



VII CONGRESSO NACIONAL DE
GEOLOGIA



Metodologia para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais da região do Minho (Portugal)

Methodology for the chemical analysis of sediments and application to continental sediments of Minho (Portugal)

C. Ribeiro, M.I.C. Alves, D.I. Pereira & G. Dias

Centro de Ciências da Terra, Universidade do Minho, *Campus* de Gualtar, 4710-057 Braga,
Portugal
cribeiro@dct.uminho.pt

SUMÁRIO

Procedeu-se ao estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos. Esta rotina foi aplicada a sedimentos fluviais e sedimentos provenientes de uma estação arqueológica. A preparação química das amostras foi efectuada por fusão com metaborato de lítio. A determinação quantitativa de Al, Ca, Cu, Fe, P, Si, Zn, Co, Cr e Ni foi efectuada por ICP-AES, de As e Sb por HGAAS e de Pb por GFAAS. Os resultados permitem interpretar a influência antropogénica nas áreas estudadas.

Palavras-chave: geoquímica; sedimentos; ICP-AES; HGAAS; GFAAS.

SUMMARY

The main objective was the establishment of a laboratorial routine for the chemical analysis of sediments. This routine was applied to fluvial sediments and archaeological sediments. The chemical preparation was processed by fusion with lithium metaborate and dissolution in HF and HNO₃. The quantitative analysis of Al, Ca, Cu, Fe, P, Si, Zn, Co, Cr and Ni have been carried out by ICP-AES, As and Sb by HGAAS and Pb by GFAAS. Results show that several sediments were contaminated by anthropogenic activities.

Key-words: geochemistry; sediments; ICP-AES; HGAAS; GFAAS.

Introdução

O principal objectivo deste trabalho foi implementar uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos, tendo em vista estudos ambientais e paleoambientais.

O estudo foi efectuado no âmbito do projecto "A reconstituição da paisagem no Entre Douro e Minho, desde os meados do III aos finais do II milénios AC", em sedimentos de três áreas da região do Minho: Bertandos (Ponte de Lima, bacia do rio Lima), Donim (Guimarães, bacia do rio Ave) e Bitarados (Esposende, bacia do ribeiro de Peralta). A selecção dos locais de amostragem foi baseada nas características dos sedimentos e na reconhecida ocupação antrópica nestas áreas [1, 2]. Entre as sondagens realizadas na região de Bertandos foi escolhida a sondagem RPM.3, com 13,5 metros de profundidade, efectuada em sedimentos fluviais de planície de inundação. Da bacia do Rio Ave foi seleccionada a sondagem RPM.4 de Donim, com 3,5 metros de profundidade,

efectuada em sedimentos fluviais. Na área de Bitarados foram seleccionadas amostras das várias camadas na estação arqueológica e da sondagem RPM.6, efectuada em sedimentos aluviais e substrato granítico. Neste estudo geoquímico foram tratadas um total de 43 amostras de sedimentos finos, predominantemente misturas de limo, argila e alguma areia fina, do Holocénico, sendo: 25 de Bertandos / Sondagem RPM.3; 6 de Donim / Sondagem RPM.4; 11 de sedimentos provenientes da amostragem na estação arqueológica de Bitarados e uma do granito do mesmo local recolhido na sondagem RPM.6.

Para este estudo foram seleccionados os seguintes elementos químicos: alumínio (Al), antimónio (Sb), arsénio (As), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), crómio (Cr), ferro (Fe), fósforo (P), níquel (Ni), silício (Si) e zinco (Zn).

Neste trabalho foi implementada uma metodologia para a determinação dos elementos acima referidos por espectrometria de emissão com plasma indutivo

(ICP-AES). Uma vez que os limites de quantificação obtidos no ICP-AES para o antimônio, o arsénio e o chumbo eram excessivamente elevados, impedindo a quantificação destes elementos nas amostras em estudo, foi necessário implementar uma metodologia para a análise de arsénio e de antimônio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS) e uma metodologia para a análise de chumbo por espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite (GFAAS) [3].

