



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Josiane Benjamin Vera Denadai

**ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS NA
DETERMINAÇÃO DE CROMO EM DIFERENTES MATRIZES
POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA
ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-MS)**

São José Do Rio Preto - SP

2019

Josiane Benjamin Vera Denadai

**ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS NA
DETERMINAÇÃO DE CROMO EM DIFERENTES MATRIZES
POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA
ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-MS)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti

São José Do Rio Preto - SP

2019

D391c	<p>Denadai, Josiane Benjamin Vera</p> <p>Estudo das interferências espectrais na determinação de cromo em diferentes matrizes por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) / Josiane Benjamin Vera Denadai. -- São José do Rio Preto, 2019</p> <p>79 p. : il., tabs., mapas</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto</p> <p>Orientador: Mario Henrique Gonzalez</p> <p>Coorientadora: Márcia Cristina Bisinoti</p> <p>1. Química analítica. 2. ICP-MS (Spectrum analysis). 3. Química ambiental. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Josiane Benjamin Vera Denadai

**ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS NA
DETERMINAÇÃO DE CROMO EM DIFERENTES MATRIZES
POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA
ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-MS)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez
(Orientador – UNESP/São José do Rio Preto)

Prof. Dra. Letícia Malta Costa
(Avaliadora - UFMG/Belo Horizonte)

Prof. Dra. Mirian Cristina dos Santos
(Avaliadora - UNESP/Araraquara)

São José Do Rio Preto - SP

11 de março de 2019

Àqueles que acreditaram em meu potencial mesmo frente a tantas adversidades.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela vida e oportunidade de ter chegado até aqui. Por sempre ter me dado forças e me proporcionado conquistas que nunca imaginei obter.

Aos meus pais, Dorival e Bernadete, pela base familiar essencial, por todo amor, carinho e cuidado e por terem me apoiado em todas as fases acadêmicas mesmo não entendendo grande parte dos objetivos pretendidos. Aos meus sobrinhos Evellyn e Matheus, amo vocês.

A toda a minha família por se orgulharem e me apoiarem sempre, em especial minha querida irmã Juliana que sempre me deu forças, me incentivou e acreditou em mim até mesmo quando nem eu acreditei. Sempre me inspirei em você. Você é e sempre será meu orgulho.

Ao meu esposo Herson por estar sempre ao meu lado em toda essa jornada tanto nos bons momentos quanto nos dias mais difíceis e por me apoiar independente da decisão tomada, sempre com muito amor e carinho.

Ao Professor Mario e a Professora Márcia pela orientação, ensinamentos e compartilhamento de conhecimentos ao longo desses dois anos de trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Inovações em Química Analítica Verde (LIQAV) pela parceria, experiências e conhecimentos compartilhados, em especial a Ana, Nath e Taci pela amizade, companheirismo, apoio e por estarem comigo em todos os momentos.

Às minhas amigas Juliane, Laíza e Suzana por toda amizade, paciência, disponibilidade e por não me deixarem desistir nos momentos difíceis me fazendo lembrar que tudo é possível quando temos garra e determinação independente dos obstáculos encontrados ao longo do caminho. Vocês foram presentes que Coimbra me deu. Obrigada por tudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Química do IBILCE, docentes e funcionários que de alguma forma colaboraram para essa conquista.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, a qual agradeço.

A todos vocês meu muito obrigada.

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Posso não ser o que um dia ainda pretendo ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes".

(Martin Luther King adaptado)

RESUMO

O cromo é um contaminante inorgânico que apresenta elevado impacto ao meio ambiente e pode estar presente em algumas atividades antrópicas. Há diversos métodos para a determinação deste metal em amostras ambientais utilizando técnicas espectroanalíticas, porém, o emprego da espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) tem se mostrado bastante eficiente devido a possibilidade de detecção em baixas concentrações. No entanto, o estudo da remoção das interferências deve ser cautelosamente avaliado. Diferentes estratégias podem ser empregadas para reduzir essas interferências, dentre elas: equações matemáticas de correção e emprego da célula de colisão. As principais interferências espectrais foram analisadas empregando soluções de ácido nítrico, água-régia invertida e ácido cítrico em diferentes concentrações (1 - 5%) contendo concentrações pré-estabelecidas do analito ($1,5 - 90 \mu\text{g L}^{-1}$) no modo padrão sem correções e utilizando célula de colisão com discriminação por energia cinética (KED) com vazões de gás hélio pré-definidas. Foi otimizado um método unificado para a determinação de Cr em diferentes matrizes (água, tecido de peixe e solo), empregando materiais de referência certificados (MRC's) de água (NIST1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) onde foram avaliadas as respostas no modo padrão sem correções; utilizando vazões distintas de hélio na célula de colisão ($1 - 5 \text{ mL min}^{-1}$); aplicando duas equações matemáticas de correção e equações matemáticas em conjunto com a célula de colisão. Análises estatísticas foram realizadas para todas as componentes do estudo onde determinou-se como método unificado a utilização da célula de colisão com vazão de gás hélio de 3 mL min^{-1} pois apresentou os melhores resultados: limites de detecção (LOD) na faixa de $0,016 - 0,059 \mu\text{g L}^{-1}$, limites de quantificação (LOQ) entre $0,052 - 0,098 \mu\text{g L}^{-1}$, desvio padrão relativo entre 3 e 11% e recuperações na faixa de 90 - 100% indicando precisão e exatidão do método proposto. O método determinado foi aplicado em amostras de água (termas da cidade de Ibirá, águas envasadas com e sem gás); tecidos de peixes (abrotea, pangasius e tilápia) adquiridas no mercado local e amostras de lodos e sedimentos coletadas na cidade de Mariana - MG. As concentrações de Cr total e Cr (VI) determinadas em amostras de água ($0,33 - 33,93 \mu\text{g L}^{-1}$) e em tecido de peixes ($0,056 - 0,084 \mu\text{g g}^{-1}$) estão dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA - $50 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente - e as amostras de lamas e sedimentos ($1,48 - 220,73 \mu\text{g g}^{-1}$) encontram-se acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA - $90 \mu\text{g g}^{-1}$ indicando uma possível contaminação na área afetada. As análises apresentaram LOD $0,009 - 0,026 \mu\text{g L}^{-1}$, LOQ $0,013 - 0,049 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD 5 - 14% satisfatórias e recuperações de CRMs entre 91 - 105% indicando precisão e veracidade das análises.

Palavras - Chave: Cromo, Interferências, ICP-MS, KED, equações matemáticas, amostras ambientais

ABSTRACT

Chrome is an inorganic contaminant that has high impact to the environment and is present in some anthropic activities. There are several methods for the determination of chrome in environmental samples using spectrum-analytical techniques, however, the use of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) has been very effective due to the possibility of detection in low concentrations, however the study of removals of interferences must be carefully evaluated. Different strategies may be used to reduce those interferences, among them: mathematical equations of correction and using the collision cell. In order to evaluate the main spectral interferences were analyzed solutions of nitric acid, aqua regia and citric acid in different concentrations (1 – 5%) having previously established concentrations of analyte ($1.5 - 90 \mu\text{g L}^{-1}$) in standard mode without corrections and using collision cell by discrimination of kinetic energy (KED) with pre-defined helium gas flows were analyzed. Subsequently, in order to develop a unified method for the determination of Cr in different matrices (water, fish tissue and soil), Certified Reference Materials (CRMs) of water (NIST1640a), fish tissue (DORM-4) and soil (NIST 2709a) where were evaluated in standard mode without corrections; using distinct flows of Helium in the collision cell ($1 - 5 \text{ mL min}^{-1}$); applying two mathematical equations of correction and mathematical equations jointly with the collision cell. Statistical analyzes were performed for all components of the study where the use of the 3 mL min^{-1} helium gas flow collision cell was determined as the unified method shows : LOD $0.016 - 0.059 \mu\text{g L}^{-1}$, LOQ $0.052 - 0.098 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD 3 - 11% and recoveries 90-100% indicating the precision and accuracy of the proposed method. Water samples collected at the terms of the city of Ibirá - SP and samples of bottled water with and without gas were analyzed; samples of fish tissues (abrotea, pangasius and tilapia) acquired in the local market and samples of sludge and sediment collected in the city of Mariana - MG. The concentrations of total Cr and hexavalent Cr determined in samples of water ($0.33 - 33.93 \mu\text{g L}^{-1}$) and fish tissue ($0.056 - 0.084 \mu\text{g g}^{-1}$) are within the limits established by ANVISA - $50 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively - and samples of soil ($1.48 - 220.73 \mu\text{g g}^{-1}$) are not within the limits established by CONAMA - $90 \mu\text{g g}^{-1}$. The analyzes presented LOD $0.009 - 0.026 \mu\text{g L}^{-1}$, LOQ $0.013 - 0.049 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD 5 - 14% satisfactory and recoveries of CRMs 91 - 105% indicating precision and accuracy of the analyzes.

Key-words: Chrome, Interferences, ICP-MS, KED, mathematical equations, environmental samples

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espécies trivalentes e hexavalentes de cromo em ambientes aquáticos em função de Eh vs. pH	20
Figura 2: Imagem da localização via satélite e das fontes do termas de Ibirá (Jorrante, Saracura, Carlos Gomes, Adhemar de Barros e Seixas)	35
Figura 3: Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce	36
Figura 4: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de ácido nítrico 1, 3 e 5% contendo 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 1); 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 2); 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 3) e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 4) de Cr	42
Figura 5: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de água-régia invertida 1, 3 e 5% contendo 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 5); 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 6); 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 7) e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 8) de Cr	44
Figura 6: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de ácido cítrico 1, 3 e 5% contendo 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 9); 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 10); 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 11) e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gráfico 12) de Cr	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Isótopos de cromo e possíveis interferências encontradas nas análises realizadas por ICP-MS	17
Tabela 2: Limites de detecção para os elementos As, Cd, Cr, Li, Ni e Pb em diferentes técnicas de determinação.....	27
Tabela 3: Programas de aquecimento utilizados para a digestão ácida em forno micro-ondas das amostras sólidas de MRC's de tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a)	37
Tabela 4: Parâmetros Instrumentais e de aquisição de dados utilizados durante as análises realizadas no ICP-MS	40
Tabela 5: Parâmetros de otimização utilizados para avaliar diferentes estratégias de correção (P, EM1, EM2, K1, K2, K3, K5, EMK1 e EMK2	48
Tabela 6: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo I determinadas por ICP - MS	49
Tabela 7: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo II determinadas por ICP - MS	51
Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para cada uma das matrizes estudadas no modo padrão (P) e modo KED com quatro vazões distintas de gás He (K1, K2, K3 e K5).....	53
Tabela 9: Teste de Tukey - Comparação entre as concentrações certificadas pelos MRC's e as concentrações de ^{52}Cr encontradas nas análises no modo padrão (P) e em quatro vazões distintas de gás He (K1, K2, K3 e K5) por ICP - MS.....	54
Tabela 10: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo III determinadas por ICP - MS	56

Tabela 11: Teste de Tukey - Comparação entre as concentrações certificadas pelos MRC's e as concentrações encontradas nas análises no modo padrão (P), utilizando equações matemáticas de correção (EM1 e EM2) e a combinação das equações matemáticas com o KED vazão 3 mL min ⁻¹ de gás He (EMK1 e EMK2).....	57
Tabela 12: Faixa de valores obtidos no processo de validação do método proposto ...	59
Tabela 13: Concentrações de cromo total encontradas nas amostras de água das fontes do termas de Ibirá, amostras de água envasadas e NIST 1640a determinadas por ICP - MS	60
Tabela 14: Concentrações de Cr (III) e Cr (VI) encontradas nas amostras de água das fontes do termas de Ibirá, amostras de água envasadas e NIST 1640a determinadas por UV-Vis	62
Tabela 15: Concentrações de cromo total encontradas nos filés de abrotea, pangasius, tilápia e DORM-4 determinadas por ICP-MS	63
Tabela 16: Concentrações de cromo total encontradas nas amostras de lamas, sedimentos e NIST 2709a por ICP-MS	64
Tabela 17: Concentrações de Cr (III) e Cr (VI) encontradas nas amostras de lamas, sedimentos e NIST 2709a por UV-Vis	66

LISTA DE ABREVIÇÕES

Ar: Argônio;

ANOVA: Análise de Variância;

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

CONTAM: *“Contaminants in the Food Chain”*;

Cr: cromo;

Cr (III): cromo trivalente;

Cr (VI): cromo hexavalente;

CRI: Interface de colisão/reação, do inglês *“collision-reaction interface”*;

CRO: Voltagem aplicada ao quadrupolo da célula de colisão e reação, do inglês *“Cell Rod Offset”*;

CV%: Coeficiente de Variação;

DORM-4: Amostra de Referência Certificada de Proteína de Peixe;

DPR: Desvio Padrão Relativo;

DRC: Célula de Reação Dinâmica, do inglês *“dynamic reaction cell”*;

EFSA: Autoridade Europeia de Segurança Alimentar, do inglês *“European Food Safety Authority”*;

Eh: Potencial de Oxirredução;

ER%: Erro Relativo;

ETAAS: Espectrometria de Absorção Eletrotérmica, do inglês *“electrothermal atomic absorption spectrometry”*;

eV: Elétron - volt;

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês “ flame atomic absorption spectrometry”

GFAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Grafite, do inglês “*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*”;

He: hélio;

HR-ICP-MS: Espectrômetro de massas de alta resolução com plasma acoplado indutivamente, do inglês “High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”;

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês “High performance liquid chromatography”;

IARC: Agência Nacional de Pesquisa em Câncer, do inglês “International Agency for Research on Cancer”;

ICP-MS: Espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente, do inglês “ Inductively coupled plasma mass spectrometry”;

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, do inglês “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”;

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

KED: Discriminação por Energia Cinética, do inglês “kinetic energy discrimination”;

LOD: Limite de Detecção;

LOQ: Limite de Quantificação;

MRC: Material de Referência Certificado;

MW-AD: Digestão assistida por radiação micro-ondas, do inglês “ Microwave - assisted digestion”;

NIST 1640a: Material de Referência Certificado para águas naturais;

OMS: Organização Mundial da Saúde;

pH: escala numérica adimensional utilizada para especificar a acidez ou basicidade de uma solução aquosa;

PTFE: Politetrafluoretileno;

QRO: Voltagem aplicada ao quadrupolo analisador de massas, do inglês "Quadrupole Rod Offset";

RPq: Relacionado à voltagem aplicada às hastes do quadrupolo;

R²: Coeficiente de Determinação;

r: Coeficiente de Correlação Linear;

R%: Recuperação;

RF: Radiofrequência;

RM-E2002a: Candidato a Material de referência certificado para solo arenoso;

TSD: Diferença significativa de Tukey, do inglês "Tukey Significant Difference";

UCT: Tecnologia de Célula Universal, do inglês "Universal Cell Technology";

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês "United States Environmental Protection Agency";

UV-Vis: Espectroscopia no Ultravioleta visível;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Cromo.....	19
2.1.1 Aspectos Químicos	19
2.1.2 Processos de Oxidação e Redução e Influência do pH	19
2.1.3 Toxicidade	21
2.1.4 Ocorrência no Ambiente	22
2.1.5 Normas Legais Relativas à concentração de cromo em água, alimentos e solo.....	23
2.1.6 Importância da Especificação Química.....	25
2.2 Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	26
2.2.1 Principais Interferências e Possíveis Estratégias de Correções	27
3. OBJETIVOS	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Reagentes, Soluções e Amostras	34
4.2 Coleta de amostras de água, lamas e sedimentos	35
4.3 Preparo de amostras	36
4.3.1 Desenvolvimento do Procedimento	37
4.3.2 Aplicação do Método	38
4.4 Instrumentação de Análise	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Estudo das Principais Interferências Oriundas das Soluções Empregadas para Preparo de Amostras e na Calibração	41
5.2 Otimização e Desenvolvimento do Método Analítico - Avaliação das Interferências Matriciais	47
5.3 Avaliação dos parâmetros de desempenho para o ICP-MS	58
5.4 Aplicação do Método Analítico Desenvolvido para todas as matrizes e Especificação das Amostras de Água, Lamas e Sedimentos	59
6. CONCLUSÃO	67
7. REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

O cromo é um elemento metálico que ocorre predominantemente nos seus estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI), sendo este último na forma aniônica. Seus efeitos benéficos ou tóxicos estão diretamente relacionados a seus estados de oxidação, sendo o cromo trivalente, em baixas concentrações, considerado um metal essencial para o organismo humano e o cromo hexavalente um metal tóxico, extremamente prejudicial, considerado carcinogênico (Grupo 1) pela International Agency For Research on Cancer (LANGARD, S., COSTA, M., 2014; IARC, 1989).

O cromo pode ocorrer de forma natural ou antropogênica no meio ambiente. Na forma natural pode estar presente no solo e nas rochas que possuem a cromita em sua composição, possibilitando a liberação do elemento para as águas pelo processo de lixiviação. A ocorrência antropogênica é proveniente principalmente de processos industriais como galvanoplastias, siderurgia, fundições, indústria de cimento e de pilhas, fabricação de produtos químicos utilizados em pigmentos, lixões, aterros sanitários e industriais, incineradores, fertilizantes fosfatados e lodos gerados por curtumes, que constitui uma atividade industrial frequente e de grande abrangência no noroeste do Estado de São Paulo (CETESB, 2013).

As determinações de cromo podem ser realizadas a partir de várias técnicas, como por exemplo, espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), que apresentam qualidades mas também algumas desvantagens que são relevantes, como por exemplo, baixa eficiência na introdução de amostras, alto limite de detecção, necessita de grande volume de amostra, difícil análise de matrizes complexas (FAAS); elevado tempo de análise, interferências de matriz, vulnerável à contaminação, baixa precisão (GFAAS); alto custo operacional, elevado consumo de gás por hora de funcionamento do equipamento (ICP OES).

Por tal motivo, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica que vem sendo bastante utilizada para tais determinações

devido a seus baixos limites de detecção, boa frequência analítica e capacidade multielementar (ZHAO, X. et al., 2012).

A técnica de ICP-MS é considerada ideal para determinação de oligoelementos e apresentou o maior crescimento da atualidade. Desde a sua comercialização, em 1983, milhares de sistemas foram instalados em todo o mundo inseridos nas mais diversas aplicações, sendo as mais comuns: análises ambientais, geológicas, biomédicas e na área nuclear. Os principais motivos de tal crescimento provêm das atrativas vantagens que o equipamento possui como a realização de análises multielementares, baixos limites de detecção, ampla faixa linear, capacidade isotópica, alta sensibilidade e precisão, boa frequência analítica, além da possibilidade de hifenação à diversas técnicas de separação (THOMAS R., 2013).

