

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LÍGIA COLARES CANDIDO

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇO VIA ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Florianópolis

2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Candido, Lígia Colares

Estratégias analíticas para determinação de elementos traço via espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua / Lígia Colares Candido ; orientador, Bernhard Welz - Florianópolis, SC, 2015.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. HR-CS GF AAS. 3. plataforma termoplástica. 4. elemento traço. I. Welz, Bernhard. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

LÍGIA COLARES CANDIDO

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇO VIA ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 30 de Março de 2015.

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Bernhard Welz, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Daniel Lázaro Gallindo
Borges, Dr.
UFSC

Prof. Ivan Gonçalves De
Souza, Dr.
UFSC

Prof^a. Maria Gorete Rodrigues
Vale, Dra.
UFRGS

Prof^a. Tatiane De Andrade
Maranhão, Dra.
UFSC

Dedicatória

*Dedico esse trabalho especialmente ao meu avô, Otávio.
Não que palavras expliquem... Não que faça diferença...
Mas não estar lá, por precisar estar aqui...
O mínimo que posso fazer é dedicar essa vitória a você.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Bernhard Welz pela orientação, sempre com alguma ideia a acrescentar, uma história pra contar, uma palavra de consolo na hora do desespero.

Agradeço aos colegas de laboratório Edinho e Ivan, principalmente, por toda a paciência nos meus momentos de surto, ou com meus erros grosseiros em regras de três. Mas devo também agradecer a todos os integrantes do grupo do laboratório de cromatografia e espectrometria de absorção atômica: esses dois anos de mestrado com vocês me mostraram que um laboratório é muito mais do que um local de trabalho. Trabalhar com certeza nunca será tão divertido.

A meus amigos, os próximos por acompanharem cada momento, e por serem aqueles que realmente entendiam pelo que eu estava passando. E aos distantes, sempre, porque se hoje sou e estou aqui, muito se deve a eles.

À família, que hoje é maior do que antes. Porque não bastava eu ter dois pais e um irmão maravilhosos, que sempre souberam o que me dizer, também tenho meu namorado e família, que mesmo sem entenderem sempre me deram apoio.

Aos colegas Julyetty C. da Silva, por auxiliar na produção dos filmes poliméricos utilizados no trabalho, e Álvaro T. Duarte por esclarecer detalhadamente a técnica para a determinação sequencial.

Agradeço à banca examinadora, por ter aceitado avaliar este trabalho.

Ao departamento de Química.

À UFSC, pela bolsa de estudo fornecida.

E a Deus, pois tenho fé de que tudo é graças a Ele.

“Se têm a verdade, guardem-na!

*Sou um técnico, mas tenho técnica só dentro da técnica.
Fora disso sou doido, com todo o direito a sê-lo.
Com todo o direito a sê-lo, ouviram?”*
(Lisbon revisited – Fernando Pessoa)

RESUMO

Este trabalho está subdividido em dois estudos. O primeiro estudo descreve uma nova abordagem para a análise direta de amostra sólida utilizando plataformas termoplásticas de amido (TPS) para a determinação de Mo e V por HR-CS GF AAS. A plataforma TPS foi preparada em parceria com Julyetty C. da Silva a partir de uma mistura de amido de milho comercial com sorbitol como agente plastificante em uma proporção de 70/30 (m/m). Diferentes parâmetros que afetam a composição do filme, tais como o tipo e proporção de plastificante, foram avaliadas, tendo em conta o comportamento no tubo de grafite quando a plataforma TPS foi sujeita ao programa de aquecimento. A nova abordagem tem demonstrado aumentar o tempo de vida do tubo de grafite significativamente devido a uma cauda menos pronunciada dos sinais de absorvância de tais elementos, o que torna possível reduzir o tempo de atomização e limpeza significativamente, em comparação com a utilização de uma plataforma de grafite convencional. Efeitos de memória foram reduzidos com a utilização da plataforma à base de amido, resultando em maior precisão. Foram utilizadas as linhas de ressonância principais em 313,259 nm para Mo e 318,398 nm para o V. O LOD e m_0 foram de 25 pg e 7 pg para Mo, e 130 pg e 18 pg para V, respectivamente. A exatidão foi avaliada pela análise de CRM's, incluindo NIST 1577b (fígado bovino), NCS ZC 71001 (fígado bovino), NIST 1568a (farinha de arroz) e NIST 1649a (pó urbano) para Mo, e BCR 180 (carvão), NIST 1649a (pó urbano), IAEA-336 (líquen) e NIST 1648a (material particulado urbano) para V.

A segunda parte consiste no desenvolvimento de um método para determinação sequencial/simultânea de Cd, Ni e Sb com espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite (HR-CS GF AAS). O uso de modificadores permanentes como Pd, Ir, Ru e Zr e Pd/Mg foi investigado para determinar as melhores condições de trabalho e as temperaturas de compromisso entre os elementos. Para o Cd foi utilizado o comprimento de onda em 228,802 nm, e na determinação simultânea foram utilizados os comprimentos de onda em 231,096 nm para o Ni e em 231,147 nm para o Sb. O programa de temperatura se mostrou efetivo, e a determinação de três elementos em um mesmo programa de temperatura acelera o processo de análise e aumenta a vida útil do tubo de grafite. Esse fator, associado à menor utilização de argônio, diminui os custos da análise, tornando a GF AAS mais interessante. O limite de detecção (LOD) e massa característica (m_0) foram de 1 pg e 16 pg para Cd, 0,06 ng e 20 pg para Ni e 0,06 ng e

29 pg para Sb, respectivamente. A exatidão foi avaliada utilizando materiais de referência certificados incluindo CTA-VTL-2 (folhas de tabaco de Virgínia) e BCR 679 (repolho branco).

Palavras chaves: HR-CS GF AAS, plataforma termoplástica, elemento traço.

ABSTRACT

This work is divided in two studies. The first part describes a new approach for direct solid sample analysis using thermoplastic starch (TPS) platforms for the determination of Mo and V by HR-CS GF AAS. The TPS platform was prepared in collaboration with Julyetty C. da Silva from a mixture of commercial corn starch (28% amylase and 72% amylopectin), with sorbitol as the plasticizer in a 70/30 mass-based ratio. Different parameters affecting the film composition, such as the proportion and plasticizer type, were evaluated taking into account the behavior in the graphite tube when the TPS was subjected to the heating program. The new sample introduction approach has been shown to increase the lifetime of the graphite tube significantly due to a much less pronounced tailing of the absorbance signals of elements such as Mo or V, which makes it possible to reduce atomization and cleaning times, compared to the use of a conventional graphite platform. Memory effects were significantly reduced using the starch-based platform, resulting in improved precision. Was used 313,259 nm for Mo and 318,398 nm for V. The detection limit and characteristic mass were determined as 25 pg and 7 pg for Mo, and 130 pg and 18 pg for V, respectively. The accuracy was confirmed by the analysis of a series of certified reference materials, including NIST 1577b (bovine liver), NCS ZC 71001 (beef liver), NIST 1568a (rice flour) and NIST 1649a (urban dust) for Mo, and BCR 180 (coal), NIST 1649a (urban dust), IAEA-336 (lichen) and NIST 1648a (particulate matter) for V.

The second part of this work is the development of a method for sequential/simultaneous determination of Cd, Ni and Sb by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). The use of permanent modifiers such as Pd, Ir, Ru, Zr and Pd/Mg has been investigated to achieve the best working condition and to evaluate which temperatures were applicable.

For Cd was used 228.802 nm and for the simultaneous determination were used 231.096 nm and 231.147 nm for Ni and Sb respectively. The temperature program was effective, and the determination of the three elements using the same temperature program speeds up the analysis and increases the lifespan of the graphite tube. This factor, associated with the less use of argon, reduces the cost of analyses, making the GF AAS even more interesting. The limit of detection (LOD) and the characteristic mass (m_c) were 1 pg and 16 pg for Cd, 0.06 ng and 20 pg for Ni and 0.06 pg to 29 pg for Sb, respectively. Accuracy was

confirmed using the certified reference materials CTA-VTL-2 (Virginia tobacco leaves) and BCR 679 (white cabbage).

Keywords: HR-CS GF AAS, termoplastic platform, trace element.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática de um aparelho de HR CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [10]..... 4
- Figura 2.** Tubo de grafite com plataforma e aquecimento transversal. .. 7
- Figura 3.** Curvas de pirólise (A) e atomização (B) no forno de grafite.11
- Figura 4.** Estruturas da amilose (a) e amilopectina (b) [55]..... 15
- Figura 5.** Introdução (A) da plataforma TPS e (B) da plataforma de grafite usando o acessório SS manual. 22
- Figura 6.** Posição da plataforma TPS no interior do tubo de grafite; foto tirada com a câmera de vídeo do contrAA 600 da (C) plataforma TPS vazia, e (D) da plataforma TPS com amostra sólida. 25
- Figura 7.** Curvas de atomização para 0,4 ng de Mo (■) e 1,0 ng de V (▲) em solução de padrão aquoso. Temperatura de pirólise foi fixado em 1200 °C para Mo e 1100 °C para V..... 27
- Figura 8.** Curvas de atomização para: (A) Mo - cerca de 0,07 mg de NIST 1649a CRM (≈ 1 ng de Mo); e (B) V - cerca de 0,7 mg de CRM AIEA 336 (≈ 1 ng de V) na plataforma TPS. Todos os valores de absorvância integrada normalizada para uma massa de 1 mg da amostra. Temperatura de pirólise de 1200 °C para Mo e 1100 °C para V..... 28
- Figura 9.** Comparação dos sinais de absorvância para cerca de 0,07 mg da CRM NIST 1649a (≈ 1 ng Mo), depositado sobre o filme TPS e a plataforma de grafite. (A) Os sinais de absorvância sobrepostos medidos em 313,259 nm usando um filme TPS (—) e uma plataforma de grafite (....). (B) e (C): Espectros de absorvância resolvidos temporalmente: (B) filme TPS e (C) plataforma de grafite convencional; $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C. 30

Figura 10. Comparação dos sinais de absorvância para cerca de 0,7 mg de CRM IAEA-336 (≈ 1 ng V), depositados sobre TPS filme e plataforma de grafite. **(A)**, sinais de absorvância sobrepostos medidos em 318,398 nm, utilizando um filme de TPS (—) e uma plataforma de grafite (····). **(B)** e **(C)**: Absorvância espectral resolvida temporalmente utilizando: **(B)** filme TPS e **(C)** plataforma de grafite convencional; $T_{\text{Pir}} = 1100$ °C e $T_{\text{At}} = 2600$ °C. 32

Figura 11. Comparação dos sinais de absorvância para aproximadamente 0,3 ng de Mo (—): $\approx 0,02$ mg da CRM NIST CRM 1649a, introduzido com um filme TPS (····): 15 μL de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução de Mo injetada diretamente sobre a parede do tubo. $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C. 34

Figura 12. Comparação dos sinais de absorvância para aproximadamente 1,3 ng de V (—): $\approx 0,9$ mg de CRM IAEA-336, introduzido com um filme TPS (····): 6,5 μL de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução de V injetada diretamente sobre a parede do tubo. $T_{\text{Pir}} = 1100$ °C e $T_{\text{At}} = 2600$ °C. 35

Figura 13. Comparação dos sinais de absorvância para Mo com $\approx 0,22$ mg da CRM NIST 1649a após oito ciclos de atomização (—): plataforma de filme TPS (····): plataforma de grafite; $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C. Ambos os ciclos de medidas se iniciou com tubos de grafite novos, e no caso de a plataforma de grafite com uma nova plataforma. 36

Figura 14. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o antimônio e o níquel em padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 231,075 nm, $T_{\text{Pir}} = 1100$ °C e $T_{\text{At}} = 2400$ °C. 43

Figura 15. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cádmio em padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 228,825 nm, $T_{\text{Pir}} = 300$ °C e $T_{\text{At}} = 1200$ °C. 44

Figura 16. Curvas de pirólise obtidas por HR-CS GF AAS para antimônio e níquel em soluções aquosas sem modificador (■), com adição de 5 μL de Pd/ Mg (▲), com recobrimento de Ru (◆), Ir (►), Zr (★) e Pd (●), com $T_{\text{At}} = 2200$ °C. 45

Figura 17. Curvas de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para antimônio e níquel sem modificador (\square), com adição de 5 μL de Pd/ Mg (Δ), com recobrimento de Ru (\diamond), Ir (\blacktriangleright), Zr (\star) e Pd (\circ), com $T_{\text{Pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sem modificador, com Pd/Mg e Pd), $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com Zr) e $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com Ru, Ir) para as curvas de atomização. 46

Figura 18. Curvas de pirólise e atomização, obtidas por HR-CS GF AAS para o cádmio sem modificador (\blacktriangle , Δ) e com adição de Pd/Mg (\blacklozenge , \lozenge). 48

Figura 19. Curvas de pirólise e atomização obtidas por HR-CS GF AAS para a determinação de cádmio (\blacktriangle , Δ) anterior à determinação simultânea de níquel (\blacksquare , \square) e antimônio (\bullet , \circ), com $T_{\text{Pir/Atom}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise de cádmio, $T_{\text{Atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise de níquel e antimônio, em concentrações de 10 ppb, 100 ppb e 300 ppb, respectivamente, na ausência de modificador. 49

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Programa de temperatura adotado para determinação de Mo e V usando HR-CS SS-GF AAS. 21
- Tabela 2.** Condições adotadas para avaliar as características do filme de TPS utilizado para a análise por HR-CS SS-GF AAS 24
- Tabela 3.** Parâmetros de mérito para a determinação de Mo e V utilizando HR-CS SS-GF AAS e filme TPS para análise direta de sólido com calibração utilizando padrões aquosos. 35
- Tabela 4.** Determinação de molibdênio em diferentes CRMs por HR-CS SS-GF AAS com filme TPS para introdução de amostra sólida e padrão aquoso para calibração. Os valores representam a média de três medidas \pm desvio padrão. 37
- Tabela 5.** Determinação de vanádio em diferentes CRMs por HR-CS SS-GF AAS com filme TPS para introdução de amostra sólida e padrão aquoso para calibração. Os valores representam a média de três medidas \pm desvio padrão. 37
- Tabela 6.** Programa de temperatura utilizado para a deposição dos modificadores na plataforma. Vazão de gás de 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas..... 40
- Tabela 7.** Condições para a digestão parcial da CRM com ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção de 1:3 no forno de micro-ondas TOPwave..... 41
- Tabela 8.** Programa de temperatura para a determinação sequencial e simultânea de Cd, Ni e Sb, vazão de gás argônio de 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto na atomização, na qual a vazão foi desligada. 48
- Tabela 9.** Parâmetros de mérito para a determinação sequencial e simultânea de Cd, Ni e Sb por HR-CS GF AAS. 50
- Tabela 10.** Determinação de Cd, Ni e Sb em CRM usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$. 51

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (Atomic absorption spectrometry)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (Charge-coupled device)
CRM	Material certificado de referência (Certificatated reference material)
CS	Fonte contínua (Continuum source)
CS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (Continuum source atomic absorption spectrometry)
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (High-resolution Continuum source Atomic absorption spectrometry)
HR-CS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte continua e forno de grafite (High-resolution Continuum source Graphite Fournace Atomic absorption spectrometry)
LOD	Limite de detecção (Limit of detection)
LOQ	Limite de quantificação (Limit of quantification)
LS	Fonte de linha (Line source)
m_0	Massa característica
SIMAAC	Espectrômetro de absorção atômica multi elementar simultâneo funcional (simultaneous multi-element atomic absorption spectrometer with a continuum source)
SS	Análise direta de sólidos (solid sample)
STPF	Forno com plataforma e temperatura estabilizada (Stabilized temperature platform furnace)
TPS	Termoplástica (thermoplastic)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações iniciais.....	1
1.2. Histórico.....	1
1.3. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	3
1.4. Determinação multi-elementar.....	4
1.5. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS).....	7
1.5.1. <i>Modificadores químicos</i>	8
1.5.2. <i>Programa de Temperatura</i>	10
1.5.3. <i>Análise direta de sólidos por GF AAS</i>	12
1.6. Novo conceito para inserção de amostras em GF AAS.....	13
1.6.1. <i>Amido de milho</i>	14
1.7. Cádmió.....	15
1.8. Níquel.....	16
1.9. Antimônio.....	16
1.10. Vanádio.....	17
1.11. Molibdênio.....	17
2. OBJETIVOS	19
PARTE 1: NOVA PLATAFORMA PARA ANALITOS	
REFRATÁRIOS.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. Instrumentação.....	20
3.2. Reagentes e material de referência.....	21
3.3. Determinação de Mo e V por HR-CS SS-GF AAS usando plataformas TPS.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Plataformas termoplásticas (TPS).....	23
4.2. Preparação das plataformas TPS.....	24
4.3. Otimização do programa de temperatura para a degradação das plataformas TPS.....	25
4.4. Otimização do programa de temperatura para soluções aquosas e amostras sólidas.....	26
4.5. Comparação entre plataforma TPS e plataforma de grafite convencional.....	28

4.6.	Comparação da análise direta de amostra sólida utilizando TPS filme e soluções de padrões aquosos.....	33
4.7.	Calibração e parâmetros de mérito	35
4.8.	Determinação de Mo e V em CRM por HR-CS SS-GF AAS usando filme TPS	37
4.9.	Conclusão	38

PARTE 2: DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ni E Sb EM SEQUÊNCIA À DETERMINAÇÃO DE Cd 39

5.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1.	Instrumentação	39
5.2.	Reagentes e material de referência	39
5.3.	Digestão assistida por micro-ondas	41
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6.1.	Adaptação do equipamento ao programa de temperatura para a determinação seqüencial e simultânea	42
6.2.	Escolha de elementos e linhas analíticas	42
6.3.	Otimização das curvas de pirólise e atomização para Ni e Sb....	44
6.3.1.	<i>Otimização das temperaturas de pirólise</i>	<i>44</i>
6.3.2.	<i>Otimização das temperaturas de atomização.....</i>	<i>45</i>
6.4.	Otimização das curvas de pirólise e atomização para Cd.....	47
6.5.	Otimização do programa de temperatura.....	48
6.6.	Parâmetros de mérito	50
6.7.	Verificação de exatidão	50
6.8.	Conclusão	51
7.	REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

A espectrometria de absorção atômica é utilizada como técnica para determinação de elementos traços desde 1955, mas somente a partir de 1996, foi possível desenvolver um equipamento comercial com fonte contínua. A HR-CS GF AAS amplia as possibilidades de determinação tanto pelas características da lâmpada (fonte contínua) quanto pelo detector (CCD).

