, n. 1, p. 180-189, 2003.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 78, p. 145-157, 1975.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow injecton analysis**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1988. 528p.

SADIKI, A. I.; Williams, D. T. A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, n. 7, p. 1541-1548, 1999.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 352p.

SARKAR, S. K., FAVAS, P. J. C., RAKSHIT, D., SATPATHY, K. K. **Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments**. In Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. 1th, ed. Maria C. Hernandez Soriano. International: Intech, 2014, 723 – 757p.

SKOOG, D. A.; HOOLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998. 849p.

SKOOG, D. A.; HOOLER, F. J.; CROUCHM S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 2007. 1056p.

TEMPLETON, D.M.; ARISE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.; MUNTAU, H; LEEUWEN, H.P.; LOBINSK, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure & Applied Chemistry (IUPAC)**, Oxford, v. 72, n. 8, p. 1453-1470, 2000.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. Tin. In: TSALEV, D. L. **Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice**, v. 2, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1995. pp. 227-237.

TSUJII, K; KUGA, K. Determination of Tin by Non-Dispersive Atomic Fluorescence Spectrometry with a Hydride Generation Technique and a Small Argon-Hydrogen-Entrained Air Flame Central Research Laboratory, Hitach. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 101, p. 199-201, 1978.

TZANAVARAS, P. D.; THEMELIS, D. G. Review of recent applications of flow injection spectrophotometry to pharmaceutical analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 588, n. 1, p. 1-9, 2007.

VANNUCI-SILVA, M. **Biodisponibilidade de metais na baía da Ilha Grande, RJ: avaliação pelas técnicas de bivalves transplantados (*Nodipecten nodosus*) e difusão em filmes finos por gradiente de concentração**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 2013.

VICKERS, T. J.; SLEVIN, P. J.; MUSCAT, V. I.; FARIAS, T. L. Factors affecting the use of a nondispersive system for atomic fluorescence spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 44, n. 6, p. 930-935, 1972.

WELZ, B.; SCHUBERT-JACOBS, M. Mechanism of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 1, p. 23-27, 1986.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: Wiley -VHC, 1999. 907p.

WESTA, T. S. e CRESSER, M. S. **Atomic Fluorescence Spectrometry. Applied Spectroscopy**. Reviews, v 7, Issue 1, 79 -145, 1973.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Concise international chemical assessment document 65**, tin and inorganic tin compounds. Geneva, 2005. 81p.