Métodos

As sondagens foram realizadas por percussão mecânica. A recolha das amostras para o estudo geoquímico foi efectuada no núcleo dos testemunhos, sendo as amostras manuseadas e isoladas com material de plástico, de forma a evitar o contacto com os amostradores metálicos. As restantes amostras provenientes de Bitarados foram recolhidas durante uma campanha de escavação arqueológica [2]. Em todas as amostras determinaram-se os teores de perda ao rubro e os teores de Al, Ca, Cu, Fe, P, Si e Zn. Para um conjunto mais restrito de 7 amostras de sedimentos provenientes de Bertandos e de 6 amostras de Donim foram ainda determinados os teores de Co, Cr, Ni, As, Sb e Pb.

A preparação física das amostras envolveu secagem em estufa à temperatura de 40°C, seguida de moagem a 200 mesh em moinho de ágata. Após a moagem, procedeu-se ao quartilhamento, de modo a obter uma amostra para estudo geoquímico. Estas amostras foram guardadas em frascos de poliestireno.

A preparação química envolveu a secagem a 105-110 °C/1h das amostras, dos materiais de referência certificados (MRCs) e do material de referência (MR). Após arrefecimento, procedeu-se à homogeneização e ao quartilhamento de modo a obter duas subamostras, uma para a determinação da perda ao rubro e outra para a técnica de fusão alcalina. Foram preparadas várias alíquotas das diferentes amostras, MRCs e MR, aos quais se adicionou o fundente, metaborato de lítio. Estas amostras, juntamente com o branco de amostra, foram submetidas a fusão, à temperatura de 1000°C. As amostras fundidas foram solubilizadas em ácido nítrico, verificando-se que a maioria das amostras apresentava um resíduo. Este resíduo foi analisado, tendo sido detectada a presença de silício. Assim, foi necessário fazer algumas alterações a esta técnica de preparação química. Prepararam-se novas amostras, MRCs e MR, tendo-se repetido o tratamento descrito, modificando a composição da solução utilizada na etapa de solubilização da pérola. As amostras fundidas foram solubilizadas em ácido fluorídrico e ácido nítrico, delas resultando soluções límpidas. Após a dissolução,

foi adicionado um excesso de ácido bórico, pois permite que a solução resultante seja mais estável e menos agressiva [3].

Foram usados reagentes de qualidade *suprapur* e as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade de 18,0 MΩ.cm), imediatamente antes de serem utilizadas.

A análise quantitativa de Si, Al, Ca, P, Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, As, Sb e Pb foi efectuada por ICP-AES [3].

A obtenção de limites de quantificação elevados por ICP-AES para o As, Sb e Pb impediu a sua quantificação nas amostras em estudo, sendo necessário recorrer a outros métodos analíticos.

A análise quantitativa de As e Sb foi efectuada por HGAAS, usando como redutor o borohidreto de sódio [3].

A análise quantitativa de Pb foi efectuada por GFAAS, usando como modificador químico o (NH₄)H₂PO₄. A correcção de fundo foi efectuada usando a lâmpada de deutério e o gás usado foi o argon, a 99,999% de pureza. O trabalho foi realizado em cuvetes de electrografite revestidas piroliticamente (ELC – *Extended Life Cuvette*) [3, 4].

Na validação dos métodos analíticos foram estudados vários parâmetros como a linearidade, o limite de detecção e de quantificação, a exactidão, a precisão e a selectividade [5,6].

Resultados e discussão

Na determinação de Si, Al, Ca, P, Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, As, Sb e Pb por ICP-AES foi efectuada um estudo prévio das condições de funcionamento do espectrómetro de emissão com plasma indutivo, que são descritas na tabela 1.

Tab.1: Condições de funcionamento do espectrómetro de emissão com plasma indutivo (PU 7000 Philips).

Parâmetro	Valor
Potência (kW)	1,0
Coolant (L/min)	13
Nebulizador (psi)	42
Auxiliar (L/min)	0,0
Amostra (ml/min)	1,2
Elemento optimização	MnI
Tempo integração (s)	3

Na determinação de As e Sb por HGAAS, estes elementos foram reduzidos, na presença de uma solução de ácido clorídrico, usando o borohidreto de sódio como redutor.

Na determinação de Pb por GFAAS foi estudado o programa de temperaturas e a quantidade de modificador químico que deve ser previamente

adicionada aos brancos, aos padrões e às amostras. O programa de temperaturas que foi escolhido é apresentado na tabela 2. Os melhores resultados foram obtidos usando o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a 2%, com temperaturas de 800 e 1500 °C para as fases de pirólise e de atomização, respectivamente.

Tab.2: Programa de temperaturas para a determinação de Pb por GFAAS.