Assim, esse trabalho tem como intuito aproveitar todas as nuances do equipamento: utilizando a câmera acoplada para elaborar um novo método para adição de amostra dentro do tubo de grafite para otimização da determinação de elementos refratários; utilizar o CCD e o software do programa de temperatura para realizar uma determinação sequencial e simultânea.

1.2. Histórico

Os primeiros espectroscopistas foram, principalmente, astrônomos que buscavam uma maior compreensão do espectro do sol e das estrelas, e reconheceram a utilidade dos espectros de absorção para a análise química. O primeiro exemplo de fonte contínua observado, o sol, foi também o ponto de partida para a espectroscopia quantitativa, com a descoberta de Fraunhofer e Wollaston de pequenas linhas de absorção no espectro solar no início do século 19 [1].

Em meados do mesmo século Kirchhoff e Bunsen encontraram uma relação fundamental entre a absorção e emissão de radiação, o que marcou o início da análise espectral [2]. O primeiro aparelho experimental montado por eles para medir espectros de absorção atômica foi equipado com fonte de luz contínua, pelo fato de ser a única fonte confiável disponível na época e por servir perfeitamente à finalidade [3].

Em 1870 Lockyer desenvolveu um espectrômetro de absorção atômica (AAS) no qual era possível estudar espectros de absorção de vapores de metal. Mesmo que tenha sido esclarecido que espectros de absorção são menos complexos que os de emissão, pois não necessitam excitação após atomização, a espectroscopia de emissão ainda foi utilizada por muito tempo para a análise espectroquímica [2]. Era mais

simples mensurar uma fraca emissão frente a um fundo escuro a detectar uma pequena redução em um amplo espectro [3].

Foi Alan Walsh [4] quem primeiro propôs a utilização de radiação com fontes de linha (LS) e um amplificador seletivo para o analito em 1955, principal razão para o sucesso dessa técnica nos anos seguintes e utilização exclusiva por mais de quatro décadas, mesmo que limitada a um elemento por vez. Mas o uso de LS não interrompeu as pesquisas sobre o uso de radiação com fontes contínua (CS). Todos os esforços eram voltados para a melhora da relação sinal/ ruído e da sensibilidade da AAS [3].

A CS AAS ainda possuía uma série de limitações, como a ausência de uma CS de largo alcance, a necessidade de correlacionar absorvância e transmitância, e o mais grave, a dificuldade de detectar um pequeno decréscimo na intensidade do espectro contínuo, fator crucial para uma boa sensibilidade [2]. A melhor solução foi encontrada por Keliher e Wohler ao utilizar uma rede *echelle* de alta resolução, pesquisa essa continuada pelos próximos 25 anos pelos grupos O'Haver e Harnly, que também descreveram o primeiro e único espectrômetro de absorção atômica multi-elementar simultâneo funcional (SIMAAC) em 1986 [3].

Becker-Ross e col. [5-8], a partir de 1996, analisaram as insuficiências dos instrumentos relacionados à lâmpada e à modulação, e desenvolveram um dispositivo com uma lâmpada de arco curto de xenônio e alta pressão, um monocromador duplo para dispersar a radiação contendo um prisma, uma rede *echelle*, e um dispositivo de carga acoplada (CCD) para detecção. Sua configuração bem sucedida [9] foi base para o primeiro CS AAS de alta resolução (HR CS AAS) comercial descrito por Welz [10]. Becker-Ross e col. [11] também descreveram um espectrógrafo que permite a gravação simultânea da faixa espectral de 200-465 nm, porém o tempo necessário para obter uma boa relação sinal/ruído na análise não se adapta aos sinais transientes rápidos da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) [3].

A HR CS AAS se tornou comercialmente disponível em 2003, com um atomizador de chama (ContrAA 300), em 2007 foi lançado um espectrômetro acoplado com forno de grafite e atomizador de chama em compartimentos diferentes (ContrAA 700) e em 2011 apenas com forno de grafite (ContrAA 600) [9].

O estímulo para a contínua pesquisa em CS AAS é a expectativa de alcançar a determinação multi-elementar, particularmente

em casos com aquecimento eletrotérmico, em que a análise típica demora na ordem de alguns segundos, apesar de que até hoje só um SIMAAC tenha sido construído [3].

1.3. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

A AAS se baseia no princípio de que átomos no estado gasoso gerados em um atomizador são capazes de absorver uma frequência específica de radiação emitida por uma fonte espectral [1]. Na AAS convencional, lâmpadas de cátodo oco com emissão de linhas estreitas são utilizadas como fontes de linha, obtendo assim a resolução necessária e permitindo o uso de monocromadores de baixa resolução, tornando o desenho do instrumento mais simples e barato. Porém, requer uma lâmpada por analito, e só é possível determinar um elemento por vez [1].

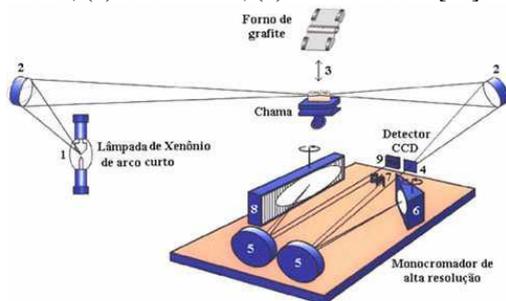
Também há o fato de o pequeno intervalo restringir informações sobre o ambiente espectral, e a necessidade de o fundo ser determinado com uma segunda medida, pois só é possível medir a absorção total. Essas duas medidas precisam ser realizadas em sequência rápida para minimizar erros, e vários métodos foram desenvolvidos para essa correção, mas nenhuma solução ideal foi encontrada e tornaram os equipamentos mais caros [1]. Em 2003 o primeiro HR-CS AAS se tornou disponível, baseado no desenho do grupo de Becker-Ross na Alemanha [5].

Na figura 1 é possível observar a esquemática do aparelho. A radiação contínua é direcionada a um prisma pré-monocromador posicionado de forma que parte do espectro que contém a linha analítica passe através da fenda intermediária, e entra no segundo monocromador de rede *echelle*, ou seja, o prisma seleciona a parte do espectro de interesse, enquanto a rede *echelle* fornece a alta resolução do intervalo espectral. O comprimento de onda é selecionado pela rotação do prisma e da rede para posições pré-ajustadas, através de motores de passos sobre os quais eles estão fixados [10].

O segundo monocromador não tem fenda de saída, de modo que toda a seção de espectro que passa pela fenda intermediária, que abrange cerca de 0,3 – 3 nm do intervalo espectral dependendo do comprimento de onda, atinge o detector. Esse detector é constituído por um arranjo linear de CCD sensível na região UV e visível. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento possui

efetivamente 588 detectores independentes. Desse total, de 3 a 5 são utilizados normalmente para avaliação de sinal analítico, e 200 pixels são usados para fins analíticos, como conceito da flutuação de intensidade da lâmpada, enquanto o restante é utilizado para correções internas [12].

Figura 1. Representação esquemática de um aparelho de HR CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [10].



Essa configuração traz uma ótima resolução, com cada um dos pixels monitorando um intervalo de 1,5 a 5 pm, mas só permite o monitoramento simultâneo de 0,3 a 2 nm do espectro. Esta largura estreita limita o potencial analítico da análise simultânea multi-elementar em GF AAS [13]. O fator mais importante é que um maior tipo de fundo pode ser corrigido de mesma maneira, e como todos os pixels são iluminados e avaliados ao mesmo tempo, todas essas medidas e correções são simultâneas, e não sequenciais como em LS AAS [10].

1.4. Determinação multi-elementar

Os únicos outros instrumentos CS AAS simultâneos descritos na literatura, com aquecimento eletrotérmico, possuíam detectores que cobriam uma faixa espectral relativamente limitada, e apenas elementos com linhas de absorção dentro da janela espectral podiam ser detectados simultaneamente [14-16]. Dentre os trabalhos, somente Rust e col. [16] realizaram determinações de Al, Ni e V em amostras de óleo de motor, Cd, Co e Zn em urina, e Cd Co, Sr e Yb em água.

Apesar das vantagens da técnica de HR CS AAS, ainda não foi possível implementar um detector com capacidade para análise multi-elementar, como discutido por Welz e col. [10]. Na literatura já são encontradas três abordagens diferentes para essa análise, mesmo com as limitações instrumentais, das quais Resano e col. discutiram com detalhes[13]. Em resumo, seguem os três métodos:

i) Abordagem simultânea, para elementos com linhas atômicas próximas e volatilidades semelhantes, utilizando o programa de temperatura de compromisso para atomizar simultaneamente [17-19]. Normalmente o analito mais volátil vai determinar a temperatura de pirólise e o analito menos volátil a temperatura de atomização.

ii) Abordagem simultânea, para elementos com linhas atômicas próximas e volatilidades muito diferentes utilizando duas temperaturas de atomização [20-22].

iii) Abordagem sequencial, para elementos de linhas atômicas diferentes e volatilidades diferentes, realizando mudança de comprimento de onda entre a primeira e a segunda atomização. No programa de temperatura, a atomização do elemento mais volátil se torna a temperatura de pirólise do elemento menos volátil [23].

Dessa forma, para análises que envolvam determinação de elementos mais voláteis seguida de uma análise simultânea, a escolha dos elementos e dos comprimentos de onda deve seguir certas exigências, sendo elas: i) as volatilidades dos elementos devem ser suficientemente diferentes para a determinação sequencial; ii) possuir linhas atômicas próximas e a razão das linhas de sensibilidade ser da mesma ordem da concentração dos analitos na amostra de interesse para a análise simultânea [13].

Para analitos com volatilidades diferentes, a temperatura de atomização do elemento mais volátil deve ser próxima à temperatura de pirólise do elemento menos volátil, e a utilização de duas atomizações, sugerida por Welz [12] cria a oportunidade de utilizar comprimentos de onda diferentes. Para os analitos que possuem volatilidades semelhantes e linhas atômicas próximas (0,2 ~ 0,3 nm em UV; 0,5 nm, no visível), é possível utilizar apenas um programa de temperatura para atomizar simultaneamente [13].

Os elementos mais voláteis discutidos na literatura são o mercúrio e o cádmio, sendo suas linhas principais 253,652 nm e 228,802 nm respectivamente [10]. Sabe-se que a determinação desses dois

elementos normalmente é realizada na presença de modificador. O KMnO_4 é mantido em solução para manter o mercúrio oxidado e impedir redução e perda de mercúrio na forma elementar já durante a etapa de secagem [24]. O modificador permanente é utilizado para aumentar a temperatura de pirólise de cádmio, permitindo a eliminação de matriz sem perda de analito [22, 25, 26]. A alta toxicidade dos dois [24, 27] torna a determinação necessária nas mais variadas amostras.

Na literatura é possível encontrar as temperaturas de pirólise e atomização comumente utilizadas para a determinação desses dois elementos. O programa de temperatura de mercúrio em alguns trabalhos [24, 28] não possui pirólise, sendo ele atomizado antes da eliminação da matriz em $1300\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o cádmio, sem modificador é determinado de modo sequencial com uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ para a pirólise e cerca de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ para a atomização [20]. Dessa forma, os dois elementos com volatilidade menor devem possuir uma estabilidade térmica que permita utilizar temperaturas de pirólise acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Welz e col. [1, 10] fizeram um compilado de todos os elementos e seus possíveis interferentes espectrais ou combinações para determinação simultânea, incluindo a sensibilidade de cada linha atômica, possibilitando o estudo de várias combinações. Dentre as possibilidades há níquel e antimônio em suas linhas secundárias em $231,096\text{ nm}$ e $231,147\text{ nm}$, respectivamente, sendo que a de antimônio é comumente utilizada quando há altas concentrações de ferro, cobre ou chumbo nas amostras [1].

De acordo com a literatura, níquel possui uma temperatura de pirólise de aproximadamente $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de atomização de aproximadamente $2400\text{ }^\circ\text{C}$ [29-31], enquanto antimônio possui uma temperatura de pirólise de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de atomização de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [32-34], ou seja, possuem volatilidades semelhantes, que permitem a determinação simultânea com o uso de uma temperatura de compromisso.

Uma dificuldade relatada nessa área espectral, na utilização de GF AAS, é a presença de banda da molécula PO nessa mesma região espectral. A molécula de PO é uma das mais complexas dentre as interferentes [10]. Porém, devido à alta resolução, é possível realizar a correção de fundo “subtraindo” o espectro do interferente do espectro de determinada amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados [35], se necessário.

1.5. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)

Na GF AAS, a atomização ocorre em um tubo de grafite de 20-25 mm de comprimento e um diâmetro interno cerca de 5 mm (Figura 2). O tubo se ajusta a contatos elétricos de grafite mantidos em um suporte metálico resfriado com água e aquecido devido a sua resistência elétrica. São usados dois fluxos de gás inerte (argônio): o externo impede a entrada de ar, evitando uma possível incineração do tubo; e o interno elimina os vapores provenientes das etapas de secagem, pirólise e limpeza [36].

A plataforma de L'vov, também confeccionada em grafite, deve ter um contato mínimo com o tubo [1]. Ela geralmente é utilizada em fornos de grafite e fica localizada abaixo do orifício de introdução da amostra, aonde esta será decomposta (pirólise) e o analito atomizado. Quando a temperatura do tubo aumenta, a atomização é retardada pelo fato de a amostra não estar posicionada diretamente sobre a parede do forno, fato que impede uma rápida variação de temperatura, favorecendo a repetitividade dos sinais analíticos e uma temperatura equilibrada da atmosfera de gás [36].

Figura 2. Tubo de grafite com plataforma e aquecimento transversal.



Para que a amostra não se difunda pela superfície do tubo e da plataforma, a superfície de grafite é recoberta com uma fina camada de carbono pirolítico, um tipo de grafite depositado em camadas da fase vapor, que veda os poros [36].