Embora o ICP-MS apresente diversas vantagens há a possibilidade de desvios nas medidas pela ocorrência de interferências, que podem ser do tipo físicas, matriciais e espectrais (THOMAS R., 2002), sendo que as interferências físicas são de fácil resolução enquanto as interferências matriciais e espectrais são mais complexas e necessitam de alternativas mais elaboradas para resolvê-las.

As interferências físicas ocorrem quando há acúmulo de sólidos nos orifícios dos cones da interface e são facilmente eliminadas a partir da diluição da amostra ou limpeza periódica dos cones da interface (TYLER G., 1994). As interferências matriciais são causadas por componentes da matriz da amostra onde íons de tamanho maior podem prejudicar a detecção dos íons de interesse que são menores, ou, a composição e características da amostra (viscosidade, tensão superficial, tensão de vapor, concentração do solvente ácido, etc.) interferem nas condições adequadas de ionização ocasionando uma diminuição no sinal detectado (THOMAS R., 2013; FIALHO et al., 2011). As interferências espectrais são causadas pela formação de óxidos, hidróxidos, hidretos, íons poliatômicos ou outros elementos químicos que apresentam a mesma razão massa/carga do analito de interesse, resultando em um aumento do sinal do analito (FIALHO L., PEREIRA C., NÓBREGA J., 2011).

A principal fonte de interferência para o cromo em amostras ambientais e biológicas é a formação de óxidos, hidróxidos e íons poliatômicos que ocorrem a partir da interação entre elementos da matriz da amostra com elementos do solvente, provenientes dos

processos de atomização e ionização no plasma do ICP-MS e da atmosfera, ocasionando possíveis interferências em todos os isótopos do elemento. A Tabela 1 a seguir apresenta os isótopos do metal que será estudado, suas abundâncias e principais possíveis interferências.

Tabela 1: Isótopos de cromo e possíveis interferências encontradas nas análises realizadas por ICP-MS.

Isótopo	Abundância	Interferências
⁵⁰ Cr	4,35%	³⁴ S ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁵ N ⁺ , ³⁶ S ¹⁴ N ⁺ , ³² S ¹⁸ O ⁺ , ³³ S ¹⁷ O ⁺
⁵² Cr	83,76%	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁵ N ⁺ , ³⁴ S ¹⁸ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺
⁵³ Cr	9,51%	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁶ S ¹⁶ O ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁸ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁷ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺
⁵⁴ Cr	2,38%	³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁸ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁷ O ⁺ , ¹⁹ F ₂ ¹⁶ O ⁺

Fonte: MAY T., WIEDMEYER, R, 1988 (adaptado)

Diferentes estratégias podem ser empregadas com o objetivo de reduzir essas interferências, como por exemplo: utilização de um isótopo alternativo que não possua interferência; uso de padrão interno; a correção com equação matemática; o emprego da célula de reação ou colisão; a tecnologia de plasma frio (diminuição da temperatura do plasma); a variação do fluxo de gás do nebulizador; variação da voltagem a ser aplicada nas hastes do quadrupolo e a utilização de um equipamento de alta resolução (THOMAS, 2002). Para este estudo serão utilizadas estratégias como a célula de colisão, equações matemáticas de correção e a combinação dessas estratégias em matrizes diversas, como amostras de água, tecido de peixe e solo.

Segundo a European Food Safety Authority and Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA/CONTAM, 2014) o valor máximo de cromo total permitido para consumo humano de água é de 50 µg Cr L⁻¹. No Brasil, condizente com a EFSA, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo de 50 µg Cr L⁻¹ para água de consumo e a resolução CONAMA 357/2005 indica o mesmo valor para águas doces e salinas, havendo especificação para a espécie de Cr(VI) apenas indicado pela

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1978) que determina um limite de 50 $\mu\text{g Cr (VI) L}^{-1}$.

A Resolução 430/2011 do CONAMA estabelece os padrões de lançamentos de efluentes líquidos por atividades industriais e substituiu alguns pontos da Resolução 357/2005. Uma das principais alterações na resolução anterior é requerimento do monitoramento das espécies de cromo, sendo o valor máximo permitido para Cr (III) e Cr (VI) para fins de lançamento de 1000 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para alimentos em geral, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1965) determinou um limite de 0,1 mg kg^{-1} de Cr e a Resolução CONAMA 454/2012 determinou 90 mg kg^{-1} como valor de alerta para sedimentos contendo esse metal.

Portanto, devido ao antagonismo funcional do cromo, sua incidência na natureza podendo causar danos à saúde e ao meio ambiente e seus problemas para determinação por ICP-MS, este trabalho teve como objetivo realizar o estudo das interferências causadas nas determinações de cromo em diferentes matrizes avaliando a eficiência de algumas estratégias de correção a fim de desenvolver um método analítico que seja eficiente para a determinação deste metal em amostras de água, tecido de peixe e solo.

O trabalho compreendeu de duas etapas: na primeira etapa o estudo das principais interferências e estratégias de correção utilizando de discriminação por energia cinética (KED), equações matemáticas de correção e a combinação dessas estratégias para então desenvolver o método que apresente a melhor condição de análise para as três matrizes de interesse simultaneamente.

A segunda etapa compreendeu a aplicação do método desenvolvido em amostras de água (águas coletadas nas fontes do termas de Ibirá - SP, água mineral engarrafadas no estado de São Paulo), tecido de peixe (filé de tilápia, abrotea e pangasius adquiridos no mercado de pescados local) e solo (coletados na cidade de Mariana - MG) onde foram determinadas concentrações de cromo total por ICP-MS e posteriormente realizada a análise de especiação química a partir da determinação da concentração de Cr (VI) por UV-Vis. Os valores encontrados foram comparados com os limites estabelecidos pelas legislações internacionais e nacionais que estão em vigor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CROMO

2.1.1 Aspectos Químicos

O cromo (Cr) é um elemento químico que possui nomenclatura originada do grego “Chroma - cor”, significado proveniente das diversas cores que seus compostos apresentam quando em solução. Em sua forma metálica, apresenta coloração acinzentada/brilhante, além de ser rígido e altamente resistente à corrosão. É identificado como o primeiro elemento do grupo 6 da tabela periódica possuindo número atômico 24, massa atômica 52, ponto de fusão 1890°C, ponto de ebulição 2482°C e densidade de 7,14 g cm⁻³. Este metal é apontado como o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre e o 6º mais abundante entre os metais de transição encontrando-se presente na natureza com concentrações que variam de acordo com o meio em questão (MOHAN, PITTMAN JR., 2006; EMSLEY J., 2011; RIEUWERTS J., 2015).

2.1.2 Processos de Oxidação e Redução e Influência do pH

O Cr pode possuir diversos estados de oxidação que podem variar entre zero e seis, porém, não apresentam a mesma estabilidade sendo as espécies mais estáveis e comumente encontradas no ambiente a trivalente (Cr(III)) e hexavalente (Cr(VI)). Os estados intermediários (Cr(II), Cr(IV) e Cr(V)) são espécies altamente instáveis nas reações de oxidação ou redução de cromo e portanto são favoravelmente convertidas em Cr (III) ou Cr (VI). (KALIDHASAN S. et al., 2016; METZE D. et al., 2004; VONDERHEIDE A. et al., 2004; NARIN I. et al., 2002; KOTAZ J., STASICKA Z., 2000). Essas espécies predominantes podem ser convertidas entre si de acordo com processos físico-químicos como alteração do valor de pH, reações de oxidação e redução, precipitação, dissolução, adsorção, dessorção e entre outros (DHAL B. et al., 2013; UNCETA N. et al., 2010; WOLF R., MORRISON M., 2007; ZAYED A., TERRY N., 2003).

O potencial redox (Eh) e o pH desempenham um papel crucial na interconversão dos dois estados mais estáveis do cromo, como pode ser observado na Figura 1. Em ambientes de pH predominantemente ácido há maior incidência das espécies de Cr(III),

como exemplo, os cátions Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ e o ânion $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ isso ocorre pois Cr (VI) exibe um elevado valor de Eh indicando que é um forte agente oxidante e facilmente reduzido por doadores de elétrons. Sob condições de pH alcalino há maior incidência das espécies de Cr(VI) nas formas dos ânions HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} pois seu caráter oxidativo é muito menos efetivo apresentando uma tendência a permanecer neste estado ao invés de ser reduzido a Cr (III).

Em ambientes com pH típicos de águas naturais (entre 4 e 9) o Cr (III) está preferencialmente presente em sua forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que é praticamente insolúvel e tende a precipitar, já o Cr (VI) está presente em todas as formas aniônicas citadas anteriormente. Isso ocorre pois a presença de espécies que elevam o pH do meio favorece as reações de transferência do cromo da fase sólida das rochas que o contém para a água (na forma de Cr(III)), das reações de oxidação do metal (Cr(III) para Cr(VI)), além de favorecer a mobilização do Cr(VI) tornando a água com altos níveis deste metal (MARCOLAN et al., 2008; METZE D. et al., 2004; VONDERHEIDE A. et al., 2004; KOTAZ J., STASICKA Z., 2000; CALDER L., 1988).

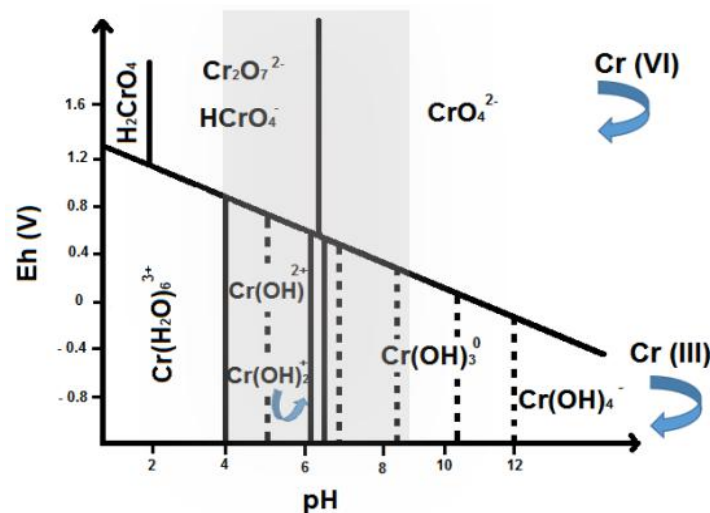


Figura 1: Espécies trivalentes e hexavalentes de cromo em ambientes aquáticos em função de Eh vs. pH. As linhas pontilhadas demonstram Cr (III) precipitado como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s), e a área cinza ilustra a faixa típica de pH em águas naturais. **Fonte:** (KOTAZ, STASICKA, 2000, adaptado).

Marcolan (2008) e Bertolo et al. (2009) realizaram estudos de identificação da relação água-rocha e hidrogeoquímica do cromo em águas subterrâneas com altas concentrações do metal. Tais estudos indicaram a existência de dois fatores responsáveis por tal fato: a presença do mineral diopsídio cromífero no arenito e a

estratificação hidroquímica do aquífero, com águas mais profundas apresentando pH anormalmente alcalino (superior a 10, variando de 8,5 a 10,7). Indicou que a presença de espécies que elevam o pH do meio favorece as reações de transferência do cromo da fase sólida para a água (na forma de Cr(III)) e reações de oxidação do metal (Cr(III) para Cr(VI)) e que os elevados valores de pH também auxiliam a dessorção e mobilização do Cr(VI) tornando a água com altos níveis do metal.

2.1.3 Toxicidade

A verificação da espécie de cromo mais frequente no ambiente é de suma importância já que o cromo é um elemento que possui efeitos benéficos e também tóxicos e essa diferença de efeitos está diretamente relacionada ao seu estado de oxidação e concentração. Os dois estados de oxidação mais estáveis do cromo, Cr (III) e Cr (VI), diferem entre si com relação à sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade.

De modo geral, as espécies de Cr (III) são relativamente imóveis e praticamente insolúveis em comparação com as espécies de Cr (VI) que são altamente móveis, solúveis e biodisponíveis, além de apresentarem reatividade química e atividade biológica, diferente do Cr (III). Em baixas concentrações o Cr (III) é considerado um nutriente de suma importância para o desenvolvimento e manutenção do organismo humano. O National Research Council recomenda como quantidade segura e adequada a ingestão de 50 a 200 µg por dia de cromo trivalente. Quando associado à uma espécie orgânica adequada o Cr (III) é responsável por processos biológicos envolvidos no metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas (RAKHUNDE R. et al., 2012; GJERDE D. et al., 1993).

O Cr (VI) é considerado extremamente tóxico e altamente nocivo ao organismo humano, caracterizado como sendo 1000 vezes mais citotóxico que o Cr (III). Tal efeito deve-se ao seu alto potencial de oxidação e capacidade de penetrar nas membranas biológicas. Quando absorvido pelo organismo humano, parte do cromo hexavalente é convertido em cromo trivalente a partir de mecanismos que ocorrem no sangue antes de entrar nas células.

O Cr (III) produzido pela redução intracelular do Cr (VI), quando não excretado do organismo, pode apresentar efeitos tóxicos e atuar suprimindo a atividade biológica de

algumas metaloenzimas ou reações com macromoléculas relevantes, como por exemplo o DNA, causando importantes deformidades no material genético. Parte do íon cromato que não sofreu redução é então transportado para o interior das células com facilidade, já que o íon CrO_4^{2-} difunde-se livremente através das membranas celulares devido à sua semelhança estrutural com os ânions SO_4^{2-} e PO_4^{2-} , que então são facilmente transportados por canais adequados para o interior das células causando diversos danos (DHALL B. et al., 2013; UNCETA N. et al., 2010).

A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) classificou os compostos de Cr (VI) como pertencentes ao Grupo 1, que contém as espécies consideradas carcinogênicas e de alto impacto para a saúde humana. Os compostos de cromo também foram classificados como mutagênicos e carcinogênicos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e há evidências de que a ingestão do metal em concentrações acima dos limites permitidos por legislações vigentes, podem ocasionar demais diversos danos à saúde como náuseas, vômito, diarreia grave, hemorragia, doenças de pele, bronquite, pneumonia, hipersensibilidade, disfunções gastrointestinais, hepáticas e renais (TUNÇELI A., TURKER A., 2002; KATZ S., SALEM H., 1993; IARC, 1989; NRIAGU J., NIEBOER E., 1988)

2.1.4 Ocorrência no Ambiente

O cromo está presente no meio ambiente de forma natural ou antropogênica. As principais fontes naturais são a partir do intemperismo de rochas que possuem a cromita (FeCr_2O_4) em sua composição, precipitação úmida e precipitação seca da atmosfera (poeira vulcânica, incêndios florestais), bem como escoamento de áreas terrestres, que permitem a liberação do elemento para as águas e para o solo podendo causar males à organismos presentes nos ambientes aquáticos, alimentos plantados em locais contaminados e entre outros, já que o cromo liberado geralmente está em sua forma reduzida menos tóxica (Cr (III)) mas possui a oxidação favorecida pela presença de espécies altamente oxidantes, como por exemplo MnO_2 frequentemente encontrado em água subterrâneas (OZE C., BIRD D., 2007; CORNELIS R. et al., 2005; SÉBY F. et al., 2003; CHANG Y., JIANG S., 2001).

A ocorrência antropogênica é proveniente principalmente de processos industriais como metalurgia (produção de aço inoxidável, ligas ferrosas e não ferrosas),

galvanoplastia, siderurgia, indústria de refratários (materiais resistentes a altas temperaturas usados como revestimentos para fornos), indústria de cimento e de pilhas, fabricação de produtos químicos utilizados em pigmentos, lixões, aterros sanitários e industriais, incineradores, fertilizantes fosfatados e lodos gerados por curtumes, que constitui uma atividade industrial frequente e de grande abrangência na parte noroeste do Estado de São Paulo (CETESB, 2013; ZULIANI T. et al., 2013; BIELICKA A. et al., 2005).

Grande parte dos processos industriais citados anteriormente utilizam em seus procedimentos a forma oxidada do cromo (Cr(VI)) e muitas das empresas descartam os efluentes contendo o íon metálico no sistema de esgoto que então contamina rios e lagos da área local (STANIN F. T. et al., 2004; ZAYED A., TERRY N., 2003). A presença de matéria orgânica que é responsável por estabelecer condições redutivas e complexas pode favorecer a redução do Cr (VI) prevalecendo sua forma menos tóxica (Cr(III)), porém, é preciso haver quantidades significativas dessa matéria orgânica, visto que, dependendo das condições físico-químicas do local, como já citado no item 2.1.2, a espécie oxidada é geralmente favorecida e o ambiente passa a ser quimicamente tóxico. Com isso, a liberação, tanto natural quanto antropogênica de cromo no meio ambiente, é capaz de contaminar ambientes naturais como ar, água e solo, podendo afetar o organismo humano pela cadeia alimentar ou a partir do consumo de água contaminada .

Procedimentos analíticos exatos e sensíveis são necessários para a determinação de cromo em baixas concentrações, possibilitando a especiação de suas formas predominantes visto que essa determinação é importante para avaliar o nível de toxicidade em questão (MAHMOUD M. et al., 2008).

2.1.5 Normas legais relativas à concentração de cromo em água, alimentos e solo

Devido a toxicidade do cromo para o organismo, agências reguladoras nacionais e internacionais responsáveis pelo controle toxicológico de substâncias prejudiciais ao ser humano, indicam as quantidades do metal que são toleradas tanto para águas de consumo quanto para alimentos e também para o solo.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2011) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), a concentração de cromo total permitida para água

potável é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ou menos sendo esse valor condizente com o indicado pelo Conselho da União Europeia e com a Autoridade Europeia de Segurança alimentar (EFSA) and Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM, 2014), porém, diferente do indicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2004) que determina o nível permitido de cromo como $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Todas as instituições citadas levam em consideração somente as concentrações totais de cromo, não especificando as quantidades ideais de cromo trivalente nem as quantidades toleráveis de cromo hexavalente, espécie tóxica.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente em uma atualização de suas resoluções (CONAMA 430/2011) determinou limites máximos permitidos de cromo trivalente e as descargas de efluentes de cromo hexavalente em corpos aquáticos, evidenciando a importância do monitoramento das espécies do metal, onde recomenda um máximo de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo trivalente e $100 \mu\text{g L}^{-1}$, de cromo em sua forma mais tóxica (Cr (VI)).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2015) determinou um limite de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ do metal total em alimentos em geral. Há uma ausência de dados, tanto nacionais quanto internacionais, acerca da presença de cromo (VI) nos alimentos. Segundo o Painel da EFSA sobre Contaminantes na Cadeia Alimentar (CONTAM) as instituições reguladoras consideram todos os resultados analíticos relatados em alimentos como sendo Cr (III) sendo esta suposição baseada em resultado de trabalhos sobre especificação química que indicaram que o alimento é, em geral, um meio redutor, e que a oxidação de Cr (III) para Cr (VI) não é favorecida em tal meio.

