

Patricia Passos Arcênio

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE CLORO E BROMO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNO DE
GRAFITE EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL POR
SUSPENSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Tatiane de
Andrade Maranhão

Florianópolis
2016

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

Arcênio, Patricia P.

Desenvolvimento de métodos para a determinação de cloro e bromo por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite em amostras de interesse ambiental por suspensão / Patricia P. Arcênio ; orientadora, Tatiane de A. Maranhão - Florianópolis, SC, 2016.

106 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. cloro. 3. bromo. 4. análise em suspensão. 5. HR-CS MAS. I. Maranhão, Tatiane de A.. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Patricia Passos Arcênio

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE CLORO E BROMO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNE DE
GRAFITE EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL POR
SUSPENSÃO**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 07 de Março de 2016.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Tatiane de Andrade
Maranhão
Orientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Luiz Augusto S.
Madureira
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Luciano Vitali
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Eduardo Carasek da
Rocha
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Rennan Geovanny O.
Araujo
Universidade Federal da Bahia

AGRADECIMENTOS

Força, companheirismo e compreensão são os principais valores que levo comigo da excelente orientação que recebi. Agradeço com imenso carinho todo o apoio que tive no decorrer desse aprendizado. Sou muito grata a você, professora Tatiane de A. Maranhão, pela oportunidade de trabalho, pelos congressos, as viagens, as aulas e pelo grande apoio que você me ofereceu, sempre com muito entusiasmo e acreditando no meu trabalho.

Sou grata também ao grupo do laboratório que me acompanhou durante toda esta minha caminhada, sempre com boas risadas, desabafos e muito café. Agradeço em especial a Jesse que cuidou de mim desde o início, me ensinando com toda a paciência do mundo apesar da clássica frase que vive repetindo: *“Você foi o abacaxi que eu tive que descascar!”*.

O período do mestrado foi rápido, porém intenso. Foram dois anos de muita alegria, entusiasmo, frustrações e estresses. Durante esse período recebi todo o apoio e incentivo dos meus pais. Sou muito grata pelo carinho e amor que sempre me deram, eles são os seres mais importante da minha vida. Ainda agradeço pelo companheirismo e paciência do meu irmão Bruno Matheus, que esteve do meu lado me segurando nos momentos de aperto, sinto que tenho muito a aprender com ele.

Agradeço o meu namorado Ian que muitas vezes apesar de discordar das minhas atitudes por motivos de preocupação, sempre sentiu muito orgulho das minhas decisões e esteve presente em todos os momentos.

Sou muito grata aos meus amigos do Pa-Kua, que sem citar nomes porque são muitos, contribuíram para o meu crescimento através de lições, ações e olhares.

E por fim, agradeço o órgão financiador da bolsa, CNPq e a Petrobrás pela disponibilização das amostras. Finalizo esse ciclo com este trabalho mas carrego comigo todos os ensinamentos adquiridos desta caminhada.

Agradecida.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido dois métodos analíticos para a determinação de Cl e Br por HR-CS MAS em forno de grafite, utilizando pela primeira vez o cloreto de cálcio (CaCl) para a determinação de cloro no comprimento de onda 593,3887 nm e a molécula brometo de estrôncio (SrBr) na região 666,2985 nm através da análise em suspensão. As otimizações dos métodos foram realizadas utilizando soluções aquosas a partir dos compostos NH₄Cl e KBr. Como geradores das moléculas foram empregados Ca(NO₃)₂ e Sr(NO₃)₂. A plataforma do forno de grafite foi recoberta com modificador permanente W (520 µg) e Pd (10 µg) foi introduzido a cada ciclo de injeção como modificador químico para a determinação dos dois elementos (Cl e Br). Foram otimizadas as temperaturas de pirólise em 1000 °C, e de vaporização em 2300 e 2400 °C para formação de CaCl e SrBr, respectivamente. A otimização das concentrações dos precursores formadores das moléculas, Ca e Sr, foi realizada através de estudos univariado e multivariado, chegando a uma proporção de 1 Cl:2000 Ca e 1 Br:560 Sr, respectivamente. O tratamento das amostras foi proposto por meio de um preparo simples de uma suspensão com a adição de ácido, surfactante e água. Para análise de Br foram utilizados dois materiais de referência certificados, referentes a cinzas volantes (BCR176R) e material particulado urbano (NIST1648a). Foi necessário uma calibração por adição de analito, obtendo-se LOD de 0,2 e 0,09 mg L⁻¹ de Br para BCR176R e NIST1648a, respectivamente. A verificação da exatidão do método para a determinação do Cl foi realizada utilizando dois materiais de referência certificados, referentes a material particulado urbano (NIST1648a), partículas de escape veicular (NIES 8), material de esgoto doméstico (BCR 144R) e duas amostras reais de resíduos ambientais. Foi necessário o uso da calibração por simulação de matriz somente para uma amostra real (material particulado PM10), apresentando LOD de 0,15 mg L⁻¹ de Cl. Para as demais amostras a determinação foi realizada usando uma calibração externa que mostrou-se apropriada com um LOD de 0,03 mg L⁻¹ de Cl. O método foi eficiente apresentando uma boa precisão, com RSD de 3 % para as determinações de Cl e 3 a 9 % para as determinações de Br, além disso demonstrou adequada exatidão para a análise proposta.

Palavras-Chave: cloro, bromo, análise em suspensão, HR-CS MAS.

ABSTRACT

This work developed two analytical methods for the determination of Cl and Br for HR-CS MAS in graphite furnace, first time using calcium chloride (CaCl) for the determination of chlorine at wavelength 593,3887 nm and the molecule strontium bromide (SrBr) at region 666,2985 nm through analysis the suspension. The optimization of the methods were performed using aqueous solutions from compounds NH₄Cl and KBr. As generators of molecules were used Ca(NO₃)₂ and Sr(NO₃)₂. The graphite furnace platform was covered with permanent modifier W (520 µg) and Pd (10 µg) was added to each injection cycle as a chemical modifier. Temperatures of pyrolysis have been optimized to 1000 ° C, and vaporization to 2300 and 2400 ° C to CaCl and SrBr, respectively. The optimization of the concentration of Ca and Sr, that were precursors of the molecules, it was performed using univariate and multivariate analysis studies. The proportion obtained for generation maximum of CaCl and SrBr molecules were 1Cl: 2000 and 1 Br Ca: Sr 560, respectively. The treatment of the samples was proposed by means of a simple preparation of a suspension by the addition of acid, surfactant and water. For the Br analysis was used two certified reference materials, relating to fly ash (BCR176R) and urban particulate matter (NIST1648a). For the Br determination was required the calibration by adding standard. The LOD for the BCR176R was 0.2 mg L⁻¹ and for the NIST1648a was 0.09 mg L⁻¹. The verification of accuracy of the method for determination of Cl was conducted using three certified reference material (NIST1648a, NIES 8 CRM144R) and two real samples of environmental waste. For one real sample was necessary the use of calibration by matrix simulation (particulate material PM10), showing LOD of 0.15 mg L⁻¹ Cl. For the other CRM and real sample the aqueous calibration proved to be appropriate reaching a LOD of 0.03 mg L⁻¹ of Cl. The method was effective with a good precision with RSD of 3 % to determination of Cl and 3 to 9 % for determination of Br. Furthermore, it showed adequate accuracy for the analysis proposed.

Keywords: chlorine, bromine, slurry analysis, HR-CS MAS.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação gráfica do planejamento fatorial A) completo do tipo 2² e B) de composição central.38
- Figura 2.** Representação gráfica do planejamento Box-Behnken.39
- Figura 3.** Fluxograma dos procedimentos adotados para o desenvolvimento do método visando a determinação de Cl via CaCl por HR-CS GF MAS.55
- Figura 4.** Fluxograma dos procedimentos adotados para o desenvolvimento do método visando a determinação de Br via SrBr por HR-CS GF MAS.56
- Figura 5.** Espectro 3D no comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS da molécula CaCl obtido com 5 mg L⁻¹ da solução do padrão de Cl preparada a partir do sal NH₄Cl e 5,0 g L⁻¹ de Ca. Adição de Pd 1 g L⁻¹ como modificador químico. Temperatura de pirólise 1000 °C e de vaporização 2300 °C.58
- Figura 6.** Estudo da concentração de ácido frente a formação da molécula CaCl utilizando 5,0 g L⁻¹ de Ca e 5,0 mg L⁻¹ Cl. A) Gráfico do decaimento do sinal de absorvância integrada e B) decaimento do sinal transiente da molécula com o aumento de concentração de ácido nítrico.59
- Figura 7.** Estudo da concentração de massa de modificador químico Pd(NO₃)₂ para formação da molécula CaCl, utilizando 5 mg L⁻¹ de Cl em meio de 1 % v⁻¹ HNO₃ e 5,0 g L⁻¹ de Ca, no comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS.60
- Figura 8.** Curvas de temperatura de pirólise e de vaporização para molécula CaCl, no comprimento de onda 593,3887 nm utilizando 5,0 g L⁻¹ de Ca e 10 µg de Pd por HR-CS GF MAS. Todas as soluções aquosas foram preparadas para conter 5,0 mg L⁻¹ de Cl e a suspensão da amostra de esgoto doméstico (CRM 144R) para possuir aproximadamente 2,0 mg L⁻¹ de Cl.63
- Figura 9.** Estudo da estequiometria de formação da molécula CaCl avaliando a máxima concentração de Ca necessária. Solução aquosa de

Cl 5,0 mg L⁻¹ sem adição de ácido e suspensão da amostra CRM 144R com uma concentração de Cl estimada em 2,0 mg L⁻¹, utilizando 10 µg Pd. Temperatura de pirólise de 1000 °C e de vaporização de 2300 °C. 65

Figura 10. Estudo do efeito da concentração de ácido no preparo da suspensão da amostra CRM 144R e do padrão aquoso de 5,0 mg L⁻¹ de Cl via CaCl₂, comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS. Utilizando Pd 10 µg como modificador químico e Ca 100 µg como gerador da molécula em um forno recoberto com W.67

Figura 11. Curvas de calibração para determinação de Cl em amostras de interesse ambiental.69

Figura 12. Espectro 3D em 666,2985 nm da molécula SrBr obtido com 0,25 µg da solução do padrão de Br preparada a partir do sal KBr e 100 µg de Sr. Adição de 10 µg de Pd como modificador químico. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 2400 °C.72

Figura 13. Estudo do efeito da concentração de ácido na formação da molécula SrBr utilizando 100 µg de Sr e 0,5 µg de Br.73

Figura 14. Curvas de pirólise (A) e de vaporização (B) para molécula SrBr, no comprimento de onda 666,2985 nm utilizando 100 µg de Sr e 10 µg de Pd por HR-CS GF MAS. Todas as soluções aquosas foram preparadas para conter 0,25 µg de Br.75

Figura 15. Estudo do efeito da concentração de massa de modificador químico Pd para formação da molécula SrBr, utilizando 0,1 µg de Br em meio de 1 % v v⁻¹ de HNO₃ e 100 µg de Sr, no comprimento de onda 666,2985 nm por HR-CS GF MAS.77

Figura 16. Estudo da variação da concentração de Sr visando encontrar uma faixa de trabalho adequada para o planejamento Box Behnken. Solução aquosa de Br 0,05 µg utilizando 10 µg Pd.78

Figura 17. Superfície de resposta para molécula SrBr utilizando planejamento Box-Behnken: A) Interação da concentração de Br e Sr; B) Interação da concentração de HNO₃ e Sr; C) Interação da concentração de HNO₃ e Br.82

- Figura 18.** Estudo da estequiometria de formação da molécula SrBr avaliando a máxima concentração de Sr necessária. Suspensão do CRM NIST1648a com uma concentração de Br estimada em $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,025 \text{ } \mu\text{g}$), utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd ($10 \text{ } \mu\text{g}$).87
- Figura 19.** Curvas de temperatura de pirólises para molécula SrBr, no comprimento de onda $666,2985 \text{ nm}$ utilizando $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de Sr por HR-CS GF MAS. Temperatura de atomização fixada em $2400 \text{ }^\circ\text{C}$88
- Figura 20.** Curva de pirólise e vaporização para molécula SrBr utilizando uma solução de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Br em meio de 5% (m/v) de NH_390
- Figura 21.** Curvas de calibração por adição de analito para a determinação de Br via molécula SrBr, utilizando $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de Sr e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Pd. Temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e vaporização de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$92
- Figura 22.** Espectros em 2D das molécula SrBr e SrCl na janela espectral $665,8355 \text{ à } 666,7569 \text{ nm}$94
- Figura 23.** Espectros em 2D obtidos pela medida da amostra BCR176R em suspensão sem correção e com correção LSBC na janela espectral $665,8355 \text{ à } 666,7569 \text{ nm}$94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial completo multivariado para o experimento do tipo 2 ² .	38
Tabela 2. Planejamento Box-Behnken com três variáveis do tipo 3/1/15.	40
Tabela 3. Programa de temperatura otimizado para CaCl por HR-CS GF MAS.	51
Tabela 4. Programa de temperatura otimizado para SrBr por HR-CS GF MAS.	51
Tabela 5. Programa de temperatura utilizado no recobrimento da plataforma com modificador permanente de tungstênio por HR-CS GF MAS.	52
Tabela 6. Concentração dos reagentes utilizados no estudo quimiométrico para molécula SrBr.	52
Tabela 7. Programas de temperatura aplicados por micro-ondas.	54
Tabela 8. Parâmetros de mérito do método para determinação de Cl via CaCl por HR-CS GF MAS.	69
Tabela 9. Valores obtidos na determinação de Cl e suas respectivas recuperações.	70
Tabela 10. Planejamento Box-Behnken.	79
Tabela 11. ANOVA para planejamento estatístico da molécula SrBr.	80
Tabela 12. Parâmetros de mérito para as curvas de calibrações aquosas utilizando o sal KBr e NaBr. Faixa de trabalho de 0,05 à 20 mg L ⁻¹ de Br.	82
Tabela 13. Parâmetros de mérito para as curvas de calibrações aquosas para comparação do uso em composto orgânico e inorgânico.	84

Tabela 14. Equação de reta e coeficiente de correlação das curvas de calibração aquosa, e por adição de analito para o BCR176R e NIST1648a.92

Tabela 15. Parâmetros de mérito para determinação de Br por HR-CS GF MAS.95

Tabela 16. Resultados obtidos da verificação da exatidão do método proposto para a determinação Br via MAS.95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*)

ANOVA – Análise de variância (do inglês *Analysis of Variance*)

BCG – Correção de fundo (do inglês *Correction Background*)

BFRs – Retardantes de chama bromados (do inglês *Brominated Flame Retardants*)

CCD – Dispositivo de carga acoplado (do inglês *Charge Coupled Device*)

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

ETV – Vaporização eletrotérmica (do inglês *Electrothermal Vaporization*)

F MAS – Espectrometria de absorção molecular com atomização em chama (do inglês *Flame Molecular Absorption Spectrometry*)

HCL – Lâmpada de cátodo oco (do inglês *Hollow Cathode Lamp*)

HR-CS AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS GF MAS – Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (do inglês *High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS MAS – Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (do inglês *High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry*)

IBC – *Internal Background Correction*)

IC – Cromatografia iônica (do inglês *Ion Chromatography*)

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

LOD – Limite de detecção (do inglês *Limit of Detection*)

LOQ – Limite de quantificação (do inglês *Limit of Quantification*)