Um dos maiores avanços na GF AAS foi a introdução do conceito STPF (forno com plataforma e temperatura estabilizada), que tornou a GF AAS uma técnica altamente robusta, segura e versátil para a análise de uma grande variedade de matrizes. Ele compreende todas as condições necessárias para garantir a eficácia da análise [1]. São elas:

- 1) Utilização de tubos de grafite recobertos piroliticamente;

- 2) Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- 3) Medida da absorvância integrada e não da altura do pico;
- 4) Uso de forno aquecido transversalmente;
- 5) Aquecimento rápido durante a atomização;
- 6) Uso de modificador químico se necessário;
- 7) Correção de fundo eficiente [37].

Os principais requisitos para a utilização da plataforma envolvem a fixação estável e reprodutível, e um contato mínimo com o tubo, para que o aquecimento ocorra mais lentamente em relação à parede do tubo e à fase gasosa. O modelo de tubo com plataforma integrada a partir de uma única peça possui as características mais próximas das ideais [1].

Porém, as menores temperaturas que as plataformas alcançam causam uma cauda dificultam a análise de elementos refratários em amostras sólidas. A amostra é inserida em um meio que não atinge a temperatura exigida para a atomização, por conta do retardo causado pela própria plataforma [36], mas também há uma grande dificuldade em inserir a amostra sólida diretamente nas paredes do tubo.

Em média, a sensibilidade de GF AAS frente à espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é na ordem de 10^3 maior [1], utiliza pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção absolutos geralmente entre 10^{-10} a 10^{-13} g de analito [36]. Comparado à atomização com chama ou com plasma, ele elimina a etapa de preparo de amostra, reduzindo o volume de reagente utilizado, e tempo em pré-tratamento. Porém uma das maiores desvantagens do método está relacionada ao ciclo de aquecimento, exigindo vários minutos para cada elemento [1].

A utilização de um programa de temperatura com a capacidade de analisar mais de um elemento em uma mesma amostra poderia diminuir essa desvantagem, aumentando a velocidade de análise, utilizando ou não modificadores químicos.

1.5.1. Modificadores químicos

O analito deve ser volatilizado apenas durante a etapa de atomização, e sob nenhuma circunstância durante a pirólise. No entanto, uma vez que a volatilidade do analito depende não só da sua forma de ligação, mas também de concomitantes, a otimização da temperatura de

pirólise, dependendo da matriz, pode se tornar difícil. É muito comum o analito volatilizar durante a etapa de pirólise quando não é utilizado modificador, ou menos comum, o analito formar compostos de baixa volatilidade com a matriz [1].

Dessa forma, em GF AAS, modificadores químicos são utilizados para reduzir ou eliminar interferências. Um reagente é adicionado para converter um analito em compostos termicamente estáveis, ou concomitantes em sua forma mais volátil. Eles tornam as volatilidades do analito e do concomitante suficientemente diferentes pra facilitar sua separação pelo programa de temperatura [1]. Para ser determinado como ideal, um modificador deve satisfazer algumas exigências [38]:

- 1) O elemento deve ser estável a temperaturas relativamente altas de pirólise, de preferência acima de 1000 °C, para melhor volatilização e eliminação de concomitantes;
- 2) Deve ser aplicável ao maior número de elementos possível para permitir a determinação de vários elementos na amostra;
- 3) Deve estar disponível em alto nível de pureza para não obter valores de branco altos;
- 4) Não deve possuir nenhum tipo de elemento em concentração elevada que possa ser determinado posteriormente, para não haver contaminação;
- 5) Não deve diminuir a vida útil do tubo de grafite e/ou da plataforma;
- 6) Deve contribuir minimamente para o sinal de fundo.

Com a exceção de ósmio, metais do grupo da platina (Pd^0 , Pt^0 , Rh^0 , Ru^0 e Ir^0) são os modificadores químicos mais comumente utilizados na GF AAS devido à sua elevada eficiência e sua característica universal. Eles são descritos em muitas aplicações bem sucedidas, mesmo em análises de rotina utilizam Pd (puro ou misturado com nitrato de magnésio) [39].

O Pd é um modificador conhecido por formar compostos intermetálicos estáveis com um grande número de elementos, e o Mg é convertido em óxidos durante a pirólise, criando uma forma de armadilha que impede alguns elementos de serem volatilizados [40]. Modificadores de paládio misturados com nitrato de magnésio se mostraram superiores [38], pois somam essas características [40, 41].

1.5.2. Programa de Temperatura

O programa de temperatura normalmente consiste em quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na primeira etapa, a secagem, as temperaturas utilizadas são usualmente entre 90-120°C para soluções aquosas, com aquecimento lento e gradual para evitar respingo da solução e conseqüentemente a presença de amostra nas paredes do tubo de grafite. É possível encontrar na literatura artigos que utilizam duas etapas de secagem, para certificar que ocorreu a secagem de forma suave [36].

A pirólise permite diminuir ou eliminar a matriz da amostra, reduzindo possíveis interferências causadas pela presença da matriz. Durante esta etapa, deve-se utilizar temperaturas suficientemente altas para volatilizar os concomitantes da amostra, sem que ocorra perda do analito. O uso de modificadores químicos tem como finalidade alcançar temperaturas maiores de pirólise e remover uma maior quantidade da matriz sem que ocorra essa perda.

A etapa de atomização ocorre sob um rápido aquecimento para gerar o vapor atômico. Devido aos efeitos cinéticos que regem as reações de vaporização, um sinal transiente é gerado. A última etapa é a de limpeza do forno, eliminando possíveis resíduos com altas temperaturas e um fluxo de gás de purga.

O carbono reage com o oxigênio a alta temperatura, formando monóxido ou dióxido de carbono, ou seja, causando a queima do tubo de grafite. Além desse fato, a maioria dos analitos também possui afinidade com o oxigênio, formando óxidos e diminuindo a quantidade de átomos livres. Para evitar essas reações é necessária uma atmosfera com um gás inerte de proteção, evitando a entrada de oxigênio atmosférico no atomizador [1].

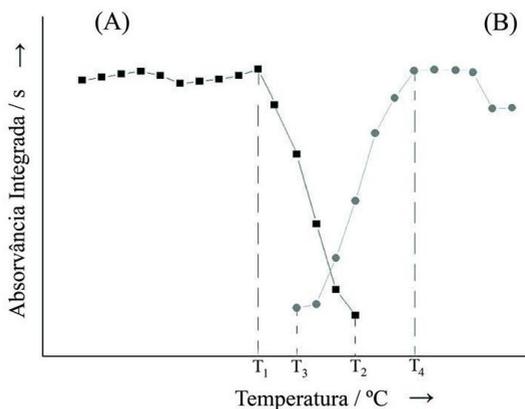
Nas etapas de secagem e pirólise são volatilizados concomitantes, eliminados pelo gás de purga, este independente do fluxo do gás de proteção. Ele garante que esses concomitantes não condensem em regiões mais frias das paredes do tubo, e nem interfira na atomização. Pode ser mantido constante em tubos de aquecimento transversal, porém sua velocidade garante menor permanência em cada etapa do programa de temperatura. O gás de purga deve ser desligado na etapa de atomização [1].

Para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização é necessária a construção das chamadas curvas de pirólise e curvas de atomização, e baseia-se na avaliação da variação do sinal analítico

(absorvância integrada) em função da temperatura destas etapas. Uma vez que este comportamento é dependente da matriz e da volatilidade do analito, as curvas são construídas para um padrão e cada amostra ou conjunto de amostras com propriedades semelhantes, com o objetivo de obter a mais alta temperatura de pirólise sem que ocorra perda do analito (maior eficiência de eliminação da matriz) e a menor temperatura de atomização, onde o máximo sinal analítico é obtido (para economizar a vida útil dos tubos) [1].

Na curva de pirólise, a temperatura de atomização se mantém fixa a uma temperatura previamente determinada e os valores da medida de absorvância integrada em função da temperatura de pirólise variável. Na curva de atomização, os valores da medida da absorvância integrada são em função da temperatura de atomização variável, e a temperatura de pirólise se mantém fixa a uma temperatura ótima. A Figura 3 ilustra esquematicamente a otimização destas temperaturas.

Figura 3. Curvas de pirólise (A) e atomização (B) no forno de grafite.



Na curva **A**, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização padrão é “plotada” em função da temperatura de pirólise como variável. T₁ é a temperatura máxima a que pode submeter termicamente o analito sem perdas em uma dada matriz e T₂ é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva **B** mostra a absorvância integrada na função da temperatura de atomização. T₃ é a temperatura na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T₄ é a temperatura ótima de atomização [1]. Leva-

se em conta também o perfil do gráfico, que deve apresentar um perfil gaussiano.

1.5.3. Análise direta de sólidos por GF AAS

A maioria das amostras submetidas para determinação elementar por GF AAS encontra-se na forma sólida. Usualmente, as amostras são solubilizadas por meio de procedimentos clássicos por via seca, tais como, cinzas para materiais orgânicos, fusão para materiais inorgânicos refratários e por via úmida, digestão ou dissolução ácida em altas temperaturas para amostras orgânicas e inorgânicas [42-44]. Esses procedimentos apresentam características favoráveis e limitações que dependem, particularmente, do tipo de amostra, dos analitos e de suas concentrações.

Erros sistemáticos devido à contaminação ou perdas por volatilização estão entre os mais frequentes, podendo afetar diretamente a exatidão e precisão dos resultados analíticos. Considerando que a GF AAS é uma técnica destinada à determinação de elementos presentes em concentrações traço e ultra-traço, os cuidados no preparo das amostras tornam-se cruciais para o sucesso do método empregado [45, 46].

Dentro desse contexto, a determinação elementar a partir da análise direta da amostra sólida, com o mínimo de manipulação, é uma alternativa bastante viável. A análise direta de sólidos, que pode ser efetuada por meio de suspensões ou por meio da análise direta de uma amostra pulverizada, apresenta algumas vantagens quando comparada aos procedimentos convencionais, tais como:

- Simplificação no pré-tratamento da amostra, possibilitando reduzir o tempo gasto nessa etapa, aumentando, assim, a frequência analítica; minimização dos riscos de contaminação devido ao uso de quantidades reduzidas de reagentes, pouca manipulação ou baixa exposição ao ambiente;
- Minimização das perdas do analito; menor periculosidade devido à possibilidade de não utilização de reagentes tóxicos ou corrosivos, por exemplo, HF;
- Minimização de geração de resíduos, o que permite classificar os métodos como "limpos";
- Maior detectabilidade, uma vez que as amostras não são diluídas; e possibilidade de analisar uma pequena quantidade de amostra, permitindo estudos de micro homogeneidade [46, 47].

A GF AAS apresenta características que a elegem como uma das técnicas mais adequadas para análise direta de sólidos (SS GF AAS) [1, 45-51]. Dentre as principais destacam-se: o programa de aquecimento que permite o pré-tratamento térmico da amostra, sobretudo durante a etapa de pirólise, que facilita a remoção de parte dos concomitantes que podem provocar interferências durante a atomização; as pequenas quantidades de amostras que podem ser analisadas; os problemas relacionados ao sistema de transporte são praticamente inexistentes, uma vez que o transporte das suspensões é feito por amostragem discreta (não depende de nebulizadores); os sólidos são pesados diretamente nas plataformas de grafite (plataformas de L'vov) que são, posteriormente, introduzidas no forno de grafite; e a adequada otimização do programa de aquecimento aliada ao uso de modificadores químicos possibilita, muitas vezes, a calibração do equipamento com soluções aquosas [1].

1.6. Novo conceito para inserção de amostras em GF AAS

Nas determinações envolvendo GF AAS, há alguns elementos que apresentam comportamento similar ao utilizar essa técnica analítica, como é o caso do molibdênio e vanádio. Estes elementos são bastante estáveis, e desta forma exigem altas temperaturas de atomização.

Para a determinação destes elementos em amostras sólidas é necessária a utilização de uma plataforma a qual permite a pesagem e posterior inserção das amostras no interior do tubo; em relação às amostras aquosas, muitas vezes esses elementos são determinados com sucesso através da inserção de um volume discreto da amostra diretamente nas paredes do tubo de grafite, sem a necessidade de uso da plataforma, o que permite que as temperaturas de atomização sejam alcançadas mais rapidamente e, em virtude das características dos elementos, a atomização seja facilitada [1, 52].

Os equipamentos atuais para GF AAS permitem a pesagem de amostras sólidas em plataformas de grafite e posterior inserção das mesmas no tubo, porém para analitos muito estáveis seria interessante a utilização da inserção direta sem a necessidade da plataforma, ou seja, utilizando-se, por exemplo, um material degradável como suporte para a amostra. Essa medida permitiria a pesagem e inserção de amostras sólidas, possibilitando a atomização de elementos bastante estáveis diretamente na parede do tubo.

Considerando as características dos elementos mencionados acima, é proposta a utilização de um novo suporte de inserção de amostras para GF AAS, tendo como principal característica a degradação do mesmo durante as etapas de aquecimento, permitindo que o analito permaneça depositado diretamente nas paredes do tubo durante o processo de pirólise e, posteriormente, seja atomizado com eficiência. O polímero utilizado para esse tipo de análise deve ser isento de metais, não ser proveniente de fontes fósseis, e possuir baixa temperatura de degradação.

Nesse sentido, o uso de biopolímeros ou polímeros verdes como os polímeros de amido de milho e celulose surgem como uma alternativa plausível.

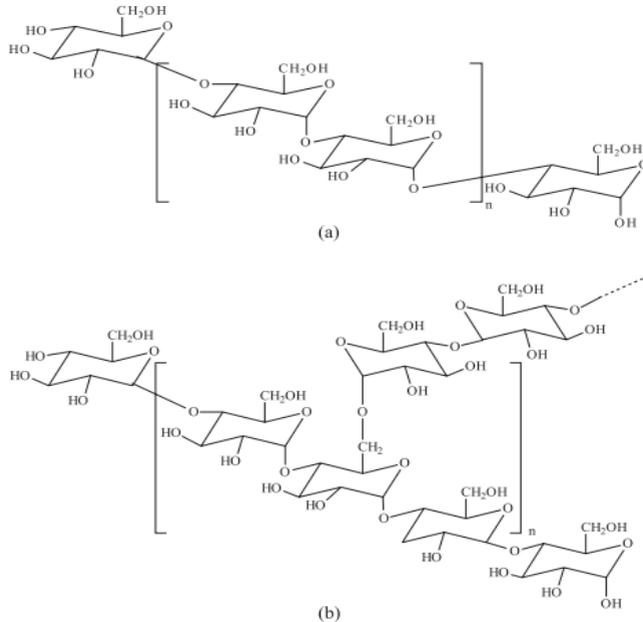
1.6.1. Amido de milho

O amido é o principal componente de muitos grãos, raízes e tubérculos, como por exemplo, milho, batata, mandioca, inhame, cará e gengibre, e se apresenta na forma de grânulos de tamanhos e formatos variados, sendo insolúvel em água fria. O amido é um polissacarídeo heterogêneo composto de dois polímeros em proporções variadas, a amilose e a amilopectina, e esta proporção é dependente da espécie vegetal e do grau de maturação das plantas provenientes de uma mesma espécie [53-55].

A amilose é um polissacarídeo linear constituído por unidades de *D*-glicose ligadas entre si por ligações α 1-4, podendo variar em número de 200 a 10000. A sua proporção no amido varia de acordo com vários fatores, como a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições de solo. A amilopectina é um polissacarídeo constituído de resíduos de glicose unido por ligações α 1-4 e α 1-6, sendo considerada uma das maiores moléculas encontradas na natureza [53, 54]. As estruturas da amilose e amilopectina estão apresentadas na Figura 4.

A frio, a estrutura do amido permanece inalterada e insolúvel em água. Porém, quando aquecida essa mistura sofre um processo conhecido como gelatinização do amido, onde a amilopectina absorve água presente no meio e assume propriedades físicas de plasticidade e transparência [55].

Figura 4. Estruturas da amilose (a) e amilopectina (b) [53]



Os filmes produzidos por amido tendem a ser pouco flexíveis e quebradiços, sendo necessária a adição de agentes plastificantes tais como o glicerol e sorbitol para melhorar as propriedades mecânicas. Atualmente estes filmes têm sido de grande importância na área de pesquisas, e isto se deve pelo fato de formarem materiais biodegradáveis de fonte renovável e de custo relativamente baixo. Estes podem ser utilizados em vários setores como, por exemplo, na produção de filmes comestíveis para embalar alimentos [55].