Porém, o CONTAM observou que, mesmo que uma pequena proporção do total de cromo nos alimentos estivesse na forma de Cr (VI), isso poderia contribuir substancialmente para a exposição, já que é altamente tóxico e nocivo. Para água de consumo, por ser um meio favoravelmente oxidante, considerou-se que a maior parte do Cr esteja em sua forma hexavalente, porém, segundo estudos realizados com camundongos, somente exposições muito elevadas à Cr(VI) causaram danos intestinais o que sugere que as concentrações de cromo hexavalente comumente encontradas nas água de consumo não são preocupantes para a saúde humana. Porém, espera-se que o tratamento e descarte de resíduos químicos gerados por indústrias ou outros que

utilizam desse metal para algum fim, seja realizado de forma adequada para não comprometer a saúde da população (EFSA, 2014).

Para solos e sedimentos, no Brasil, as Resoluções CONAMA 420/2009 e 454/2012, determinou que 75 mg kg^{-1} é um valor de alerta para solos e 90 mg kg^{-1} como valor limite aceitável para materiais dragados contendo esse metal.

2.1.6 Importância da Especificação Química

Diversas propriedades químicas e biológicas das espécies de um elemento são descritas principalmente pelo seu estado de oxidação, com isso, para se obter informações adequadas sobre as funções biológicas, fisiológicas e a potencial toxicidade de qualquer elemento, uma avaliação precisa de suas diferentes espécies é de extrema necessidade.

Nesse sentido, devido à ampla utilização de cromo em diversos processos industriais, grandes quantidades deste composto são lançados no meio ambiente podendo causar contaminações significativas (GONZALVEZ A. et al., 2009). Sendo assim, a determinação total de cromo em uma amostra ambiental não é suficiente para avaliar os potenciais riscos à saúde da população exposta, havendo a necessidade de realizar análise de especificação para identificar a toxicidade e biodisponibilidade das espécies e seus impactos. (HABILA M. et al., 2015; BERGAMINI M. et al., 2007).

A análise de especificação é composta por dois principais processos (determinação e separação) que fornecem dados quantitativos e qualitativos sobre as formas químicas de um elemento em determinada amostra, sendo que, o interesse em determinar baixas concentrações de íons de metais tóxicos em amostras ambientais aumentou nas últimas décadas devido a questões ambientais e estudos de saúde pública (KUMRAL E., 2007).

Barbosa e colaboradores (2017) utilizaram cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (HPLC-ICP-MS) para análise de especificação simultânea de arsênio e cromo em suplementos de ferro utilizados no tratamento da anemia adquiridos em várias cidades do Brasil e da Espanha . A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma fase móvel contendo $1,0 \text{ mM}$ de TBAH, $0,7 \text{ mM}$ EDTA e 5% de metanol a pH 7,2. Para as análises em ICP-MS foi utilizado o gás hélio como gás de colisão para eliminação das

interferências, com faixa de trabalho de 0,01 a 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as espécies de arsênio e de 0,4 a 61,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as espécies de cromo, sendo que apenas uma das amostras analisadas apresentaram valor acima do estabelecido pela United States Pharmacopeia.

Matos e Nóbrega (2009) realizaram estudos de especiação de cromo em amostras de cimentos do Brasil. Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) para a determinação de Cr total nas amostras utilizadas e posteriormente o espectrofotômetro UV-Vis para a determinação de Cr(VI) após a reação dessa espécie com 1,5 - difenilcarbazida. As concentrações de Cr (III) nas amostras foram determinadas a partir da subtração do valor encontrado para Cr(VI) nas análises realizadas no UV-Vis sobre o valor de Cr total encontrado utilizando o FAAS. O método utilizado se mostrou eficiente sendo possível determinar as concentrações de Cr(III) entre 10,9 a 88,0 mg kg^{-1} e de Cr(VI), excedeu em poucos casos o valor estabelecido pela Comunidade Europeia para este tipo de amostra (2 mg kg^{-1} Cr (VI)).

2.2 Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

As determinações de cromo podem ser realizadas a partir de várias técnicas, como por exemplo, FAAS, ETAAS e GFAAS (ZHAO X. et al., 2012). A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é frequentemente utilizada pois oferece características como baixo custo, facilidade de operação e análises rápidas, porém esta técnica sofre algumas limitações, principalmente relacionadas à sensibilidade (PEREIRA M. ARRUDA M., 2003).

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) também pode ser utilizada para este fim onde possui boa sensibilidade, mas é uma técnica dispendiosa e com baixa frequência analítica (NAMIESNIK J., RABAJCZYK A., 2012). Assim, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica que vem sendo bastante utilizada pois, além de possuir diversas vantagens na determinação de metais, permite o acoplamento de técnicas eficientes em separação que tem como objetivo a especiação química.

Mais de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados pelo ICP-MS com limites de detecção variando de 0,1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para grande parte dos elementos (AGILENT, 2016; HOLLER et al., 2009). Na Tabela 2 estão apresentadas as

diferenças entre os limites de detecção médios em $\mu\text{g L}^{-1}$ das técnicas ICP OES, ICP-MS, FAAS E GFAAS para diversos elementos químicos, incluindo o cromo, onde é possível observar que o ICP-MS apresenta limite de detecção 30 vezes menor com relação ao GFAAS e 2000 vezes menor quando comparado com FAAS e ICP OES, o que o torna uma excelente ferramenta na determinação de cromo em amostras ambientais e biológicas em baixas concentrações.

Tabela 2: Limites de detecção para os elementos As, Cd, Cr, Li, Ni e Pb em diferentes técnicas de determinação.

Elemento	FAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ICP OES ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GFAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ICP-MS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	500	20	1	0,05
Cd	5	3	0,03	0,01
Cr	10	10	0,15	0,005
Cu	5	5	0,5	0,01
Li	5	1	0,5	0,02
Ni	20	10	0,5	0,005
Pb	20	20	0,5	0,005

Fonte: TYLER G., 1994 (adaptado)

O ICP-MS é uma técnica de determinação que possui inúmeras vantagens mostrando-se superior à outras técnicas utilizadas para este fim, porém, esta técnica é suscetível aos componentes da matriz da amostra e entre outros aspectos que podem ocasionar interferências (HOLLER et.al, 2009; DIAS, 2004; THOMAS, 2002). Estas interferências podem ser classificadas como: físicas, matriciais e espectrais.

2.2.1 Principais Interferências e Possíveis Estratégias de Correções

As interferências físicas ocorrem quando há acúmulo de sólidos nos orifícios dos cones da interface, mais evidente em amostras com altas concentrações de analitos, ocasionando em uma diminuição no sinal devido a problemas durante o transporte dos íons (KARANDASHEV et al., 2016). Geralmente o equipamento tem uma tolerância máxima de 0,1 a 0,4% de sólidos dissolvidos nas amostras.

Esse tipo de interferência é considerado mais simples visto que as formas de evitá-lo e/ou superá-lo são realizando limpezas periódicas dos cones da interface, maiores fatores de diluição das amostras e a filtração das mesmas antes de serem analisadas (TYLER G., 1994).

As interferências matriciais são mais complexas e causadas por componentes da matriz que contém a amostras. Esse tipo de interferência tem como consequência dois efeitos, sendo eles: **efeito de carga espacial** e **efeito de transporte de amostra**.

O efeito de carga espacial ocorre, geralmente, na determinação de elementos de menor massa presentes em elementos de maior massa. Nesta ocasião os íons maiores ocupam a região central do feixe de radiação que é formado pelos cones da interface, enquanto os íons menores permanecem na região periférica do feixe ocasionando em um desvio de sua trajetória o que altera negativamente o sinal transmitido para o detector (THOMAS R., 2013).

O efeito de transporte de amostra é ocasionado pela omissão do sinal do analito devido a composição da matriz levando a variações adversas relacionadas com viscosidade, tensão superficial, tensão de vapor, dentre outros. Em amostras com alto grau de viscosidade haverá maior dificuldade na formação das gotículas no nebulizador e na separação pela câmara de nebulização ocasionando uma diminuição no sinal. Outra consequência causada pela matriz ocorre quando altas concentrações de ácidos são utilizadas no preparo de amostras, o que pode levar a uma diminuição da temperatura do plasma reduzindo as condições adequadas de ionização (FIALHO et al., 2011).

A fim de obter a minimização de erros aleatórios e sistemáticos associados às variações dos parâmetros instrumentais, experimentais e efeitos provocados pela matriz das amostras, que podem ocorrer durante todo o processo de análise, soluções de padrão interno podem ser utilizadas para calibração do equipamento, garantindo assim maior confiabilidade dos resultados adicionada ao uso da calibração externa convencional (RIDDER et al., 2002; SKOOG et al., 2002).

As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentam a mesma razão massa/carga do analito de interesse, resultando em um aumento do sinal. Esse tipo de interferência pode ocorrer por sobreposição isobárica;

produção de óxidos, hidróxidos e hidretos; formação de íons poliatômicos e formação de íons de dupla carga. A **sobreposição isobárica** ocorre quando estão presentes na matriz da amostra outros elementos que possuem a mesma razão massa/carga do analito. Essa interferência pode ser atenuada a partir da utilização de outro isótopo do analito de interesse livre de sobreposição ou, quando não é possível, pode-se utilizar de equações matemáticas de correção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A combinação de elementos como ^1H , ^{16}O , $^{16}\text{O}^1\text{H}$ provenientes da água utilizada como solvente ou do ar atmosférico pode produzir **óxidos, hidróxidos e hidretos** que virão a interferir no sinal final detectado pelo equipamento pela sobreposição ao sinal do analito de interesse. A formação dos óxidos pode ser facilitada a partir da alteração da vazão do fluxo de injeção, a potência ineficiente da radiofrequência, tamanho do orifício do cone amostrador e seu espaço entre o skimmer, entre outros (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; DIAS, 2004).

A formação de **íons poliatômicos** é o problema de interferência mais grave e ocorre a partir da combinação de dois ou mais átomos que surgem da interação das espécies existentes no plasma (isótopos de Ar), os presentes na atmosfera (N e O), provenientes dos solventes utilizados (Cl, O, H, C, S) ou na matriz (C, Na, Ca, Cl, entre outros) formando espécies com massas similares a do analito de interesse e alterando positivamente o sinal detectado (FIALHO et al., 2011; NEVES, 2010; HOLLER et al. 2009; DIAS, 2004).

Em análises de amostras biológicas e ambientais há uma grande preocupação já que suas matrizes são complexas e compostas por diversos elementos que tendem a causar interferência como por exemplo, a formação dos íons poliatômicos $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$ que são interferentes na determinação dos elementos ^{63}Cu , ^{75}As , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{69}Ga e ^{74}Ge , respectivamente.

Outro exemplo pode ocorrer quando a formação dos íons poliatômicos de Ar ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) afetam a determinação dos três isótopos do ferro, ^{54}Fe , ^{56}Fe , e ^{57}Fe , respectivamente (FIELD et al., 2003, MUNIZ et al. 1999, TOWNSEND et al., 1998, AMASIRIWARDENA, et al., 1998).

Para elementos que possuem baixo potencial de ionização pode ocorrer interferência por **íons de dupla carga**, ou seja, tal elemento é ionizado duas vezes e

então é formado um íon com duas cargas (2+), sendo assim, o elemento apresentará metade da razão m/z esperada ocasionando em uma diminuição do sinal que será detectado. Como o gás usualmente utilizado no plasma é o Ar, esse tipo de interferência só ocorre se o analito possuir a segunda energia de ionização menor que a primeira energia de ionização do Ar, ou seja, como o Ar possui uma baixa E de ionização (15,76 eV), a formação de íons de dupla carga dificilmente ocorre o que resulta em uma pequena perda de sensibilidade das análises (DIAS, 2004). Para solucionar esse problema basta aumentar a vazão do gás de nebulização e/ou diminuir a potência de rádio frequência (RF) da bobina da tocha.

Uma alternativa efetiva para atenuar ou eliminar as interferências espectrais é a utilização de um equipamento provido de alta resolução (HR-ICP-MS) que permite separação mais eficiente das massas, porém, os equipamentos de alta resolução possuem custo extremamente elevado e muitas vezes o investimento não é viável (FIELD et al., 2003, MUNIZ et al. 1999, TOWNSEND et al., 1998; MONTASER 1998).

Quando não é possível a utilização de um equipamento de alta resolução, diferentes estratégias podem ser empregadas no equipamento convencional com o objetivo de reduzir as interferências, como por exemplo: o uso de padrão interno; o emprego de correção com equações matemáticas; o uso da célula de reação e colisão; a tecnologia de plasma frio (diminuição da temperatura do plasma para 400-800W) para evitar a formação de poliatômicos de argônio, a variação do fluxo de gás de nebulização, variação da voltagem a ser aplicada nas hastes do quadrupolo, dentre outros.

A diminuição da temperatura do plasma em conjunto com o aumento das taxas de fluxo de gás Ar e variação da profundidade de amostragem (mais longe do que usada em condições normais de operação) é uma alternativa que vem sendo bastante utilizada, principalmente para elementos com baixo potencial de ionização, para produzir as chamadas condições de "cool plasm" (D'ILIO, 2011; TANNER, 1995).

Essas alterações das condições normais do plasma diminuem a ionização do argônio reduzindo significativamente as principais interferências poliatômicas baseadas nesse gás, porém, sua eficiência só é alcançada quando o potencial de ionização do analito de interesse é menor do que o potencial de ionização do gás, já que, se o potencial de ionização do analito for muito alto, o mesmo não sofrerá ionização com as

condições mais brandas adotadas nessa estratégia. O plasma frio é uma técnica eficaz para a determinação de elementos como Fe, Ca, Cu e demais elementos com baixo potencial de ionização (FIALHO et al., 2011; COLON et al., 2009).

A maioria dos elementos possuem múltiplos isótopos, sendo assim, também é possível utilizar de equações matemáticas pré-definidas para corrigir interferências isobáricas ou poliatômicas. Tais equações são utilizadas considerando a abundância natural de diferentes isótopos relacionada com a intensidade de um isótopo que não possui interferência (Equação I) a fim de determinar a proporção da interferência e subtrair essa contribuição para então obter o sinal final contendo apenas contribuição do analito de interesse, isenta do interferente.

$$I = \text{analito} - x \frac{abci}{absi} \text{msi} \quad (\text{Equação I})$$

abci: abundância do elemento que causa interferência;

absi: abundância do elemento alternativo que não causa interferência;

msi: massa da espécie que não causa interferência.

Para obter essa correção o software do equipamento disponibilizará as equações de correção ou o analista poderá inserir a equação desejada a ser aplicada nas análises (NEUBAUER, 2010).

Nardi e colaboradores (2009) realizaram determinação de 16 analitos em diferentes amostras de alimentos empregando equações matemáticas para correção das interferências poliatômicas provenientes de cálcio e cloreto para os elementos As, Cd, Co, Cr, Se, Ni e V. Notou-se que as equações de correção foram satisfatórias apresentando boas recuperações para todos os analitos, sendo que para o cromo os melhores resultados foi para o isótopo ^{53}Cr , o segundo mais abundante.

Outra alternativa para minimizar as possíveis interferências é a utilização de células de reação ou colisão. Tais células são dispositivos onde há a inserção de um gás inerte ou reativo para minimizar as interferências a partir de colisão ou reação, respectivamente.

Quando é utilizada a célula de reação, o gás pré-selecionado é altamente reativo e possui a função de reagir quimicamente, tanto com os íons interferentes quanto com o analito de interesse (NEUBAUER, 2010). Geralmente, a partir dessas reações, as espécies interferentes transformam-se em novas espécies poliatômicas deixando o analito livre na razão massa/carga que está sendo utilizada, ou, quando o gás reage com o analito, produz uma nova espécie poliatômica com uma nova razão massa-carga livre de interferências (SIMPSON et al., 2001). A seleção do gás de reação é feita de acordo com o comportamento físico-químico das espécies químicas que estarão envolvidas na reação, sejam elas as espécies interferentes ou os íons de interesse. Tais reações podem ocorrer a partir de troca de carga, transferência de átomos, formação de adutos, condensação e associação de analitos (D'ILIO, 2011).

Para a célula de colisão um gás inerte é pré-selecionado a fim de colidir com os íons moleculares interferentes que possuem diâmetros maiores que os íons do analito. Ao ocorrer tal colisão a energia cinética do interferente é reduzida e a separação do íon analito dos íons interferentes é feita pela discriminação por energia cinética (Kinetic Energy Discrimination - KED) onde os íons com baixa energia (interferentes) são discriminados. Porém, essa alternativa é viável somente quando o elemento de interesse possui massa atômica inferior a 100, visto que elementos volumosos também sofrem com as colisões do gás inerte, não sendo eficiente a sua separação por energia cinética.

Geralmente no modo de colisão os íons passam por uma célula composta por gás hélio (He), onde, tanto os íons interferentes quanto os íons de interesse, colidem com o gás perdendo uma quantidade gradativa de energia cinética à medida que ocorrem as colisões. Sendo assim, os íons menores (íons de interesse) sofrem menor número de colisões que os íons maiores (íons poliatômicos interferentes) que, conseqüentemente, resultarão em menor energia cinética.

Como ao fim da célula de colisão há uma “barreira” energética (KED), apenas os íons com maior energia cinética (íons de interesse) superarão tal barreira e sairão da célula seguindo para o quadrupolo analisador e assim, espera-se que os efeitos das interferências poliatômicas sejam removidos. Uma limitação do modo de colisão é que a sensibilidade apresenta um decréscimo uma vez que tal colisão pode afetar o analito durante o processo, não conseguindo superar a barreira energética e

consequentemente não seguindo para o quadrupolo analisador. Apesar das possíveis desvantagens, o modo de colisão é uma técnica eficiente, principalmente quando são utilizadas amostras com matrizes muito variadas, como é o caso de amostras ambientais e biológicas (NEUBAUER, 2010).