Fase	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Rampa (°C/s)
Secagem	120	30.0	10
Pirólise	800	20.0	50
Atomização	1500	3.0	0
Limpeza	2000	2.0	0

A linearidade e a gama analítica dos métodos foram avaliadas pelo traçado de rectas de calibração, utilizando um branco e pelo menos três padrões, e pelo cálculo do coeficiente de correlação. As amostras foram reanalisadas sempre que o seu desvio padrão era superior a 5%. As leituras referentes aos brancos, aos padrões e às amostras foram efectuadas em triplicado. O valor do coeficiente de correlação obtido nas rectas de calibração foi muito próximo de 1 ($r \geq 0,9995$), pelo que os métodos foram lineares nas gamas de trabalho estudadas.

Na determinação dos limites de detecção e de quantificação foram efectuados no mínimo, 30 ensaios com um branco representativo, sendo calculada a respectiva média (x_0). Calculou-se o respectivo desvio padrão (s_0) e multiplicou-se pelo factor 3,3 para o limite de detecção ($LD = x_0 + 3,3 s_0$) e pelo factor 10 para o limite de quantificação ($LQ = x_0 + 10 s_0$). A gama entre LD e LQ foi considerada como sendo uma zona de detecção qualitativa. O LQ foi usado como início da zona de detecção quantitativa [5]. Assim, o valor mínimo de concentração, usado para marcar a fronteira entre as medições quantitativas e a detecção qualitativa, foi fornecido pelo limite de quantificação [7]. Os valores dos LQs obtidos permitiram a quantificação dos elementos seleccionados no conjunto de amostras de sedimentos estudadas.

A exactidão e a precisão foram avaliadas usando os materiais de referência certificados (MRCs) dos sedimentos (NRCC MESS-3 e BCR 320), o material de referência (MR) internacional do granito (AC-E) e os materiais de referência internos (MRIs). Os MRIs utilizados foram preparados no laboratório, correspondendo a padrões independentes, mas semelhantes aos padrões de calibração. Estes materiais de referência foram analisados em paralelo com as amostras. Os valores médios obtidos na análise dos MRCs e MR foram aceitáveis, quando comparados com os valores certificados.

A selectividade dos métodos foi controlada pela análise de amostras adicionadas de analito.

No trabalho desenvolvido foi efectuado o controlo da qualidade, de modo a garantir e controlar a exactidão dos resultados (controlo externo da qualidade) bem como a precisão dos mesmos (controlo interno da qualidade) [5, 6]. O controlo externo da qualidade foi efectuado pelo uso de dois materiais de referência certificados (NRCC MESS-3 e BCR 320) e de um material de referência (AC-E). O controlo interno da qualidade foi efectuado pelo uso de materiais de referência internos (MRI). Como técnicas complementares de controlo interno da qualidade foram usadas a análise de brancos em paralelo com as amostras, o uso de ensaios em duplicado e ensaios de recuperação de quantidades adicionadas a amostras. As recuperações obtidas foram de 100 ± 5 %. O afastamento entre duplicados foi ≤ 10 %.

Os métodos foram aplicados na determinação dos teores dos elementos seleccionados nas amostras anteriormente descritas. Os resultados obtidos foram interpretados para cada elemento nas diferentes áreas [3].

Nos sedimentos analisados de Bertandos existe uma tendência para um enriquecimento de Al e Ca desde a base até ao topo da sondagem, associada a variações na composição mineral dos sedimentos. Os valores de Fe, P, Cu, Ni, Pb, Sb e As nas amostras mais superficiais da sondagem podem estar associados a actividade antrópica.

Também nos sedimentos de Donim existe um enriquecimento de Cu e Pb ao longo da sondagem cuja origem reflecte contaminação antropogénica no primeiro metro de sondagem. Esta interpretação é corroborada pelo Cu e Ni, os quais não foram detectados na amostra recolhida na base da sondagem, a 3,25 m.

Em Bitarados, os sedimentos das camadas estudadas da estação arqueológica, recolhidas entre 2,04 – 3,31 m de profundidade, possuem um enriquecimento de Ca, P e Cu, em comparação com a amostra de granito, recolhida a 4,25 m de profundidade. Estes valores reflectem a contribuição antropogénica relacionada com a ocupação humana no povoado do Calcolítico [2].