LSBC – Correção de fundo por mínimos quadrados (do inglês *Least Square Background Correction*)

MAS – Espectrometria de absorção molecular (do inglês *Molecular Absorption Spectrometry*)

MIC – Combustão induzida por micro-ondas (do inglês *Microwave Induced Combustion*)

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês *Relative Standard Deviation*)

UV – Ultravioleta (do inglês *Ultraviolet*)

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

CRM – *Certified Reference Materials*

NIES – *National Institute of Environmental Studies*

BCR – *Community Bureau of Reference*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. HALOGÊNIOS: CLORO E BROMO	27
2.2. TÉCNICAS EMPREGADAS NA QUANTIFICAÇÃO DE CL E BR.....	29
2.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	30
2.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E SUA APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO MOLECULAR	32
2.5. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS E VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE PARA ANÁLISE MAS.....	34
2.6. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS EM QUÍMICA ANALÍTICA	36
3. ESTADO DA ARTE	41
3.1. DETERMINAÇÃO DE CL E BR E FONTE DE LINHA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA CONVENCIONAL	41
3.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FONTE CONTÍNUA DE ALTA DE RESOLUÇÃO	43
4. OBJETIVOS	47
4.1. OBJETIVO GERAL	47
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
5. METODOLOGIA	49
5.1. INSTRUMENTAÇÃO	49
5.2. MATERIAIS E REAGENTES	49
5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
6.1. CLORO	57
6.1.1. Escolha da molécula e do comprimento de onda.....	57
6.1.2. Avaliação da influência do ácido para formação da molécula CaCl e escolha do modificador químico	58
6.1.3. Estudo do modificador químico permanente.....	61
6.1.4. Temperatura de pirólise e de vaporização.....	62
6.1.5. Uso do planejamento simultâneo no estudo da formação da molécula CaCl	64
6.1.6. Estudo do efeito da concentração de ácido no preparo da suspensão.....	66
6.1.7. Caracterização dos parâmetros de mérito para a determinação de Cl.....	67
6.2. BROMO.....	71
6.2.1. Escolha do comprimento de onda	71
6.2.2. Avaliação da influência do ácido para formação da molécula SrBr.....	73
6.2.3. Curva de pirólise e de vaporização e escolha do modificador químico.....	74
6.2.4. Estudo da concentração/massa ótima de modificador químico	76
6.2.5. Estudo univariado para concentração/massa de Sr.....	77
6.2.6. Planejamento multivariado para molécula SrBr.....	79
6.2.7. Estudo de curvas de calibração – Parte 1.....	83
6.2.8. Otimização da concentração/massa de Sr para CRM.....	86
6.2.9. Curvas de pirólise para as amostras de material particulado (NIST1648a) e cinzas volantes (BCR176R)	88

6.2.10.	<i>Estudo de curvas de calibração: parte 2</i>	89
6.2.11.	<i>Estudo alternativo com tratamento alcalino da amostra</i> <i>90</i>	
6.2.12.	<i>Estudo com ácido diluído.....</i>	91
6.2.13.	<i>Curva de calibração por adição de analito</i>	91
6.2.14.	<i>Quantificação de Br via molécula de SrBr</i>	95
7.	CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99

1. INTRODUÇÃO

A determinação de cloro e bromo pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas, encontrando na literatura uma grande variedade de métodos. Entretanto a dificuldade em obter um preparo adequado para a amostra é algo em comum entre os métodos, visto que os halogêneos são elementos que possuem alta reatividade e tendem a formar compostos voláteis levando a perdas do analito ainda na etapa de preparo da amostra¹.

A cromatografia iônica (IC) é hoje o método mais utilizado em laboratórios de rotina para quantificação de halogênios, apresentando baixos limites de quantificação e a possibilidade de análise multielementar. Entretanto a introdução da amostra deve ser realizada na forma líquida, e em meios não acidificados¹. Um dos principais métodos aplicados no preparo da amostra para determinação de halogênios é a fusão alcalina, contudo trata-se de um procedimento que requer tempo, reagentes caros além da etapa de aquecimento, causando dificuldade na quantificação desses elementos, devido a sua volatilidade e a quantidade de sólidos dissolvidos na solução de análise¹.

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) permite a quantificação de metaloides e metais a níveis traços e diferente da técnica clássica, espectrometria de absorção atômica (AAS) com fonte de linha, possibilita também a análise de não metais. Essa diferença entre as técnicas está relacionada com questões instrumentais, uma vez que há uma limitação dos espectrômetros clássicos com relação à parte óptica^{2,3}.

Os halogênios não apresentam linhas de absorção dentro da faixa de comprimentos de onda aplicável do instrumento HR-CS AAS. Assim para que estes sejam quantificados é necessário uma pequena adaptação da medida. É realizado a quantificação indireta através do monitorando de bandas de moléculas diatômicas contendo o analito, que absorvem radiação emitida pelo instrumento, e não mais linhas finas do espectro atômico. Esta adaptação leva a mudança do nome da técnica de HR-CS AAS para espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS)².

As técnicas HR-CS AAS permitem realizar a introdução da amostra para análise na forma sólida ou em suspensão. No caso de amostras com matrizes complexas, é possível optar pela análise direta de sólidos que requer pequeno tratamento prévio da amostra, levando a diminuição de riscos de contaminação ou perdas do analito volátil. Contudo, para amostras heterogêneas os resultados apresentam baixas

precisão e exatidão, uma vez que a quantidade utilizada da amostra é pequena (microanálise) não alcançando uma boa representatividade. Além disso a análise direta de sólidos necessita de dispendiosos estudos para técnica de calibração do método analítico, que muitas vezes será realizado empregando materiais de referência certificados com matrizes similares⁴.

Por outro lado, pode-se optar pela introdução de amostras na forma de suspensão, reduzindo o problema de heterogeneidade e das dificuldades de calibração relatados na análise direta de sólidos. O preparo das suspensões é simples, este normalmente é realizado em meio ácido diluído, podendo requerer adição de um surfactante. O ácido auxilia na extração do analito e o surfactante aumenta a viscosidade da fase líquida diminuindo a sedimentação das partículas sólidas. Estes dois reagentes melhoram a precisão das análises. A introdução da amostra na forma de suspensão necessita apenas de uma rápida agitação prévia para análise, que pode ser realizada manualmente ou por suportes automatizados, tais como sonicadores⁴.

Este trabalho propõe um método analítico simples com o preparo da amostra por meio de suspensão para a quantificação de Cl e Br em amostra de interesse ambiental via moléculas. Para a quantificação de Cl foi utilizado a formação da molécula CaCl, a qual não está relacionada na literatura para tal finalidade, sendo seu uso inédito, e a quantificação de Br através da molécula SrBr utilizando a técnica HR-CS MAS em forno de grafite. Foram avaliadas as condições de preparo, formação da molécula, utilização de modificadores químicos e técnicas de calibrações adequadas. Além disso, também foi realizada a avaliação dos parâmetros de méritos usando a precisão, exatidão, limite de detecção e de quantificação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Halogênios: Cloro e bromo

Os halogênios estão presentes nos mais diversos meios, como por exemplo, em organismos vivos, solo, água e ar. Todos eles com exceção do bromo e o ástato, exibem funções no corpo humano. O cloro, por exemplo, regula a distribuição de água, controla a pressão osmótica e participa do equilíbrio cátion-ânion⁵. Apesar do bromo não apresentar funções biológicas é utilizado na fabricação de fármacos, como analgésicos, sedativos e anti-histamínicos⁶. Tanto o cloro como o bromo são adicionados em piscinas e banheiras térmicas como antibacterianos e no tratamento de água potável para purificação e prevenção de doenças^{5,6}. A maior reserva de cloro e bromo são os oceanos, apresentando uma concentração média de 2 % e 0,0065 %, respectivamente².

Entretanto, estes elementos podem ser altamente perigosos a saúde, cuja reatividade e toxicidade se diferencia de acordo com os compostos nos quais estão ligados^{7,8}. Os retardadores de chama bromados, por exemplo, são absorvidos pelo corpo e acumulados no tecido adiposo, favorecendo a formação de câncer ou ainda prejudicam no desenvolvimento de crianças recém-nascidas através da amamentação com leite materno contaminado⁹. O excesso de bromo no organismo pode levar também a uma série de problemas, como depressão, irritabilidade, dores de cabeça e falta de atenção⁶. Já o acúmulo de cloro pode ocasionar quadros de desidratação, insuficiência cardíaca congestiva e patologia nos rins⁵. Na forma elementar, os halogênios atuam ainda como poluentes atmosféricos por reagirem com o ozônio, promovendo a destruição da camada na baixa estratosfera¹⁰.

O aumento na produção de equipamentos tecnológicos e a vasta utilização de derivados do carvão para geração de energia contribuem para elevada concentração de compostos bromados no meio ambiente^{9,11,12}. A reciclagem de eletrônicos facilita o acúmulo de bromo através da queima dos materiais para separação de cada um dos componentes. Este processo leva a produção de compostos orgânicos voláteis nocivos, devido a presença de retardadores de chama bromados (BFRs) em sua composição. Os BFRs são compostos orgânicos altamente lipofílicos e quando presentes no ambiente ligam-se com partículas de poeira e sedimentos^{8,13}. Diante deste cenário, uma das medidas necessárias é um maior controle da qualidade do ar. Este

monitoramento pode ser realizado através da análise de material particulado, que se trata de um aerossol formado por partículas sólidas e líquidas suspensas no ar geradas por processos atmosféricos reacionais ou por fontes antropogênicas⁸.

Muitos organoclorados apresentam a mesma característica lipofílica dos compostos bromados citados, e estão presentes na composição de pesticidas e materiais de limpeza. O diclorodifeniltricloroetano (DDT) é o pesticida organoclorado mais conhecido e utilizado. Por causa de suas propriedades, os organoclorados são os mais vantajosos para o uso na agricultura, já que eles apresentam uma boa durabilidade no meio em que se encontram, e ótima estabilidade a degradação de micro-organismos e a condições climáticas. Há estudos que comprovam o favorecimento de tumores em animais nas células do fígado, tecido linfático e pulmão devido ao acúmulo de organoclorados na membrana das células impedindo assim a comunicação intracelular levando ao favorecimento na multiplicação de células neoplásicas^{14,15}.

A alta exposição a estes compostos organoclorados não somente em áreas contaminadas, mas também através de alimentação proporcionam danos a gestantes e a fetos, já que eles são transmitidos ao bebê pelo sangue, através do cordão umbilical, estando associados a nascimentos prematuros e fetos com baixo peso. Além da contaminação do leite materno, possíveis abortos e esterilidade não somente aos indivíduos diretamente expostos, mas também em pessoas longe do perímetro de contaminação direta podem ocorrer devido ao acúmulo desses compostos no organismo. Há suspeitas de que estes compostos podem estar envolvidos em danos do material genético, sendo estes irreversíveis e de longo prazo tornando este problema o mais sério na utilização dos organoclorados¹⁴.

Logo, a determinação de cloro então se faz necessária, uma vez que este elemento é um dos produtos de base mais importante utilizados nas indústrias químicas. Acaba-se gerando uma grande quantidade de resíduos com alto teor de cloro. Desta forma, devido a sua vasta utilização e sua presença, torna-se de extrema importância o controle e quantificação do mesmo nas mais diversas matrizes, como: corpos fluidos, solos, sedimentos, poeira do ar, produtos petrolíferos, entre outros².

2.2. Técnicas empregadas na quantificação de Cl e Br

Em razão do amplo interesse pela quantificação de halogênios, existe uma vasta gama de técnicas analíticas que podem ser empregadas para a determinação desses elementos. Cada uma delas, em particular, está associada a uma série de vantagens e desvantagens. Hoje a técnica mais utilizada em análises de rotina para a quantificação de cloro e bromo é a cromatografia iônica¹⁶. Esta técnica permite a determinação multielementar, oferecendo satisfatórios limites de quantificação atendendo as necessidades exigidas por muitas normas de controle ambiental e de saúde que estão em vigor. Em contrapartida, ela exige um método de extração complexo do analito além de um período longo de análise¹.

Outras técnicas, tais como métodos gravimétricos e volumétricos clássicos, eletrodos de íon seletivos, eletroquímica, eletroforese capilar e fluorescência de raio X também são utilizadas na quantificação desses elementos². A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)¹⁷ e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com diluição isotópica¹⁸ também podem ser empregadas. Para todas as técnicas citadas, existe uma série de dificuldades com relação ao preparo da amostra, como por exemplo a conversão dos analito para as espécies iônicas ou para forma aquosa com baixo teor de sólidos dissolvidos.

A técnica de ICP OES também permite a determinação de quase todos os elementos da tabela periódica de maneira multielementar e apresenta menos problemas com relação a interferências espectrais comparado a técnica de ICP-MS. A determinação de cloro e bromo por ICP OES pode ser favorecida através da introdução da amostra na forma de um aerossol seco (sólido-gás) pelo uso de acessórios como vaporizador eletrotérmico (ETV) e ablação a laser². Entretanto esta técnica em comparação as demais, citadas anteriormente, apresenta problemas com a sensibilidade para análise de halogênios, uma vez que as energias de ionização desses elementos são relativamente altas, acima de 11,8 eV².

Outra técnica que se estudou durante muito tempo foi a espectrometria de absorção atômica (AAS) para a determinação de halogênios, porém pouco sucesso foi obtido. Estes elementos apresentam linhas de transição eletrônica na região do ultravioleta-vácuo, e as fontes de radiação utilizadas por esta técnica emitem comprimentos de onda acima de 190 nm, fora da região de interesse para esses elementos. O bromo, por exemplo, possui sua linha de

ressonância em 154,07 nm, a linha do cloro localiza-se em uma região ainda mais energética, em 134,72 nm². Apesar da ausência dessas linhas, o desenvolvimento de métodos por AAS foram realizados com base na formação de moléculas diatômicas formadas pelo próprio analito e outro elemento químico, introduzido ou não no forno. Estas moléculas são capazes de absorver radiação emitida pela fonte^{2,19-27}.

2.3. Espectrometria de absorção atômica

O desenvolvimento da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), ocorreu principalmente em razão dos questionamentos realizados pelo físico britânico Alan Walsh, na década de 50. Ele questionava a prática da determinação elementar através do fenômeno de emissão atômica, cuja os espectros são muito mais ricos em relação aos de absorção para todos os elementos da tabela periódica, apresentando maior probabilidade de coincidência de linhas de emissão entre diferentes elementos em relação as linhas de absorção²⁸.

Essa diferença entre os espectros é recorrente das regras de seleção. Todo fóton absorvido pode ser emitido pelo átomo excitado. Entretanto nem toda linha emitida pode ser absorvida. As energias que um átomo pode absorver são quantizadas, ou seja, especifica das suas transições energéticas, porém a emissão atômica ocorre pelo decaimento energético entre diferentes níveis, não respeitando necessariamente as regras de seleção. Assim, as análises quantitativas realizadas por emissão atômica estão sujeitas a uma grande quantidade de interferências. Além disso, o uso da absorção atômica pode evitar problemas recorrentes a autoabsorção e autorreversão pelo uso de linhas mais sensíveis²⁹.

Os trabalhos de Alan Walsh focavam em divulgar e investigar a ideia do uso da espectrometria de absorção atômica por apresentar uma série de vantagens que até então estavam sendo negligenciadas pelo uso do fenômeno de emissão atômica em determinações elementares²⁹.