Pick e colaboradores (2010) realizaram a determinação de cinco elementos (As, Cr, Fe, Ni e Se) em plantas e rações animais (silagem de gramíneas e milho) utilizando ICP-MS no modo DRC (célula de reação) para eliminar as interferências poliatômicas formadas. A célula de reação foi composta pelo gás metano para as análises de Cr, Fe, Ni e Se e oxigênio para as análises de As. As concentrações foram determinadas e constatou-se que parâmetros de validação de método como LOD, LOQ, RSD e recuperações apresentaram-se melhores com o emprego da estratégia de correção.

Rousias e Pasiás (2014) realizaram a determinação multielementar (Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V e Zn) por ICP-MS em amostras de mastic gum (recomendado para alívios estomacais). Foi empregado a célula de colisão com os gases He e H₂ para eliminação das interferências matriciais encontradas para Si, S, P, C, Cl e F. A otimização de estratégias avaliando a diminuição da sensibilidade foi realizada e os melhores resultados foram em vazões maiores (4,2 e 5,4 mL min⁻¹). A estratégia de correção foi considerada eficiente para as análises onde, em geral, o gás H₂ teve melhor desempenho, porém, para elementos como Cr e Cu o desempenho do gás He foi superior.

3. Objetivos

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento e otimização de um método analítico para a determinação de cromo total em amostras de diferentes matrizes (água, tecido de peixe e solo) empregando o espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) do tipo quadrupolar.

A avaliação de diferentes estratégias para minimização das interferências espectrais foram estudadas, com o uso da célula de discriminação por energia cinética (KED), o emprego de equações matemáticas e a combinação entre essas estratégias de correção. A avaliação de alguns parâmetros de desempenho como linearidade, faixa de trabalho,

limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), exatidão e precisão também foram otimizadas.

O método otimizado foi empregado para determinação de cromo total em água coletadas no termas da cidade de Ibirá e amostras comerciais, tecidos de abrotea, pangasius e tilápia adquiridos no mercado local e amostras de lamas e sedimentos coletadas na cidade de Mariana - MG.

Um estudo sobre análise de especiação química a partir da determinação de Cr(VI) utilizando 1,5 - difenilcarbazida em UV-Vis foi realizado para comparação das concentrações adquiridas com os valores recomendados pelas legislações vigentes.

4. Materiais e Métodos

4.1 Reagentes, Soluções e Amostras

Todas as vidrarias, tubos de ensaio, ponteiras e outros materiais utilizados nos experimentos foram previamente desmineralizados em banho ácido contendo solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% (v/v) no período de aproximadamente 24 horas sendo posteriormente enxaguados com água deionizada ultrapura. No preparo de reagentes e soluções padrão utilizou-se água deionizada purificada em sistema Milli-Q® (18.2 Ω cm, Millipore, EUA).

Para a construção das curvas analíticas de calibração foram utilizados padrões preparados a partir de diluições intermediárias de solução estoque de cromo 1000 ± 2 mg L^{-1} (Fluka® Analytical traceCERT® CRMs for ICP-MS). Com o intuito de avaliar a formação das principais interferências e o efeito da utilização da ferramenta de correção (KED) foram preparadas soluções analíticas com concentrações de 1,5; 10,0; 40,0 e 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cromo a partir de solução estoque do analito em meio de HNO_3 1, 3 e 5% (v v⁻¹), HNO_3/HCl (3:1) 1, 3 e 5% (v v⁻¹) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1, 3 e 5% (m v⁻¹).

Foram utilizados materiais de referência certificado NIST 1640a (trace elements in water), NRCC DORM-4 (Fish Protein) e NIST 2709a (San Joaquin soil), que possuem valores certificados de cromo total de $40,54 \pm 0,30$ $\mu\text{g L}^{-1}$, $1,87 \pm 0,18$ mg kg^{-1} e 130 ± 9 mg kg^{-1} respectivamente. A amostra de NIST 1640a foi diluída com água ultrapura e as

amostras sólidas foram decompostas empregando digestão ácida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD).

As determinações de cromo total foram realizadas no ICP-MS operando no modo padrão sem correções e utilizando estratégias de correção (KED e equações matemáticas), para isso, os gases argônio (99,999%) e hélio (99,999%) foram utilizados como gerador de plasma/nebulizador/gás auxiliar e gás colisional, respectivamente.

4.2 Coleta de amostras de água, lamas e sedimentos

Amostras de água foram coletadas das cinco fontes presentes no termas de Ibirá (Figura 2) conforme o "Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras" desenvolvido pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e pela Agência Nacional de Águas (ANA) para água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (CETESB; ANA, 2011). Também foram analisadas águas envasadas de diferentes procedências.



Figura 2 - Imagem da localização via satélite e das fontes do termas de Ibirá (Jorrante, Saracura, Carlos Gomes, Adhemar de Barros e Seixas). **Fonte:** Google Maps adaptado; Autoria própria.

Amostras de tecido de peixe (abrotea, tilápia e pangasius) adquiridas no mercado local da cidade de São José do Rio Preto passadas pelo processo de separação de tecidos, liofilização e moagem foram disponibilizadas pelo atual grupo de pesquisa

(Grupo de Inovações e Química Analítica Verde), para aplicação do método desenvolvido neste trabalho.

Também foram disponibilizadas amostras de sedimentos e lamas coletados por alunos do Programa de Pós Graduação da Universidade Estadual de Londrina após o rompimento da barragem do Fundão que ocorreu em 2015. As amostras de sedimento do fundo de rio (SD) foram coletadas 5 meses após o acidente, em dez pontos estabelecidos ao longo do Rio Gualaxo do Norte e da bacia hidrográfica do Rio Doce nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo (Figura 3). Também foram coletados resíduos da mineração (Lama) liberado no ambiente. Algumas das amostras coletadas foram disponibilizadas para a aplicação do método desenvolvido neste trabalho.



Figura 3 - Pontos de amostragem ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. **Fonte:** Adaptada de ANA (2017), Google (2017).

4.3 Preparo de Amostras

As decomposições das amostras sólidas foram realizadas em um forno micro-ondas Multiwave GO (Anton Paar), com capacidade para 12 vasos digestores.

4.3.1 Desenvolvimento do Procedimento:

Para DORM-4, aproximadamente 0,2 g de amostra foram digeridas utilizando 6,0 mL de HNO₃ 50% (v/v) e 2,0 mL de H₂O₂ 30% (v/v) em frascos fechados de PTFE, onde posteriormente o volume foi ajustado com água ultrapura para 25 mL sendo transferidas e armazenadas em frascos de polipropileno. Todo processo foi feito em triplicata, incluindo as soluções do branco analítico (OLIVEIRA, 2017).

Para NIST 2709a utilizou-se o método EPA 3051A onde massas de 0,2 g de amostra foram digeridas utilizando 9,0 mL de HNO₃ (7,0 mol L⁻¹) e 3,0 mL de HCl (37%) em frascos fechados de PTFE, no qual posteriormente o digerido foi transferido para tubos de polipropileno de 50 mL, o volume foi ajustado para 25 mL e as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm durante 10 minutos em centrífuga (K14-4000, KASVI). Após centrifugação uma alíquota de 2,5 mL foi diluída 10 vezes com água ultrapura. Todo o processo foi feito em triplicata, incluindo as soluções do branco analítico.

Os programas de aquecimento do micro-ondas para os dois tipos de digestões estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Programas de aquecimento utilizados para a digestão ácida em forno micro-ondas das amostras sólidas de MRC's de tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a).

Amostra	Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)
DORM-4	1	190	20
	2	190	20
	Resfriamento	50	10
NIST 2709a	1	175	5,5
	2	175	4,5
	Resfriamento	50	10

Fonte: Autoria própria

4.3.2 Aplicação do Método:

- Amostras de Água:

Foram coletadas amostras de água em triplicata e em frascos adequados descontaminados das cinco fontes do termas de Ibirá (Fonte 1: Jorrante; Fonte 2: Saracura; Fonte 3: Carlos Gomes; Fonte 4: Seixas e Fonte 5: Ademar de Barros). Para as determinações de Cr total as amostras foram acidificadas com HNO₃ concentrado até pH < 2, vedadas com parafilm e conservadas em refrigeração (≈ 4 °C) até serem analisadas em ICP-MS (CETESB; ANA, 2011).

Para a determinação de Cr (VI) as amostras foram coletadas, vedadas e mantidas em refrigeração (≈ 4°C) até análise em UV-Vis que foi feita antes do período de 24 horas (CETESB; ANA, 2011). Uma alíquota de 21,25 mL de água foi transferida para balão volumétrico onde foram adicionados os reagentes necessários para realizar a determinação de Cr (VI) a partir da complexação com 1,5 - difenilcarbazida.

Foram preparadas uma solução 1,2 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e uma solução de 1,5 - difenilcarbazida a partir da dissolução de 0,25g de difenilcarbazida e 1,25g de anidrido ftálico em 250 mL de etanol P.A.

Às amostras de água foram adicionados 2,5 mL de H₂SO₄ e 1,25 mL de solução de difenilcarbazida em balão volumétrico de 25 mL. As amostras foram deixadas em repouso por 10 minutos em temperatura ambiente para garantir a complexação do Cr (VI) com a 1,5 -difenilcarbazida evidenciada pelo aparecimento da cor violeta. Posteriormente as análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular na região do visível (UV-Vis).

Três marcas de água envasada foram analisadas (com e sem gás). Tanto para a determinação de Cr total quanto para Cr (VI) as amostras foram analisadas imediatamente após a abertura do lacre.

- Amostras de Peixe:

As amostras de tecidos de peixe (abrotea, pangasius e tilápia) liofilizadas e moídas - cedidas de outros estudos realizados no grupo de pesquisa - foram digeridas utilizando HNO₃ e H₂O₂ em forno micro-ondas utilizando o mesmo procedimento citado para a amostra DORM-4 (item 4.2.1, pág 37).

- Amostras de Solo:

Foram disponibilizadas três amostras de sedimentos (S3, S5 e S8) e quatro amostras de lamas (L2, L3, L7 e L8). Para a determinação de Cr total as amostras foram digeridas com HNO₃/HCl (3:1) utilizando o mesmo procedimento citado para a amostra NIST 2709a (item 4.2.1 pág 38).

Para a determinação de Cr (VI) foi realizada extração alcalina onde aproximadamente 0,2 g da amostra foi colocada em um erlenmeyer e adicionado 20 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de carbonato de sódio (Na₂CO₃). A mistura foi aquecida em placa de aquecimento em aproximadamente 300°C deixando em ebulição durante 10 minutos - tempo suficiente para a extração de Cr (VI) - (PANICHEV et al., 2003; MATOS et al., 2008).

Posteriormente, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente, transferidas para tubo falcon de 50 mL acertando o volume para 25 mL e centrifugadas a 4000 rpm durante 10 minutos. Uma alíquota de 10 mL foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL onde foram adicionados os reagentes necessários para realizar a determinação de Cr (VI) pela complexação com 1,5 - difenilcarbazida, mesmo procedimento utilizado para as amostras de água (MATOS et al., 2008 adaptado).

4.4 Instrumentação de Análise

Após o preparo das amostras, as determinações de cromo total foram realizadas por um ICP-MS do tipo quadrupolar modelo NexION 300X (Perkin-Elmer, Shelton, CT) equipado com a tecnologia de célula universal (Universal Cell Technology™ - UCT) que, além das análises no modo padrão, possibilita a utilização do modo de colisão com discriminação por energia cinética (KED) como estratégia de correção a base de gás hélio.

Para o desenvolvimento deste trabalho as análises foram feitas no modo de operação padrão, no modo de operação por discriminação de energia cinética (KED) - que apesar da perda de sensibilidade na detecção possibilita a remoção de grande parte dos possíveis interferentes poliatômicos do analito em questão -, no modo de operação padrão utilizando equações matemáticas de correção e por fim, utilizando a combinação de estratégias onde foram utilizadas equações matemáticas de correção em conjunto com a célula de colisão.

Para dar início ao estudo, as condições de vazão de gás He a serem utilizadas foram determinadas a partir de avaliação prévia feita no equipamento onde foram determinadas as melhores vazões para as soluções analíticas em meio de HNO₃, HNO₃/HCl (3:1) e C₆H₈O₇ (3,2; 2,8 e 3,0 mL de He min⁻¹ respectivamente).

Posteriormente o mesmo foi feito para as amostras de referência certificado NIST 1640a, DORM-4 e NIST 2709a sendo as vazões de gás determinadas (2,2; 2,4 e 3,2 mL de He min⁻¹ respectivamente).

Como um dos objetivos deste trabalho foi a otimização de um método eficiente para a determinação de cromo nas três amostras diferentes (água, tecido de peixe e solo) foram pré-selecionadas quatro vazões de gás para estudo: 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 mL de He min⁻¹. Os parâmetros instrumentais para o ICP-MS foram otimizados e estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros Instrumentais e de aquisição de dados utilizados durante as análises realizadas no ICP-MS.

Parâmetros Instrumentais	
Potência RF	1600 W
Vazão de gás no plasma	18,0 L min ⁻¹
Vazão de gás auxiliar	1,2 L min ⁻¹
Vazão de gás no nebulizador	1,02 L min ⁻¹
Voltagem de entrada	- 3,0 V
Voltagem de saída	- 32,0 V
CRO¹	- 15,0 V
QRO²	- 12,0 V
Parâmetros de Aquisição de Dados	
Número de varreduras (sweeps)	50
Número de leituras (readings)	1
Número de replicatas	3
Tempo de espera (dwell time)	25 s
Gás de colisão	Hélio
RPq³	0,25 V

Vazão de gás hélio	1,0 - 5,0 mL min ⁻¹
Faixa de Calibração	0,5 - 100,0 µg L ⁻¹

¹: CRO (Cell Rod Offset): voltagem aplicada ao quadrupolo da célula de reação/colisão; ²: QRO (Quadrupole Rod Offset): voltagem aplicada ao quadrupolo analisador de massas; ³: relacionado a voltagem aplicada as hastes do quadrupolo. **Fonte:** Autoria própria

5. Resultados e Discussão

5.1 Estudo das principais interferências oriundas das soluções empregadas para preparo de amostras e na calibração

Para avaliar o efeito das principais interferências (⁴⁰Ar¹²C⁺, ³⁵Cl¹⁶O¹H⁺, ³⁸Ar¹⁴N⁺, ³⁵Cl¹⁷O⁺) em análises por ICP-MS na determinação de cromo e a eficiência da estratégia de correção utilizando a célula de colisão com discriminação por energia cinética (KED), foram utilizados três diferentes ácidos: ácido nítrico (HNO₃); água - régia invertida (HNO₃/HCl (3:1)) e ácido cítrico (C₆H₈O₇) como fontes dos principais átomos interferentes (C, Cl, O, H e N), variando-se a concentração dos ácidos (1, 3 e 5%) na preparação de soluções analíticas contendo concentrações pré-definidas do analito em questão (1,5; 10; 40 e 90 µg L⁻¹ de Cr).

As soluções foram analisadas no modo padrão sem correções e no modo KED com vazão de gás hélio (He) previamente determinada. Foram analisados todos os isótopos do metal, porém, para o primeiro estudo serão apresentados e discutidos somente os resultados adquiridos para o isótopo mais abundante (⁵²Cr), visto que é geralmente o escolhido para análises no ICP-MS quadrupolar pois é a espécie que apresenta maior sensibilidade e melhores limites de detecção (THOMAS, 2013).

Inicialmente foram avaliadas as principais interferências provenientes de nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e argônio (³⁸Ar¹⁴N⁺, ³⁶Ar¹⁵N¹H⁺ e ³⁶Ar¹⁶O⁺) a partir da utilização das soluções analíticas em meio de ácido nítrico. A Figura 4 apresenta os gráficos que contém os valores de recuperação encontrados na análise das soluções com 1,5; 10,0; 40,0 e 90,0 µg L⁻¹ de Cr em meio de HNO₃ 1, 3 e 5% no modo padrão e modo KED.

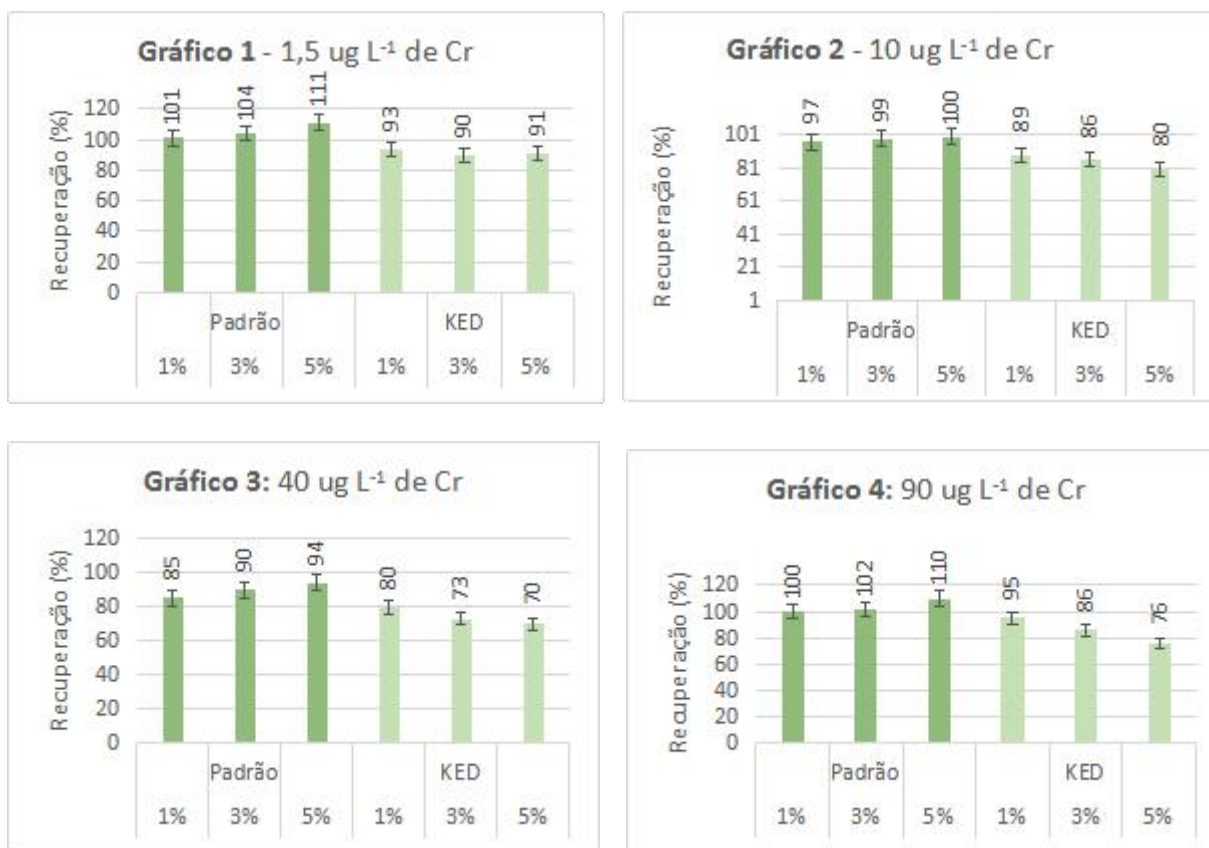


Figura 4: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de ácido nítrico 1, 3 e 5% contendo 1,5 µg L⁻¹ (Gráfico 1); 10 µg L⁻¹ (Gráfico 2); 40 µg L⁻¹ (Gráfico 3) e 90 µg L⁻¹ de Cr (Gráfico 4).