1.7. Cádmio

O cádmio é um poluente ambiental associado a processos industriais, expondo humanos e animais por ar, água e comida. Para a maioria das espécies de animais testados, a absorção de Cd pode variar entre 0,5% e 3,0%, enquanto que em humanos a partir de 3,0% a 8,0%. Vários órgãos podem acumular Cd, principalmente no fígado e nos rins [27]. Alimentos contaminados com cádmio podem afetar a absorção de elementos importantes como o zinco, cálcio e ferro [21].

Este elemento praticamente não possui função biológica [20], é extremamente tóxico e foi classificado como carcinogênico pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (IARC) [56]. Também está na sétima posição na lista das substâncias mais agressivas à saúde e ao meio ambiente pelo Programa de Respostas, Reparações e Responsabilidades ambientais (CERCLA) [57].

A determinação de Cd por GF AAS é especialmente difícil devido à sua alta volatilidade, dificultando a perda de matriz sem a perda de analito [48]. A linha analítica mais sensível para o cádmio é de 228,802 nm, com uma massa característica com um atomizador de tubo de grafite transversalmente aquecida de $m_0 = 0,8$ pg. Nessa região pode ocorrer absorção de PO na presença de matrizes com altas concentrações de fosfato [10].

1.8. Níquel

A proporção de Ni na crosta da Terra é estimada em 0,015%; estando assim na 22ª posição na lista de elementos mais abundantes [1]. O níquel metálico é amplamente utilizado na indústria moderna, por exemplo, para a produção de aços inoxidáveis e ligas [58]. A utilização de produtos contendo Ni às vezes leva a poluição ambiental [59].

A IARC [56] classificou os compostos de níquel como cancerígenos para humanos, particularmente quando inalados. Embora seja considerado um elemento traço essencial, é também uma das principais causas de dermatite alérgica de contato [60], além de ter influência em fibrose pulmonar, doenças cardiovasculares e renais, e mesmo câncer. Os problemas de saúde surgem devido à exposição a altas doses de níquel [59].

Existem vários métodos para a determinação de níquel [58], sendo bastante frequente a AAS [1]. A linha analítica mais sensível para o níquel está em 232,003 nm com $m_0 = 10$ pg. Nessa região pode ocorrer absorção de PO na presença de matrizes com altas concentrações de fosfato [10].

1.9. Antimônio

O antimônio é um poluente considerado de interesse prioritário por parte da União Europeia (Council of the European Communities, 1976) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1982) [61]. O antimônio não possui função biológica conhecida [62].

Áreas de contaminação por antimônio são encontradas próximas a locais com atividade de mineração, fundição de cobre ou usinas de energia [61]. Ele está entre os poluentes liberados em tráfegos de veículo e processos industriais. Excesso de sua ingestão pode causar vômitos, diarreia, erupções cutâneas e tosse, assim como problemas cardíacos e pulmonares. No entanto, há pouca regulamentação sobre as concentrações de Sb em produtos de consumo [63].

A linha analítica mais sensível para antimônio é de 217,581 nm com uma massa característica de $m_o = 21$ pg. Em caso de altas concentrações, é possível utilizar a linha em 231,1 nm [10].

1.10. Vanádio

Estima-se que o vanádio constitui aproximadamente 0,014% da crosta terrestre, de modo que fica próximo ao níquel e ao zinco na lista de abundância dos elementos. Nos seus compostos o vanádio ocorre nos estados de oxidação de +2 até +5, e em complexos organovanádio em estados de oxidação de +1, 0, e -1 [1].

O vanádio é um metal refratário com um ponto de fusão de 1730 °C e um ponto de ebulição de 3000 °C. No forno de grafite está presente na forma de óxidos ou carbonetos, de modo que temperaturas de pirólise relativamente elevadas podem ser aplicadas [1, 64-67]. A atomização de V pode ser uma decomposição térmica do VC carboneto sólido [64, 65], uma decomposição térmica de $VO_{(g)}$, ou a sublimação de V da fase sólida [1, 68]. Aquecimento do forno rápido, bom revestimento pirolítico e alta temperatura de atomização são recomendados para a atomização de V [1, 69].

1.11. Molibdênio

O molibdênio ocupa a posição 38 na lista de abundância dos elementos e é, portanto, um dos elementos mais raros. Com um ponto de fusão de 2620 °C e um ponto de ebulição de cerca de 5560 °C apresenta-se como um dos elementos mais refratários. Constitui também óxidos e carbonetos muito estáveis, embora MoO_3 sublime acima de 800 °C. O molibdênio ocorre nos seus compostos nos estados de oxidação divalente e hexavalente, sendo os compostos de Mo (VI) mais estáveis. Mais de 80% da produção de Mo é utilizada na indústria de aço para a produção de metais refratários e superligas de alta temperatura. Ele também encontra aplicação em pigmentos e catalisadores [1].

O Mo é um elemento traço essencial, constituinte de enzimas nitrogenase e nitratoreductase, as quais participam da fixação de nitrogênio por certas algas e bactérias e na assimilação de nitrato nas plantas verdes e bactérias, e sua deficiência pode causar distúrbio em diversas plantas superiores. Em animais os compostos de Mo orgânico são catalisadores de respiração, no entanto sua ingestão em grandes quantidades leva a diarreia e inibição do crescimento [70].

A GF AAS tem sido uma das técnicas analíticas mais indicadas na literatura para a determinação de molibdênio [71]. É recomendada especialmente pela elevada sensibilidade, baixo limite de detecção e alta qualidade analítica [48]. Uma das desvantagens de maior relevância na determinação de molibdênio em forno de grafite, entretanto, é o fato de necessitar de uma elevada temperatura de atomização, o que costuma gerar maior desgaste e consumo de tubos de grafite, além de sinais analíticos pouco simétricos, resultando assim em menor precisão analítica.

2. OBJETIVOS

PARTE 1: NOVA PLATAFORMA PARA ANALITOS REFRAATÁRIOS

Objetivos gerais

- Propor um novo modo de introdução de amostras sólidas para determinação de Mo e V por HR-CS GF AAS, utilizando um filme polimérico degradável como plataforma.

Objetivos específicos

- Avaliar as diferentes proporções de amido e plastificante na eficiência de decomposição térmica do filme polimérico;
- Otimizar as temperaturas de atomização para os padrões aquosos de Mo e V;
- Comparar os resultados obtidos utilizando a plataforma de filme polimérico e a solução aquosa pipetada diretamente no tubo de grafite;
- Realizar a avaliação dos parâmetros de mérito;
- Avaliar a exatidão dos métodos utilizando materiais de referência certificados.

PARTE 2: DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ni E Sb EM SEQUÊNCIA À DETERMINAÇÃO DE Cd

Objetivos gerais

- Desenvolver um método para a determinação de Cd seguido de uma análise simultânea de Ni e Sb.

Objetivos específicos

- Otimizar o programa de temperatura através de curvas de pirólise e atomização para Cd, Ni e Sb, a partir de padrões aquosos, com e sem o uso de modificadores químicos;
- Avaliar os parâmetros de mérito, tais como limite de detecção, limites de quantificação, linearidade, faixa linear, massa característica do método desenvolvido;
- Avaliar a exatidão utilizando materiais de referência certificados, a partir de amostras digeridas.

PARTE 1: NOVA PLATAFORMA PARA ANALITOS REFRATÁRIOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 600 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) que possui atomizador com tubo de grafite aquecido transversalmente. O instrumento é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W, operando em modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua para o comprimento de onda entre 189 e 900 nm, e um monocromador duplo de alta resolução, que consiste em um monocromador prisma e um com rede *echelle*. O espectrômetro é controlado por um computador pessoal com processador “AMD Athlon 64”, 2,21 GHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Analytik Jena. A técnica de forno de grafite foi usada exclusivamente para todas as análises.

O ultrassom utilizado para o preparo dos filmes poliméricos foi um Ultrasonic Cleaner modelo T1440, 40 KHz, com potência ultrassônica de 81 watts (Unique, São Paulo, Brasil). As amostras foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) diretamente nas plataformas de amostragem sólida, ou nos filmes utilizados. Um sistema manual para introdução de amostras sólidas SSA 6 (Analytik Jena), consistindo em uma pinça pré-ajustada, foi utilizado para introduzir as plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena, Part No. 407-152.023) em tubos de grafite para análise sólida sem o orifício de injeção (Analytik Jena, Part N^o. 407-A81.303).

Foram usados tubos de grafite com recobrimento pirolítico (Analytik Jena, Part No. 407- A81.025). A absorvância integrada de três pixels foi considerada (“*peak volume selected absorbance*”, PVSA, AΣ3, int), resultando na melhor razão sinal/ ruído. Argônio com pureza de 99,996% (Oxilar, Florianópolis, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga. Os programas de temperatura usados para a determinação dos elementos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de temperatura adotado para determinação de Mo e V usando HR-CS SS-GF AAS.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência/ s	Vazão de Argônio / L min ⁻¹
Secagem 1	110	6	15	0,3
Secagem 2	160	5	15	0,3
Pirólise 1	510	10	20	0,3
Pirólise 2	1200 ^a ; 1100 ^b	50	10	2,0
Atomização	2650 ^a ; 2600 ^b	3000	15 ^a ; 20 ^b	0
Limpeza	2650	0 ^a ; 150 ^b	4	2,0

^a molibdênio ^b vanádio

3.2. Reagentes e material de referência

Todos os reagentes usados neste trabalho possuíam no mínimo grau analítico de pureza, ácido nítrico (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha), água destilada e deionizada obtida de um sistema Model Mega ROUP Megapurity (Equisul, Pelotas, Brasil) com uma resistividade específica de 18 MΩ cm foi usada para a preparação das soluções. Todos os frascos utilizados foram limpos com ácido nítrico 30% v/v por 24 horas e então com água deionizada por três vezes antes de serem usados.

Os padrões usados foram preparados através de uma série de diluições com água deionizada a partir de soluções estoque de V e Mo (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha) com concentração de 1 g L⁻¹. Foi utilizado amido de milho comercial (Maizena, Pernambuco, Brasil), sorbitol 99,0% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e glicerina P.A (glicerol) 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) para confecção dos filmes utilizados.

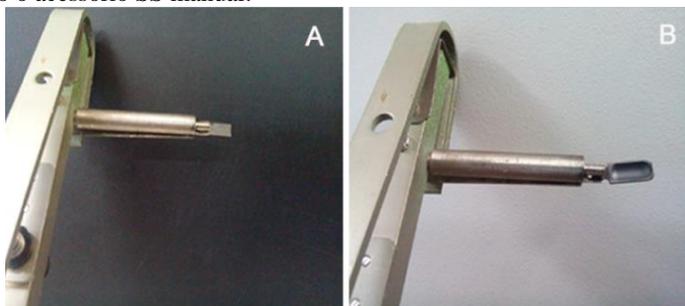
Os materiais certificados de referência (CRM) NIST 1649a “particulado urbano”, NIST 1577b “fígado bovino”, NIST 1568a “farinha de arroz” (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) e NCS ZC 71001 “fígado bovino” (NCS, Beijing, China) foram empregados para verificar a precisão e exatidão de Mo, e para V foi verificado utilizando BCR 180 “carvão”, IAEA-336 “líquen” (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria), NIST 1648a “material particulado urbano” e NIST 1649a “pó urbano”.

3.3. Determinação de Mo e V por HR-CS SS-GF AAS usando plataformas TPS

Alíquotas variando de 0,05 a 0,8 mg de cada CRM foram pesadas na plataforma TPS ou em plataformas de grafite e transferidas para o tubo de grafite utilizando o acessório SSA 6. A transferência dos dois tipos de plataformas é mostrada nas Figuras 5A e 5B. A plataforma TPS se desintegra durante a primeira fase de pirólise do programa de temperatura mostrado na Tabela 2, deixando a amostra diretamente na parede do tubo.

Foram utilizadas as linhas de ressonância principais em 313,259 nm para Mo e 318,398 nm para o V, e a absorvância integrada somada ao longo de três pixels em torno da linha central ($A_{\Sigma 3, \text{int}}$) foi utilizada para a avaliação dos sinais. Soluções de padrão aquoso foram utilizadas para calibração para ambos os elementos, pipetadas diretamente sobre as paredes do tubo de grafite em alíquotas de 20 μL .

Figura 5. Introdução (A) da plataforma TPS e (B) da plataforma de grafite usando o acessório SS manual.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Plataformas termoplásticas (TPS)

Um filme polimérico fabricado a partir de um biopolímero a base de amido é relatado pela primeira vez neste trabalho como material de substituição para as plataformas de grafite utilizados em SS-GF AAS. Uma das principais vantagens associadas à utilização de uma plataforma polimérica para elementos refratários reside no fato de a plataforma se decompor facilmente na fase de pirólise, deixando a amostra sólida em contato direto com a parede do tubo de grafite. Sob estas condições, a temperatura à qual o analito é submetido é significativamente maior do que a temperatura real de uma plataforma de grafite sob a mesma temperatura nominal [72], conduzindo a um aumento da eficiência da atomização para elementos refratários.

Na verdade, as temperaturas dinâmicas e estáticas (finais) das paredes do tubo e da plataforma durante um ciclo de atomização foram medidas com precisão apenas por um tubo de grafite aquecido transversalmente com plataforma integrada [72]; no entanto os resultados permitem alguma extrapolação também para uma plataforma SS, que possui uma massa significativamente maior.

Foi demonstrado que o tubo de grafite aquece muito rapidamente com um pequeno superaquecimento acima da temperatura ajustada no início quando são aplicadas altas taxas de temperatura [72], efeito que pode ser muito benéfico quando elementos refratários são atomizados a partir da parede do tubo.

Plataformas de grafite não mostram este efeito por serem aquecidas por radiação provenientes da parede do tubo, o que provoca um atraso no início do aquecimento e uma temperatura final um pouco mais baixa; a magnitude de ambos depende da massa da plataforma utilizada. Este "efeito de plataforma" é benéfico para a determinação de elementos voláteis, e uma parte essencial do conceito STPF [73], porém, para os elementos mais refratários, esse efeito resulta no aumento da cauda dos sinais de absorção e efeitos de memória.

Idealmente, o filme TPS deve ser de fácil manipulação, de modo que possa ser cortado em forma de plataforma como desejado, e deve ser suficientemente resistente para permitir ser presa pelo par de pinças usadas para inserir a plataforma no forno de grafite.

4.2. Preparação das plataformas TPS

Previamente à realização das análises envolvendo a determinação de Mo e V, foram estudadas as diferentes proporções de amido e de plastificante, bem como tipos de plastificantes, para analisar as características do filme frente ao programa de temperatura. Todos os filmes foram produzidos em colaboração com Julyetty C. Silva.

A adição de plastificante tem como intuito melhorar suas propriedades mecânicas, tais como maleabilidade do filme polimérico, e deve ser compatível com o biopolímero utilizado [74]. O glicerol e o sorbitol estão entre os agentes plastificantes mais adequados para amido, e o glicerol geralmente proporciona efeitos mais pronunciados sobre a maleabilidade de filmes à base de amido [74, 75].

Quando produzidos em laboratório, depois da solubilização do amido em um solvente para formação de uma solução filmogênica, ela é aplicada sobre um suporte e seca para evaporação do solvente, aonde amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes [76]. As proporções de amido e plastificante foram variadas de acordo com as condições mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições adotadas para avaliar as características do filme de TPS utilizado para a análise por HR-CS SS-GF AAS

Teste	Massa de amido / g	Tipo de plastificante	Massa de plastificante / g	Diâmetro da placa Petri / cm
1	1,0	sorbitol	0,3	7,5
2	1,0	sorbitol	0,3	9,5
3	0,5	sorbitol	0,1	9,5
4	0,5	glicerol	0,1	9,5
5	1,0	sorbitol	0,1	9,5

Para a preparação de filmes TPS, 0,5 ou 1,0 g de amido foi adicionado a um béquer de 50 mL, seguido por 15 mL de água destilada e 0,1 ou 0,3 g de plastificante, este adicionado para evitar que o filme ficasse quebradiço. A mistura formada foi imersa num banho de ultrassom durante seis minutos para garantir maior homogeneidade, e depois mantida sob agitação magnética e aquecimento de aproximadamente 55 °C durante cerca de 35 min.