Conclusões

A preparação química de amostras de sedimentos por fusão com metaborato de lítio e dissolução em ácido fluorídrico e ácido nítrico é eficaz visando a análise química de elementos principais, incluindo o silício, e de elementos vestigiais.

A prática analítica implementada revelou-se adequada para a quantificação dos elementos seleccionados.

A obtenção de resultados com precisão < 10 % e recuperações de 100 ± 5 % evidenciam o controlo dos erros aleatórios e sistemáticos, bem como a adequabilidade dos resultados para estudos

ambientais e paleoambientais com recurso à análise química de sedimentos.

Podemos concluir que a composição química de sedimentos de uma determinada área reflecte as alterações que aí ocorrem como consequência de factores naturais e/ou factores antropogénicos, contribuindo para a monitorização da qualidade ambiental e para a reconstituição paleoambiental.

Agradecimentos

O trabalho foi desenvolvido no Centro de Ciências da Terra da Universidade do Minho, unidade de investigação inserida no Programa de Financiamento Plurianual da FCT. Beneficiou ainda de apoio no âmbito do Projecto POCTI/HAR/36527/99.

Referências Bibliográficas

- [1] Alves, A.M.C.; Alves, M.I.C.; Pereira, D.I. & Gonçalves, M.M.C. (2003) Aluviões de Bertandos (Ponte de Lima): estudo preliminar para a reconstituição ambiental holocénica Entre-Douro-e-Minho. *Ciências da Terra* (UNL), Lisboa, nº esp.V, CD-ROM, A1-A4.
- [2] Bettencourt, A.M.S.; Dinis, A.; Cruz, C & Sousa e Silva, I. (2003) O povoamento Calcólico do alvéolo de Vila Chã, Esposende (Norte de Portugal). Notas a propósito das escavações arqueológicas de Bitarados. *Portvgalia*, Nova Série, Vol. XXIV. Departamento de Ciências e Técnicas do Património, Faculdade de Letras da Universidade do Porto, pp. 25-44.
- [3] Ribeiro, C. (2005) Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 182 pp., Braga.
- [4] Ribeiro, C.; Dias, G.; Alves, M.I.C. & Pereira, D.I. (2005) Determinação de chumbo em amostras de sedimentos fluviais por espectrometria de absorção atómica em forno de grafite (GFAAS) usando como modificador químico o dihidrogenofosfato de amónio. Actas Volume 2 XIV Semana de Geoquímica / VIII Congresso de Geoquímica dos países de língua portuguesa. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro, pp. 727-730.
- [5] IPQ (2000) Guia para accitação de calibrações em laboratórios químicos. Guia LAB/G01. 3ª Edição. Instituto Português da Qualidade, 11 pp.
- [6] Castro, A.F.R. (2004) Controlo da qualidade em análise química. RELACRE, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 13 pp.
- [7] Funk, W.; Dammann V. & Donnevert, G. (1995) *Quality assurance in analytical chemistry*. VCH, New York, 238 pp.

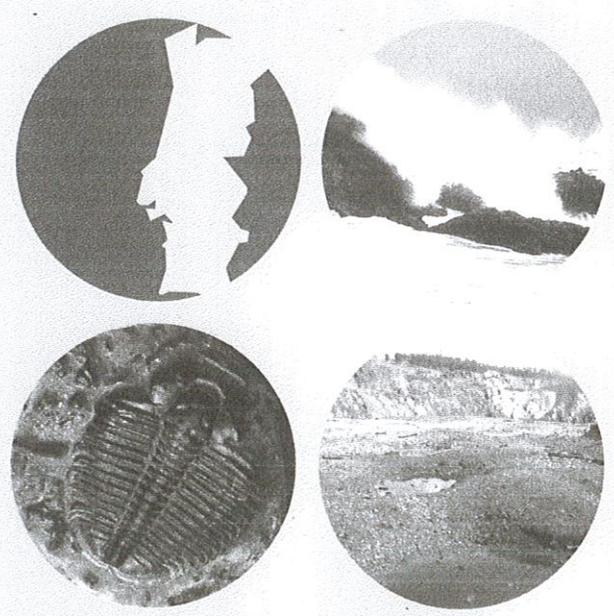
VII CONGRESSO NACIONAL DE GEOLÓGIA

GEOLÓGIA

LIVRO DE RESUMOS

II

José Mirão e Ausenda Balbino
Coordenadores



29 Junho a 13 Julho 2006

Pólo de Estremoz da Universidade de Évora