De acordo com a Figura 4, foi possível observar que no modo padrão, em todos os casos, ao aumentar a concentração do ácido o valor da recuperação também foi gradativamente aumentado, porém, todos dentro dos valores aceitáveis para cada faixa de concentração (40 - 120% para 1,5 µg L⁻¹, 60 - 115% para 10 µg L⁻¹ e 80 - 110% para 40 e 90 µg L⁻¹) (AOAC, 2012), indicando a ausência das interferências estudadas (³⁸Ar¹⁴N⁺, ³⁶Ar¹⁵N¹H⁺ e ³⁶Ar¹⁶O⁺) ou que a formação destas espécies provenientes das interações entre o gás do plasma (Ar) e os componentes do solvente ou da atmosfera (N, O e H) não possui efeitos significativos nestas condições de análises.

Com o uso da célula de colisão no modo KED foi possível observar que os valores de recuperação diminuíram gradativamente conforme aumentou-se a concentração do ácido sendo que alguns casos apresentaram recuperações abaixo do valor esperado (Gráfico 3 e 4). Tal fato corrobora com a ausência ou presença mínima de interferentes poliatômicos, visto que, a diminuição da concentração aferida pode indicar a ocorrência de colisões do gás He com o analito de interesse resultando em perda de energia

cinética e conseqüentemente diminuição do sinal detectado pelo equipamento, já que uma quantidade menor dos analitos consegue superar a barreira energética da célula de colisão e seguir até o detector (WANG e KALINITCHENKO, 2005).

Nos Gráficos 3 e 4 observou-se que para as concentrações de 3 e 5% do ácido os valores de recuperação apresentaram uma diminuição significativa (73 e 70%, 86 e 76%, respectivamente). Essa diminuição excessiva da concentração do analito quando utilizou-se os ácidos mais concentrados (3 e 5%) sugere que a alta concentração do ácido pode ter ocasionado uma diminuição na temperatura do plasma interferindo na etapa inicial de ionização do analito provocando assim a redução do sinal detectado (FIALHO et al., 2011).

Portanto, foi possível verificar a ausência ou formação não significativa das espécies interferentes ($^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ e $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) visto que não possuem ação significativa nas análises realizadas. Para garantir a qualidade das análises indica-se a utilização de ácido nítrico diluído.

Para avaliar as principais interferências provenientes da interação de cloreto, oxigênio, hidrogênio e argônio ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ e $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) foi utilizado a solução de água - régia invertida ($\text{HNO}_3/\text{HCl} - 3:1$) mesma solução utilizada para o preparo de amostra de um dos materiais de referência certificado. A Figura 5 apresenta os gráficos com os valores de recuperação encontrados na análise das soluções analíticas com 1,5; 10,0; 40,0 e 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr em meio de $\text{HNO}_3/\text{HCl} (3:1)$ 1, 3 e 5% no modo padrão e modo KED.

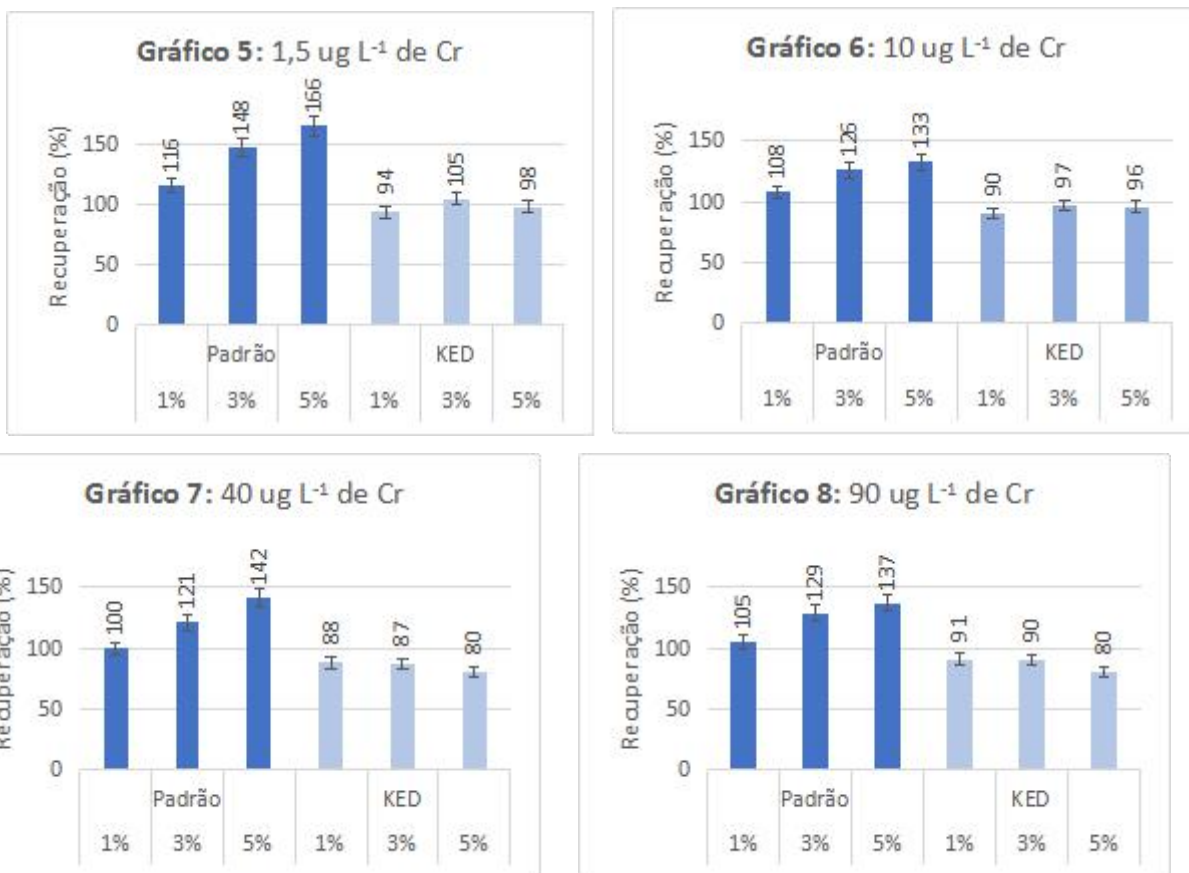


Figura 5: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de água-régia 1, 3 e 5% contendo 1,5 µg L⁻¹ (Gráfico 5); 10 µg L⁻¹ (Gráfico 6); 40 µg L⁻¹ (Gráfico 7) e 90 µg L⁻¹ de Cr (Gráfico 8).

De acordo com a Figura 5, no modo padrão foi possível observar que, em todos os casos, na menor concentração do ácido (1%) os valores de recuperação (116, 108, 100 e 105%) encontram-se dentro dos limites aceitáveis para cada faixa de concentração (120, 115 e 110%, respectivamente). Pode-se verificar que nas menores concentrações há a ausência ou formação insignificante das espécies interferentes, porém, quando aumentou-se a concentração do ácido houve maior probabilidade de interação entre as espécies do solvente com o gás do plasma ou elementos da atmosfera e com isso interferentes formados afetaram significativamente o valor determinado.

Quando utilizou-se maiores concentrações de ácido (3 e 5%) foi possível notar que os valores encontrados excedem o esperado indicando a possível formação das espécies interferentes que aumentam o sinal detectado (CORREIA, 2003; SANTOS, 2007). Ao analisar o modo KED pode-se perceber que todos apresentaram melhores recuperações quando comparados com o modo padrão, onde todos os valores

apresentaram-se dentro do limite recomendado. Segundo McCURDY (2004) as espécies interferentes possuem uma seção transversal colisional mais alta do que os íons do analito e então colidem com maior frequência com o gás He e podem ser retidos na célula de colisão, indicando que as espécies interferentes evidenciadas no modo padrão são eficientemente atenuadas quando se utiliza da ferramenta de correção em questão.

Dois processos ocorrem durante a colisão do gás He com as espécies que entram na célula de colisão - amortecimento e desfocagem - que ocasionam a perda de energia axial dos íons e redução da amplitude da distribuição de energia com a estabilização térmica do gás de colisão o que diminui o sinal da interferência, bem como parte do sinal do analito, e deve ser avaliado para garantir que a precisão do método não seja afetada de maneira adversa (Tanner et al., 2002).

Em todos os gráficos observou-se que as recuperações no modo KED para o ácido mais concentrado (5%) apresentaram um decréscimo quando comparado aos demais. Este fato pode ser explicado pela influência de interferência física causada pela alta concentração do ácido que pode diminuir a temperatura do plasma interferindo na ionização do analito, bem como sua alta viscosidade que pode eliminar parte do analito de interesse no processo de formação e separação das menores gotículas que seguem para o plasma (THOMAS, 2013).

Houve a formação de espécies interferentes (possivelmente $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ ou $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) principalmente em maiores concentrações da mistura de água-régia invertida, o que indica que tais interferências possuem ação significativa nas análises, sendo recomendado a utilização de água régia diluída empregando o modo KED como estratégia de correção nas análises desta natureza.

O emprego do ácido cítrico como fonte de carbono para avaliar a interação do carbono presente na matriz com o gás do plasma ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$) foi avaliado. A Figura 6 apresenta os gráficos com os valores de recuperação encontrados na análise das soluções analíticas de 1,5; 10,0; 40,0 e 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1, 3 e 5% no modo padrão e modo KED.

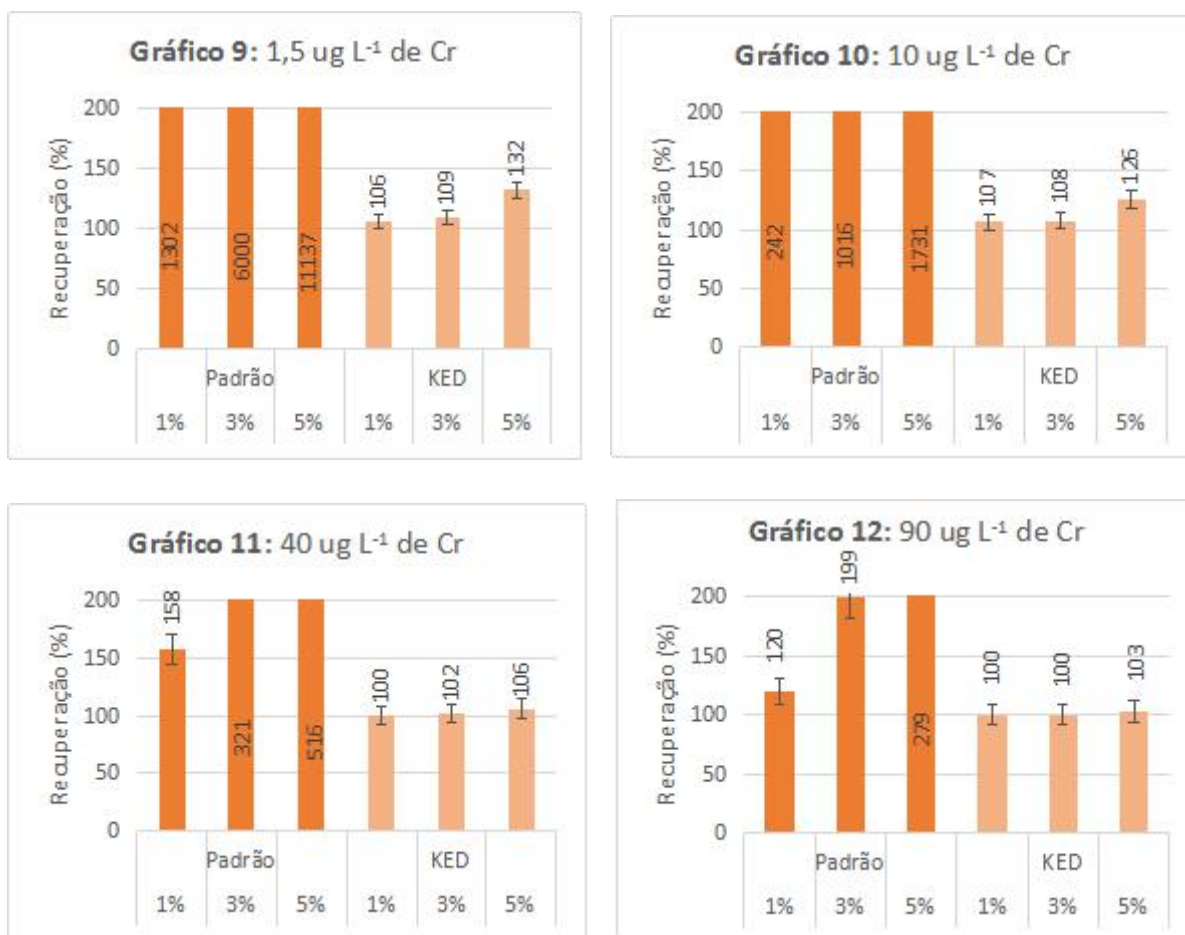


Figura 6: Valores de recuperação encontrados nas análises no modo padrão e KED em meio de solução de ácido cítrico 1, 3 e 5% contendo 1,5 µg L⁻¹ (Gráfico 9); 10 µg L⁻¹ (Gráfico 10); 40 µg L⁻¹ (Gráfico 11) e 90 µg L⁻¹ de Cr (Gráfico 12).

Analisando a Figura 6, notou-se em todos os casos que para o modo padrão sem correções, os valores de recuperações aumentam drasticamente à medida que a concentração do ácido cítrico foi aumentada, onde as recuperações estão acima do limite considerado aceitável principalmente em concentrações mais elevadas de ácido cítrico (3 e 5%). Esses valores indicaram que houve a formação da principal espécie interferente (⁴⁰Ar¹²C) mesmo quando empregado solução diluída (1%).

Ao analisar o modo KED, de modo geral, observou-se uma diminuição significativa nos valores de recuperação quando comparado ao modo padrão. Para as duas menores concentrações do analito (gráfico 9 e 10) observou-se que apesar da diminuição considerável, para a maior concentração do ácido (5%) as recuperações (132 e 126%) encontram-se acima do valor esperado (120 e 115%), ou seja, neste caso, a utilização do modo KED não foi suficiente para a remoção das espécies interferentes, onde

possivelmente parte destes não sofreram colisões suficientes e superaram a barreira da célula de colisão, gerando altos valores do sinal detectado (QUARLES et al., 2014), indicando a necessidade do emprego da utilização de outras estratégias de correção.

Após a realização deste estudo foi possível observar que as interferências provenientes da combinação do gás do plasma com N, O e H ($^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ e $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) não interferem significativamente nas análises de cromo. Já as espécies interferentes provenientes da interação que ocorre entre o gás do plasma e da atmosfera com Cl ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ e $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) possui relevância podendo ser significativa em alguns casos (altas concentrações dessa espécie) necessitando então da utilização de estratégia de correção.

Com relação a interferência proveniente da interação entre o gás do plasma e o carbono ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) o efeito foi significativo visto que em todas as concentrações (1, 3 e 5%) apresentaram distorção nos valores esperados nas análises havendo necessidade de se utilizar uma estratégia de correção. Em alguns casos apenas a utilização da célula de colisão não foi suficiente para atenuar a incidência dessas interferências, o que sugere que outras estratégias de correção podem ser utilizadas para se obter melhores resultados.

5.2 Otimização e Desenvolvimento do Método Analítico – Avaliação das Interferências Espectrais

Após a avaliação das interferências provenientes das soluções empregadas para o preparo das amostras, soluções e padrões analíticos, o estudo das interferências espectrais foram realizados empregando materiais de referência certificado (MRC) para água (NIST-1640a), peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a).

Foram realizados três estudos, onde, inicialmente as amostras preparadas foram analisadas por ICP-MS no modo padrão sem correções e no modo padrão com equações matemáticas de correção (Estudo I). Posteriormente foram realizadas análises no modo KED em quatro vazões distintas de gás He: 1, 2, 3 e 5 mL min⁻¹ (Estudo II), a fim de avaliar a eficiência e sensibilidade do método, visto que, a sensibilidade é reduzida quando se aumenta o volume do gás colisional e por isso é indispensável realizar uma otimização para se obter a vazão de gás adequada e a melhor relação

sinal/ruído (UNCETA et al., 2010). Análises estatísticas foram realizadas para verificar a melhor vazão de gás em comum para as amostras e então poder utilizar da combinação das equações matemáticas com a melhor vazão de gás determinada (Estudo III).

Por fim, foram realizados novamente estudos estatísticos dos resultados obtidos para então determinar a melhor condição para a determinação de cromo nas três matrizes avaliadas. A Tabela 5 indica todos os parâmetros de otimização que foram analisados nos estudos em questão.

Tabela 5: Parâmetros de otimização utilizados para avaliar diferentes estratégias de correção (P, EM1, EM2, K1, K2, K3, K5, EMK1 e EMK2).

Modo	Estudo I			Estudo II				Estudo III	
	P	EM1	EM2	K1	K2	K3	K5	EMK1	EMK2
Padrão	sim	sim	sim	---	---	---	---	---	---
KED/ vazão He (mL min⁻¹)	---	---	---	1,0	2,0	3,0	5,0	3,0	3,0
Equação Matemática	---	sim ¹	sim ²	---	---	---	---	sim ¹	sim ²

¹: Equação 1; ²: Equação 2; **P**: modo padrão sem correções; **EM1**: modo padrão com correção matemática da equação 1; **EM2**: modo padrão com correção matemática da equação 2; **K1**: modo KED com 1 mL min⁻¹ de gás He; **K2**: modo KED com 2 mL min⁻¹ de gás He; **K3**: modo KED com 3 mL min⁻¹ de gás He; **K5**: modo KED com 5 mL min⁻¹ de gás He; **EMK1**: modo padrão com correção matemática da equação 1 em conjunto com KED 3 mL min⁻¹; **EMK2**: modo padrão com correção matemática da equação 2 em conjunto com KED 3 mL min⁻¹; **Fonte**: Autoria própria

As equações matemáticas foram adquiridas no software do equipamento (Equação 1) e desenvolvidas utilizando as abundâncias e intensidades dos interferentes e das espécies alternativas sem interferência (Equação 2). Para desenvolver as equações considerou-se as principais interferências - provenientes de carbono (Equação 1) e de carbono e cloreto (Equação 2) - para os dois isótopos mais abundantes do cromo (⁵²Cr e ⁵³Cr).