A técnica AAS é amplamente empregada na determinação de metais e metaloides e se baseia na medida da radiação eletromagnética que interage com átomos livres no estado gasoso, ocorrendo o fenômeno de absorção atômica. O instrumento utilizado para esta técnica é o espectrômetro de absorção atômica que é composto por basicamente quatro componentes: fonte de radiação, atomizador, monocromador e detector. A função da fonte é emitir as linhas características do elemento em estudo, sendo a mais usual a lâmpada de cátodo oco. No atomizador o analito é convertido em átomos neutro livres a partir do fornecimento

de energia térmica, cinética ou de uma reação química. Os principais atomizadores utilizados são forno de grafite e chama. O monocromador separa a linha analítica das demais linhas emitidas pela fonte, sendo constituído por espelhos, rede de difração ou prismas e o detector converte a radiação eletromagnética em energia elétrica amplificando o sinal analítico chegando até o computador onde todos os dados serão processados³⁰.

A aplicação desta técnica para a determinação de não metais é composta por uma série de limitações. Estes elementos, por exemplo os halogênios, não apresentam linhas de absorção dentro da faixa de funcionamento oferecida pelos equipamentos. Como método alternativo, utiliza-se a geração de moléculas e a quantificação das mesmas para a determinação indireta desses elementos. Entretanto, a AAS convencional através do uso de moléculas demonstra alguns problemas que prejudicam a qualidade das determinações, podendo citar a seleção de linhas apropriadas, correção de fundo inadequada, baixa resolução dos monocromadores e da intensidade das fontes de radiação convencionais³¹.

Alguns trabalhos realizados com AAS convencional para determinação de cloro e bromo serão citados no Estado da arte, porém é importante salientar de maneira mais detalhada alguns pontos que prejudicaram a determinação desses elementos por esta técnica.

A fonte de radiação mais utilizada nestes equipamentos é a lâmpada de cátodo oco (HCL), que emite apenas linhas correspondentes aos analitos sendo considerada inadequada para a absorção de moléculas diatômicas e triatômicas³². Raras são as exceções, sendo possível encontrar uma linha atômica de um elemento que coincide com uma região de forte absorção de uma molécula e não é possível a variação dessas linhas emitidas pela fonte de radiação.

As HCL dispensam o uso de monocromadores de alta resolução em aplicações convencionais de absorção atômica, pois os elementos concomitantes raramente irão absorver radiação específica do analito. A resolução dos monocromadores está relacionada diretamente com a capacidade de separação das linhas emitidas pela fonte de radiação. As moléculas absorvem em bandas largas de comprimentos de onda e os monocromadores de baixa/média resolução não são capazes de separação essas bandas em suas estruturas hiperfinas. Assim, deixa-se de medir uma linha atômica e passa a se medir uma banda molecular, aumentando a imprecisão das medidas assim, como exatidão do método²⁹.

A correção de fundo mais comum utilizada por AAS convencional é com a lâmpada de deutério. Esta lâmpada emite radiação em uma faixa de comprimento de onda, região ultravioleta e visível, utilizado para correção de fundos estruturados gerados por moléculas gasosas ou espalhamento de partículas que comprometem a medida da absorção. Porém, este tipo de correção acaba sendo inadequada para análise de espectrometria de absorção molecular². A banda molecular que não se sobrepõe com o perfil das linhas de emissão emitidas pela lâmpada de cátodo oco, mas que se encontra dentro da janela espectral (0,2 – 0,7 nm), sendo considerada como fundo, e consequentemente subtraída do sinal obtido da absorção da HCL, havendo assim uma sobrecorreção do sinal analítico³² e novamente a obtenção de um resultado errado.

Em virtude de toda problemática em relação ao uso dos espectrômetros convencionais para realização de análises por espectrométrica de absorção molecular, os estudos foram abandonados e nenhum novo avanço ocorreu durante um longo período. A partir de 2000, monocromadores de alta resolução associados a AAS foram estudados solucionando boa parte desses inconvenientes e retomando-se essa linha de pesquisa.

2.4. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e sua aplicação para determinação molecular

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) trouxe novas perspectivas de pesquisa na área analítica, principalmente relacionada com a determinação de não-metais. Este novo desenho para AAS é composto por uma fonte contínua, monocromador de alta resolução e detector do tipo CCD (dispositivo de carga acoplado)³⁰. O uso da lâmpada de arco-curto de xenônio permite a emissão da radiação eletromagnética em uma faixa do espectro, entre 190 e 900 nm, proporcionando o monitoramento de molécula diatômicas e triatômicas ou átomo. Além da possibilidade de determinação simultânea quando há coincidência de linhas de absorção de espécies atômicas diferentes dentro do mesmo intervalo espectral (normalmente 0,3 – 3 nm)³³.

O monocromador de alta resolução é composto por um prisma dispersor, uma rede de difração *Echelle* e conjuntos de espelhos que separam eficientemente a radiação que sai da fonte, fornecendo a alta resolução com separação de aproximadamente 1,6 pm por pixel em 200 nm³. E por fim, o detector CCD é um arranjo linear constituído por 512

pixels que atuam como detectores individuais sensíveis na região ultravioleta e visível capturando os diferentes comprimentos de onda que chega até ele. Este tipo de detector juntamente com o programa computacional fornece um espectro tridimensional e somente 200 pixels são utilizados com propósito analítico, sendo que os demais auxiliam para correção de fundo^{2,33}.

A determinação de halogênios é considerada desafiadora por AAS, pois estes elementos possuem alta eletronegatividade com elevados potenciais de ionização, além de suas linhas ressonantes em curtos comprimentos de onda que dificultam as suas medidas. Nesta região há a vulnerabilidade de interferências espectrais, como a sobreposição de espécies moleculares, espalhamento de radiação e emissão provinda do atomizador³². Logo a determinação desses elementos é realizada de maneira indireta pela formação de moléculas^{2,6}. A aplicação da espectrometria de absorção molecular por AAS foi proposta nos anos 70 e 80 pela utilização de espectrômetros convencionais, mas devido a uma série de limitações este tipo de estudo ficou sem progresso durante muito tempo³².

A técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) é considerada a mais apropriada para estudos de absorção de moléculas diatômicas³². Para a quantificação de halogênios é necessário a utilização de um reagente que é adicionado junto com a amostra no atomizador. Este reagente irá se ligar ao analito para a formação da molécula. É importante destacar que para se obter uma boa eficiência na quantificação do analito via molecular, as moléculas selecionadas devem apresentar uma energia de ligação superior a 500 kJ mol^{-1} . Além disso, no ambiente do forno de grafite ou da chama são aplicadas temperaturas de até $2700 \text{ }^\circ\text{C}$, que possibilita apenas a formação de moléculas diatômicas ou triatômicas, as maiores acabam sendo dissociadas devido à alta energia fornecida².

O espectro de uma molécula é completamente diferente de um átomo, isso se deve, pois as moléculas possuem mais tipos de energias associadas. Estas energias são referentes a transição eletrônica, vibração das ligações químicas e rotação. No caso de moléculas diatômicas, utilizadas nos estudos de absorção molecular, as transições eletrônicas também ocorrem na região do ultravioleta-visível, uma vez que os orbitais moleculares são resultantes da sobreposição dos orbitais atômicos e a diferença energética entre eles são semelhantes. As energias vibracionais são de grandezas menores do que a excitação eletrônica, podendo ser observadas na região do infravermelho e são referentes ao alargamento e encurtamento das ligações. Já a energia

rotacional está limitada ao movimento dos átomos no eixo longitudinal em relação ao eixo perpendicular, são de três a quatro ordens de grandeza menor que a energia vibracional e podem ser observadas no infravermelho longínquo e micro-ondas^{2,30}.

A aplicação dos espectrômetros de absorção de alta resolução com fonte contínua para espectrometria de absorção molecular (MAS) possibilitou a retomada dos estudos referente ao desenvolvimento de métodos para a quantificação de não metais³². Este novo recurso proporciona o uso de uma fonte que emite radiação contínua, permitindo selecionar qualquer linha de absorção, dentro da faixa de 190 a 900 nm, para fins analíticos. Desta forma, é possível conhecer e aplicar muitos comprimentos de onda na MAS. O detector CCD permite também a visualização do espectro molecular. Além disso, a correção do fundo é realizada simultaneamente pelo detector sendo eliminada de forma automática. Outra vantagem, é a visualização das linhas vizinhas possibilitando a identificação de interferências espectrais causadas por moléculas e demais elementos. Desta forma, mais uma vez, é importante enfatizar que esta técnica pode ser utilizada de forma eficiente para quantificação de não metais viabilizando muitos estudos que não foram concluídos de maneira apropriada pela utilização de espectrômetros convencionais^{2,32}.

2.5. Métodos de preparo de amostras e vantagens da utilização da técnica de espectrometria atômica com forno de grafite para análise MAS

Um dos desafios no desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação de não metais é o preparo da amostra. Para determinação de metais, o modo mais comum de tratamento é a digestão ácida assistida por micro-ondas³⁴. Porém, este procedimento não pode comumente ser adotado para determinação de halogênios, uma vez que estes elementos formam compostos voláteis na forma de X_2 e HX , podendo ser perdidos ainda durante a etapa de preparo da amostra².

Para todas as técnicas citadas na sessão 2.2, o tratamento da amostra pode ser um potencial obstáculo³⁵, pois as amostras precisam ser introduzidas no estado líquido com o mínimo de teor de sólidos dissolvidos, e no caso da cromatografia iônica apenas soluções não acidificadas¹. Como alternativa, novas metodologias estão sendo desenvolvidas, como por exemplo, a combustão induzida por micro-ondas (MIC)^{36,37}, piroidrólise^{38,39}, digestão assistida por micro-ondas empregando ácido diluído⁴⁰ e extração alcalina^{41,42}, entre outros.

A fusão alcalina muitas vezes é utilizada, porém ainda assim trata-se de um procedimento criterioso, que exige tempo e cautela. É necessário aquecimento de até 700 °C e procedimentos de lixiviação. Quando aplicada para a determinação utilizando cromatográfica iônica há ainda outros problemas associados, como por exemplo a elevada concentração de hidróxido de sódio, que impede a injeção direta da amostra na coluna, ocasionando uma sobrecarga da mesma pela presença de alto teor de sólidos totais dissolvidos. Outro problema, é a elevada concentração de hidróxido, que atua como eluente, modificando os tempos de retenção, exigindo um tratamento prévio com uma coluna de troca iônica protonada de forma a retirar os cátions da solução e promover a neutralização¹.

A técnica de HR-CS GF AAS permite realizar a análise direta de amostras sólidas⁴³ ou por suspensão⁴, reduzindo os processos de tratamento e conseqüentemente minimiza as contaminações e possíveis perdas do analito durante o preparo⁴.

O uso da análise direta de sólido fornece baixos limites de detecção e quantificação, além da redução substancial de reagentes. Entretanto, é necessário um acessório específico para introdução da amostra, como um amostrador sólido ou manual composto de pinças e micro balança. Quando empregada para quantificação de halogênios via MAS é fundamental realizar a otimização do método com cuidado, principalmente com relação ao programa de temperatura, pois precisa-se obter uma interação adequada entre as espécies do analito e o reagente adicionado, uma vez que a amostra está na forma sólida e a interação acaba sendo menos significativa comparada quando líquida³². Além disso, a análise direta de sólidos requer a medição de uma massa de amostra muito pequena (microanálise), e no caso de materiais heterogêneos acaba levando a obtenção de resultados pouco precisos e com baixa exatidão⁴.

A análise por suspensão, por outro lado, combina a vantagem oferecida pela análise direta de sólido com os benefícios da introdução de líquidos. O uso da amostra em suspensão dispensa um acessório específico, podendo-se operar em um amostrador de líquido convencional. Além disso, amostras com alta concentração de analito, podem ser diluídas no preparo das suspensões, que no caso da análise direta de sólidos poucas opções podem ser encontradas para diluição da amostra, há mais utilizada é através da adição de pó de grafite, que pode resultar em contaminação e possível mudança do comportamento térmico da amostra⁴.

Com relação a calibração, a amostra em suspensão permite uma técnica de calibração mais simples (calibração externa ou por adição de analito). No caso da análise direta de sólidos a calibração pode oferecer uma série de complicações sendo considerada mais problemática em comparação com a introdução da amostra na forma de suspensão⁴.

A técnica de espectrometria atômica com atomização em forno de grafite também permite a introdução de reagentes que auxiliam na estabilidade térmica do analito ou proporcionando a volatilização da matriz da amostra. Esses reagentes são conhecidos na área de química analítica como modificadores químicos⁴⁴. Há basicamente dois tipos de modificadores químicos: os líquidos que são adicionados juntamente com a amostra em cada ciclo de injeção ou no pré-tratamento pelo recobrimento de tubos de grafite⁴⁴.

Os elementos utilizados como modificadores químicos são geralmente compostos de metais e devem apresentar algumas características, sendo elas^{29,45}: estabilizar o analito garantindo a total eliminação da matriz na etapa de pirólise; não diminuir a vida útil do tubo de grafite; apresentar alto grau de pureza para evitar contaminações; ser raramente determinado por GF AAS; não afetar negativamente a sensibilidade da técnica; não contribuir para a absorção de fundo; e ser o mais universal possível.

Os modificadores permanentes além da estabilização do analito ainda podem apresentar alguns benefícios como o aumento considerável da vida útil do tubo, uma vez que a camada de modificador impede o ataque direto da matriz protegendo o grafite pirólítico e diminuindo sua degradação no tubo⁴⁵.

2.6. Planejamento de experimentos em Química Analítica

A quimiometria é um ramo da química utilizada como ferramenta na realização de planejamentos e tratamentos de dados aplicados à química através de métodos matemáticos e estatísticos. O principal propósito das técnicas quimiométricas é a obtenção de informações através de análise de resultados relevantes buscando a máxima quantidade de informações⁴⁶.

Dependendo do propósito, a quimiometria pode ser subdividida em três áreas de aplicação: técnicas de planejamento de experimentos, análise multivariada de dados, e a calibração multivariada⁴⁷. No primeiro caso utiliza-se ferramentas estatísticas que auxiliam no planejamento e otimização de experimentos. No segundo ocorre a

aplicação de uma série de métodos e algoritmos visando o tratamento de dados oriundos de diferentes amostras. E no terceiro caso, visa estabelecer modelos de calibração correlacionando múltiplas respostas com uma ou mais propriedades desconhecidas das amostras.

No desenvolvimento de métodos analíticos aplica-se a quimiometria através de planejamentos de experimentos simultâneos que visam encontrar as melhores condições com máxima relevância para a maximização dos resultados. Estes planejamentos devem ser traçados de uma maneira lógica, cujo primeiro passo é determinar quais os resultados desejados e as variáveis independentes (fatores) que podem afetar a resposta dos experimentos que estão sendo avaliados. Após a escolha dos fatores e conhecimento da resposta a qual se quer maximizar, é necessário selecionar um planejamento adequado. Estes planejamentos são baseados em princípios de estatística multivariada que envolve um número otimizado de experimentos que são realizados em ordem aleatória para estimativa confiável da extensão dos erros experimentais⁴⁸.