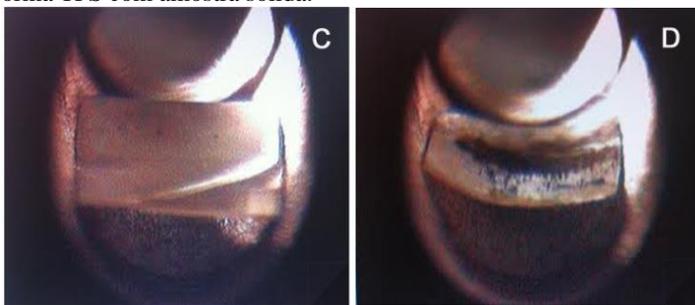
Finalmente, a mistura foi transferida para uma placa Petri previamente aquecida e deixada em repouso em capela até completa evaporação da água. Em seguida, os filmes de TPS foram cortados em fragmentos, de 4 mm x 10 mm, com uma tesoura de aço inoxidável previamente limpa com algodão embebido em álcool, a fim de adquirir dimensões semelhantes à parte interna de uma plataforma de grafite.

Foi selecionado para mais experiências plataformas TPS produzidas a partir de 1,0 g de amido e 0,3 g de sorbitol, utilizando uma placa de Petri com um diâmetro de 9,5 cm. Após a produção de cada teste, foi realizada a análise de uma fração frente ao programa de temperatura, para determinar as condições ideais do programa de temperatura.

4.3. Otimização do programa de temperatura para a degradação das plataformas TPS

Anteriormente à análise direta de sólidos, frações do filme foram testadas em etapas de secagem e pirólise do programa de temperatura, de forma a minimizar ao máximo a influência do filme na atomização da amostra. É possível observar a plataforma TPS dentro do tubo de grafite com e sem amostra sólida na Figura 6.

Figura 6. Posição da plataforma TPS no interior do tubo de grafite; foto tirada com a câmera de vídeo do contrAA 600 da (C) plataforma TPS vazia, e (D) da plataforma TPS com amostra sólida.



Acompanhando a secagem e degradação térmica do filme pela câmera acoplada ao equipamento, foi possível determinar rampas de temperatura de secagem menos acentuadas para que a eliminação da água, e principalmente do plastificante, ocorresse de forma lenta e gradual. As temperaturas de secagem foram baseadas principalmente na

temperatura de evaporação da água, e a definição da primeira pirólise foi realizada a partir da temperatura de ebulição do plastificante (T_{eb} sorbitol = 296 °C) e aumentada gradativamente, até que fosse encontrada a maior temperatura possível sem que houvesse grande formação de bolhas por parte do filme. O glicerol apresentou maior estabilidade e impediu a eliminação completa do filme até a etapa de pirólise, sendo desta forma descartado como opção de plastificante.

Foi observado que na maior parte das vezes o gás de purga nas etapas iniciais arrastava o filme pelo fato de ser muito mais leve que uma plataforma tradicional. A primeira opção foi adicionar uma gota de água destilada de cerca de 5 μ L no tubo, ajudando assim a aderência na plataforma, mas notou-se que a reação do filme ao programa de temperatura apresentava perfil mais turbulento, de forma que a solução foi utilizar uma vazão mínima nas etapas que envolvem eliminação de compostos provenientes principalmente do filme, já que baixas rampas realizavam esse processo de forma lenta, alternativa eficiente.

Algumas vezes foi possível notar resíduos ao final das leituras. Mesmo com o aumento da temperatura de limpeza e de sua permanência, e o aumento do gás de purga nas etapas iniciais, ainda foi possível observar resquícios de filme ao final de algumas análises, fazendo-se necessária a limpeza manual do tubo em alguns casos. Apenas quando a temperatura para o filme foi otimizada, realizou-se as análises de amostras sólidas.

Considerando todos os aspectos, como maleabilidade e comportamento frente ao programa de temperatura, foi selecionado para mais experiências a plataforma produzida a partir de 1,0 g de amido e 0,3 g de sorbitol, e uma placa Petri com um diâmetro de 9,5 cm.

4.4. Otimização do programa de temperatura para soluções aquosas e amostras sólidas

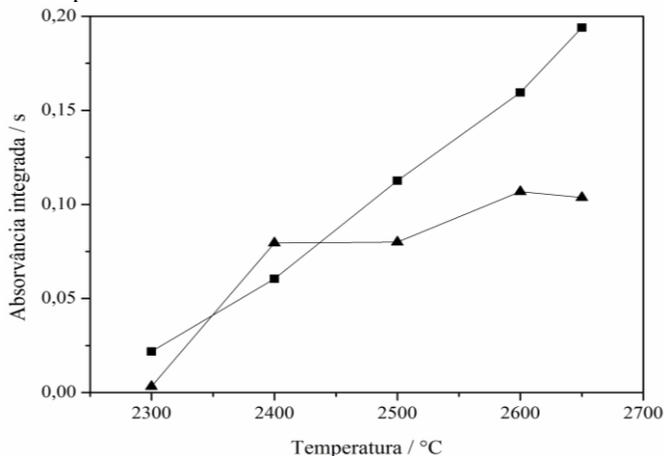
Molibdênio e vanádio são elementos altamente estáveis termicamente, tornando desnecessária a realização da otimização individual de temperaturas de pirólise para CRM e soluções aquosas.

A temperatura de pirólise utilizada para as determinações de V em amostras sólidas e para o padrão aquoso foi estabelecida segundo Silva *et. al.* [29, 77]. As curvas de atomização para os dois analitos com soluções de padrão aquoso estão mostradas na Figura 7.

A Figura 7 mostra as curvas de atomização para Mo e V em solução aquosa. A sensibilidade mais elevada foi encontrada utilizando

2650 °C para Mo e 2600 °C para V. No caso de Mo a temperatura ótima de atomização pode ser ainda maior do que 2650 °C, porém esta é a temperatura máxima que pode ser selecionada no aparelho utilizado neste trabalho.

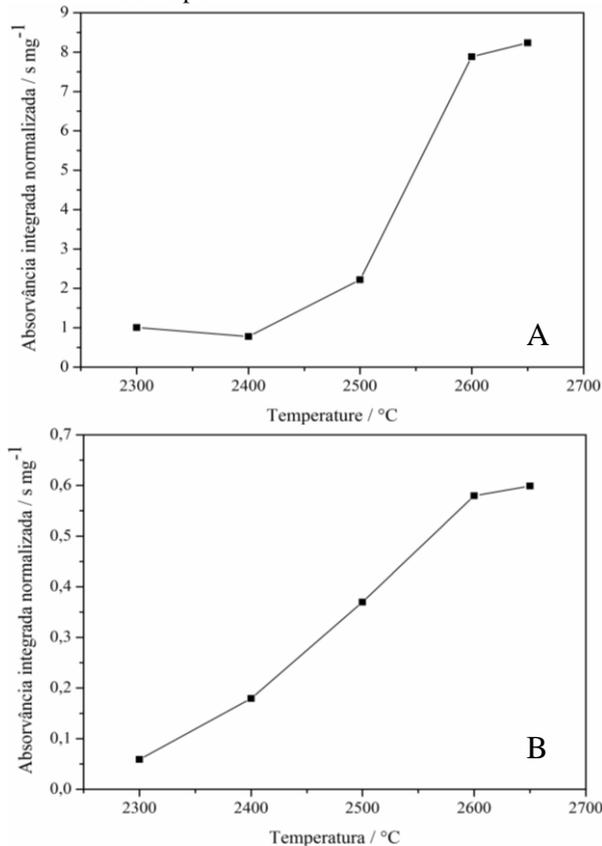
Figura 7. Curvas de atomização para 0,4 ng de Mo (■) e 1,0 ng de V (▲) em solução de padrão aquoso. Temperatura de pirólise foi fixado em 1200 °C para Mo e 1100 °C para V.



Da mesma forma, o comportamento de Mo e V foi avaliado usando um CRM sólido pesado sobre uma plataforma TPS. As curvas de atomização correspondentes são mostradas nas Figuras 8A e 8B. Aproximadamente 0,07 mg de NIST 1649a (pó urbano) ($\approx 1,0$ ng Mo) e cerca de 0,7 mg de CRM AIEA 336 (líquen) ($\approx 1,0$ ng V) foram pesados em plataformas TPS e submetidos ao programa de temperatura. As curvas de atomização para as soluções de padrão aquoso e do CRM sólido são muito semelhantes.

No caso do V (Figura 8B) a sensibilidade máxima é obtida em 2600 °C, enquanto para Mo a temperatura ótima de atomização é um pouco maior (Figura 8A). Estas temperaturas elevadas são devidas às formações de carbonetos e óxidos de V e Mo, que têm uma elevada estabilidade [1]. As temperaturas de atomização selecionadas para as próximas otimizações foram 2650 °C para o Mo e 2600 °C para o V.

Figura 8. Curvas de atomização para: **(A)** Mo - cerca de 0,07 mg de NIST 1649a CRM (≈ 1 ng de Mo); e **(B)** V - cerca de 0,7 mg de CRM AIEA 336 (≈ 1 ng de V) na plataforma TPS. Todos os valores de absorvância integrada normalizada para uma massa de 1 mg da amostra. Temperatura de pirólise de 1200 °C para Mo e 1100 °C para V.



4.5. Comparação entre plataforma TPS e plataforma de grafite convencional

A próxima etapa foi a comparação do comportamento de Mo e V, em contato direto com a parede do tubo, após introdução com um filme TPS como um suporte de amostra e uma plataforma SS de grafite convencional. Aproximadamente 0,07 mg do CRM 1649a NIST (≈ 1 ng Mo) foi pesado sobre a plataforma TPS e em uma plataforma de grafite, utilizando 15 segundos de atomização em ambos os casos.

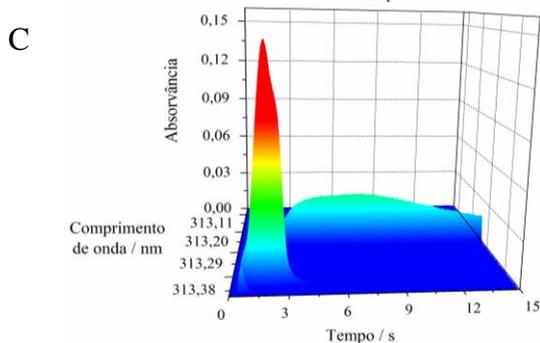
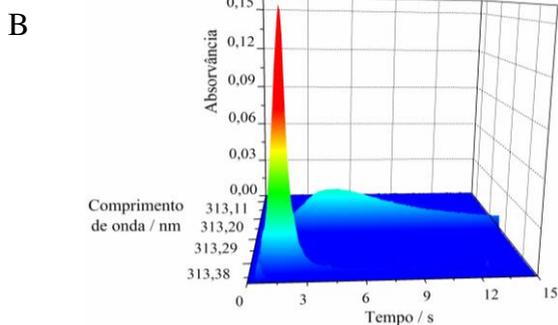
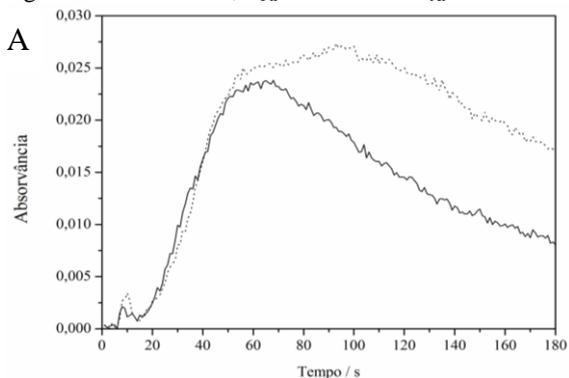
Para os sinais obtidos em relação ao Mo, foram comparados os resultados utilizando a plataforma de amido e plataforma convencional, que podem ser visualizados na Figura 9A, enquanto as Figuras 9B e 9C mostram os espectros de absorvância resolvidos temporalmente na região da linha 313,259 nm de Mo. É possível observar ainda uma forte absorção de Ni nas vizinhanças de absorção do Mo, no entanto não pode ser considerada interferência espectral devido à resolução obtida pelo duplo monocromador (prisma e rede *echelle*) que compõe o espectrômetro de alta resolução, o qual faz uso de uma fonte contínua como fonte de radiação, bem como um detector de carga acoplada com alta capacidade de detecção.

Os resultados demonstraram uma grande diferença ao se utilizar a plataforma convencional e a plataforma de amido. O sinal obtido para a plataforma de amido apresenta um sinal mais transiente, porém com a plataforma convencional o sinal não decresce conforme o esperado durante o período de integração, formando praticamente um platô no sinal de absorvância. Um tempo de atomização muito mais longo teria sido necessária para que o sinal de atomização voltasse à linha de base, particularmente no caso da plataforma de grafite; no entanto, o tempo máximo permitido a uma temperatura de 2650 °C é de 15 segundos. Esse fato não impede de observar que devido à maior temperatura da parede do tubo, em comparação com a superfície de plataforma [72], o Mo é atomizada com maior eficácia e com menos rejeitos quando introduzido com a plataforma TPS.

A vantagem de utilizar um tempo menor de atomização é apreciada ao se utilizar plataforma de amido, pois entre 0 e 12 s praticamente toda a resposta analítica está informada. A redução do tempo de atomização implica em durabilidade do tubo, pois em elevadas temperaturas (acima de 1500 °C) a vida útil do tubo de grafite já diminui significativamente. Se o tempo de atomização for muito grande, o tempo de vida útil do tubo diminui ainda mais.

Resultados similares foram obtidos para V, quando as amostras foram introduzidas no forno de grafite com filme TPS ou com uma plataforma de grafite convencional (Figuras 10A, 10B e 10C). Cerca de 0,7 mg de CRM IAEA-336 (≈ 1 ng V) foi pesado nas plataformas, e uma atomização com tempo de permanência de 20 s em 2600 °C foi utilizada, tempo esse permitido nesta temperatura.

Figura 9. Comparação dos sinais de absorvância para cerca de 0,07 mg da CRM NIST 1649a (≈ 1 ng Mo), depositado sobre o filme TPS e a plataforma de grafite. **(A)** Os sinais de absorvância sobrepostos medidos em 313,259 nm usando um filme TPS (—) e uma plataforma de grafite (····). **(B)** e **(C)**: Espectros de absorvância resolvidos temporalmente: **(B)** filme TPS e **(C)** plataforma de grafite convencional; $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C.

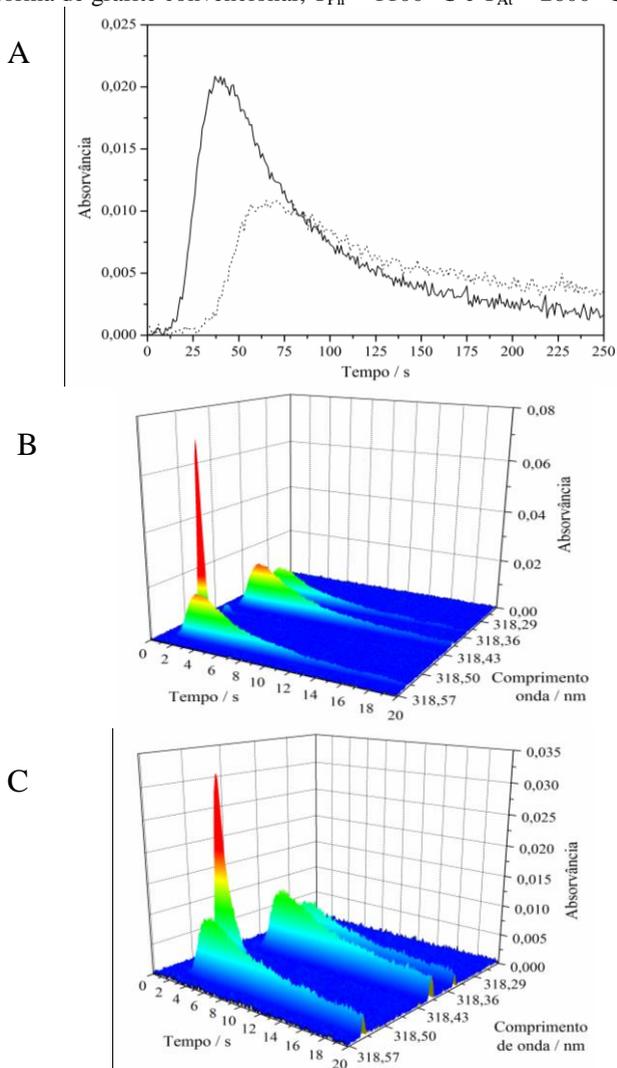


Na Figura 10A é possível observar o comportamento do sinal analítico quando a amostra certificada foi pesada em plataforma de amido e plataforma convencional. Nota-se que quando a plataforma de amido foi utilizada o sinal analítico foi muito mais simétrico e com menor cauda quando comparado ao sinal obtido com aproximadamente a mesma massa de vanádio (em torno de 1,3 ng) na plataforma convencional.