Equação 1 (para ^{52}Cr): $- 9,246 \times 10^1 \times ^{13}\text{C}$ **(Equação III)**

(para ^{53}Cr): $- 0,01082 \times ^{12}\text{C}$ **(Equação IV)**

Equação 2 (para ^{52}Cr): $- 9,246 \times 10^1 \times ^{13}\text{C} (- 3,127 \times ^{37}\text{Cl})$ **(Equação V)**

(para ^{53}Cr): $- 0,01082 \times ^{12}\text{C} (- 0,3198 \times ^{35}\text{Cl})$ **(Equação VI)**

Para o Estudo I avaliou-se o modo padrão com as duas equações matemáticas citadas a partir das concentrações médias das triplicatas e suas recuperações (Tabela 6).

Tabela 6: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo I determinadas por ICP-MS.

	Amostras					
	NIST 1640a		DORM-4		NIST 2709a	
Valor Certificado	40,54±0,3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)		1,87±0,18 (mg kg^{-1})		130±9 (mg kg^{-1})	
Condições	Conc.	R%	Conc.	R%	Conc.	R%
P	45 ± 3	111	2,31 ± 0,02	124	181 ± 6	139
EM1	37 ± 2	92	0,830 ± 0,08	44	182 ± 6	140
EM2	37 ± 2	92	0,840 ± 0,08	45	182 ± 6	140

P: modo padrão sem correções; EM1: modo padrão com equação matemática de correção 1; EM2: modo padrão com equação matemática de correção 2. Fonte: Autoria própria

Ao analisar a Tabela 6, para NIST1640a observou-se que a recuperação para o modo padrão foi um pouco acima do aceitável (111%) indicando a possível formação de interferência com pouca relevância na análise, visto que, a concentração determinada encontra-se muito próxima do valor certificado ($40,54 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Para as condições EM1 e EM2 foi possível observar que os valores de recuperação encontrados estão dentro do nível aceitável, (80 - 110%) já que apresentaram concentrações mais próximas do valor esperado ($37 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando que são eficientes para atenuar as possíveis interferências e apropriadas para a determinação de cromo em água.

Para DORM-4 foi possível verificar a presença de espécies interferentes, visto que a recuperação (124%) no modo padrão sem correções ultrapassa o limite máximo aceitável (115%). Nos modos EM1 e EM2 os valores das recuperações (44 e 45 %) apresentaram-se muito inferior ao limite mínimo aceitável (60%) indicando que tais correções não foram eficientes para eliminar as interferências sem comprometer o analito de interesse.

Para a amostra de solo, a recuperação foi acima do esperado no modo padrão (139%) indicando o efeito das interferências nas análises realizadas. De acordo com os resultados apresentados, as estratégias de correção utilizadas - EM1 e EM2 - também apresentaram concentrações elevadas ($182 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$), mostrando que estas alternativas não foram eficientes em atenuar as interferências, necessitando da utilização de outras estratégias de correção.

Tais resultados evidenciaram que, nem sempre as equações matemáticas são eficientes para correção das interferências, pois podem ser complicadas de determinar e podem introduzir erros se os componentes da matriz da amostra variarem no decorrer da análise, não sendo suficientes para atenuar interferências de matrizes com certa complexidade (McCURDY e WOODS, 2004).

Após realização do Estudo I percebeu-se que as equações matemáticas de correção não foram efetivas para todas as amostras, necessitando assim da utilização de outra alternativa de correção para se obter melhores resultados. Com isso, realizou-se análises utilizando a célula de colisão com discriminação por energia cinética (KED) com quatro vazões distintas de gás He onde os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo II determinadas por ICP-MS.

	Amostras					
	NIST 1640a		DORM-4		NIST 2709a	
Valor Certificado	40,54±0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$		1,87±0,18 mg kg^{-1}		130 ±9 mg kg^{-1}	
Condições	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R%	Conc. (mg kg^{-1})	R%	Conc. (mg kg^{-1})	R%
P	45±3	111	2,31±0,02	124	181±6	139
K1	50±3	124	1,95±0,01	104	175±8	135
K2	37±4	90	1,87±0,07	100	152±4	117
K3	37±4	91	1,81±0,07	97	129±3	99
K5	39±4	96	1,37±0,03	73	110±6	85

P: modo padrão sem correções; K1: modo KED com vazão de 1 mL min⁻¹ de gás He; K2: modo KED com vazão de 2 mL min⁻¹ de gás He; K3: modo KED com vazão de 3 mL min⁻¹ de gás He; K5: modo KED com vazão de 5 mL min⁻¹ de gás He;

De acordo com a Tabela 7 e considerando o desvio padrão dos valores obtidos, a análise no modo P e K1 para a amostra de água apresentam valores distintos do aceitável (45 ± 3 e $50 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$) podendo indicar a presença de interferentes que influenciam moderadamente na determinação no modo padrão e no emprego do KED com vazão de 1 mL min⁻¹. Foi possível observar que esta condição (1 mL min⁻¹) não foi efetiva para atenuar as interferências, já que, o baixo fluxo de gás He pode inibir a colisão efetiva com os interferentes (TROVO et al., 2017). Os modos K2, K3 e K5 apresentaram valores de recuperação dentro do aceitável e próximos do esperado (90, 91 e 96%) indicando eficiência na remoção de possíveis interferentes quando utilizado vazão de gás 2, 3 e 5 mL min⁻¹, respectivamente.

Para a análise do tecido de peixe no modo padrão, o valor ultrapassou o aceitável (124%) indicando a presença de espécies interferentes que ocasionaram um aumento no sinal detectado pelo equipamento. Para todas as vazões de gás He utilizadas (K1, K2,

K3 e K5) as concentrações encontram-se próximas do valor certificado ($1,87 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e as recuperações dentro do limite aceitável (60 - 115%), o que indicou a eficiência da estratégia de correção em atenuar as interferências quando se utiliza 1, 2, 3 ou 5 mL min^{-1} de gás He, respectivamente. Para K5 observou-se que a concentração diminuiu consideravelmente ($1,37 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação às outras condições encontrando-se abaixo do valor esperado (100%).

De acordo com QUARLES e colaboradores (2014), na célula de colisão todos os íons estão suscetíveis à colisões mas, em teoria, apenas os íons interferentes (possuem maior diâmetro) vão colidir com o gás He e os íons do analito passarão pela célula de colisão, porém, em condições mais extremas de gás ($\pm 6 \text{ mL min}^{-1}$), os íons do analito também podem ser rejeitados ao sofrerem colisões indesejadas e então diminuir a concentração final. Além disso, um elevado fluxo de gás também podem afetar adversamente a região da interface mantida sob vácuo perturbando a estabilidade do plasma e afetando os resultados obtidos (SALAZAR, 2011).

As concentrações e recuperações encontradas para o solo indicam que no modo padrão, utilizando a célula de colisão com 1 e 2 mL min^{-1} de gás He, os maiores valores foram encontrados, indicando a presença de interferentes e que a estratégia de correção nestas condições não foram eficientes para a remoção das espécies interferentes. Para as condições K3 e K5 observou-se uma diminuição na recuperação (99 e 85%) indicando a eficiência da estratégia de correção nessas condições.

Para K5, embora a recuperação encontrou-se dentro dos limites aceitáveis, notou-se uma diminuição expressiva na concentração ($110 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$) podendo indicar que essa condição é pouco eficiente para a análise, visto que parte dos analitos na amostra podem estar retidos na célula de colisão ao perderem energia cinética a partir da colisão com o gás He, diminuindo assim o sinal final detectado pelo equipamento (DOUGLAS, 2009; PEREIRA, 2010).

A fim de avaliar as diferenças entre as condições estudadas nas análises anteriores (P, K1, K2, K3 e K5) e determinar a melhor vazão de gás comum para as três amostras, foram realizados estudos estatísticos a partir da Análise de Variância (ANOVA) que deverá indicar se houve diferenças significativas ou não entre as condições estudadas, porém, a ANOVA não indicará a natureza das diferenças e portanto, quando necessário,

foi utilizado o Teste de Tukey (TSD) que indica em quais condições estão as diferenças, possibilitando identificar qual a melhor condição para cada uma das matrizes (água natural, tecido de peixe e solo) e a condição comum entre elas, como mostrado nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Análise de variância (ANOVA) para cada uma das matrizes estudadas no modo padrão (P) e modo KED com quatro vazões distintas de gás He (K1, K2, K3 e K5).

Amostras	Condições				
	P (padrão)	K1 (1 mL min ⁻¹)	K2 (2 mL min ⁻¹)	K3 (3 mL min ⁻¹)	K5 (5 mL min ⁻¹)
NIST 1640a			$p = 2,168 \times 10^{-3}$		
			Há diferenças significativas		
DORM-4			$p = 4,979 \times 10^{-3}$		
			Há diferenças significativas		
NIST 2709a			$p = 5,403 \times 10^{-8}$		
			Há diferenças significativas		

De acordo com os parâmetros estabelecidos para a análise de variância, haverá diferenças significativas quando o valor de p for menor que 0,05 e não haverá diferenças significativas quando o valor de p for maior que 0,05; sendo assim, avaliando os valores da Tabela 8 foi possível observar que houve diferenças significativas nos resultados das análises das três amostras em questão.

Embora esta análise tenha indicado diferenças significativas para os resultados, não há especificação sobre a localização de tal diferença, com isso, foi necessário aplicar o teste de Tukey (TSD) que comparou as triplicatas e os valores das diferentes condições que foram estudadas, tendo seus resultados descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Teste de Tukey - Comparação entre as concentrações certificadas pelos MRC's e as concentrações de ^{52}Cr encontradas nas análises no modo padrão (P) e em quatro vazões distintas de gás He (K1, K2, K3 e K5) por ICP-MS.

	Amostras		
	NIST 1640a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DORM-4 (mg kg^{-1})	NIST 2709a (mg kg^{-1})
Valor Certificado	40,54 \pm 0,30 ^a	1,87 \pm 0,18 ^a	130,00 \pm 9,00 ^a
Condições			
P (Padrão)	42,89 \pm 3,0 ^a	2,31 \pm 0,018 ^b	181,19 \pm 6,20 ^b
K1 (1,0 mL min ⁻¹)	50,41 \pm 3,2 ^b	1,95 \pm 0,013 ^a	175,25 \pm 8,010 ^b
K2 (2,0 mL min ⁻¹)	36,53 \pm 3,9 ^a	1,87 \pm 0,065 ^a	151,71 \pm 4,38 ^b
K3 (3,0 mL min ⁻¹)	36,86 \pm 4,1 ^a	1,81 \pm 0,069 ^a	129,18 \pm 2,53 ^a
K5 (5,0 mL min ⁻¹)	39,12 \pm 3,6 ^a	1,37 \pm 0,028 ^b	110,20 \pm 5,92 ^b

^a: não diferem significativamente do valor certificado; ^b: diferem significativamente do valor certificado. **Fonte:** Autoria própria

De acordo com a Tabela 9 foi possível observar que para NIST1640a apenas o modo K1 (50,41 \pm 3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$) diferiu significativamente do valor verdadeiro, ou seja, as concentrações aferidas utilizando essa estratégia de correção estão acima do valor esperado (40,54 \pm 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) e portanto não são consideradas aceitáveis nas análises. Sendo assim, com exceção do modo K1, todas as demais condições estudadas foram eficientes para a realização de determinação de cromo por ICP-MS.

Para DORM-4 observou-se que o modo padrão sem correção (2,31 \pm 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o K5 (1,37 \pm 0,028 $\mu\text{g L}^{-1}$) apresentam diferenças significativas nas concentrações determinadas com relação ao valor certificado (1,87 \pm 0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$), ou seja, essas condições não foram eficientes tendo suas concentrações significativamente diferentes do certificado.

Para NIST 2709a, verificou-se que apenas a condição K3 (129,18 \pm 2,53 mg kg^{-1}) não possui diferença significativa com relação ao valor certificado (130 \pm 9 mg kg^{-1}), sendo então a única condição eficiente para esta determinação. Nos demais casos (P, K1, K2 e

K5) as concentrações aferidas são significativamente diferentes do valor certificado e por isso não podem ser consideradas. Assim, como percebeu-se nos gráficos analisados anteriormente, mesmo que a recuperação para K5 esteja dentro do aceitável (85%), foi determinado estatisticamente que esse valor diferiu significativamente do valor real.

Nas análises realizadas foi possível observar que houve uma diminuição gradativa na intensidade detectada pelo equipamento (cps) conforme aumenta-se a vazão de gás da célula de colisão quando comparado com o modo padrão, podendo ser explicada pelas colisões que ocorrem na célula universal que ocasionam perda de sensibilidade evidenciada pela diminuição da inclinação da reta obtida nos estudos de validação do método (D'ILIO et al., 2011).

Apesar dessa perda de sensibilidade, as condições que utilizam o modo KED apresentaram coeficientes de determinação melhores (mais próximos de 1,0), limites de detecção e quantificação menores no modo KED (0,010 e 0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$) do que no modo padrão (0,026 e 0,049 $\mu\text{g L}^{-1}$), erros relativos menores que 15% e recuperações dentro da faixa recomendada.

Foi possível concluir então que apenas a condição K3 (modo KED com 3 mL min^{-1} de gás He) não diferiu significativamente do valor certificado quando considerado todas as matrizes analisadas, ou seja, foi possível realizar a determinação de cromo em amostras de água, tecido de peixe e solo utilizando a célula de colisão com discriminação por energia cinética (KED) como estratégia de correção de interferentes com vazão de gás hélio de 3 mL min^{-1} .

Após otimizar a melhor vazão de He comum para as matrizes estudadas - K3 - para o Estudo III foram avaliadas a combinação de duas equações matemáticas de correção com a célula de colisão (KED) com vazão de gás He fixada de 3 mL min^{-1} para cada uma das matrizes conforme exposto na Tabela 10.

Tabela 10: Concentrações de ^{52}Cr e recuperações encontradas nos MRC's de água (NIST 1640a), tecido de peixe (DORM-4) e solo (NIST 2709a) referentes ao Estudo III determinadas por ICP-MS.

	Amostras					
	NIST 1640a		DORM-4		NIST 2709a	
Valor Certificado	40,54 ± 0,3 µg L ⁻¹		1,87 ± 0,18 mg kg ⁻¹		130 ± 9 mg kg ⁻¹	
Condições	Conc. (µg L ⁻¹)	R%	Conc. (mg kg ⁻¹)	R%	Conc. (mg kg ⁻¹)	R%
P	45 ± 3	111	2,3 ± 0,02	124	181 ± 6	139
EMK1	39 ± 5	97	1,6 ± 0,1	87	149 ± 3	115
EMK2	39 ± 5	97	1,1 ± 0,1	56	142 ± 3	109

P: modo padrão sem correções; EMK1: equação matemática 1 em conjunto com KED utilizando 3 mL min⁻¹ de He; EMK2: equação matemática 2 em conjunto com KED utilizando 3 mL min⁻¹ de He.

Assim como visto anteriormente, as análises no modo padrão sem correções para as três matrizes analisadas apresentam influência de espécies interferentes, apresentando concentrações e recuperações acima do valor esperado. Para a amostra de água observou-se que as condições EMK1 e EMK2 apresentaram recuperações dentro do esperado (ambas 97%) e concentrações próximas ao valor certificado, indicando que foram eficientes em atenuar as interferências encontradas.

Para a amostra de tecido de peixe apenas o modo EMK1 obteve concentração próxima do valor certificado (1,6 ± 0,1 mg kg⁻¹) com uma recuperação dentro do limite aceitável (87%). Na condição EMK2 a concentração foi diminuída significativamente (1,1 ± 0,1 mg kg⁻¹) obtendo recuperação abaixo do esperado (56%), mostrando que a alternativa da equação matemática neste caso não foi eficiente para eliminar as interferências presentes na amostra.

Para a amostra de solo, observou-se que a condição EMK1 não foi efetiva para atenuar as interferências encontradas. Neste caso, apenas a condição EMK2 foi eficiente obtendo-se concentração muito próxima do valor certificado (142 ± 3).

Estudos estatísticos foram realizados utilizando análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, para identificar o método mais eficiente para a determinação de cromo em amostras de água, tecido de peixe e solo.

Pela análise de variância, verificou-se que houve diferenças significativas ($p < 0,05$) nos resultados das análises para as amostras de DORM-4 e NIST 2709a.

Como não há especificação sobre a localização das diferença encontradas nas amostras que possuem diferença significativas (tecido de peixe e solo), foi necessário aplicar o teste de Tukey (Tabela 11) que comparou os valores das triplicatas e também os valores das diferentes condições que foram estudadas.

Tabela 11: Teste de Tukey - Comparação entre as concentrações certificadas pelos MRC's e as concentrações encontradas nas análises no modo padrão (P), utilizando equações matemáticas de correção (EM1 e EM2) e a combinação das equações matemáticas com o KED vazão 3 mL min⁻¹ de gás He (EMK1 e EMK2).

	Amostras		
	NIST 1640a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DORM-4 (mg kg^{-1})	NIST 2709a (mg kg^{-1})
Valor Certificado	40,54±0,300	1,87 ± 0,18	130,00 ± 9,00
Condições			
P (Padrão)	45±3 ^a	2,3±0,02 ^b	181±6 ^b
EM1 (Equação 1)	37±2 ^a	0,83±0,08 ^b	182±6 ^b
EM2 (Equação 2)	37±2 ^a	0,84±0,08 ^b	182±6 ^b
EMK1 (Eq.1 + KED)	39±5 ^a	1,6±0,1 ^a	149±3 ^b
EMK2 (Eq. 2 + KED)	39±5 ^a	1,05±0,1 ^b	142±3 ^a

^a: não difere significativamente do valor certificado; ^b: difere significativamente do valor certificado.