Os planejamentos podem ser do tipo multivariado ou univariado, sendo o segundo o mais comum em laboratórios de pesquisa. No planejamento univariado ocorre a variação de apenas um fator cujo os demais são fixados, a partir do resultado obtido seleciona a condição ótima do fator que foi variado, mantém este fixo e passa a variar outro fator e assim sucessivamente até encontrar uma condição ótima para todas as variáveis relevantes selecionadas no experimento. No planejamento simultâneo é avaliado o comportamento individual de todas as variáveis e suas interações ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento multivariado é necessário a escolha do número de variáveis do processo e os níveis dos fatores para obter o número de experimentos que serão realizados. Pode-se realizar, por exemplo, um planejamento fatorial completo do tipo 2^k , onde o número 2 representa a quantidade de fatores, conhecidos também como variáveis independentes e o “k” é o nível desses fatores. Para um entendimento melhor, pode-se usar uma situação hipotética, como por exemplo, o desenvolvimento de um método cuja os fatores que serão avaliados são: concentração do reagente e a temperatura do processo de reação. Neste exemplo há apenas duas variáveis sendo avaliadas: concentração do reagente e temperatura. E ao escolher quantos níveis dessas variáveis serão avaliadas, por exemplo, se utilizarmos 2 níveis, tem-se um nível máximo e um nível mínimo para cada fator, resultando na escolha de concentrações e temperaturas máximas e mínimas. Com isso obtém-se um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 sendo

necessário o preparo de 4 experimentos resultando na seguinte matriz, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial completo multivariado para o experimento do tipo 2².

Nº de experimentos	Concentração		Temperatura	
1	Mín (-)	3 mol L ⁻¹	Máx (+)	40 °C
2	Mín (-)	3 mol L ⁻¹	Mín (-)	25 °C
3	Máx (+)	5 mol L ⁻¹	Máx (+)	40 °C
4	Máx (+)	5 mol L ⁻¹	Mín (-)	25 °C

Este planejamento experimental pode ser visualizado graficamente na Figura 1A, em que cada fator escolhido (concentração do reagente e temperatura) possui um valor máximo e mínimo. É interessante que os experimentos sejam realizados de maneira aleatória e em replicatas para obtenção da estimativa do erro experimental. Cada um dos experimentos fornecerá uma resposta, conhecida também como variável dependente e esta será avaliada para a escolha da melhor condição entre as interações dos fatores e o alcance da melhor resposta para o desenvolvimento do método⁴⁹. Além dos planejamentos fatoriais completos pode-se utilizar outros modelos fracionados ou de três níveis, como: fatorial fracionário, composição central, Box-Behnken, entre outros⁵⁰.

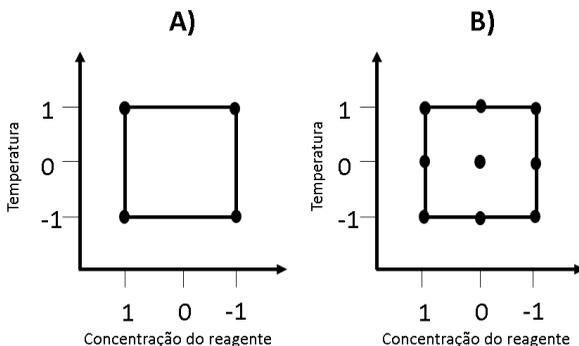


Figure 1. Representação gráfica do planejamento fatorial A) completo do tipo 2² e B) de composição central.

As superfícies de respostas de um planejamento pode ser utilizada para otimização do método considerando a influência de todos os fatores em uma variável de resposta. Os planejamentos de composição central são os mais conhecidos e utilizados em experimentos para obtenção de superfícies de respostas de segunda ordem e diferente do exemplo citado acima. Este modelo possui um nível a mais para cada fator selecionado, conhecido como ponto central, cuja representação gráfica é apresentada pela Figura 1B. Neste experimento há três níveis: máximo; mínimo e médio.

O Box-Behnken é um planejamento fatorial que permite estimar de maneira eficiente os coeficientes de primeira e segunda ordem, ou seja, a interação que ocorre entre dois fatores e três fatores com um número de experimentos menor em relação aos planejamentos fatoriais completos, assim sua execução acaba sendo menos dispendiosa em comparação aos demais modelos⁵⁰. Na Figura 2 está ilustrado a representação gráfica do modelo Box-Behnken utilizando 3 fatores.

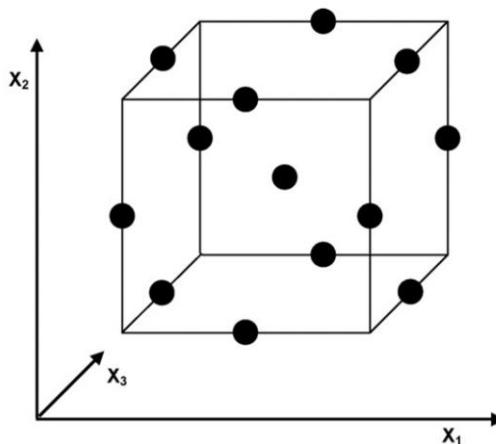


Figure 2. Representação gráfica do planejamento Box-Behnken⁵⁰.

A representação gráfica do modelo é descrito por um cubo, cujos os pontos referente a cada experimento encontram-se no ponto médio de cada aresta contabilizando no total 12 experimentos e são adicionados mais 3 referentes as triplicatas do ponto central para estimativa do erro, totalizando 15 experimentos.

A superfície de resposta obtida pelo modelo Box-Behnken demonstra ser mais eficiente em comparação aos experimentos com composto central e fatorial completo de 3 níveis⁵⁰. O Box-Behnken é baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados fixando uma variável em zero e um fatorial 2^2 é executado com as outras duas variáveis. A matriz referente a combinação das variáveis para obtenção dos está representada na Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento Box-Behnken com três variáveis do tipo 3/1/15.

Experimentos	X₁	X₂	X₃
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

3. ESTADO DA ARTE

3.1. Determinação de Cl e Br e fonte de linha por espectrometria de absorção atômica convencional

As aplicações da técnica AAS convencional para determinação de não metais iniciaram em 1972, com a investigação do espectro da molécula PO utilizando uma chama com ar-acetileno². Em 1978, Dittrich^{2,19} publicou o primeiro trabalho utilizando atomizador eletrotérmico no qual estudou os espectros moleculares de haletos de gálio e índio (InCl, InBr, GaCl e GaBr) empregando como fonte de radiação uma lâmpada de catodo oco de hidrogênio. Ele constatou que a intensidade do sinal para os espectros obtidos para as moléculas InBr e GaBr eram muito fracos. Dois anos depois, Dittrich e Schneider^{2,20} investigaram novamente a molécula InBr em outro comprimento de onda (284,5 nm) e verificaram uma melhora na sensibilidade. Neste mesmo trabalho, estudaram a molécula TlBr na região de 343,2 nm.

Alguns anos mais tarde, Dittrich *et al.*²¹ investigaram os espectros de espécies moleculares diatômicas de AlX, GaX e InX visando a determinação de Cl em brometo de prata utilizado em processos fotográficos e materiais semicondutores de selênio. Eles concluíram que alguns metais como, Na⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ aumentavam a intensidade do sinal analítico das moléculas. Estes estudos também foram realizados utilizando uma lâmpada de H₂ como fonte de radiação.

Parvinen e Lajunen^{22,23} determinaram Cl utilizando uma lâmpada HCL do elemento Pb, no qual uma das linhas de emissão, 261,418 nm, coincidia com uma região de forte absorção da molécula AlCl. Eles conseguiram afirmar que foi possível a quantificação do Cl em diferentes amostras com matrizes orgânicas. Em 1990, eles determinaram Br via AlBr utilizando uma lâmpada de catodo oco do elemento As, linha 279,028 nm, e correção de fundo por lâmpada de D₂²⁴.

Em 1993, Butcher²⁵ determinou Cl e Br por F AAS. Para o estudo referente ao Cl foi utilizada uma chama de óxido nitroso-acetileno e uma HCL de Pb, linha 261,4 nm. Para Br duas moléculas foram avaliadas, AlBr com uma HCL de As, linha 279 nm e InBr com HCL de Cr, linha 284,3 nm. Para primeira molécula de Br utilizou-se uma chama de óxido nitroso-acetileno e para segunda ar-acetileno. Um material de referência certificado de leite em pó foi utilizado para verificação da exatidão do método, NIST1549 (leite em pó) e uma amostra real de antisséptico bucal comercial. Os limites de detecção

obtidos foram 180 mg L⁻¹ para Cl e de 24,5 e 0,5 g L⁻¹ de Br referente a AlBr e InBr, respectivamente.

Em 1999, Parvinen e Lajunen²⁶ determinaram Cl em água tratada e subterrânea. Eles estudaram as possíveis interferências com relação a formação da molécula, devido a presença de íons na matriz da amostra. Verificaram que os cátions acabam tendo uma maior influência por causa a formação de outras moléculas diatômicas com o analito. Entretanto, a presença de ânions, principalmente dos demais halogênios, possuem forte potencial para competir pela ligação com Al, elemento gerador da molécula. Ainda assim, conseguiram desenvolver um método para quantificação de Cl, pois os cátions só causariam interferências se estivessem com uma concentração superior a 1,0 g L⁻¹ e também não foi necessário se preocupar com a presença dos outros halogênios, pois as concentrações estavam muito abaixo para causarem interferências.

Alguns trabalhos investigando a eficiência de corretores de fundo e foram publicados durante este período. Shepard e Butcher²⁷ determinaram Cl utilizando uma lâmpada de cátodo oco do elemento Pb e compararam os resultados obtidos sem o emprego do corretor e com a correção por lâmpada de D₂ e Smith-Hieftje para eliminação do fundo. Eles concluíram que com a correção Smith-Hieftje há uma significativa perda de sensibilidade.

As interferências não espectrais também são constantes para ambos os espectrômetros: fonte de linha e de alta resolução com fonte contínua. Há dois cuidados que devem ser tomados: a perda do analito durante a etapa de pirólise e incompleta formação da molécula². Por outro lado, as interferências espectrais estão diretamente vinculadas aos espectrômetros e serão influenciadas de acordo com o poder de resolução do equipamento e com a capacidade de correção de fundo².

Em espectrômetros convencionais, o uso de uma fonte contínua para emissão de fótons elimina a possibilidade de correção de fundo por lâmpada de D₂ e por este motivo se utiliza as HCL que emitem a radiação em linha. Entretanto, a aplicação da técnica MAS para equipamentos com fonte de linha dificultam a correção de fundo. As moléculas absorvem a radiação provinda da HCL e também parte da radiação da lâmpada de D₂ ocasionando uma sobrecorreção da medida. Outros tipos de corretores também não foram bem sucedidos para MAS. O corretor Smith-Hieftje, por exemplo, é realizado com lâmpadas de elementos voláteis que podem sofrer o efeito de autorreversão corrigindo somente fundos contínuos, não tendo sucesso para análise de absorção molecular. A correção por efeito Zeeman é menos eficiente com relação aos demais, visto que a maioria das moléculas diatômicas

não apresentam este efeito, desdobramento dos níveis energéticos, assim a molécula do analito também é visualizada como fundo pelo instrumento^{2,51}. O único sistema que realmente poderia ser utilizado de forma razoável é a correção com lâmpada de D₂, porém ainda assim sempre ocorre a subtração da absorção molecular e perda na sensibilidade⁵¹.

3.2. Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta de resolução

Uma das primeiras publicações referente a determinação de halogênios por HR-CS MAS foi realizada por Huang *et al*⁵² em 2006. Neste trabalho, a molécula InCl apresentou ser mais adequada para a determinação de Cl por chama ar-acetileno. O comprimento de onda selecionado foi o 267,24 nm e um excesso de In (10 g L⁻¹) foi introduzido juntamente com a amostra para formação da molécula. Graves interferências foram encontradas pela adição de H₂SO₄ e H₃PO₄. Entretanto, estas poderiam ser eficientemente corrigidas pela adição de Ca na forma de nitrato em solução. Já quando utilizado HNO₃, HF, ou pela presença de Cu e Ga na amostra, há a ocorrência de interferências significativas para determinação. Desta forma aplicou-se o método de calibração por adição de analito apresentando um limite de detecção de 3 mg L⁻¹. Este método foi desenvolvido para determinação de Cl em amostras de leite em pó e sedimento marinho. A amostra de leite em pó foi completamente dissolvida em HNO₃ sob ebulição durante 5 horas de repouso à temperatura ambiente. Já a amostra de sedimento marinho, devido ao alto teor de SiO₂, não pode ser completamente digerida, assim o Cl foi extraído para fase líquida e medido apenas no sobrenadante.

Heitmann *et al*³ investigaram a molécula AlCl visando a determinação de Cl por forno de grafite em amostra de farinha de centeio. Segundo os autores esta molécula foi mais adequada para determinação, pois sua energia de ligação (511 kJ mol⁻¹) sendo superior à da molécula InCl (439 kJ mol⁻¹). Além disso, AlCl apresenta cabeças de banda mais estreitas e claramente separadas, facilitando a correção dos pixels. O comprimento de onda utilizado foi 261,42 nm e a molécula apresentou estabilidade térmica até 500 °C, temperatura escolhida para pirólise. O Zr foi utilizado como modificador químico permanente e Sr também foi adicionado garantindo uma sensibilidade de formação para molécula. A presença de Co demonstrou uma forte interferência espectral, assim amostras com alto teor desse elemento acaba impossibilitando a determinação por este método. Apesar das limitações,

o método apresentou boa exatidão e limite de detecção de 70 pg. O uso do forno de grafite favorece um controle maior do processo comparado a chama considerando que é possível um ajuste do programa de temperatura para a amostra, possibilita o uso de modificadores químicos favorecendo uma maior estabilidade térmica para o analito, além de menores limites de detecção que está relacionado ao tempo de residência do analito no atomizador³².

Em 2008, Huang *et al*⁵³ determinaram Br em duas amostras reais, sal do mar morto e um composto farmacêutico orgânico, utilizando forno de grafite. Eles investigaram duas moléculas, AlBr no comprimento de onda 278,914 nm e CaBr na região 625,315 nm. Para esta segunda molécula foi constatado forte interferência espectral pela presença da banda de absorção da molécula CaF. Cálcio foi capaz de formar moléculas diatômicas estáveis com os não metais, e os halogênios ligam-se fortemente pela ordem $F > Cl > Br$ ^{32,54}. Desta forma para amostras com alto teor de F, o uso da molécula CaBr se torna inadequada. Além disso, a sensibilidade de CaBr foi afetada pela presença de íons de Cl, Al, Na e K, uma vez que ocorre a competição entre as formações das moléculas CaCl, AlBr, NaBr e KBr⁵³. Os autores relataram que a molécula AlBr não apresenta nenhuma interferência, entretanto, o emprego de ácidos inorgânicos (HNO_3 , H_3PO_4 e H_2SO_4) influencia na formação da mesma. Há então uma complementação entre o uso das duas moléculas, em que cada uma possui sua própria área de aplicação. Neste trabalho alcançou-se 2 ng ($200 \mu g L^{-1}$) como limite de detecção para ambas as espécies moleculares estudadas.