Quando a plataforma TPS é utilizado para a introdução da amostra, a atomização começa após cerca de 1 segundo, o sinal atinge um máximo ao fim de aproximadamente 4 segundos e retorna quase à linha de base depois de 20 segundos. Uma vantagem apreciável quando se utiliza a plataforma de amido é a redução do tempo de atomização, pois após 12 segundos de atomização o sinal analítico permanece constante e praticamente toda resposta analítica está entre 0 e 12 s.

O espectro de absorção do vanádio (Figura 10B e 10C) apresenta três máximos de absorção, sendo a mais intensa em 318,3982 nm. É possível observar ainda uma forte absorção de Fe nas vizinhanças de absorção do V por volta de 318,48 nm, no entanto não pode ser considerada interferência espectral devido à resolução obtida pelo duplo monocromador (prisma e rede *echelle*).

Figura 10. Comparação dos sinais de absorvância para cerca de 0,7 mg de CRM IAEA-336 (≈ 1 ng V), depositados sobre TPS filme e plataforma de grafite. **(A)**, sinais de absorvância sobrepostos medidos em 318,398 nm, utilizando um filme de TPS (—) e uma plataforma de grafite (⋯⋯). **(B)** e **(C)**: Absorvância espectral resolvida temporalmente utilizando: **(B)** filme TPS e **(C)** plataforma de grafite convencional; $T_{\text{Pir}} = 1100$ °C e $T_{\text{At}} = 2600$ °C.



A explicação para o sinal analítico ser acompanhado de uma cauda quando plataformas convencionais são utilizadas, é a alta estabilidade térmica dos elementos quando estes se encontram na forma de carvão refratário [1, 29] sendo necessárias assim elevadas temperaturas de atomização. Devido à temperatura da plataforma se dar pela transferência de calor do tubo para a plataforma, a temperatura no centro do tubo acaba sendo menor que a do próprio tubo.

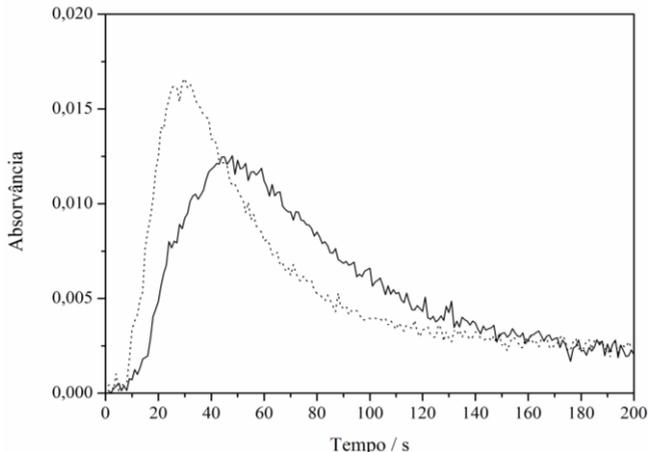
A implicação deste comportamento são limites de detecção (LOD) muito mais altos quando comparados aos demais elementos como Pb, Cd, Fe e Sb [20, 29, 34] os quais são volatilizados em temperaturas menores que 2300 °C, ou seja, uma temperatura que é alcançada facilmente mesmo sob a plataforma. Esta mesma dificuldade instrumental tem sido evidenciada por Silva *et al.* [29] a qual fez determinação de V em amostras de petróleo bruto utilizando amostragem direta de sólidos e determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (SS-ET AAS).

Ao se utilizar plataformas de amido, este se degrada por volta de 510 °C e o analito após esta degradação estará em contato direto com o tubo de grafite, onde as temperaturas alcançadas são relativamente maiores e, portanto, a atomização será relativamente mais eficiente quando comparada à atomização em plataforma convencional. Isto significa menor cauda, maior precisão e menores limites de detecção.

4.6. Comparação da análise direta de amostra sólida utilizando TPS filme e soluções de padrões aquosos

A grande perspectiva de se utilizar análise direta de sólidos para determinação de um ou mais analitos com GF AAS é a possibilidade de utilizar soluções de padrões aquosos para a construção da curva de calibração. Para verificar essa possibilidade as soluções aquosas com uma massa de analito de aproximadamente 0,3 ng de Mo e 1,3 ng de V, foram injetados diretamente na parede do tubo de grafite.

Figura 11. Comparação dos sinais de absorvância para aproximadamente 0,3 ng de Mo (—): $\approx 0,02$ mg da CRM NIST CRM 1649a, introduzido com um filme TPS (····): 15 μL de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução de Mo injetada diretamente sobre a parede do tubo. $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C.

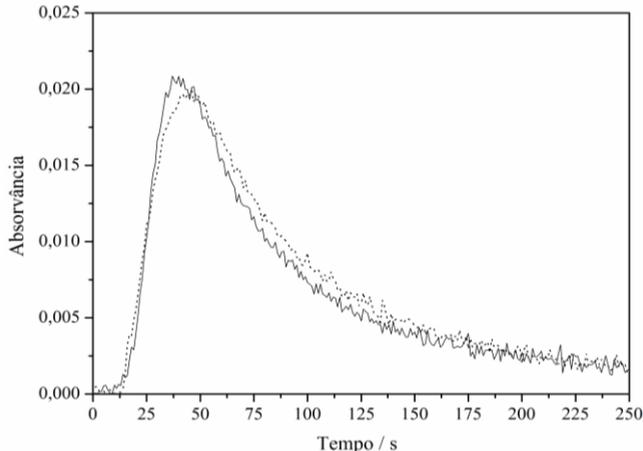


Aproximadamente a mesma massa dos analitos sob a forma de amostras sólidas foi introduzida através da plataforma TPS e submetida ao programa de temperatura na Tabela 1. Os resultados que são apresentados nas Figuras 11 e 12 mostram que, essencialmente, a mesma absorvância integrada foi obtida no caso de Mo e que os sinais eram praticamente idênticos no caso de V, indicando que as soluções de padrão aquoso poderiam ser usadas para a calibração.

O sinal transiente obtido para o Mo utilizando plataforma de amido foi similar ao resultado obtido com a análise direta do no tubo de grafite a partir de solução aquosa, não apresentando diferença significativa em termos de absorvância integrada ($A_{\text{int}} \approx 0,26$ s). A cauda observada com a utilização da plataforma de amido é a mesma observada na determinação de 0,3 ng de Mo a partir do padrão aquoso.

De maneira semelhante, o sinal analítico proveniente de 1,3 ng de V a partir de padrão aquoso e o sinal analítico proveniente da amostra sólida certificada (Figura 12), apresentou alta similaridade e mesma intensidade, demonstrando assim que a curva de calibração poderia ser feita utilizando soluções aquosas.

Figura 12. Comparação dos sinais de absorvância para aproximadamente 1,3 ng de V (—): $\approx 0,9$ mg de CRM IAEA-336, introduzido com um filme TPS (····): 6,5 uL de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução de V injetada diretamente sobre a parede do tubo. $T_{\text{Pir}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{At}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$.



4.7. Calibração e parâmetros de mérito

No método proposto, plataformas de filme TPS foram utilizadas para análise direta de sólido na determinação de Mo e V utilizando soluções de padrões aquosos para calibração. A faixa linear de trabalho foi de 0,09 a 5 ng de Mo e entre 0,5 e 20 ng de V, com uma correlação linear melhor que $R = 0,998$. Os parâmetros de mérito estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de mérito para a determinação de Mo e V utilizando HR-CS SS-GF AAS e filme TPS para análise direta de sólido com calibração utilizando padrões aquosos.

Parâmetros	Mo	V
Limite de detecção / pg	25	130
Massa característica / pg	7	18
Coefficiente linear R	0,999	0,998
Faixa linear de trabalho / ng	0,09 – 0,50	0,5 - 20

O limite de detecção (LOD) foi calculado como $3\sigma / s$ ($n = 10$), onde σ é o desvio padrão de dez medidas do branco e s é o slope da

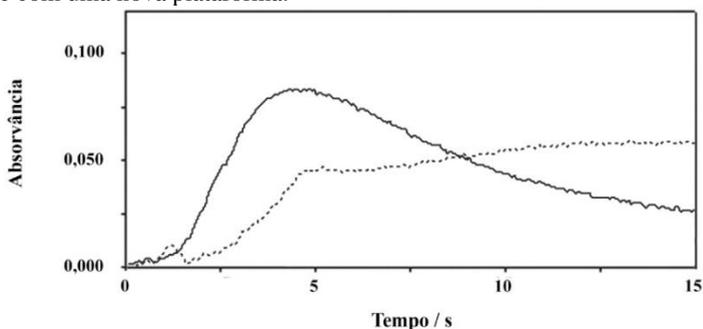
curva de calibração. O LOD encontrado para Mo e V utilizando o método proposto foi de 0,025 ng e 0,13 ng respectivamente, enquanto a massa característica, m_0 , foi de 7 pg para o Mo e 18 pg para o V.

Há muita dificuldade, particularmente no caso de Mo, para calcular parâmetros de mérito para a plataforma de grafite. A rápida deterioração do tubo de grafite e da plataforma não permite a realização de uma série de medições para a avaliação estatística dos dados.

A Figura 13 mostra um exemplo deste problema: uma quantidade de aproximadamente 0,22 mg de CRM NIST 1649a "poeira urbana" foi analisada oito vezes seguidas. A plataforma de grafite era nova no início do experimento, mas foi utilizada para todos os oito ciclos de atomização. Uma nova plataforma TPS teve que ser utilizada para cada nova atomização.

A Figura 13 mostra os sinais de atomização obtidos na oitava medida para cada uma das plataformas, o que deve ser comparado com os mostrados na Figura 9A. Estes últimos são as primeiras injeções com um novo tubo e uma nova plataforma, a única diferença é a massa da amostra, um pouco mais de três vezes maior na Figura 13.

Figura 13. Comparação dos sinais de absorvância para Mo com $\approx 0,22$ mg da CRM NIST 1649a após oito ciclos de atomização (—): plataforma de filme TPS (····): plataforma de grafite; $T_{\text{Pir}} = 1200$ °C e $T_{\text{At}} = 2650$ °C. Ambos os ciclos de medidas se iniciaram com tubos de grafite novos, e no caso de a plataforma de grafite com uma nova plataforma.



O sinal de atomização com a plataforma TPS permaneceu essencialmente o mesmo, enquanto que o sinal da amostra com plataforma de grafite sofreu alteração significativa. Na verdade, o sinal de absorvância com a última se altera em cada ciclo de atomização, tornando impossível qualquer avaliação quantitativa. Os resultados obtidos com a plataforma de grafite para V foram claramente melhores

comparados aos de Mo, no entanto aqueles obtidos com a plataforma de TPS foram ainda muito melhores, de modo que nenhuma comparação quantitativa pode ser feita.

4.8. Determinação de Mo e V em CRM por HR-CS SS-GF AAS usando filme TPS

Os resultados da determinação de Mo em quatro CRMs, NIST 1577b (fígado bovino), NCS ZC 71001 (carne de fígado), NIST 1568a (farinha de arroz) e NIST 1649a (poeira urbana) usando HR-CS SS-GF AAS e filme TPS para a introdução da amostra estão apresentados na Tabela 4. Os resultados da determinação de V em CRM 180 BCR (carvão), NIST 1648a (material particulado urbano) e NIST 1649a (pó urbano) usando a mesma técnica são mostrados na Tabela 5.

Tabela 4. Determinação de molibdênio em diferentes CRMs por HR-CS SS-GF AAS com filme TPS para introdução de amostra sólida e padrão aquoso para calibração. Os valores representam a média de três medidas \pm desvio padrão.

CRM	Certificado / $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD / %
NIST 1577b	$3,5 \pm 0,30$	$3,6 \pm 0,1$	3
NIST 1568a	$1,5 \pm 0,08$	$1,6 \pm 0,1$	6
NCS ZC 71001	$3,8 \pm 0,30$	$3,5 \pm 0,3$	8
NIST 1649a	$13,5 \pm 0,90$	$13,9 \pm 0,5$	3

Tabela 5. Determinação de vanádio em diferentes CRMs por HR-CS SS-GF AAS com filme TPS para introdução de amostra sólida e padrão aquoso para calibração. Os valores representam a média de três medidas \pm desvio padrão.

CRM	Certificado / $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD / %
NIST 1649a	345 ± 13	336 ± 24	7
NIST 1648a	127 ± 11	132 ± 2	1
BCR 180	19 ± 1	21 ± 1	7

Em todas as determinações os valores encontrados estavam de acordo com os certificados em um intervalo de confiança de 95% (teste t de Student, $p > 0,05$), com desvio padrão relativo (RSD) menor do que

8%. Isto mostra que a HR-CS SS-GF AAS utilizando a nova abordagem de introdução da amostra sobre uma película TPS e calibração com padrões aquosos pode ser utilizada para este tipo de análise.

4.9. Conclusão

Um dos resultados mais benéficos do uso de um filme de TPS para a introdução direta SS em GF AAS foi o tempo de vida dos tubos de grafite, que aumentou de forma significativa em comparação com a utilização de plataformas de grafite convencionais. Isto se deve principalmente à menor cauda dos sinais de absorvância, o que resulta diretamente numa redução do tempo de atomização. Este é um ponto importante porque está diretamente relacionado com o custo de análise.

Os melhores resultados encontrados para a confecção do filme foram a partir da mistura de amido e sorbitol na proporção 70/30 (m/m). O uso deste filme como suporte para amostras sólidas permitiu a obtenção de sinais mais analíticos quando comparados às determinações que utilizam plataforma de L'vov.

Uma análise individual leva cerca de 90 segundos, e para três elementos somaria um tempo de 270 s. O método sequencial e simultâneo realiza essa determinação em aproximadamente 120 s, agilizando o processo em 150 s para cada determinação. Esse fato torna o método mais rotineiro comparado às determinações individuais.

Um importante resultado encontrado é a possibilidade de utilizar padrões aquosos para a construção das curvas de calibração, pois os resultados para amostra sólida e para padrão aquoso apresentaram alta similaridade, aumentando o que torna o método mais simples e atrativo. Outro ponto importante é o fato de os RSD's encontrados em todas as determinações foram muito baixos para análise direta SS, demonstrando a repetibilidade dos sinais analíticos mesmo para amostras complexas, como carvão e materiais biológicos.

Podem-se esperar que a utilização de plataformas de amido para análise por SS-GF AAS seja estendida para a determinação de outros elementos refratários no futuro.

PARTE 2: DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Ni E Sb EM SEQUÊNCIA À DETERMINAÇÃO DE Cd

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) que possui dois tipos de atomizadores em diferentes compartimentos: chama e tubo de grafite aquecido transversalmente.

Para a determinação de Ni e Sb foram usadas as linhas em 231,096 nm e 231,147 nm, com uma sensibilidade de 59% e 34%, respectivamente, enquanto a linha principal em 228,802 nm foi usada para Cd. Todas as medidas foram feitas com 300 varreduras por leitura, com uma integração de 10 ms cada.

Foram usados tubos de grafite com recobrimento pirolítico e plataforma PIN integrada (Analytik Jena, Part No. 407- A81.025) e um amostrador automático MPE 60 para as medidas com padrão aquoso. A absorvância integrada de três pixels foi considerada (“peak volume selected absorbance”, PVSA, $A_{\Sigma 3}$, int) [78], resultando na melhor razão sinal/ruído. Argônio com pureza de 99,996% (Oxilar, Florianópolis, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga.

Para determinação nos materiais certificados foi feita digestão através de um forno de micro-ondas TOPwave (Analytik Jena) e com temperatura e pressão controladas sem contato em cada um dos oito frascos digestivos.