A partir dos dados expostos na Tabela 11, podemos concluir que nenhuma das condições foi eficiente para todas as matrizes, visto que, para a amostra de água todas as condições foram eficientes, porém, para a amostra de tecido de peixe a melhor condição foi EMK1 e para a amostra de solo condição foi a EMK2, ou seja, não foi

possível realizar a determinação de cromo em amostras de água, peixe e solo utilizando uma única combinação de equação matemática em conjunto com a célula de colisão com discriminação por energia cinética (KED).

McCURDY e WOODS (2004) evidenciam que correções matemáticas podem ser utilizadas para diversas análises, porém, muitas vezes não são eficientes quando a matriz da amostra possui espécies que podem variar de acordo com interações que ocorrem no decorrer do processo de análise. Sendo assim, a célula de colisão com discriminação por energia cinética é uma alternativa mais adequada para amostras de matrizes complexas e variáveis, principalmente quando as espécies interferentes não são completamente elucidadas.

Portanto, não havendo uma condição comum nos resultados adquiridos a partir da utilização das equações matemáticas em conjunto com a célula de colisão, foi determinado como método unificado para a determinação de cromo em matrizes diversas a utilização da célula de colisão com 3 mL min^{-1} de gás He.

5.3 Avaliação dos parâmetros de desempenho para o ICP-MS

Para garantir a qualidade de análises químicas a partir de sua confiabilidade, comparabilidade e rastreabilidade é necessário a realização de um processo - denominado Validação de Método - anteriormente à execução das análises químicas, onde, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2017), é realizado estudos experimentais para verificar se o método em questão atende às exigências das aplicações analíticas assegurando a confiabilidade dos resultados.

Tal procedimento deve ser realizado na criação ou desenvolvimento de um novo método analítico, ampliações ou modificações de método já normalizado, para métodos não normalizados ou métodos normalizados que serão aplicados fora dos escopos para os quais foram concebidos (INMETRO, 2018).

Visando garantir a qualidade dos resultados obtidos para a determinação do método otimizado neste trabalho, seis dos parâmetros de validação indicados pela Anvisa e INMETRO foram analisados. A Tabela 12 mostra os requisitos indicados pelos dois órgãos competentes e os dados obtidos durante o processo de validação.

Tabela 12 - Faixa de valores obtidos no processo de validação do método proposto.

Parâmetros de Validação	ANVISA e INMETRO	Valores Obtidos
Faixa de Trabalho	Abranger as concentrações que serão avaliadas	0,5 - 100 µg L ⁻¹
Coefficiente de Correlação Linear (Linearidade)	0,90 - 0,99	0,979 - 0,999
Desvio Padrão Relativo (Precisão)	Menor que 15%	3 - 11%
Fator de Recuperação (Exatidão)	80 - 110%	90 - 100%
Limite de Detecção (LOD)	Menores possíveis	0,016 - 0,059 µg L ⁻¹
Limite de Quantificação (LOQ)	Menores possíveis	0,052 - 0,098 µg L ⁻¹

Sendo assim, todos os valores encontrados no processo de otimização do melhor método foram exatos e precisos, garantindo a confiabilidade das análises.

5.4 Aplicação do Método Analítico Desenvolvido para todas as matrizes e Especificação das amostras de Água, Lamas e Sedimentos.

Após otimização e desenvolvimento do método analítico foram utilizadas amostras de água, tecido de peixe e solo para aplicação do método. As amostras de água foram adquiridas em fontes naturais do termas da Cidade de Ibirá – Fontes Saracura, Ademar de Barros, Jorrante, Seixas e Carlos Gomes - assim como água envasada de três diferentes procedências com e sem gás; amostras de filés de abrotea, pangasius e tilápia adquiridas no mercado local da cidade de São José do Rio Preto e amostras de lamas e sedimentos adquiridas na cidade de Mariana - MG após o rompimento da Barragem do Fundão ocorrido no ano de 2015.

A Tabela 13 apresenta os valores determinados de cromo para estas amostras. Foi empregada uma amostra de referência de água NIST 1640 a para avaliação da exatidão durante as determinações.

Tabela 13: Concentrações de cromo total encontradas nas amostras de água das fontes do termas de Ibirá, amostras de água envasadas e NIST 1640a determinadas por ICP-MS.

Amostras de Água			
Limite Estabelecido		50 µg L⁻¹	
Isótopo		⁵²Cr	
	Conc.		Conc.
Amostras	(µg L⁻¹)	Amostras	(µg L⁻¹)
Fonte 1	11 ± 0,3	Água 1	10 ± 0,8
Fonte 2	9 ± 0,2	Água 1 (gás)	8 ± 0,4
Fonte 3	9 ± 0,1	Água 2	34 ± 2
Fonte 4	10 ± 0,5	Água 2 (gás)	32 ± 0,8
Fonte 5	8 ± 0,1	Água 3	15 ± 0,5
NIST 1640a (MRC Água)	42 ± 2	Água 3 (gás)	12 ± 1

Fonte 1: Jorrante; Fonte 2: Saracura; Fonte 3: Carlos Gomes; Fonte 4: Seixas e Fonte 5: Ademar Barros. As demais são águas envasadas comercializadas para consumo.

Com os resultados apresentados na Tabela 13 foi possível observar que todas as amostras analisadas possuem as concentrações totais de cromo dentro dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes (50 µg L⁻¹). As amostras provenientes das águas das fontes naturais do termas de Ibirá apresentaram concentrações de cromo (8 ± 0,1 - 11 ± 0,3 µg L⁻¹) muito próximos dos valores encontrados para a água 1 envasada (10 ± 0,8 e 8 ± 0,4).

BULIA, I. L. (2017) realizou estudos hidrogeoquímicos de sessenta e oito fontes de águas minerais envasadas dos principais sistemas aquíferos do estado de São Paulo onde uma das vertentes do trabalho foi a determinação da faixa de concentração de cromo. Os valores de cromo determinados para as amostras das águas 1, 2 e 3 condizem com os aferidos neste trabalho onde apresentaram a mesma ordem crescente

(1 - 3 - 2) de concentração, sendo também encontradas altas concentrações do analito ($73 \mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras da água 2.

Segundo Bertolo e colaboradores (2011), altas concentrações de cromo estão associadas à águas mais profundas que possuem maior pH e Eh, onde há grande influência do intemperismo de Diopsídio (minério rico em cromo). Neste mineral o analito está presente em sua forma menos tóxica (trivalente), porém, quando liberado em água, na presença de óxidos de manganês, o metal é oxidado a cromo hexavalente, sua forma que possui maior mobilidade e altamente tóxica (CETESB, 2013).

O Sistema Aquífero de Bauru (SAB) compreende a Fonte das Flores (água 2) que possui profundidade aproximada de 145 metros e tem como característica águas alcalinas onde deduz-se que esse fato é proveniente pode ser de fluxos mais profundos com maior tempo de residência o que ocasiona maior interação água - rocha (BULIA I. L., 2017), consequentemente aumentando assim a concentração de alguns metais, como é o caso do cromo.

Por outro lado a água 1 (Fonte Ibirá) e água 3 (Fonte Alvorada) são provenientes de fontes pertencentes aos Sistemas Aquíferos Serra Geral e Cristalino, respectivamente, onde a profundidade do poço da Fonte Ibirá é desconhecido e a fonte Alvorada possui aproximadamente 98 metros de profundidade, explicando assim as menores concentrações do analito encontradas nessas amostras (BULIA I. L., 2017; BERTOLO, 2011).

Para garantir a eficiência das análises, foi analisado triplicatas do material de referência certificado para águas naturais (NIST 1640a) onde obteve-se concentrações muito próximas do valor certificado ($40,54 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando a exatidão dos valores aferidos nessas análises.

A análise de especiação foi realizada visto que a toxicidade do cromo está diretamente relacionada ao seu estado de oxidação. Sendo assim, foram determinadas as concentrações de cromo hexavalente e trivalente apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Concentrações de Cr (III) e Cr (VI) encontradas nas amostras de água das fontes do termas de Ibirá, amostras de água envasadas e NIST 1640a determinadas por UV-Vis.

Amostras de Água			
Valor Estabelecido	50 µg L⁻¹		
Amostras	Cr Total (µg L⁻¹)	Cr (VI) (µg L⁻¹)	Cr (III) (µg L⁻¹)
Fonte 1	11 ± 0,3	8 ± 0,07	3 ± 0,1
Fonte 2	9 ± 0,2	8 ± 0,2	1 ± 0,08
Fonte 3	9 ± 0,1	8 ± 0,06	1 ± 0,09
Fonte 4	10 ± 0,5	6 ± 1,1	4 ± 0,1
Fonte 5	8 ± 0,1	7 ± 0,7	1 ± 0,02
Água 1	10 ± 0,8	6 ± 0,1	4 ± 0,03
Água 1 (gás)	8 ± 0,4	4 ± 0,06	4 ± 0,08
Água 2	34 ± 2	30 ± 1	4 ± 0,3
Água 2 (gás)	32 ± 0,8	30 ± 1	2 ± 0,1
Água 3	15 ± 0,5	11 ± 0,9	4 ± 0,3
Água 3 (gás)	12 ± 1	8 ± 0,6	4 ± 0,3
NIST 1640a	42 ± 2	39 ± 2	3 ± 0,3

Após efetuar as análises de especiação, observou-se que em todos os casos a concentração de Cr (VI) foi superior a concentração de Cr (III). Tal fato ocorre visto que a maioria das espécies de Cr trivalente solúveis em água não ocorrem naturalmente e são instáveis no meio ambiente, diferente do analito em sua forma hexavalente que é altamente solúvel e possui elevada mobilidade, estando majoritariamente presente principalmente em ambientes aquáticos com valores elevados de pH (FRANCO, D.V., 2008), como é o caso das amostras de água analisadas que apresentaram pH variando entre 7 e 10.

Embora as concentrações do analito em sua forma prejudicial (Cr (VI)) encontra-se superior as concentrações do cromo essencial (Cr (III)), todas as amostras utilizadas neste trabalho apresentaram valores dentro do limite determinado como seguro para consumo humano ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido pelas legislações vigentes.

A aplicação do método em tecidos biológicos foi realizada para as amostras de filés de peixes e a Tabela 15 apresenta as concentrações de cromo determinadas. Amostra de referencia certificada DORM-4 foi empregada para avaliação da exatidão do método.

Tabela 15: Concentrações de cromo total encontradas nos filés de abrotea, pangasius, tilápia e DORM-4 determinadas por ICP-MS.

Amostras de Peixe	
Limite Aceitável	$0,1 \text{ mg kg}^{-1}$
Isótopos	^{52}Cr
	Conc.
Amostras	(mg kg^{-1})
Abrotea	$0,056 \pm 0,004$
Pangasius	$0,075 \pm 0,009$
Tilápia	$0,084 \pm 0,01$
DORM - 4	$1,7 \pm 0,1$
(MRC peixe)	

De acordo com a Tabela 15 pode-se perceber que, considerando o desvio padrão de cada medida, todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de cromo abaixo do limite estabelecido como seguro para o consumo humano ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Menores concentrações do analito foram encontradas no filé de abrotea ($0,056 \pm 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$) enquanto valores mais próximos ao limite foram encontrados no filé de tilápia ($0,084 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$). Dependendo da espécie do peixe, do tipo de tecido analisado e da região na qual foi coletado, os valores encontrados são diversos, variando desde valores abaixo e consideravelmente acima do permitido.

SOUZA, G. R, e colaboradores (2009) realizaram a quantificação de Pb, Cr, Fe, Ni, Zn e Cu em brânquias, vísceras e músculo de tilápia do Nilo, lambari, piau e catfish

adquiridos em um pesqueiro localizado na cidade de Umuarama – PR. A maioria das concentrações determinadas encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA para cada analito, com exceção de alguns casos em que as concentrações de Cu foram elevadas nas vísceras do peixe Piau. Neste caso as concentrações de Cr em tilápias não foram detectadas visto que estavam abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

MORGANO, M. A. e colaboradores (2011) determinaram as concentrações de Hg, As, Cd, Pb e Cr em peixes Pescada, Tainha, Corvina e Sardinha para avaliar a qualidade do pescado comercializado em São Paulo. Neste estudo as concentrações encontradas para o cromo variaram de 0,01 a 0,44 mg kg⁻¹, onde a maioria das amostras apresentaram valores acima do estabelecido pela legislação vigente, indicando preocupação no consumo das amostras analisadas visto que tal metal é considerado altamente cancerígeno.

Após aplicação do método para as amostras de peixe, o mesmo foi feito para as amostras de solo. Foram analisadas amostras de lamas e sedimentos bem como um material de referências certificado para solo onde as concentrações de cromo encontradas estão expostas na Tabela 16.

Tabela 16: Concentrações de cromo total encontradas nas amostras de lamas, sedimentos e MRC determinadas por ICP-MS.

Amostras de Solo			
Limite Aceitável	90 mg kg⁻¹		
Isótopo	⁵²Cr		
	Conc.	Amostras	Conc.
Amostras	(mg kg⁻¹)		(mg kg⁻¹)
Sedimento 3	140 ± 2	Lama 2	127 ± 1
Sedimento 5	190 ± 1	Lama 3	132 ± 2
Sedimento 8	221 ± 2	Lama 7	133 ± 2
NIST 2709a (MRC Solo)	121 ± 2	Lama 8	146 ± 1

De acordo com a Tabela 16, pode-se observar que em todos os casos as concentrações de cromo total encontram-se acima do limite permitido pelo CONAMA (90 mg kg^{-1}) para material dragado. Nota-se que as concentrações de cromo aumentam conforme a localização de coleta da amostra (Figura 3, pág. 37), onde o sedimento coletado da localização final 8 apresenta maior concentração (221 mg kg^{-1}) comparado com as localizações 3 e 5 anteriores (140 e 190 mg kg^{-1} , respectivamente). O mesmo ocorreu para as amostras de lama que tiveram concentrações crescentes à medida que avançou-se o local de coleta.

A maioria das análises de cromo em solos resultam em concentrações entre 2 e 60 mg kg^{-1} (AZEVEDO, CHASIN, 2003) que variam de acordo com o tipo de solo, porém, grande é a preocupação com altas concentrações de metais tóxicos encontrados em locais específicos onde ocorreram acidentes ou atividades antrópicas que afetam a qualidade do ambiente em questão. Algumas tecnologias de remoção de cromo são utilizadas a partir de métodos convencionais de escovação, disposição, bombeamento e tratamento da água subterrânea local. Métodos de lavagem ou extração com solventes também são utilizadas para realização da separação deste metal contido no solo contaminado, porém, muitas vezes não são viáveis em grandes áreas de contaminação (FRANCO D.V., 2008).

MATOS, W.O e colaboradores (2008) realizaram a determinação e análise de especiação de cromo em amostras de solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica, onde - como esperado - as concentrações de cromo total ($92 - 191 \text{ mg kg}^{-1}$) encontraram-se acima do limite estabelecido pelo CONAMA para este tipo de solo (75 mg kg^{-1}). Neste estudo as concentrações de Cr (VI) estiveram abaixo do limite de detecção ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$) indicando a interconversão praticamente total das espécies de Cr (VI) para a espécie menos tóxica Cr (III).

FRANCO D. V. (2008) realizou a determinação de cromo total e de suas espécies - Cr (III) e Cr (VI) - em amostras de solo de uma área localizada no Sudeste do Brasil onde havia uma fábrica de sais de cromo com atividade durante 30 anos e desativada em 1996. As amostras de solo foram coletadas em região não afetada para controle (S - 01), no centro da antiga propriedade (S - 02) e na extremidade externa desse local (S - 03). As amostras de controle tiveram baixas concentrações de Cr total, Cr (III) e Cr (VI) - 20; 18,5 e $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ - estando abaixo dos limites estabelecidos. Por outro lado, as

concentrações de S - 02 (1184; 526 e 658 mg kg⁻¹) e S -03 (1706; 1306 e 400 mg kg⁻¹) para cromo total, Cr (III) e Cr (VI), respectivamente, encontraram-se extremamente acima do indicado como valor crítico para área industrial pelo CONAMA (400 mg kg⁻¹), indicando a alta contaminação mesmo após muitos anos de desativação da atividade industrial.

Posteriormente foram realizadas análises de especiação para então determinar as concentrações de cromo em sua forma tri e hexavalente. Os resultados encontrados estão expostos na Tabela 17 a seguir.

Tabela 17: Concentrações de Cr (III) e Cr (VI) nas amostras de lamas, sedimentos e MRC determinadas por UV-Vis.

Amostras de Sedimentos e Lamas			
	Cr Total	Cr (VI)	Cr (III)
		90 mg kg⁻¹	
Valor Permitido			
Sedimento 3	141 ± 2	2 ± 0,1	139 ± 1
Sedimento 5	190 ± 1	11 ± 2	179 ± 1
Sedimento 8	221 ± 2	11 ± 2	210 ± 1
Lama 2	127 ± 1	20 ± 8	107 ± 0,4
Lama 3	132 ± 2	16 ± 3	116 ± 1
Lama 7	133 ± 2	16 ± 4	117 ± 1
Lama 8	146 ± 1	11 ± 2	135 ± 1
NIST 2709a	121 ± 2	88 ± 2	33 ± 1

De acordo com a Tabela 17 foi possível notar que em todas as amostras analisadas as concentrações de Cr hexavalente são significativamente menores do que a concentração de Cr trivalente. Tal fato ocorre pois o Cr (VI) pode ser facilmente reduzido a Cr(III) no solo pela transferência de elétrons na superfície mineral, a partir de reações de oxirredução que ocorrem com o auxílio de espécies inorgânicas, espécies orgânicas não - húmicas (como carboidratos e proteínas), ou redução por substâncias húmicas contidas no solo, principalmente em condições ácidas (MATOS, W.O. et al., 2008).

Alguns estudos de cinética da redução do Cr em solos indicam que o tempo de meia vida para a redução de Cr (VI) a partir de substâncias húmicas em meio altamente ácido é de aproximadamente 72 horas e para uma faixa de pH entre 4 e 7 esse processo pode ocorrer num período de vários dias, onde grande parte do Cr (VI) é convertido a Cr (III) que é mais estável nessas condições (FRANCO, 2008).

As amostras de sedimentos e lamas analisadas foram coletadas alguns meses após o rompimento da Barragem do Fundão que ocorreu no ano de 2015. Acredita-se que grande parte do Cr em sua forma mais tóxica - Cr (VI) - tenha passado pelo processo de interconversão para a forma menos tóxica - Cr (III) - evidenciando a maior concentração dessa espécie nas amostras. O pH encontrado nas amostras variaram de 6,8 a 9 caracterizando as amostras como neutras ou básicas, o que pode ter evitado que todo o Cr hexavalente tenha sido convertido em Cr trivalente.