Os halogênios são elementos voláteis, desta maneira Fechetia *et al*⁵⁵ aplicaram dois procedimentos de abertura de amostra visando avaliar qual seria o tratamento mais adequado para análise de alimentos sólidos, como músculo bovino e leite em pó, na determinação de halogênios. No primeiro caso, o procedimento proposto utilizou apenas um pequeno volume de ácido nítrico concentrado e o frasco com a amostra foi mantido fechado em repouso durante 12 horas, após este período a solução resultante foi filtrada e a análise realizada somente na fase líquida sem a presença de sólidos. No segundo procedimento, uma solução contendo Ag, HNO_3 e H_2O_2 foi adicionada a amostra, desejando a precipitação da espécie AgCl evitando assim a perda do analito. A solução foi aquecida num período de 2 horas em 50 °C. O sólido remanescente foi filtrado e dissolvido em solução amoniacal. O Cl presente nas soluções foi então determinado via AlCl, no comprimento de onda 261,418 nm e cada ciclo de injeção foi adicionado junto a amostra 10 μL de uma solução Al-Ag-Sr. Como conclusão da

comparação dos procedimentos, o segundo empregado para abertura da amostra mostrou-se mais eficiente e obteve-se 1,2 ng como limite de detecção. Os autores também relataram que a solução de Al-Ag-Sr gerou uma pequena interferência espectral que pode ser facilmente corrigida pelo método com correção de fundo por algoritmos de mínimos quadrados (LSBC) via programa computacional.

Em 2013, dois trabalhos visando a determinação de Br foram publicados. Limburg e Einax⁵⁶ desenvolveram um método para análise de desinfetante de banheiras e retardantes de chama polibromados (BFRs). As cápsulas de desinfetante foram dissolvidas em água e os BFRs em tolueno sendo diluídos em álcool isopropílico. A molécula CaBr foi empregada para determinação de Br no comprimento de onda 625,315 nm. O forno de grafite foi recoberto com Zr atuando como modificador químico permanente, sem o uso de plataforma integrada. Uma solução de Pd/Mg foi inserida junto com a amostra em cada de ciclo de injeção. Novamente constatou-se uma interferência espectral causada pela molécula CaF nesta região, já mencionada em outros trabalhos publicados na literatura. Os autores também alegaram problemas com a presença de Cl, I, Al e Fe, no entanto, todos estes elementos, incluindo o F, causaram diminuição no sinal analítico somente em concentrações superiores a 10 mg L⁻¹. Como a concentração destes elementos eram inferiores a mencionada o método mostrou-se eficiente com limite de detecção de 7,8 µg L⁻¹. Flórez e Resano⁵⁴ também utilizaram a molécula CaBr para a determinação por análise direta de sólidos em materiais de plásticos visando atender os regulamentos atuais que restringem o uso dos compostos organobromados.

Recentemente, Pereira *et al*³⁵ publicaram um trabalho apresentando uma nova molécula de Cl em comprimento de onda não catalogado e comprovado com auxílio da Química Teórica, com aplicação em amostras biológicas. O desenvolvimento do método utilizou a molécula SrCl para o quantificação indireta do analito no comprimento de onda 635,862 nm por análise direta de sólido. A temperatura de pirólise alcançada foi 600 °C empregando Zr como modificador químico permanente e obteve-se 1 ng como limite de detecção. A vantagem do uso de Sr está vinculada a um desenvolvimento de método mais simples, uma vez que este elemento atua como reagente formador da molécula e modificador químico simultaneamente.

Gunduz e Akman⁶ determinaram Br em amostras de vinhos e fármacos utilizando a molécula SrBr em forno de grafite. O tratamento

dados as amostras foi relativamente simples, uma vez que são facilmente dissolvidas em água. O comprimento de onda utilizado foi 651,0581 nm. Eles empregaram Zr como modificador químico permanente, que permitiu o uso de 400 °C de temperatura de pirólise. Não foi constatada diferença significativa nas inclinações das curvas realizadas por calibração externa e adição de analito, conseguindo 1,6 ng de limite de detecção. Pereira *et al*⁵⁷ fez uso da molécula CaBr para quantificação de Br em amostras de carvão por análise direta de sólido, neste método foi obtido um limite de detecção de 4 ng (1,5 µg g⁻¹).

Em 2015, Pereira *et al*⁵⁸ publicaram um artigo utilizando a mesma molécula empregada por eles em trabalhos anteriores, SrCl, aplicada para determinação de Cl em amostras de carvão por análise direta de sólido. Eles obtiveram resultados satisfatórios utilizando forno de grafite recoberto com Zr, aplicando temperatura de pirólise de 700 °C e obtiveram limite de detecção de 0,85 ng.

O número de artigos publicados com relação a este assunto depende basicamente de qual elemento do grupo dos halogênios está sendo considerado para o estudo³². Há uma variedade de métodos desenvolvidos por HR-CS MAS visando a quantificação de F, porém esse número diminui abruptamente conforme descemos no grupo. As amostras normalmente não são compostas por apenas um tipo de halogênio devido às semelhanças nas propriedades físico-químicas, assim ocorre a presença de todos juntos em um mesmo material, com raras exceções, variando apenas suas concentrações. A maioria dos metais utilizados como reagentes formadores das moléculas ligam-se a estes elementos por ordem de intensidade com $F > Cl > Br > I$, dessa forma os trabalhos com F são mais simples de serem executados, pois as moléculas deste elemento possuem prioridade de formação^{32,54}, sendo oportuno a investigação de novas condições para a determinação dos halogênios em amostras de interesse ambiental.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de metodologias visando a quantificação de Cl e Br via moléculas de CaCl e SrBr em amostras de interesse ambiental por espectrometria absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite.

4.2. Objetivos específicos

- Estabelecer os comprimentos de onda ideais para as moléculas CaCl e SrBr;
- Avaliar a influência da presença de ácido para formação das moléculas CaCl e SrBr;
- Estudar a estabilidade térmica das moléculas através de curvas de pirólise e de vaporização;
- Estabelecer o modificador químico para formação e estabilidade térmica das moléculas CaCl e SrBr e a melhor condição de seu uso;
- Avaliar a estequiometria da formação das moléculas através de estudos univariados e multivariados, empregando a quimiometria;
- Avaliar técnica de calibração para a quantificação dos analitos (Cl e Br);
- Caracterizar os parâmetros de mérito dos métodos analíticos para determinação de Cl e Br por HR-CS MAS.

5. METODOLOGIA

5.1. Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 da AnalytikJena (Jena, Germany), equipado com atomizador forno de grafite com aquecimento transversal. Todas as medidas foram realizadas usando tubo de grafite piroliticamente tratado com plataforma integrada de grafite pirolítico (Analytik Jena). Os comprimentos de onda utilizados para os estudos das moléculas CaCl e SrBr foram 593,3887 e 666,2985 nm, respectivamente. Foi também utilizado o forno micro-ondas Ethos Plus (Milestone, Sorisole, Italy) para o tratamento das amostras e um banho ultrassônico T-50 (Thornton, São Paulo, Brasil).

5.2. Materiais e Reagentes

Em todos os estudos foram utilizados reagentes que possuem no mínimo grau analítico de pureza. No preparo das soluções, a água utilizada foi deionizada em sistema PureSure (PURELAB ultra, Elga) a uma resistividade de 18,2 M Ω cm. O padrão monoelementar de bromo foi preparado a partir dos sais KBr (Suprapur, Merck, Darmstadt, Germany), NaBr (Vetec, Rio de Janeiro, Braisl) e C₁₉H₄₂BrN (Vetec, Rio de Janeiro) sem acidificação. Para o cloro, o padrão monoelementar foi preparado a partir do sal NH₄Cl (Merck, Darmstadt, Germany) também sem adição de ácido. O composto Sr(NO₃)₂ (Merck, Darmstadt, Germany) e Ca(NO₃)₂.4H₂O (Alphatec, Macaé-RJ, Brasil) foram utilizados separadamente para o preparo das soluções dos reagentes formadores das moléculas SrBr e CaCl, respectivamente.

O modificador químico empregado foi Pd(NO₃)₂ (Merck, Darmstadt, Germany) e o modificador químico permanente foi tungstênio, preparado a partir do sal (NH₄)₂WO₄ (SPEX, Metuchen, USA).

Para o preparo das suspensões utilizou-se HNO₃ (Vetec) bidestilado e Triton X-100 (Sigma Aldrich, USA). Em procedimentos de preparo das amostras foi utilizado NH₃ líquida (Merck, Darmstadt, Germany) e H₂O₂ 30 % (m m⁻¹) (Vetec, Rio de Janeiro). Para o estudo das curvas de calibração para Br, foi utilizado o padrão de SiO₂ (SpecSol, São Paulo, Brasil).

Os materiais de referência certificados utilizados para verificação da exatidão do método foram NIST 1648a (material

particulado urbano), BCR 176R (cinzas volantes), NIES 8 (partículas de escape veicular) e CRM 144R (esgoto doméstico). As amostras reais utilizadas foram de material particulado PM10, obtidas no campus Trindade na UFSC, em Florianópolis e resíduo petroquímico de borra, fornecidas pela empresa petroquímica Petrobras.

5.3. Procedimento experimental

Os estudos procederam inicialmente de forma similar para o desenvolvimento do método de determinação de Cl e Br. Em um primeiro momento buscou-se encontrar a molécula e a melhor região do espectro para escolha do comprimento de onda da mesma. Para o cloro, a molécula selecionado foi cloreto de cálcio (CaCl), no comprimento de onda 593,3887 nm e para o bromo, a molécula brometo de estrôncio (SrBr) no comprimento de onda 666,2985 nm.

Na sequência investigou-se a intensidade do sinal da molécula através de um estudo mantendo-se fixa a concentração do analito e do reagente formador da molécula. Para investigação da molécula CaCl utilizou-se os compostos NH_4Cl e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, nas concentrações fixas de 5 mg L^{-1} e $5,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Para molécula SrBr, os compostos foram KBr e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, nas concentrações de 50 mg L^{-1} e 5 g L^{-1} , respectivamente.

Foi investigado o uso de modificador químico em solução, como Pd, Pt, Ir, e uma mistura de Pd/Mg na forma de nitratos. O modificador que apresentou melhor desempenho para as duas moléculas foi Pd. A concentração de modificador foi otimizada e como condição de compromisso adotou-se por trabalhar com $10 \mu\text{g}$ para ambas as moléculas.

Para otimização do programa de temperatura para as duas moléculas, foram realizadas curvas de pirólise e de vaporização. Estas curvas foram propostas utilizando soluções aquosas contendo o analito, na ausência e presença de ácido (1 \% v v^{-1} para ambas as moléculas e 3 \% v v^{-1} apenas para molécula CaCl), considerando a ausência e presença de $10 \mu\text{g}$ de modificador químico Pd.

Também foram feitas curvas de pirólise utilizando os materiais certificados de referência (CRMs) na forma de suspensão com adição de $0,05 \text{ \% m v}^{-1}$ de TritonX-100, utilizando $10 \mu\text{g}$ de Pd. Para os estudos com Cl utilizou-se apenas a CRM 144R, com concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl e 3 \% v v^{-1} de ácido nítrico. Para os estudos com Br, dois CRMs foram utilizados: BCR 176R, na concentração de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Br, e

NIST 1648a, na concentração de 4,2 mg L⁻¹. Ambas as suspensões foram acidificadas 1 % v v⁻¹ com HNO₃.

Como condição de compromisso, adotou-se como temperatura ótima de pirólise 1000 °C para ambas as moléculas e de vaporização, 2300 e 2400 °C para CaCl e SrBr, respectivamente. Os programas de temperatura otimizados encontram-se nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Programa de temperatura otimizado para CaCl por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	120	10	20	2,5
Secagem	130	5	15	2,5
Pirólise	1000	300	10	2,5
Auto Zero	1000	0	5	0
Vaporização	2300	FP	5	0
Limpeza	2500	500	4	2,5

Tabela 4. Programa de temperatura otimizado para SrBr por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	120	10	20	2,5
Secagem	130	5	15	2,5
Pirólise	1000	300	10	2,5
Auto Zero	1000	0	5	0
Vaporização	2400	FP	5	0
Limpeza	2500	500	4	2,5

Os tubos de grafite foram recobertos com modificador permanente de W (520 µg) visando promover um filme protetor na plataforma do tubo, aumentando assim a vida útil do mesmo. O programa utilizado no recobrimento encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5. Programa de temperatura utilizado no recobrimento da plataforma com modificador permanente de tungstênio por HR-CS GF MAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
Secagem	90	6	20	2,5
Secagem	100	3	20	2,5
Secagem	120	5	20	2,5
Pirólise	350	50	20	2,5
Pirólise	1300	300	10	2,5
Auto Zero	1300	0	5	0
Vaporização	2300	1500	4	0
Limpeza	2450	500	4	2,5

Neste segundo momento dos procedimentos, os estudos realizados para a molécula de CaCl e SrBr se diferenciam, uma vez que, para molécula de Br foi possível aplicar os estudos quimiométricos e para molécula de Cl não. Para SrBr foi realizado um estudo preliminar variando a massa de Sr necessária para a obtenção do máxima sinal da molécula SrBr, visando encontrar uma margem de concentração para o estudo multivariado aplicando o planejamento Box Behnken. Neste estudo utilizou-se uma concentração de Br 5 mg L⁻¹ na ausência e na presença de ácido nítrico 1 % v v⁻¹, utilizando uma faixa de concentração de Sr de 0 - 10 g L⁻¹.

A Tabela 6 informa as massas dos reagentes investigados no estudo quimiométrico, considerando a introdução de 20 µL de Sr e 10 µL de solução de Br acidificada com HNO₃ 1% v v⁻¹. Este estudo utilizou-se 10 µg de Pd.

Tabela 6. Concentração dos reagentes utilizados no estudo quimiométrico para molécula SrBr.

Variáveis	Sr	Br	HNO ₃
Mínimo	1,0 g L ⁻¹ / 20 µg	1,0 mg L ⁻¹ / 0,01 µg	1% v v ⁻¹
Ponto central	5,5 g L ⁻¹ / 110 µg	10,5 mg L ⁻¹ / 0,105 µg	3% v v ⁻¹
Máximo	10 g L ⁻¹ / 200 µg	20,0 mg L ⁻¹ / 0,2 µg	5% v v ⁻¹

Nas otimização univariadas para o Cl e multivariadas para o Br foi estabelecido como condição de compromisso uma relação estequiométrica de massa de 1 Cl: 2000 Ca e 1Br: 560 Sr. Essa razão foi respeitada para os estudos de preparo das suspensões e determinações.

Para a otimização do preparo das suspensões dos CRMs e amostras reais foram realizados testes utilizando um surfactante, TritonX-100 e HNO_3 .

Como condição de compromisso para o preparo das suspensões para determinação de Cl, foi escolhido uma concentração de 3 % v v⁻¹ de HNO_3 , 0,05 % m v⁻¹ de TritonX-100 e 5 minutos de sonicação em um banho ultrassônico. As massas escolhidas para o preparo das suspensões foram variados para cada amostras de acordo com as concentração. Para CRM 144R, NIST 1648a, NIES 8 e amostras reais foram utilizados as massas 25, 10, 10 e 25 mg, respectivamente. O volume final das suspensões foi 10 mL.

No caso das suspensões para a determinação de Br, foi escolhido uma concentração de 1 % v v⁻¹ de HNO_3 , 0,05 % m v⁻¹ de TritonX-100 e 5 minutos de sonicação. As massas escolhidas para o preparo das suspensões das CRMs utilizadas para a determinação de Br também foram variadas, para a NIST 1648a pesou-se 50 mg e BCR 176R 25 mg, ambas foram avolumadas para 10 mL.