5.2. Reagentes e material de referência

Todos os reagentes usados neste trabalho possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Água destilada e deionizada obtida de um sistema Model Mega ROUP Megapurity (Equisul, Pelotas, Brasil) com uma resistividade específica de 18 M Ω cm foi usada para a diluição das amostras digeridas e preparação das soluções de calibração. Todos os frascos foram limpos com ácido nítrico 30% v/v por 24 horas e então com água deionizada por três vezes antes de serem usados.

Os padrões foram preparados através de uma série de diluições com água de uma solução estoque. A solução estoque de antimônio ($1,269 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada de Sb_2O_3 (SPEX, Edison, EUA). Padrão de níquel foi preparado de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} (Merck, Darmstadt, Alemanha), e de cádmio foi preparado de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA).

Foi usada uma solução estoque contendo 1000 mg L^{-1} de Ru (Fluka, Buchs, Suíça), Ir (Sigma-Aldrich), Zr (Fluka) e Pd (Sigma-Aldrich) para o recobrimento da plataforma para o estudo de modificador permanente. Dez injeções de $40 \mu\text{L}$ da solução estoque, cada injeção seguida por um programa de temperatura especificado na Tabela 6, foram realizadas para recobrir a plataforma com um total de $400 \mu\text{g}$ de modificador. Para a solução de Pd/ Mg uma solução estoque de 10 g L^{-1} de Pd (Merck) e 10 g L^{-1} de Mg (Sigma-Aldrich) foram utilizadas e diluídas para uma concentração final de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ Pd e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Mg, da qual $5 \mu\text{L}$ foi adicionado no início de cada leitura em que o modificador foi utilizado.

Tabela 6. Programa de temperatura utilizado para a deposição dos modificadores na plataforma. Vazão de gás de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ em todas as etapas.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
1	130	7	20
2	200	5	20
3	300	50	15
4	1000	1500	15
5	2000 ^a ; 2300 ^b	500	4

^a Ir, Pd e Ru; ^b Zr

Para a realização do procedimento de digestão das amostras, foi utilizada água régia (mistura de ácido nítrico: ácido clorídrico 1:3), sendo adquiridos da Sigma-Aldrich e Fluka respectivamente.

Os seguintes materiais certificados de referência (CRM) foram utilizados: BCR 679, “repolho branco” (European Commission, Community Bureau of Reference, Brussels, Bélgica) e CTA-VTL-2, “semente de tabaco de Virgínia” (Department of Analytical Chemistry, Institute of nuclear chemistry and technology, Warszawa, Polónia).

A massa característica, m_0 , é a massa de analito necessária para gerar uma absorvância integrada de $0,0044 \text{ s}$. O LOD é definido como

três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração; o LOQ é baseado em dez vezes o desvio padrão das mesmas medidas dividido pela inclinação da curva.

5.3. Digestão assistida por micro-ondas

Para a determinação, os materiais certificados foram digeridos com uma mistura de 2 mL de ácido nítrico e 6 mL de ácido clorídrico em um forno de micro-ondas TOPwave. Cerca de 200 mg de material certificado foi pesado e inserido nos frascos do sistema digestivo; os 8 mL da mistura foram adicionados, os frascos fechados, inseridos no forno e o programa da Tabela 7 foi executado.

Tabela 7. Condições para a digestão parcial da CRM com ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção de 1:3 no forno de micro-ondas TOPwave.

Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2
Temperatura / °C	140	200
Pressão Máxima / bar	40	40
Rampa / °C min ⁻¹	8	1
Tempo / min	10	15

Após isso, os frascos foram resfriados à temperatura de ambiente por 24 horas e abertos cuidadosamente. O conteúdo de cada frasco foi diluído para 15 mL com água ultra-pura antes da análise.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Adaptação do equipamento ao programa de temperatura para a determinação sequencial e simultânea

Anteriormente à realização das análises envolvendo Cd, Ni e Sb, foi necessário realizar uma adaptação do programa de temperatura para possibilitar a determinação simultânea e sequencial. Essa adaptação foi realizada em colaboração de Álvaro T. Duarte.

Teoricamente, o Contraa 700 não possui a capacidade para uma determinação sequencial, somente a simultânea com características bem específicas já discutidas no Item 1.4. Porém, Álvaro e col. [23], conseguiram realizar um programa com essa característica utilizando uma facilidade do equipamento.

O software do equipamento torna possível deixar salvo dois programas de temperatura em um mesmo método. Assim, utilizando amostras líquidas e o autosampler, o equipamento realiza as análises de um programa de temperatura, e ao finalizar a sequência muda o comprimento de onda, realizando as análises para o segundo programa de temperatura. Álvaro criou dois programas de temperaturas que se complementam.

Assim, neste trabalho, o programa de temperatura do Cd finaliza na etapa de atomização e realiza a mudança do comprimento de onda sem a etapa de limpeza. E o programa do Ni e Sb se inicia na etapa de pirólise, com a mesma temperatura utilizada na atomização de Cd. Dessa forma é a combinação dos programas de temperatura que torna o método sequencial e simultâneo.

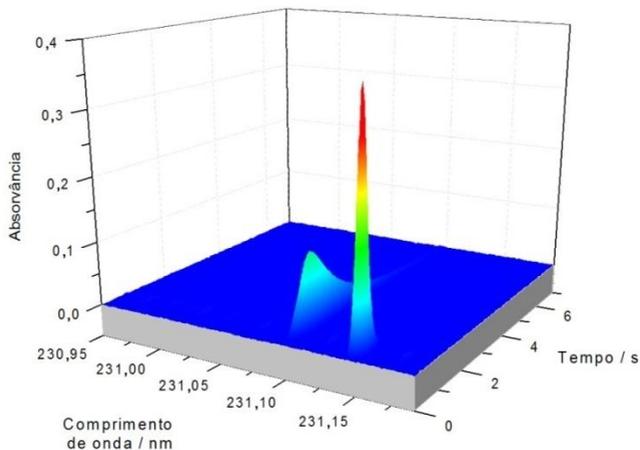
O equipamento resfria antes da mudança do comprimento de onda por entender que são dois programas de temperatura diferentes, e que uma nova amostra deve ser inserida.

6.2. Escolha de elementos e linhas analíticas

Na determinação simultânea, foram utilizados os comprimentos de onda em 231,096 nm para o Ni e em 231,147 nm para o Sb, linhas secundárias com sensibilidade de 59% e 34% respectivamente, comparadas com as linhas mais sensíveis. Essa condição foi pré-definida devido à proximidade de absorção das linhas em uma mesma

janela espectral de 0,400 nm (Figura 14), faixa limitada pelo equipamento.

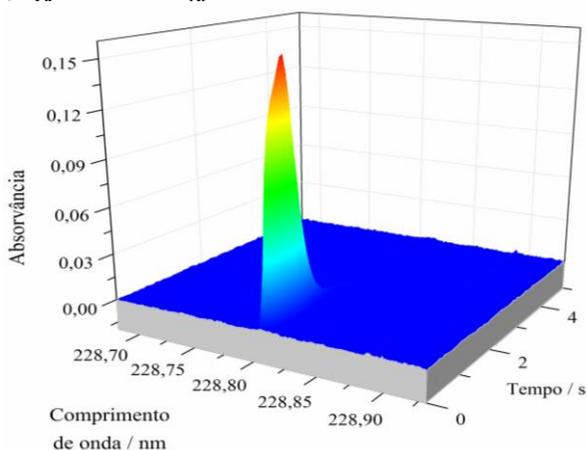
Figura 14. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o antimônio e o níquel em padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 231,075 nm, $T_{\text{Pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{At}} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Em contrapartida, Cd pôde ser determinado em sua linha primária em 228,802 nm (Figura 15), anteriormente à determinação simultânea. Cádmio foi escolhido devido à sua baixa temperatura de atomização. Essa temperatura é utilizada como temperatura de pirólise de Ni e Sb anterior à troca de comprimento de onda do equipamento.

As curvas de pirólise e atomização para Cd foram otimizadas em função das melhores condições para o Sb, devido à baixa sensibilidade deste (34%) em relação aos outros dois elementos. Dessa forma, os estudos foram realizados sem modificador químico, e com a adição de modificadores químicos, com o propósito de determinar os três elementos em uma mesma alíquota sem perda de sensibilidade.

Figura 15. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cádmio em padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 228,825 nm, $T_{\text{Pir}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{At}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



6.3. Otimização das curvas de pirólise e atomização para Ni e Sb

Inicialmente, foi realizado um estudo com diversos modificadores químicos buscando temperaturas de compromisso para a maior eficiência na determinação simultânea de antimônio e níquel. Para cada modificador uma temperatura de compromisso foi escolhida, tanto para a pirólise quanto para a atomização.

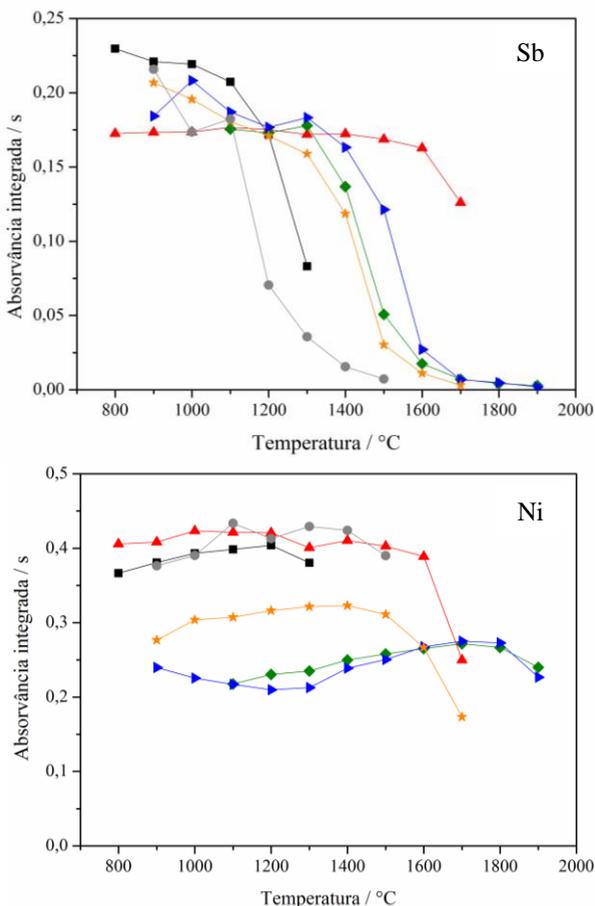
6.3.1. Otimização das temperaturas de pirólise

Na Figura 16 é possível observar as curvas de pirólise para o Sb e Ni obtidas simultaneamente, utilizando diferentes modificadores químicos e com ausência de modificador.

Níquel permaneceu estável na ausência de modificador e na presença de todos os modificadores químicos, com temperaturas maiores a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, tornando a escolha do uso ou não dos modificadores químicos restrita ao comportamento do Sb. Assim, as maiores temperaturas de pirólise obtidas para o Sb foram: Pd/Mg ($1600\text{ }^{\circ}\text{C}$); Zr, Ir e Ru ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$); sem modificador químico e Pd ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), e as

maiores respostas analíticas foram obtidas na ausência de modificador químico, ou na presença de Pd/Mg, Ru ou Ir.

Figura 16. Curvas de pirólise obtidas por HR-CS GF AAS para antimônio e níquel em soluções aquosas sem modificador (■), com adição de 5 μ L de Pd/Mg (▲), com recobrimento de Ru (◆), Ir (▶), Zr (★) e Pd (●), com $T_{At} = 2200$ °C.

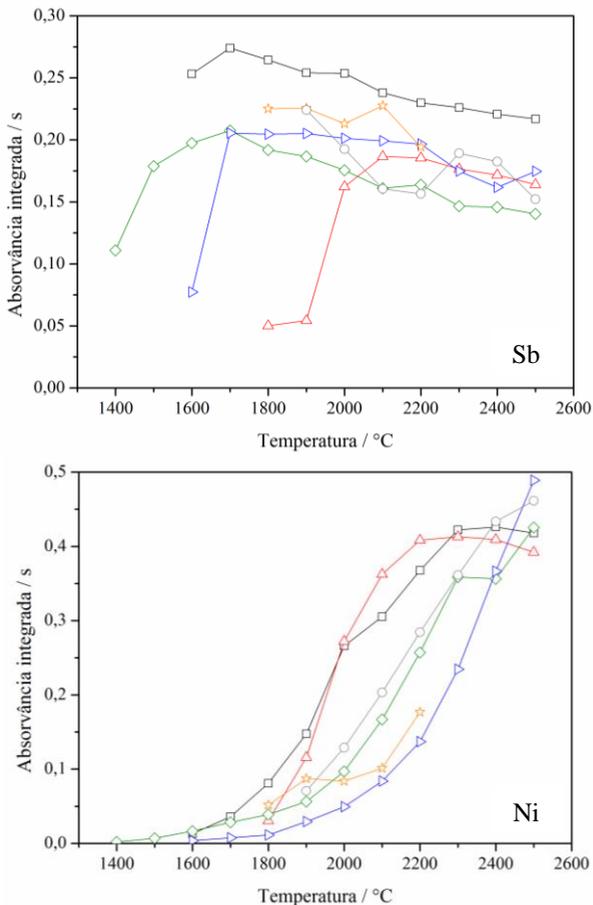


6.3.2. Otimização das temperaturas de atomização

Com base nas temperaturas de pirólise ótimas encontradas nos estudos realizados no item 4.2.1, as temperaturas de atomização para Sb

e Ni foram avaliadas, na presença dos diferentes modificadores químicos, bem como na ausência deles. Os resultados estão demonstrados na Figura 17.

Figura 17. Curvas de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para antimônio e níquel sem modificador (\square), com adição de 5 μL de Pd/ Mg (Δ), com recobrimento de Ru (\diamond), Ir (\triangleright), Zr (\star) e Pd (\circ), com $T_{\text{pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sem modificador, com Pd/Mg e Pd), $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com Zr) e $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com Ru, Ir) para as curvas de atomização.



É possível observar que as maiores temperaturas de atomização encontradas para o Sb alcançam até $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto as temperaturas

ótimas para a atomização de Ni são, em geral, maiores que 2300 °C. Dessa forma, não é possível encontrar uma temperatura ótima para atomização de Sb e Ni simultaneamente, exigindo a escolha de uma temperatura de compromisso.

Dentre os modificadores estudados, o uso de Pd/Mg e a ausência de modificador químico demonstraram resultados satisfatórios para tal decisão. O Pd/Mg apresentou temperaturas de atomização para o Sb em torno de 2200 °C, temperatura muito similar à de Ni. Este fato também foi observado na ausência de modificador químico, com temperaturas de 2000 °C e 2300 °C para Sb e Ni, respectivamente. Apesar da perda de sensibilidade para o Sb em temperaturas acima de 1700 °C, os valores ainda são superiores aos encontrados nos estudos envolvendo modificadores químicos (Zr, Ir, Ru e Pd).

O Pd, além de apresentar baixa temperatura de atomização para o Sb (1900 °C) em relação ao Ni (2500 °C), também apresentou um perfil distorcido, dificultando a reprodutibilidade do sinal analítico, desta forma a ausência de modificador químico e o Pd/Mg foram as condições fixadas para as otimizações da determinação sequencial.

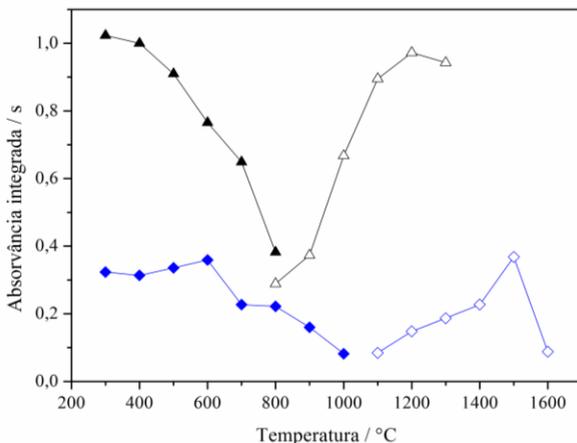
6.4. Otimização das curvas de pirólise e atomização para Cd

Com as condições para o Ni e Sb otimizadas (item 4.2), a próxima etapa foi avaliar o comportamento do Cd na ausência de modificador químico, e na presença de Pd/Mg (Figura 18).