6. Conclusão

Pode-se concluir que os objetivos pretendidos foram alcançados. Foi possível avaliar as principais interferências do cromo ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$) a partir das análises de HNO_3 , HNO_3/HCl (3:1) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ onde determinou-se que as interferências provenientes de cloreto e carbono ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) apresentaram maior influência nas análises do metal. Concomitantemente, foi possível avaliar a eficiência da utilização do modo KED como estratégia de correção obtendo - se melhores recuperações.

Foi possível desenvolver a melhor condição experimental para as amostras de interesse (água, tecido de peixe e solo) baseado nos estudos realizados utilizando quatro vazões distintas de gás He (1, 2, 3 e 5 mL min^{-1}), duas equações matemáticas de correção e as duas estratégias de correção aplicadas em conjunto. Pode-se concluir que as equações matemáticas de correção e o modo padrão não foram suficientes para atenuar as interferências encontradas nas diversas matrizes.

Após todos os estudos e análises estatísticas foi possível concluir que a célula de colisão com vazão de gás He de 3 mL min^{-1} foi eficiente para atenuar significativamente as interferências poliatômicas para as três matrizes estudadas.

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água de consumo e tecido de peixe e amostras de solo, onde foi possível determinar as concentrações totais de cromo. Foi possível realizar análises de especiação química do cromo para as amostras de água e solo onde as concentrações de Cr (VI) foram determinadas utilizando o método de difenilcarbazida em UV-Vis.

As amostras de água e tecido de peixe analisadas neste trabalho apresentaram concentrações de cromo dentro do limite estabelecido pelas legislações vigentes específicas para cada matriz evidenciando a ausência de riscos à saúde humana ao consumir este tipo de produto. Porém, para as amostras de lama e sedimento os valores de Cr encontram-se acima do estabelecido pelo CONAMA, indicando uma situação de alerta para a área afetada por esse material, já que altas concentrações desse contaminante pode casar vários danos à saúde humana e aos ecossistemas.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Decreto de lei nº 55871, de 26 de março de 1965. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 1965.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da diretoria colegiada RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, n.º 141, 2017.

AGILENT Technologies. **Princípios da espectroscopia atômica**. Academic & Institutional Research, 2016.

AMARASIRIWARDENA, C. J.; LUPOLI, N.; PATULA, V.; KORVICK, S.; HU, H. Determination of the total arsenic concentration in human urine by inductively couple plasma mass spectrometry: a comparison of the accuracy of three analytical methods. **The Analyst**, London, v. 123, p. 441-445, 1998.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (AOAC). **Methods committee guidelines for validation of microbiological methods for food and environmental surfaces**. Rockville, 2012. AZEVEDO, S. A.; CHASIN, A. A. M. Metais: gerenciamento da toxicidade. Ed. Atheneu, 2003

AZEVEDO, S. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais**: gerenciamento da toxicidade. Ed. Atheneu, 2003

BARBOSA, U. A.; VAZQUEZ, E. P.; ALONSO, M. C. B.; FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, A. M. P.; BARRERA, P. B. Simultaneous determination and speciation analysis of arsenic and chromium in iron supplements used for iron-deficiency anemia treatment by HPLC-ICP-MS. **Talanta**, London, v. 170, p. 523-529, 2017.

BERGAMINI, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Development of a voltammetric sensor for chromium(VI) determination in wastewater sample. **Sensors and Actuators B: chemical**, Lausanne, n. 2, v. 123, p. 902-908, 2007.

BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. L. M. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Geologia USP: série científica**, São Paulo, n. 2, v. 9, p. 47-62, 2009.

BIELICKA, A.; BOJANOWSKA, I.; WISNIEWSKI, A. Two faces of chromium: - pollutant and bioelement. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, n. 1, v. 14, p. 5-10, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 05, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1, p. 516-531, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, n.º 053, de 18 mar.2005, p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, n.º 92, de 16 maio.2011, p. 89.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de

substâncias químicas. Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, n.º 249, de 30 dez.2009, p. 81-84.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução nº 454 de 1 de novembro de 2012. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 8 jan.2012, p. 66.

BULIA, I. L. **Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas do estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2017.

CALDER, L. M. Chromium in groundwater. *In*: NRIAGU, J., NIERBOER, E. **Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology**. John Wiley & Sons, p. 31, 1988.

CHANG, Y. L.; JIANG, S. J. Determination of chromium species in watersamples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 8, 2001.

COLON, M.; HIDALGO, M.; IGLESIAS, M. Correction strategies over spectral interferences for arsenic determination in aqueous samples with complex matrices by quadrupole ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 24, p. 518-521, 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **“Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.”** São Paulo, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo**. São Paulo, 2013. (Série relatórios, n. 21, ed. esp.).

CORNELIS, R.; CREWS, H.; CARUSO, J.; HEUMANN, K. G. (ed.). Handbook of elemental speciation II: – species in the environment, food, medicine and occupational health. John Wiley & Sons, p.136-154, 2005.

CORNELIS, R.; CREWS, H.; CARUSO, J.; HEUMANN, K. G. (ed.). Speciation of chromium in environment and food. John Wiley & Sons, p. 120-134, 2005.

CORREIA, A. L. **Histórico da decomposição de elementos traço na bacia amazônica ocidental ao longo do século XX.**2003. Tese Doutorado - Universidade de São Paulo, 2003.

CORREIA, P. R. M. **Estudo da utilização de padrão interno em determinações multielementares por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea.**2004. Tese Doutorado - Instituto de Química Universidade de São Paulo, 2004.

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N. N.; PANDEY, B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 250/251, p. 272-291, 2013.

DIAS, L. F. **Determinação de metais traço em sedimento por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.**2004. Tese Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

D'ILIO, S.; VIOLANTE, N.; MAJORANI, C.; PETRUCCI, F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a change?: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 698, p. 6-13, 2011.

DOUGLAS, D. J. Linear quadrupoles in mass spectrometry. **Mass Spectrometry Reviews**, New York, v. 28, p. 937-960, 2009.

DU, Z.; HOUK, R. S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 15, p. 383, 2000.

EMSLEY, J. **Nature's building blocks: an AZ guide to the elements.** Oxford University Press, 2011.

FIALHO, L. L.; PEREIRA, C. D.; NÓBREGA, J. A. Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction of polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. **Spectrochimica Acta: part B: atomic spectroscopy**, Oxford, n. 66, p. 389-393, 2011.

FIELD, M. P.; SHAPSES, S.; CIFUENTES, R. M.; SHERRELL, R. M. Precise and accurate determination of calcium isotope ratios in urine using HR - ICP - SFMS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 18, p. 727-733, 1999.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**.2008. Tese Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, 2008.

GJERDE, D. T.; WIEDERIN, D. R.; SMITH, F. G.; MATTSON, B. M. Metal speciation by means of microbore columns with direct-injection nebulization by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 640, p. 73-78, 1993.

GONZALVEZ, A.; CERVERA, M.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. A review of non-chromatographic methods for speciation analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 2, v. 636, p. 129-157, 2009.

HABILA, M.; UNSAL, Y. E.; ALOTHMAN, Z. A.; SHABAKA, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Speciation of chromium in natural waters, tea, and soil with membrane filtration flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, New York, n. 14, v. 48, p. 2258-2271, 2015.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Chromium and chromium compounds in some inorganic and organometallic compounds. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans**. v. 2, p.100-125, 1989.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008. p.1-31, 2016.

KALIDHASAN, S.; KUMARA, S. K.; RAJESHA, N. The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives: - a perspective. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 317, p. 157-166, 2016.

- KARANDASHEV, V. K.; LEIKIN, A. Y.; KHVOSTIKOV, V. A.; KUTSEVA, N. K.; PIROGOVA, S. V. Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Inorganic Materials**, New York, n. 14, v. 52, p. 1391–1404, 2016.
- KATZ, R. A.; SALEM, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. **Journal of Applied Toxicology**, Chichester, v. 13, p. 217-224, 1993.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, Barking, v. 107, p. 263-283, 2000.
- KUMRAL, E. **Speciation of chromium in waters via sol-gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination**. (Master thesis). Izmir Institute of Technology, 2007.
- LANGARD, S.; COSTA, M. **Handbook on the toxicology of metals: – chromium**. 4th ed. Nordberg & Fowler & Nordberg Elsevier, chapter 33, 2014.
- MAHMOUD, M. E.; YAKOUT, A. A.; AHMED, S. B.; OSMAN, M. M. Speciation, selective extraction and preconcentration of chromium ions via alumina - functionalized - isatin - thiosemicarbazone. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, n. 2/3, v. 158, p. 541-548, 2008.
- MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C .L. M.; BERTOLO, R. A. Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina, Município de Urânia, SP, Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2008.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. Chromium speciation in cement and cement-related materials from Brazil. **Química Nova**, São Paulo, n. 8, v. 32, p. 2094-2097, 2009.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, São Paulo v. 31, n. 6, p. 1450 --1454, 2008.
- MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. A table of polyatomic Interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, Waltham, n. 5, v. 19, p. 150-155, 1988.

MAZUROVA, I.; KHVASCHEVSKAYA, A.; GUSEVA, N. The choice of conditions for the determination of vanadium, chromium and arsenic concentration in waters by ICP-MS using collision mode. **Procedia Chemistry**, Amsterdam, v. 15, p. 201-205, 2015.

McCURDY, E.; WOODS, G. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi - element analysis in variable sample matrices using He as a non - reactive cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 19, p. 607, 2004.

METZE, D.; HERZOG, H.; GOSCINIAK, B.; GLADTKE, D.; JAKUBOWSKI, N. Determination of Cr(VI) in ambient airborne particulate matter by a species-preserving scrubber-sampling technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, p. 123–128, 2004.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, n. B137, p. 762–811, 2006.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. Willy-VHC, p. 964, 1998.

MORGANO, M. A.; OLIVEIRA, A. P. F.; RABONATO, L. C.; MILANI, R. F.; VASCONCELLOS, J. P.; MARTINS, C. N.; CITTI, A. L.; TELLES, E. O.; BALIAN, S. C. Inorganic contaminants (As, Cd, Cr, Hg and Pb) in fish species. **Revista- do Instituto- Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 70, n. 4, 2011.

MUNIZ, C. S.; LARCHANTE-GAYON, J. M.; ALONSO, J. I. G.; SANZ-MEDEL, A. Multi-elemental trace analysis of human serum by double-focusing ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 14, p. 193-198, 1999.

NAMIESNIK, J.; RABAJCZYK, A. Speciation analysis of chromium in environmental samples. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, n. 4, v. 42, p.327-377, 2012.

NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINTPIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S. S.; BARBOSA, F. J. The use of inductively coupled plasma mass

spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**, London, v. 112, p. 727-732, 2009.

NARIN, I.; SOYLAK, M.; KAYAKIRILMAZ, K.; ELCI, L.; DOGAN, M. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater and sediment samples on amborsorb 563 resin*. **Analytical Letters**, New York, n. 8, v. 35, p. 1437-1452, 2002.

NEUBAUER, K. Reducing the effects of interferences in quadrupole ICP-MS. **Spectroscopy**, New York, p. 30+, 2010.

NEVES, D. R. **Avaliação de interface de reação e colisão para eliminar interferências poliatômicas na análise de etanol combustível por ICP-MS**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.

NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. **Chromium in the natural and human environments**. John Wiley & Sons, 1988.

OLIVEIRA, L. H. B. **Avaliação dos teores de arsênio em tecidos de tilápias (*Oreochromis niloticus*) e estudo da bioacumulação de As (III)**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", p. 81, 2017.

OLIVEIRA, L. H. B. et al. Evaluation of distribution and bioaccumulation of arsenic by ICP-MS in tilapia (*oreochromis niloticus*) cultivated in different environments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 12, p. 2455–2463, 2017.

OZE, C.; BIRD, D. K.; FENDORF, S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, DC, n. 16, v. 104, p. 6544-6549, 2007.

PANICHEV, N.; MANDIWANA, K.; FOUKARIDIS, G. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Cr (VI) in soil after leaching of Cr (VI) species with carbon dioxide. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 81, p. 491, 2003.

PEREIRA, C. D.; GARCIA, E. E.; SILVA, F. V.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. A. Behaviour of arsenic and selenium in an ICP-QMS with collision and reaction interface. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 25, v. 11, p. 1763-1768, 2010.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, Wien, n. 3/4, v. 141, p. 115-131, 2003.

PICK, D.; LEITERER, M.; EINAX, J. W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS. **Microchemical Journal**, New York, n. 95, p. 315-319, 2010.

QUARLES, C. D.; JONES, D. R.; JARRETT, J. M.; SHAKIROVA, G.; PAN, Y.; CALDWELL, K. L.; JONES, R. L. Analytical method for total chromium and nickel in urine using an inductively coupled plasma – universal cell technology – mass spectrometer (ICP-UCT-MS) in kinetic energy discrimination (KED) mode. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 29, p. 297-303, 2014.

RAKHUNDE, R.; DESHPANDE, L.; JUNEJA, H. Chemical speciation of chromium in water: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 42, p. 776-810, 2012.

RIDDER, F.; PINTELON, R.; SCHOUKENS, J.; NAVEZ, J.; ANDRE, L.; DEHAIRS, F. An improved multiple internal standard normalisation for drift in LA-ICP-MS measurements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 17, p. 1461-1470, 2002.

RIEUWERTS J. **The elements of environmental pollution**. Routledge, 2015.

RODRÍGUEZ, L. C.; GRACIA, L. G.; LÓPEZ, E. M. A.; SENDRA, J. M. B. Calibration in chemical measurement processes II: a methodological approach. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, n. 20, p. 620-635, 2001.

ROUSIAS, N. I.; PASIAS, I. N.; THOMAIDIS, N. S. Attenuation of interference in collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, using helium and hydrogen as cell gases – application to multi-element analysis of mastic gum. **Analytical Methods**, n. 15, v. 6, p. 5899-5908, 2014.

SALAZAR, R. F.; GUERRA, M. B. B.; PEREIRA, E. R.; NÓBREGA, J. A. Performance evaluation of collision–reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements. **Talanta**, London, v. 86, p. 241-247, 2011.

SANTOS, S. B. **Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelo método PIXE e ICP-MS**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, p.147, 2007.

SCIENTIFIC opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water: EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM). **EFSA Journal**, n. 12, v. 3, p. 3595, 2014.

SÉBY, F.; CHARLES, S.; GAGEAN, M.; GARRAUD, H.; DONARD O.F.X. Chromium speciation by hyphenation of high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma-mass spectrometry—study of the influence of interfering ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 11, v. 18, p. 1386-1390, 2003.

SÉBY, F.; GAGEAN, M.; GARRAUD, H.; CASTETBON, A.; DONARD, O. F. X. Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP-MS and high-resolution ICP-MS, and hexavalent chromium by HPLC-ICP-MS, in different materials used in the automotive industry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, n. 4, v. 377, p. 685-694, 2003.

SIMPSON, L. A.; THOMSEN, M.; ALLOWAYC, B. J.; PARKERA, A. A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 16, p. 1375-1380, 2001.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., E NIEMAN, T. A., **Princípios de análise instrumental**. 5.^a ed. Bookman, 2002.

SOUZA, G. R.; GARCEZ, M. A. P.; SANTOS, V. C. G.; SILVA, D. B.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Quantificação de metais pesados em peixes de um pesqueiro localizado na cidade de Umuarama - PR. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, Umuarama, v. 12, n. 1, p. 61 - 66, 2009.

STANIN, F. T.; PIRNIE, M.; GUERTIN, J.; JACOBS, J. A.; AVAKIAN, C. P. (ed.). Chromium(VI) Handbook. CRC Press, p.163-204, 2004.

TANNER, S. D. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, n. 10, p. 905, 1995.

THOMAS, R. A beginner's guide to ICP-MS: part XII: — a review of interferences. **Spectroscopy**, New York, n. 17, v. 10, p. 24-31, 2002.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. 3rd ed. CRC Press: New York, n. 3, 2013.

TOWNSEND, A. T.; MILLER, K. A.; McLEAN, S.; ALDOUS, S. The determination of copper, zinc, cadmium and lead in urine by resolution ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 13, p. 1213-1219, 1998.

TROVO, P. L. V.; FREGOLENTE, L. G.; AMARAL, C. D. B; GONZALEZ, M. H. Determination of vanadium in water samples from brazilian mineral spring (Ibirá Spa) using ICP-MS. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Amsterdam, v. 8, p. 48-52, 2017.

TUNÇELI, A.; TURKER, A. R. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS. **Talanta**, London, v. 57, p. 1199-1204, 2002.

TYLER, G. ICP-MS or ICP-AES and AAS?: – a comparison. **Varian Inc.**, n. 2, v. 2, 1994.

UNCETA, N.; SÉBY, F.; MALHERBE, J.; DONARD, O. F. X. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 397, p. 1097–1111, 2010.

UNITED STATES OF AMERICA. National Research Council. “**Recommended dietary allowances**, 10th ed. Washington, DC, 1989.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **2004 edition of the drinking water standards and health advisories**. Washington, DC , 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). “**Method 3051A (SW-846): microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils:**” revision 1. Washington, DC , 2007.

VONDERHEIDE, A. P.; MEIJA, J.; TEPPERMAN, K.; PUGA, A.; PINHAIS, A. R.; STATES J. C.; CARUSO, J. A. Retention of Cr(III) by high-performance chelation ion chromatography interfaced to inductively-coupled plasma mass spectrometric detection with collision cell. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v. 1024, p. 129-137, 2004.

WANG, X.; TCHENKO, I. Principles and performance of the collision reaction interface for the varian 820 -MS. Advantage Note 1, **Varian Inc.**, 2005.

WOLF, R. E.; MORRISON, J. M.; GOLDHABER, M. B. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 9, p. 1051-1060, 2007.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, The Hague, v. 249, p. 139–156, 2003.

ZHAO, X.; SONG, N.; ZHOU, W.; JIA, Q. Preconcentration procedures for the determination of chromium using atomic spectrometric techniques: a review. **Central European Journal of Chemistry**, n. 10, v. 4-, p. 927-937, 2012.

ZULIANI, T.; SCANCAR, J.; MILACIC, R. The use of stable isotopes for Cr(VI) determination in silty-clay soil solution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, n. 23, v. 405, p. 7231-7240, 2013.