A curva de calibração externa mostrou-se eficiente para a determinação de Cl para CRM 144R, NIST 1648a, NIES 8 e amostra real de resíduo petroquímico de borra. Para amostra real PM10 foi necessário uma outra estratégia de calibração. Para esta última foi utilizada a curva de calibração por simulação de matriz. Para a determinação de Br para BCR 176R e NIST 1648a foi necessário o preparo de curvas por simulação de matriz.

Preparos de amostras distintos para determinação de Br afim de avaliar se calibração externa seria possível, no entanto os resultados não obtiveram sucesso. Foi avaliado um tratamento alcalino para as amostras. Para o preparo da amostra utilizou-se o micro-ondas Ethos Plus, no preparo das soluções pesou-se 100 mg de amostra, adicionou-se 8 mL de solução amoniacal 10 % m v⁻¹ (5,36 mol L⁻¹) e foi aplicado o programa de temperatura conforme Tabela 7. As soluções foram avolumada para 20 mL. Uma solução contendo 25 mg L⁻¹ de Br com adição de 5 % m v⁻¹ de NH_3 foi utilizado na confecção das curvas. Com a obtenção das temperaturas ótimas uma curva de calibração externa no mesmo meio foi preparada para medidas das amostras.

Outro preparo de amostra avaliado foi o uso de ácido diluído e digestão auxiliada por micro-ondas, utilizando 50 mg de amostra, adição de 3 mL de H_2O_2 10 % v v⁻¹, 4 mL de água deionizada e 1 mL de HNO_3 65 % v v⁻¹ bidestilado como mostrado na Tabela 7. A solução final foi avolumada para 30 mL. Assim como no caso do tratamento alcalino os

resultados obtidos com esse preparo de amostras e calibração externa não foram promissores.

Tabela 7. Programas de temperatura aplicados por micro-ondas.

Digestão alcalina		Digestão com ácido diluído	
Tempo	Etapa	Tempo	Etapa
10 minutos	Aquecimento, 20 – 200 °C	15 minutos	Aquecimento, 20 – 230 °C
20 minutos	Platô 200 °C	20 minutos	Platô 230 °C

Estes procedimentos, alcalino e com ácido diluído, abaixo são apresentados dois fluxogramas que resumem os procedimentos adotados durante os estudos do desenvolvimento dos métodos, Figura 3 e 4.

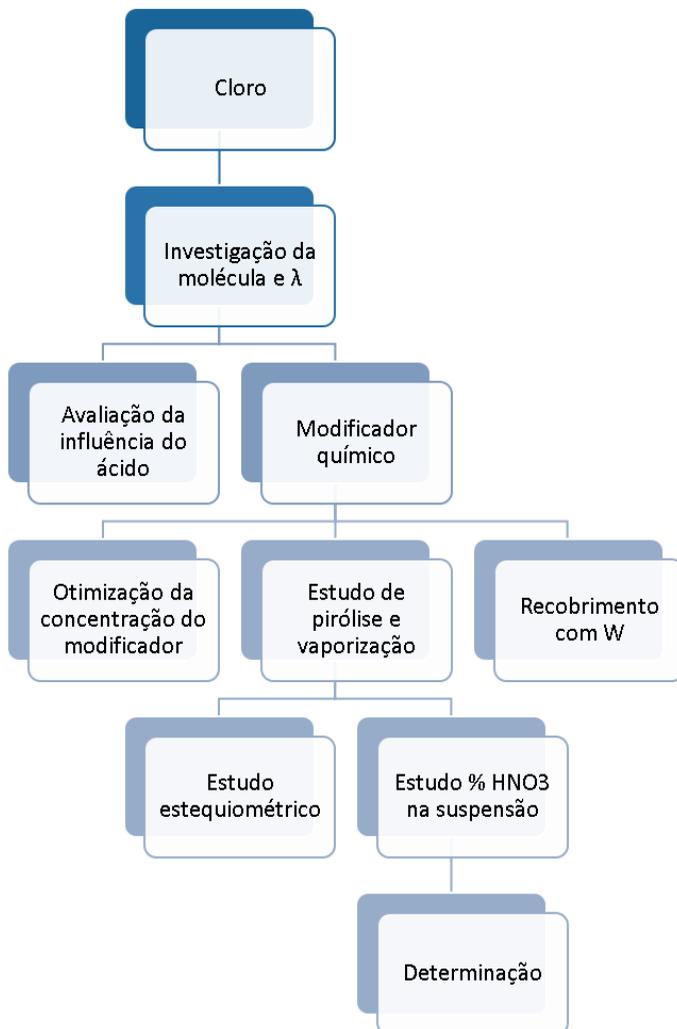


Figura 3. Fluxograma dos procedimentos adotados para o desenvolvimento do método visando a determinação de Cl via CaCl por HR-CS GF MAS.

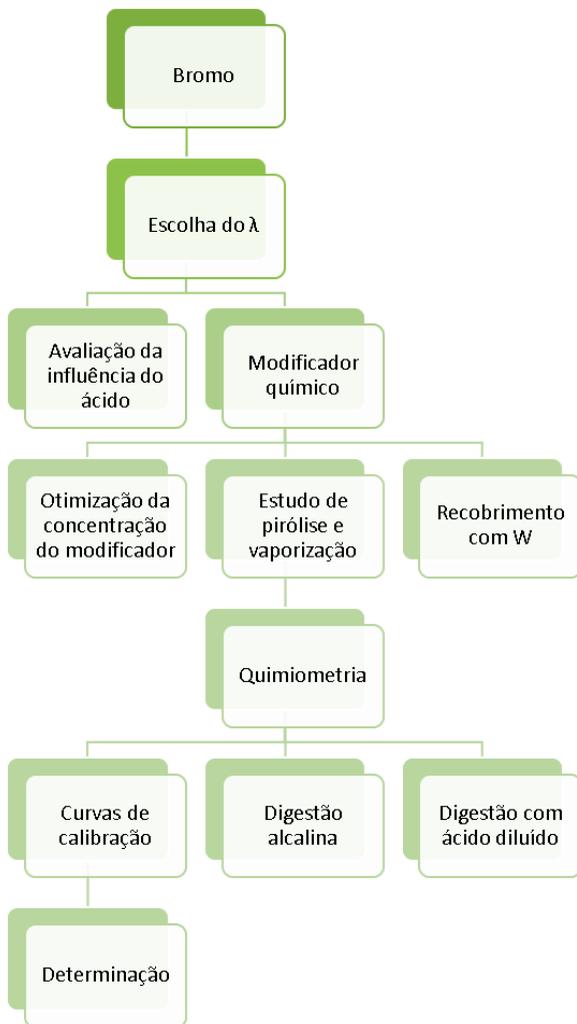


Figura 4. Fluxograma dos procedimentos adotados para o desenvolvimento do método visando a determinação de Br via SrBr por HR-CS GF MAS.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Cloro

6.1.1. Escolha da molécula e do comprimento de onda

A molécula e o comprimento de onda foram selecionados a partir da literatura com base no livro “*The identification of molecular spectra*” escrito por R. W. B. Pearse⁵⁹, cujo conteúdo trata de diversas espécies químicas e suas linhas de transições. Diferentes moléculas constituída pelo átomo de cloro foram investigadas a fim de encontrar uma região do espectro bem definido apresentando linhas discretas, com relativa sensibilidade de forma a garantir a possível quantificação do analito em baixas concentrações e ausência de interferência espectral causada por concomitantes presentes na matriz da amostra, como por exemplo absorção de átomos ou moléculas na mesma região espectral.

A molécula monocloreto de cálcio, CaCl, se destacou das demais enquadrando-se melhor nos requisitos citados acima. O comprimento de onda selecionado foi 593,3887 nm, região visível que corresponde as bandas de transições do sistema $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^{+(60)}$. O espectro 3D da molécula está ilustrado pela Figura 5. O modo BGC (*correction background*) selecionado para as medidas de absorvância no *software* foi o *with reference*, deste modo é possível deletar a correção realizada pelo instrumento e realizar a correção da linha base manualmente garantindo assim uma maior sensibilidade da média. Para corrigir manual a linha base, os *pixels* selecionados foram aqueles que apresentaram os “vales” mais baixos do espectro molecular.

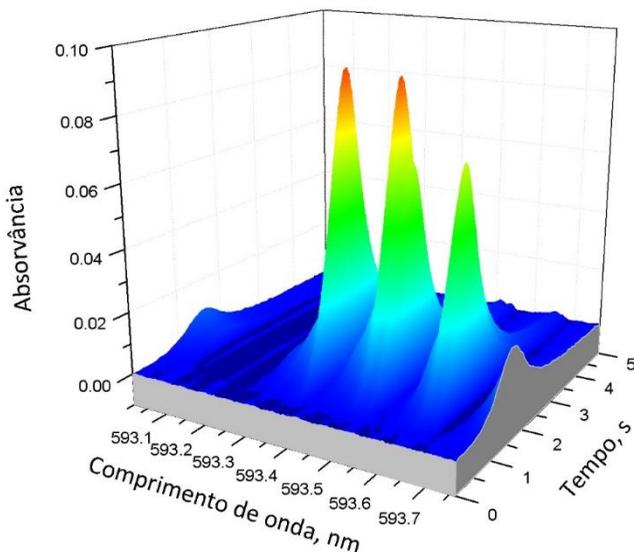


Figura 5 Espectro 3D no comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS da molécula CaCl obtido com 5 mg L⁻¹ da solução do padrão de Cl preparada a partir do sal NH₄Cl e 5,0 g L⁻¹ de Ca. Adição de Pd 1 g L⁻¹ como modificador químico. Temperatura de pirólise 1000 °C e de vaporização 2300 °C.

6.1.2. Avaliação da influência do ácido para formação da molécula CaCl e escolha do modificador químico

Os halogênios são caracterizados pela sua alta volatilidade e reatividade estabelecendo uma limitação com relação aos procedimentos de preparo de amostras. O método mais amplamente utilizado no tratamento das amostras é a digestão ácida assistida por micro-ondas, que permite a completa destruição da matriz mantendo todos os componentes em solução⁶¹. Porém a utilização dessa técnica para a determinação de cloro é inviável, visto que exige aquecimento e adição de ácidos concentrados, podendo ocasionar perdas do analito no decorrer do procedimento². Desta forma, uma opção é a utilização da técnica HR-CS AAS que permite a introdução de amostras em suspensão, ou seja, sem a necessidade de um preparo criterioso. As suspensões normalmente são preparadas em meio ácido para melhorar a eficiência de extração do analito e auxiliar na fragmentação da matriz e

também costuma-se adicionar um surfactante com a finalidade de aumentar a estabilidade das partículas em suspensão⁴.

Um estudo para verificar a formação da molécula com a presença de ácido sem uso de modificador químico foi realizado e este está ilustrado na Figura 6. Diferentes soluções aquosas contendo uma concentração fixa do analito foram preparadas adicionando concentrações crescentes de ácido nítrico. O forno de grafite utilizado neste estudo não levou recobrimento com modificador químico permanente e nenhum outro modificador foi utilizado em solução. Averiguou-se que quanto maior a concentração de ácido menor é o sinal obtido para a molécula CaCl. Provavelmente o decaimento do sinal é decorrente da formação de compostos voláteis, como por exemplo HCl e Cl₂, que são eliminados durante as etapas de secagem e pirólise. Com este estudo constatou-se que a presença de ácido influencia negativamente na formação da molécula no ambiente do forno de grafite. A Figura 6 A mostra o decaimento do sinal de absorvância integrada com o aumento da concentração de HNO₃ e a B o diminuição do sinal transiente da molécula com o aumento de concentração de ácido nítrico.

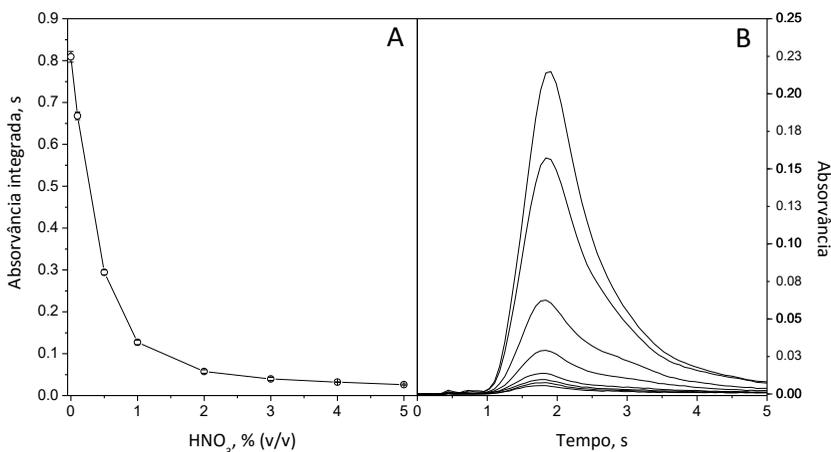


Figura 6. Estudo da concentração de ácido frente a formação da molécula CaCl utilizando 5,0 g L⁻¹ de Ca e 5,0 mg L⁻¹ Cl. A) Gráfico do decaimento do sinal de absorvância integrada e B) decaimento do sinal transiente da molécula com o aumento de concentração de ácido nítrico.

Visando não descartar o uso do ácido no preparo das suspensões, logo no primeiro momento, testou-se diferentes modificadores químicos a fim de melhorar a formação da molécula com a presença de ácido. Os modificadores químicos investigados foram Pd, Pd/Mg, Pt e Ir. Todos estes modificadores são adquiridos na forma de nitratos em meio de ácido nítrico ou clorídrico. A concentração destas soluções podem conter até 15 % v v⁻¹ de ácido, valor suficiente para suprimir o sinal da molécula mesmo considerando suas diluições. Todos os modificadores testados, com exceção do Pd apresentaram uma subtração da intensidade do sinal analítico. Entretanto Pd(NO₃)₂ demonstrou ter um uso vantajoso. Mesmo na presença de ácido este modificador promoveu um aumento significativo na intensidade do sinal da molécula.

Tendo em vista o uso promissor do modificador químico Pd(NO₃)₂, um estudo de massa foi proposto buscando encontrar a melhor condição de uso do mesmo. Este pode ser verificado na Figura 7. No estudo variou-se a a concentração de Pd entre 0 e 20 µg.

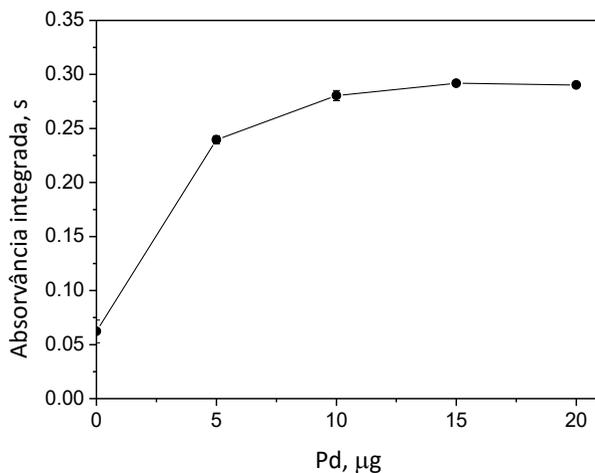


Figura 7. Estudo da concentração de massa de modificador químico Pd(NO₃)₂ para formação da molécula CaCl, utilizando 5 mg L⁻¹ de Cl em meio de 1 % v v⁻¹ HNO₃ e 5,0 g L⁻¹ de Ca, no comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS.