O emprego de Pd/Mg como modificador químico apresentou maior temperatura de pirólise (600 °C) quando comparada à temperatura obtida sem modificador (300 °C). Este fato também é observado no estudo da temperatura de atomização: 1500 °C na presença de Pd/Mg; 1200 °C na ausência de modificador químico. No entanto, a sensibilidade do Cd diminui significativamente na sua presença (≈ 60%).

A temperatura de atomização do Cd deve se relacionar com a temperatura de pirólise do Ni e Sb para a determinação sequencial. Como observado na Figura 17, as temperaturas ótimas de pirólise na presença de Pd/ Mg foram de 1600 °C, e de 1200 °C na ausência de modificador, para o Ni e Sb. Ambas as condições observadas na Figura 18 - a ausência de modificador ou o uso de Pd/Mg - se adequam à exigência.

Figura 18. Curvas de pirólise e atomização, obtidas por HR-CS GF AAS para o Cd sem modificador (\blacktriangle , \triangle) e com adição de Pd/Mg (\blacklozenge , \lozenge) com $T_{At} = 1500$ °C.



Dessa forma, a ausência de modificador químico pode ser selecionada baseada em sua maior resposta analítica tanto para o Cd quanto para o Sb.

6.5. Otimização do programa de temperatura

A maior diferença do programa de temperatura comum e o utilizado na determinação dos três elementos é a presença de uma etapa de resfriamento, exigida pelo equipamento para que ocorra a mudança de comprimento de onda, possível de ser observado na Tabela 8.

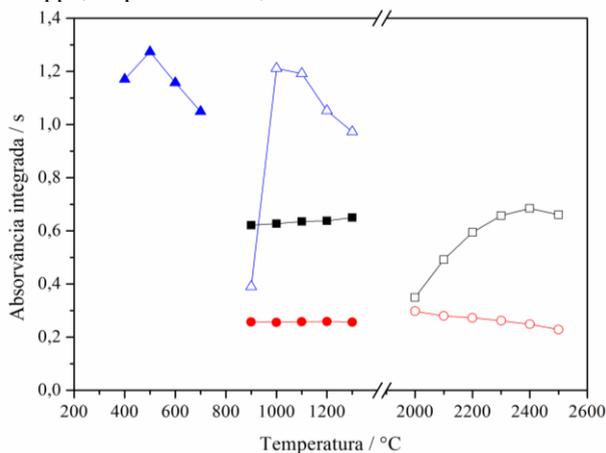
Tabela 8. Programa de temperatura para a determinação sequencial e simultânea de Cd, Ni e Sb, vazão de gás argônio de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ em todas as etapas, exceto na atomização, na qual a vazão foi desligada.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
Secagem 1	90	3	20
Secagem 2	120	5	10
Pirólise	500	300	15
Atomização	1000	3000	5
<i>Resfriamento e mudança de comprimento de onda</i>			
Pirólise	1000	800	1
Atomização	2400	3000	5
Limpeza	2550	500	4

A temperatura de atomização do Cd, e de pirólise do Ni e do Sb, aparece duas vezes, repetição essa necessária pela limitação instrumental.

Como os estudos anteriores foram realizados separadamente, fez-se necessário analisar o comportamento dos analitos frente ao programa de temperatura completo. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 19.

Figura 19. Curvas de pirólise e atomização obtidas por HR-CS GF AAS para a determinação de cádmio (\blacktriangle , \triangle) anterior à determinação simultânea de níquel (\blacksquare , \square) e antimônio (\bullet , \circ), com $T_{\text{Pir/Atom}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise de cádmio, $T_{\text{Atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise de níquel e antimônio, em concentrações de 10 ppb, 100 ppb e 300 ppb, respectivamente, na ausência de modificador.



A utilização das três temperaturas (T_{Pir} , $T_{\text{Pir}/T_{\text{Atom}}}$ e T_{Atom}) dá origem a um gráfico diferente dos discutidos nos itens 6.3 e 6.4. A primeira otimização, a temperatura de pirólise do Cd, não tem influência sobre Ni e Sb, já que as temperaturas estão muito abaixo da temperatura intermediária, de forma que os valores obtidos para Ni e Sb nessa etapa podem ser desconsiderados.

A temperatura de pirólise do Cd apresenta valores semelhantes aos da Figura 18, com sua temperatura máxima acima do anteriormente encontrado (300 °C) em 500 °C. Em compensação, a temperatura intermediária apresentou decréscimo à anterior encontrada (1200 °C), apresentando-se ótima em 1000 °C. Por fim, a temperatura de atomização a análise simultânea apresentou valores semelhantes ao

anteriormente encontrado na Figura 17, de 2400 °C e 2300 °C respectivamente.

Os valores estão de acordo com os anteriormente discutidos, de forma que se torna, afinal, plausível a criação de um programa de temperatura capaz de determinar, em uma mesma alíquota, Cd, Ni e Sb.

6.6. Parâmetros de mérito

Tendo as condições do programa de temperatura otimizadas, as mesmas foram utilizadas para a construção das curvas de calibração com padrão aquoso. As equações de regressão linear, os coeficientes de correlação (R), as m_0 , LOD e LOQ obtidos para Cd, Ni e Sb são apresentados na Tabela 9. Os cálculos de concentração foram realizados como base em um volume de 10 μL .

Tabela 9. Parâmetros de mérito para a determinação seqüencial e simultânea de Cd, Ni e Sb por HR-CS GF AAS.

	Cd	Ni	Sb
Equação da reta	$A_{\text{int}} = 2,7399m_{\text{Cd}} - 0,0391$	$A_{\text{int}} = 0,3173m_{\text{Ni}} - 0,0019$	$A_{\text{int}} = 0,0795m_{\text{Sb}} + 0,0272$
R	0,9932	0,9995	0,9956
LOD	1 pg ou 0,1 $\mu\text{g/L}$	0,06 ng ou 6 $\mu\text{g/L}$	0,06 ng ou 6 $\mu\text{g/L}$
LOQ	4 pg ou 0,4 $\mu\text{g/L}$	0,19 ng ou 19 $\mu\text{g/L}$	0,19 ng ou 19 $\mu\text{g/L}$
m_0	16 pg	20 pg	29 pg

6.7. Verificação de exatidão

Dois materiais de referência certificados (CRM) foram analisados, CTA-VTL-2 (“folhas de tabaco de Virgínia”) e BCR 679 (“repolho branco”), e os resultados estão dispostos na Tabela 10. Todos os valores encontrados estão de acordo com os certificados em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 10. Determinação de Cd, Ni e Sb em CRM usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$.

CRM	Analito	Certificado	Encontrado
CTA-VTL-2	Cd	$1,52 \pm 0,17$	$1,2 \pm 0,30$
	Ni	$1,98 \pm 0,21$	$1,89 \pm 0,02$
	Sb	$0,31 \pm 0,025$	$0,26 \pm 0,05$
BCR 679	Cd	$1,66 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,40$
	Ni	$27 \pm 0,8$	$25,6 \pm 1,00$
	Sb	$0,0206 \pm 0,0026$	<LOQ*

*Valor encontrado na Tabela 9.

6.8. Conclusão

Uma das principais desvantagens da GF AAS é o tempo de análise exigido para cada elemento determinado. A utilização de apenas um programa de temperatura para a determinação de três elementos surge como uma vantagem, otimizando o tempo de análise e diminuindo a quantidade de amostra necessária para desenvolvimento do método.

Apenas um programa de temperatura também diminui o custo de análise, pois exige um menor número de tubos de grafite para otimização das temperaturas e criação das curvas de calibração.

As combinações de linhas são limitadas, pois apenas Hg e Cd possuem temperaturas de atomização relativamente mais baixas. Ainda assim são elementos de importante determinação, e possuem temperaturas de atomização passíveis de combinar com uma gama de analitos menos voláteis. É possível esperar outros programas de temperatura que combinam esses analitos com outros elementos menos voláteis.

7. REFERÊNCIAS

1. WELZ, B.; SPERLING, M.; RESANO, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
2. BECKER-ROSS, H. et al. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 9, p.1015-1030, 2006.
3. WELZ, B. et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p.873-883, set. 2007.
4. WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p.108-117, 1955.
5. BECKER-ROSS, H. et al. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 355, n. 3-4, p.300-303, 1996.
6. FLOREK, S.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 355, n. 3-4, p.269-271, 1996.
7. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.v.. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 9-10, p.1367-1375, 1997.
8. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS - determination of selenium and arsenic in human urine. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 15, n. 2, p.137-141, 2000.
9. RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E.. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical

review of current possibilities. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 88, p.85-97, 2013.

10. WELZ, B. et al. **High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

11. BECKER-ROSS, H. et al. Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 10, p.1493-1504, 2002.

12. WELZ, B. et al. High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry - A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p.327-354, 2010.

13. RESANO, M. et al. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p.321-328, 2011.

14. JONES, B. T.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection. **Anal. Chem.**, v. 61, n. 15, p.1670-1674, 1989.

15. FERNANDO, R.; JONES, B. T. Continuum-source graphite-furnace atomic absorption spectrometry with photodiode array detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 49, n. 6, p.615-626, 1994.

16. RUST, J. A. et al. Advances with tungsten coil atomizers: Continuum source atomic absorption and emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p.589-598, 2005.

17. DITTERT, I. M. et al. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source

graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 25, n. 4, p.590-595, 2010.

18. DITTERT, I. M. et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p.537-543, 2009.

19. QUADROS, D. P. C. et al. Evaluation of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Samples by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy Fuels**, v. 24, n. 11, p.5907-5911, 2010.

20. VIGNOLA, F. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 2, p.333-336, 2010.

21. dos SANTOS, L. M. G. dos; et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in beans and soil of different regions of Brazil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p.10089-10094, 2009.

22. dos SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 2, p.577-583, 2009.

23. DUARTE, A. T. et al. Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**, v. 115, p.55-60, 2013.

24. ARAUJO, R. G. O. et al. Determination of mercury in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p.378-382, 2011.

25. de ANDRADE, C. K. et al. Direct determination of Cd, Pb and Cr in honey by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 146, p.166-173, 2014.
26. OLIVEIRA, H. R. et al. Development of methods for the determination of cadmium and thallium in oil shale by-products with graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct analysis. **Microchemical Journal**, v. 116, p.55-61, 2014.
27. MARETTOVÁ, E.; MARETTA, M.; LEGÁTH, J.. Toxic effects of cadmium on testis of birds and mammals: A review. **Animal Reproduction Science**, v. 155, p.1-10, 2015.
28. da SILVA, A. F. et al. Determination of mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 21, n. 11, p.1321-1326, 2006.
29. SILVA, M et al. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. **Talanta**, v. 71, n. 5, p.1877-1885, 2007.
30. VALE, M. G. R. et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p.131-140, 2004.
31. GÓMEZ-NIETO, B. et al. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 116, p.860-865, nov. 2013.
32. SHALTOUT, Abdallah A.; WELZ, Bernhard; CASTILHO, Ivan N.b.. Determinations of Sb and Mo in Cairo's dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Atmospheric Environment**, v. 81, p.18-24, 2013.

33. ZHANG, L. et al. Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology. **Talanta**, v. 72, n. 2, p.723-729, 2007.
34. ARAUJO, R. G. O. et al. Correction of structured molecular background by means of high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - Determination of antimony in sediment reference materials using direct solid sampling. **Talanta**, v. 80, n. 2, p.846-852, 2009.
35. BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p.58-67, 2005.
36. SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman Companhia Ed, 2009.
37. WELZ, B. et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 7-8, p.2085-2095, 2007.
38. SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 41, n. 11, p.1157-1165, 1986.
39. VOLYNSKY, A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 12, p.1799-1821, 2004.
40. WELZ, B. et al. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 4. Interference of sulfate in the determination of selenium. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, n. 3, p.505-509, 1992.
41. WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R.. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption

- spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, n. 8, p.1257-1271, 1992.
42. SULCEK, Z.; POVONDRA, P. **Methods of Decomposition in Inorganic Analysis**. Boca Ratón: CRC Press, 1989.
43. ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. Nova York: J.W.S. Chichester, 1991.
44. KINGSTON, H. M. S.; HASWELL, S. J. (Ed.). **Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications**. Ohio: American Chemical Society, 1997.
45. JACKSON, K. W. (Ed.). **Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry**. Nova York: J. W. Sons, 1999.
46. KURFÜRST, U. (Ed.). **Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP**. 1998. ed. Berlim: Springer, 1998.
47. BENDICHO, C.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 6, n. 5, p.353-374, 1991.
48. BAUCCELLS, M.; LACORT, G.; ROURA, M. Determination of cadmium and molybdenum in soil extracts by graphite furnace atomic-absorption and inductively coupled plasma spectrometry. **Analyst**, v. 110, n. 12, p.1423-1429, 1985.
49. CAL-PRIETO, M. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**, v. 56, n. 1, p.1-51, 2002.
50. MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: Emprego da técnica na análise direta de amostras. **Quím. Nova**, v. 21, n. 4, p.459-466, 1998.

51. BELARRA, M. A. et al. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 21, n. 12, p.828-839, 2002.
52. SLAVIN, W.. Graphite furnace AAS. In: CANTLE, John Edward (Ed.). **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. Nova York: Elsevier, 1994. p. 53-85.
53. BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2ª ed. São Paulo: Fundação Cargill, 1985.
54. MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Sem. Ci. Agr.**, v. 31, n. 1, p.137-155, 2010.
55. FARIAS, M. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Quím. Nova**, v. 35, n. 3, p.546-552, 2012.
56. Organization, W. H. *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*. WHO food additives. Acessado em: <http://www.codexalimentarius.org/>.
57. Registry, A.T.S.D.R., *Top 20 Hazardous Substances from the CERCLA Priority List of Hazardous Substances for 2005*. Acessado em: <http://www.atsdr.cdc.gov/>
58. AVZIANOVA, E.; BROOKS, S. D. Analysis of nickel (II) in particulate matter by Raman microspectroscopy. **Journal Of Aerosol Science**, v. 67, p.207-214, 2014.
59. COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 73, p.229-238, abr. 2013.
60. MARTÍN-CAMEÁN, A. et al. Development and validation of an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of cobalt, chromium, copper and nickel in oral mucosa cells. **Microchemical Journal**, v. 114, p.73-79, 2014.

61. UNGUREANU, G. et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **Journal Of Environmental Management**, v. 151, p.326-342, 2015.
62. FILELLA, M.; BELZILE, N.; CHEN, Y. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. **Earth-science Reviews**, v. 59, n. 1-4, p.265-285, 2002.
63. PIERART, A. et al. Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p.219-234, 2015.
64. WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 39, n. 2-3, p.237-242, 1984.
65. WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G. Chemical reactions of chromium and vanadium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p.527-531, 1985.
66. STURGEON, R. E.; CHAKRABARTI, C. L.; LANGFORD, C. H.. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 48, n. 12, p.1792-1807, 1976. American Chemical Society (ACS).
67. STYRIS, D. L.; KAYE, J. H.. Mechanisms of vaporization of vanadium pentoxide from vitreous carbon and tantalum furnaces by combined atomic absorption/mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 54, n. 6, p.864-869, 1982.
68. HOLCOMBE, J. A. Fallacies in deducing gas phase reactions in electrothermal atomization through the use of Arrhenius plots. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 44, n. 10, p.975-983, 1989.
69. PANTANO, P.; SNEDDON, J. Effect of Atomization Surface on the Quantitation of Vanadium by Electrothermal Atomization Atomic

Absorption Spectrometry. **Appl Spectrosc**, v. 43, n. 3, p.504-511, 1 mar. 1989.

70. MERIAN, E. et al (Ed.). **Elements and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1991.

71. ZEMBERYOVÁ, M. et al. Determination of molybdenum in extracts of soil and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure. **Talanta**, v. 82, n. 2, p.582-586, 2010.

72. SPERLING, M. et al. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 51, n. 9-10, p.897-930, 1996.

73. SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C.. Graphite-tube effects on perchloric acid interferences on aluminum and thallium in the stabilized-temperature platform furnace. **Analytica Chimica Acta**, v. 138, p.103-110, 1982.

74. TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal Of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p.151-165, mar. 2004.

75. DA ROZ, A. L. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p.417-424, 2006.

76. CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, p.1-8, 2006.

77. CASTILHO, I. N. B. et al. Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. **Talanta**, v. 88, p.689-695, 2012.

78. HEITMANN, U. et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 11, p.1222-1230, 2007.