A partir do gráfico visualizamos que acima de 10 µg de Pd (1 g L⁻¹) não há uma melhoria significativa do sinal de absorvância integrada,

sendo então a massa de 10 µg de Pd selecionada para os estudos posteriores.

As soluções de Pd, Pt, Ir e Pd/Mg foram selecionadas para este estudo, pois fazem parte de um grupo de modificadores químicos já bastante consolidado no desenvolvimento de métodos visando a quantificação de metais e metalóides⁶². Além disso, Pd já foi empregado em trabalhos anteriores por MAS⁵⁴. O mecanismo de ação dos modificadores químicos ainda hoje é pouco esclarecido, entretanto algumas especulações já foram publicadas. O Pd faz parte dos modificadores químicos conhecido como grupo da platina, estes atuam como estabilizadores através de uma ponte formada entre o carbono do tubo de grafite e o analito⁶².

6.1.3. Estudo do modificador químico permanente

Os tubos de grafite possuem um tempo de vida útil no qual interfere nos resultados obtidos, depois desse período começam a apresentar uma superfície porosa e escura. Esta característica representa desgaste do grafite pirolítico e formação de sítios na superfície do carbono que podem levar a uma série de problemas, como por exemplo, o efeito de memória⁴⁵.

Para prolongar o tempo de vida útil do tubo nas otimizações do método e posteriores determinações, foi realizado um recobrimento da plataforma com o tungstênio como modificador químico permanente. O tungstênio é vastamente utilizado no recobrimento de tubos de grafite, uma vez que este em contato com o carbono forma carbeto de tungstênio, formando um filme protetor⁶³ preservando o forno e a plataforma do contato direto com as soluções.

A presença do recobrimento com tungstênio não apresentou nenhum tipo de interferência e muito menos prejudicou a formação da molécula podendo ser comparado com o comportamento da mesma em um forno sem recobrimento. Assim, optou-se por trabalhar com o recobrimento de tungstênio garantindo um maior tempo de vida útil para o forno de grafite. Neste estudo um tubo sem recobrimento dura em média 200 queimas, e com o recobrimento este valor passa para 500 queimas.

6.1.4. Temperatura de pirólise e de vaporização

Para estudar a estabilidade térmica da molécula CaCl , bem como a intensidade de formação da mesma, foram realizadas curvas de temperatura de pirólise e de vaporização. Inicialmente os estudos foram executados utilizando soluções aquosas contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ do padrão de Cl, preparado a partir do sal NH_4Cl . Este composto foi selecionado pois, o sal CaCl_2 já traz o Cl ligado ao Ca, e a concentração de Cl é o dobro da de Ca, isto futuramente poderia atrapalhar os estudos. Um exemplo seria a obtenção de respostas e comportamento diferente da molécula obtidas para as estratégias de calibração e para a amostra.

Inicialmente foram construídas três curvas de temperatura de pirólise e de vaporização considerando soluções apenas aquosas com padrão de Cl. As curvas construídas foram: sem adição de ácido e modificador químico, com ácido nítrico ($1 \% \text{ v v}^{-1}$) e sem modificador químico, e com ácido nítrico ($1 \% \text{ v v}^{-1}$) e com modificador químico ($10 \text{ } \mu\text{g}$ de Pd). Além disso, em estudos posteriores foi necessário o uso de uma concentração superior a $1 \% \text{ v v}^{-1}$ de ácido nítrico para o preparo das suspensões na quantificação de Cl (ver sessão 6.1.6). Visando também conhecer o comportamento térmico e a formação da molécula com esta concentração, curvas de temperatura de pirólise e de vaporização considerando $3 \% \text{ v v}^{-1}$ de HNO_3 e $10 \text{ } \mu\text{g}$ de Pd foram realizadas para uma solução aquosa com padrão de Cl e para a suspensão da amostra certificada de esgoto doméstico (CRM 144R). Todas estas curvas de pirólise e vaporização estão presentes na Figura 8.

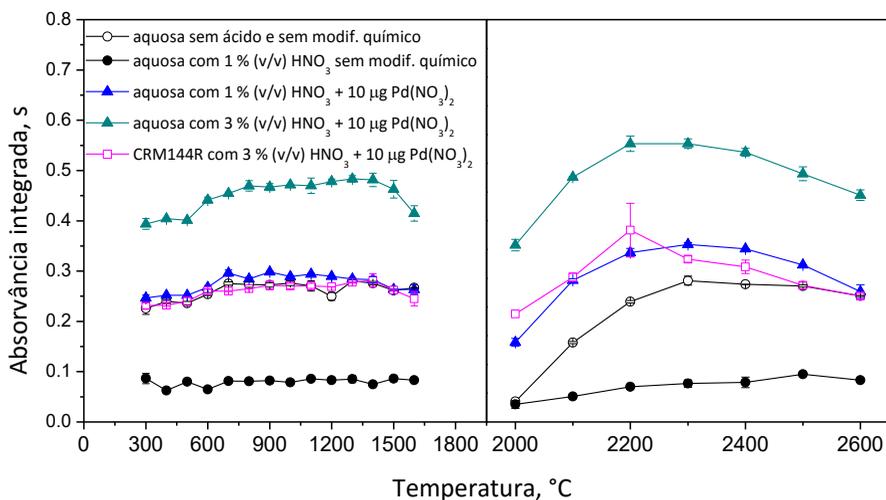


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e de vaporização para molécula CaCl_2 , no comprimento de onda 593,3887 nm utilizando $5,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ca e 10 µg de Pd por HR-CS GF MAS. Todas as soluções aquosas foram preparadas para conter $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl e a suspensão da amostra de esgoto doméstico (CRM 144R) para possuir aproximadamente $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl .

De acordo com a Figura 8, pode-se concluir que a molécula possui uma excelente estabilidade térmica, não sendo observado nenhum decaimento do sinal analítico até 1500 °C , tanto para solução aquosa quanto para a amostra. Mesmo na presença de ácido nítrico a estabilidade térmica foi mantida, porém a intensidade de formação da molécula foi prejudicada. Pelo gráfico, foi possível também observar um decréscimo de três vezes do sinal das absorvâncias integradas para a curva contendo 1 % v v^{-1} de HNO_3 em comparação com a curva sem ácido para os padrões aquosos.

Esse comportamento já é esperado para o cloro, pois trata-se de um elemento reativo com alto potencial para formar compostos voláteis, que são eliminados do forno de grafite antes da etapa de vaporização. O interessante deste estudo, foi em relação ao decaimento do sinal analítico, sendo proporcional para todas as temperaturas empregadas na confecção da curva, ou seja, a presença de ácido faz com que o analito

seja eliminado igualmente independente da temperatura aplicada, reforçando alta estabilidade térmica da molécula.

A curva preparada a partir da solução aquosa de Cl com 1 % v v⁻¹ de HNO₃ na presença do modificador químico (10 µg Pd) apresentou valores de absorvâncias integradas superiores em relação a curva com e sem ácido, ambas na ausência de modificador químico, mostrando assim a eficiência do modificador. De alguma maneira, a presença do Pd altera o mecanismo de formação da molécula mantendo por mais tempo o analito dentro do forno de grafite e favorecendo a formação de CaCl.

As curvas preparadas com uma concentração ácida de 3 % v v⁻¹ tinham como objetivo avaliar o meio de preparo das suspensões. A necessidade dessas curvas ocorreu após os estudos finais de determinação de Cl (sessão 6.1.6), uma vez que não foi possível a verificação da exatidão do método considerando a ausência de ácido ou com apenas a presença de 1 % v v⁻¹. Devido ao preparo das curvas em momentos e condições de fornos diferentes, pode-se notar que as que tinham a concentração 3 % v v⁻¹ de HNO₃ apresentam valores de absorvâncias integradas superiores a das demais curvas, mesmo utilizando para todas elas a concentração de 5,0 mg L⁻¹ de Cl, com exceção do CRM 144R, que possuía aproximadamente 2,0 mg L⁻¹ de Cl. Esse fenômeno é muito comum, pois algumas variações de condições instrumentais e tempo podem afetar o resultado. Porém, isto não deve depreciar o método muito menos o equipamento, pois comumente se faz necessário curvas de calibração diárias para quantificação de qualquer elemento, não afetando assim a confiabilidade dos resultados.

As temperaturas selecionadas como condição de compromisso para o desenvolvimento do método para a determinação de Cl via molécula de CaCl foi de 1000 °C de pirólise e 2300 °C de vaporização. Optou-se por não escolher uma temperatura maior que 1000 °C visando preservar o tubo de grafite, pois acima dessa temperatura toda matriz orgânica e inorgânica já é facilmente eliminada.

6.1.5. Uso do planejamento simultâneo no estudo da formação da molécula CaCl

Inicialmente buscou-se realizar um estudo quimiométrico para entender a formação da molécula de CaCl, considerando todas as interações entre os reagentes e analito. Os resultados foram inconclusivos, pois o planejamento Box Behnken indicou uma faixa de concentração superior ao que experimentalmente seria viável trabalhar.

O aumento dessa concentração levaria a degradação do tubo de grafite, além de danificar outras partes do equipamento.

Um estudo univariado foi proposto para entender a estequiometria de formação da molécula CaCl visando garantir a completa saturação do Cl pelo Ca , certificando que o analito atue como agente limitante da reação. Este estudo procedeu-se empregando uma concentração fixa de cloro ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e variando a de cálcio numa faixa de 0 à 10 g L^{-1} , Figura 9.

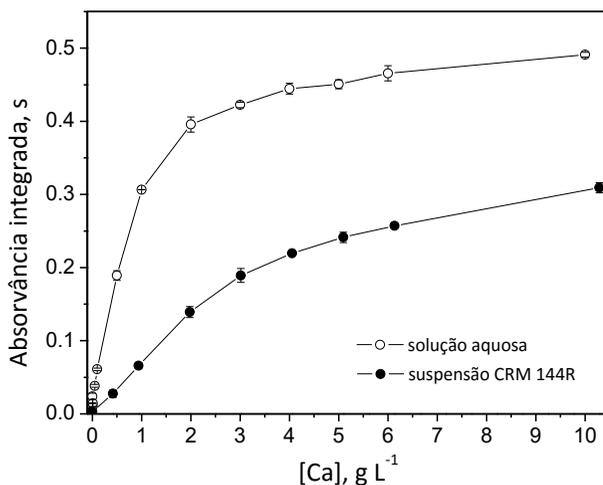


Figura 9. Estudo da estequiometria de formação da molécula CaCl avaliando a máxima concentração de Ca necessária. Solução aquosa de Cl $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ sem adição de ácido e suspensão da amostra CRM 144R com uma concentração de Cl estimada em $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando $10 \text{ }\mu\text{g}$ Pd. Temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e de vaporização de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pode-se notar pela Figura 9, que a partir da concentração de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ da solução de Ca não há mais diferença significativa no valor de absorvância integrada, desta maneira esta foi escolhida como concentração de compromisso do reagente precursor da molécula CaCl . Considerando que são injetados no forno de grafite $10 \text{ }\mu\text{L}$ da solução contendo o analito e $20 \text{ }\mu\text{L}$ da solução do precursor, estes valores são equivalentes em massa à $0,05 \text{ }\mu\text{g}$ de Cl e $100 \text{ }\mu\text{g}$ de Ca , obtendo-se uma proporção estequiométrica de 1 Cl :2000 Ca . A energia de ligação da molécula CaCl é de apenas $397 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1(53)}$, sendo considerada

abaixo da média dos valores obtidos para outras moléculas de Cl. Assim, é necessário garantir um ambiente favorável para formação desta molécula. Com este estudo pode-se afirmar que esta condição foi respeitada em uma razão estequiometria de 1 Cl:2000 Ca. Esta relação foi também considerada para amostra mesmo a matriz aparentemente influenciando de forma a necessitar de uma relação Cl:Ca maior que a observada para o padrão aquoso, no entanto experimentalmente trabalhar com elevadas concentrações de Ca seria inviável.

6.1.6. Estudo do efeito da concentração de ácido no preparo da suspensão

O objetivo desse estudo foi encontrar a condição ideal de preparo das suspensões, avaliando a ação do ácido na extração e homogeneização das partículas. Para economia do material de referência certificado apenas CRM 144R foi selecionada para o estudo, onde a melhor condição foi adotada para as demais. A faixa avaliada de ácido foi de 0 à 5 % v v⁻¹, conforme a Figura 10. Para corrigir as pequenas diferenças das massas pesadas no preparo das suspensões, os valores de absorvância integrada foram normalizados. A fim de verificar o comportamento da molécula na solução aquosa, uma segunda curva foi preparada utilizando o padrão de Cl com concentração de 5,0 mg L⁻¹, mantendo as mesmas condições utilizadas para amostra, adicionando 0,05 % m v⁻¹ TritonX-100 e 10 µg de Pd variando a concentração de ácido.

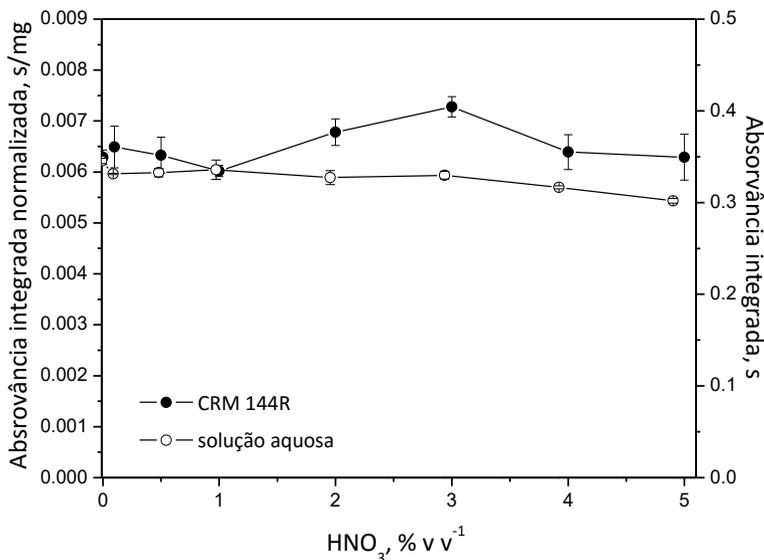


Figura 10. Estudo do efeito da concentração de ácido no preparo da suspensão da amostra CRM 144R e do padrão aquoso de 5,0 mg L⁻¹ de Cl via CaCl₂, comprimento de onda 593,3887 nm por HR-CS GF MAS. Utilizando Pd 10 µg como modificador químico e Ca 100 µg como gerador da molécula em um forno recoberto com W.

Observando a Figura 10 foi possível concluir que a formação da molécula com o aumento da concentração de ácido se mantém praticamente constante até a concentração de 5 % v v⁻¹, quando Pd(NO₃)₂ foi utilizado como modificador químico. Na concentração de 3 % v v⁻¹ de HNO₃, há um aumento no sinal de absorvância integrada normalizada para a amostra, sendo este valor adotado como concentração ótima para o preparo das suspensões.

6.1.7. Caracterização dos parâmetros de mérito para a determinação de Cl

Para verificação da exatidão do método foi realizada a determinação de Cl em três materiais de referência certificados (CRM 144R, NIST 1648a, NIES-8), uma amostra de material particulado PM10 e outra de borra de petróleo. A escolha destas amostras foi em

virtude de abordar as mais diversas matrizes ambientais visando a problemática do Cl no meio ambiente.

A curva de calibração externa foi inadequada para a determinação de Cl na amostra real de material particulado PM10. Esta limitação da calibração, se deve provavelmente a utilização dos filtros utilizados para captação do material particulado no ambiente. Os filtros utilizados no preparo das amostras certificadas são feitos de quartzo com alto grau de pureza, e para as amostras reais são utilizados filtros de fibra de vidro com elevado teor de diversos elementos. Dessa forma, a presença dessas impurezas provavelmente pode estar alterar o mecanismo de vaporização da espécie molecular CaCl, resultando na mudança de sensibilidade para a amostra real que se diferencia significativamente quando comparada as soluções aquosas. Esta mudança com relação a sensibilidade pode ser visualizada pela diferença das inclinações das curvas na Figura 11.

A curva por simulação de matriz foi preparada na presença de um filtro de fibra de vidro em branco usado na captação do material particulado. O filtro foi triturado em um grau de ágata, similar ao procedimento adotado para as amostras, e adicionado concentrações do analito em meio ácido de 3 % v v⁻¹ HNO₃ e 0,05 % m v⁻¹ de TritonX-100. A curva de calibração aquosa foi preparada no mesmo meio, compreendendo os seguintes concentrações de cloro: 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 mg L⁻¹.

Os parâmetros de mérito são apresentados na Tabela 8. O limite de detecção foi calculado considerando o desvio padrão de dez medidas do branco da curva de calibração multiplicado por três e dividido pelo coeficiente angular. O limite de quantificação foi calculado multiplicando o LOD por um fator de 3,3⁽⁵⁷⁾.

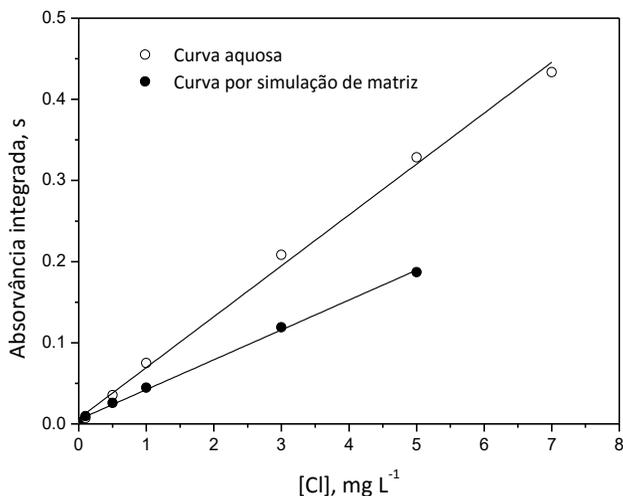


Figura 11. Curvas de calibração para determinação de Cl em amostras de interesse ambiental.

Tabela 8. Parâmetros de mérito do método para determinação de Cl via CaCl por HR-CS GF MAS.

Parâmetros de mérito	Calibração externa	Calibração por simulação de matriz
Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	0,1 – 7,0	0,5 – 5,0
Coefficiente angular (s L mg ⁻¹)	0,06271	0,0368
Coefficiente de correlação (R)	0,9982	0,9987
LOD	0,03 ^a / 30 ^b	0,15 ^a / 60 ^b
LOQ	0,1 ^a / 90 ^b	0,5 ^a / 200 ^b

^a mg L⁻¹, ^b mg Kg⁻¹

A diferença obtida entre as sensibilidades das curvas de calibração aquosa com a simulação de matriz foi de aproximadamente 20 %. Deste modo foi necessário uma calibração diferenciada para esta amostra real de material particulado PM10.

As determinações foram realizadas para o CRM 144R (esgoto doméstico), NIST 1648a (material particulado urbano), NIES 8 (partículas de escape veicular), amostra real de resíduo de borra de

petróleo e amostra real de material particulado PM10 através da análise direta das suspensões ácidas empregando 10 µg de Pd como modificador químico e 100 µg de Ca como reagente precursor da molécula, temperatura de pirólise de 1000 °C e vaporização de 2300 °C. Foram realizados os testes de adição e de recuperação para as amostras. Os valores obtidos pelas determinações e demais testes estão apresentados na Tabela 9. Os resultados encontrados das amostras passaram por análise estatística, considerando o limite de confiança e o teste t de *student* para verificação da exatidão com nível de confiança de 95 %.

Tabela 9. Valores obtidos na determinação de Cl e suas respectivas recuperações.

Amostra	Valor certificado	Valor obtido	Rec %	RSD %
CRM 144R (Esgoto doméstico) (mg kg ⁻¹)	724,5 ± 26,5	728,0 ± 57,6	95-106	3
NIST 1648a (Material particulado urbano) (mg Kg ⁻¹)	4543 ± 47	4542 ± 234	85-95	3
NIES-8 (Partículas de escape veicular) (mg Kg ⁻¹)	NI	694 ± 180	81-96	3
Amostra Real 1 (Material particulado PM10) (mg Kg ⁻¹)	NI	446 ± 87	83	3
Amostra Real 2 (Resíduo petroquímico - Borra) (mg Kg ⁻¹)	NI	671 ± 60	85-91	4

*Teste t aplicado a 95 % de confiança.

O programa computacional do espectrômetro usado oferece outras maneiras de medida das absorvâncias integrada, sendo uma delas o modo *with reference* utilizado para as determinações de Cl apresentadas na Tabela 9. Este modo escolhido oferece uma maior sensibilidade, entretanto, foi realizada a correção manual da linha base para todas as medidas. A fim de facilitar a quantificação deste elemento para uma análise de rotina, um teste utilizando o modo IBC (*internal background correction*) foi realizado. Este modo oferece a correção automática da linha base, podendo ser empregado desde o processo de calibração até obtenção dos resultados de forma automática. Para testar este método foi utilizado a amostra real de resíduo de borra de petróleo.

Com o modo IBC foi obtido uma média de 660 com desvio padrão de 10 mg kg^{-1} e para o modo *with reference*, $671 \pm 24 \text{ mg kg}^{-1}$. Aplicando-se o teste t de comparação entre duas médias chega-se à conclusão que os valores não possuem diferença significativa, uma vez que o valor de $t_{\text{calculado}}$ (0,73) apresenta valor menor que o $t_{\text{crítico}}$ (2,78) para 95 % de confiança. Porém, utilizando o modo IBC obtém-se uma boa precisão para as medidas, assim em uma análise de rotina é vantajoso sua aplicação uma vez que o calibração e os resultados podem ser retirados diretamente do programa computacional.

O método mostrou-se eficiente, exato e preciso na determinação de cloro para as amostras ambientais, uma vez que os valores obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores de referência certificados em um nível de confiança de 95 %. Uma outra forma de expressar a boa exatidão do método, foi proposta com testes de adição e de recuperação, alcançando uma faixa de 81 à 106 % de recuperação de cloro adicionado.

Os limites de detecção e de quantificação foram satisfatórios permitindo a determinação de cloro para amostras contendo baixas concentrações do analito. Estes limites estão na mesma ordem de grandeza obtidos pelas técnicas de ICP OES^{17,64}, IC¹ e HR-CS GF MAS⁵⁵, e menores do que os alcançados para F MAS²⁷.

6.2. Bromo

6.2.1. Escolha do comprimento de onda

Em publicações anteriores referentes a determinação de halogênios por MAS, o Sr foi utilizado como um reagente capaz de aumentar a intensidade de formação das moléculas propostas^{3,52,55}, dessa

forma a molécula monobrometo de estrôncio pareceu ser atraente para uso na determinação de Br por MAS. Considerando que apenas um trabalho foi publicado com SrBr torna-se interessante o uso da mesma para mais estudos visando um maior conhecimento. Assim com o auxílio do livro “*The identification of molecular spectra*” escrito por R. W. B. Pearse⁵⁹ outros comprimentos de ondas foram investigados, utilizando dois compostos como fonte de Br (KBr e NaBr) e o Sr(NO₃)₂ como fonte de Sr.

O comprimento de onda que apresentou melhor sensibilidade foi 666,2985 nm correspondente as bandas de transições do sistema $A^2\Pi - X^2\Sigma^{+(65)}$ selecionado para os estudos posteriores. Da mesma forma que foi efetuado para Cl o modo BGC selecionado foi o *with reference* e os *pixels* foram corrigidos utilizando os “vales” do espectro molecular. A largura do pixel de integração (*evaluation pixels*) foram utilizados 3 pixels. A Figura 12 é referente ao espectro 3D da molécula e nela pode-se observar a presença de estruturas hiperfinas e bandas afastadas, que podem facilitar na correção na linha base.

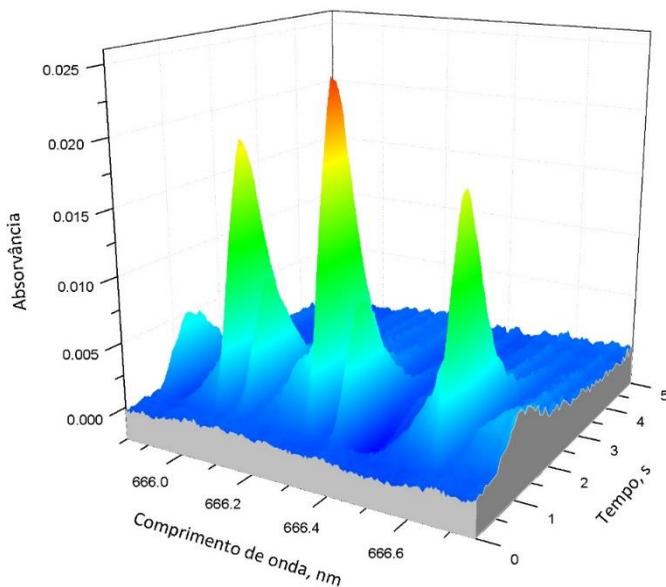


Figura 12. Espectro 3D em 666,2985 nm da molécula SrBr obtido com 0,25 µg da solução do padrão de Br preparada a partir do sal KBr e 100 µg de Sr. Adição de 10 µg de Pd como modificador químico. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 2400 °C.

6.2.2. Avaliação da influência do ácido para formação da molécula SrBr

Similarmente aos estudos realizados para o Cl, foi avaliado a influência do ácido nítrico na formação da molécula SrBr, considerando que o Br também foi capaz de formar compostos voláteis no ambiente do forno de grafite. O efeito do ácido pode ser visualizado na Figura 13. Para o preparo da curva manteve-se fixa a concentração de Br em 0,5 µg, preparada a partir do sal KBr e Sr 100 µg, aplicando temperatura de pirólise de 1000 °C e vaporização de 2400 °C.

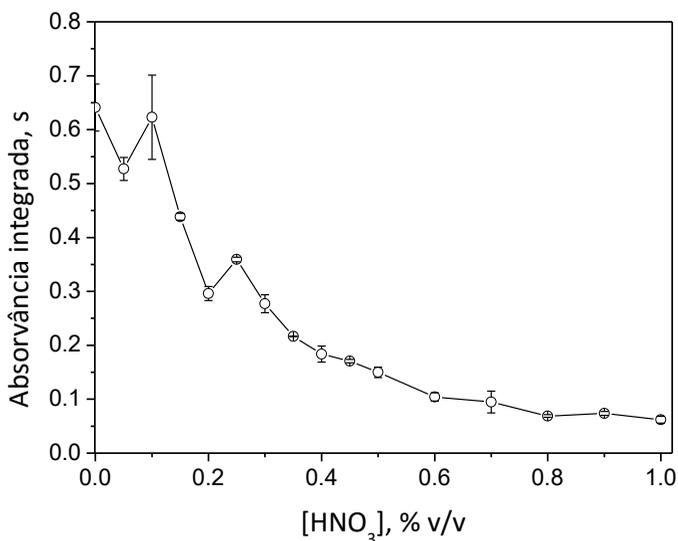


Figura 13. Estudo do efeito da concentração de ácido na formação da molécula SrBr utilizando 100 µg de Sr e 0,5 µg de Br.

Pode-se notar neste estudo, que a presença do meio ácido prejudica a formação da molécula, e conforme a concentração de HNO₃ aumenta, menor foi o sinal analítico obtido. Assim, como para o Cl, a perda do analito possivelmente está ocorrendo pela formação de compostos voláteis antes do processo de vaporização da molécula, que por difusão acabam volatilizando. Visando garantir a estabilidade do analito, bem como promover a melhor condição para formação da

molécula, um estudo de temperatura de pirólise e de vaporização juntamente com testes de modificadores foram realizados na próxima etapa.

6.2.3. Curva de pirólise e de vaporização e escolha do modificador químico

Para verificar a estabilidade térmica da molécula, curvas de temperatura de pirólises foram preparadas em dois meios, aquoso e 1% v v⁻¹ ácido. Além disso, curvas de vaporização também foram verificadas, com a finalidade de encontrar uma temperatura ótima visando estabelecer um programa de temperatura adequado. Como comprovado pelo estudo anterior, a formação da molécula foi influenciada significativamente em meio ácido, com problema para alguns modificadores químicos, sendo aplicados testes desejando diminuir ou eliminar este efeito causado pelo ácido nítrico.

Os modificadores químicos testados foram os mesmos utilizados no estudo do Cl (Pd, Pd/Mg, Pt e Ir), onde somente Pd(NO₃)₂ proporcionou um ganho substancial no sinal da molécula para soluções acidificadas do analito. Com o propósito de comparar o efeito do ácido e a mudança causada pela presença de modificador químico Pd(NO₃)₂, uma terceira curva de pirólise e vaporização foi preparada, nesta utilizou-se a mesma concentração de analito (25 mg L⁻¹), 1 % v v⁻¹ HNO₃, 10 µL de um padrão 1,0 g L⁻¹ de Pd e 5,0 g L⁻¹ de Sr. Para a confecção das curvas de pirólise utilizou-se 2400 °C de vaporização e para as curvas de vaporização foi escolhido 1000 °C de pirólise. Estas curvas estão apresentadas abaixo na Figura 14.

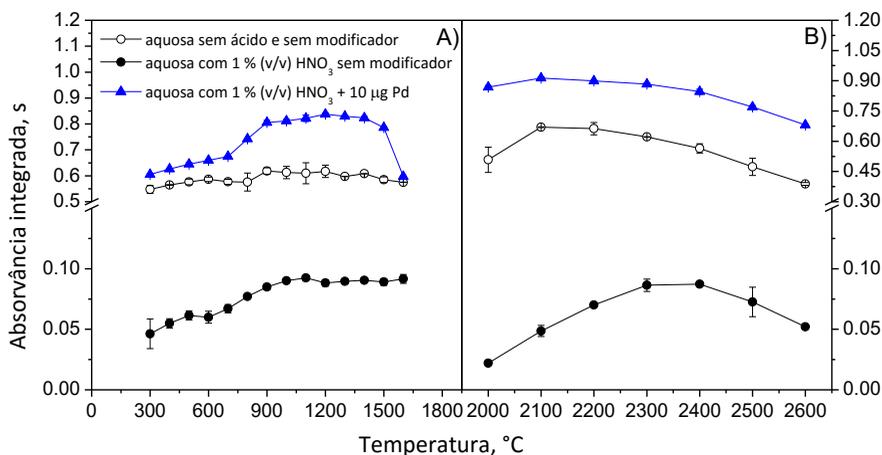


Figura 14. Curvas de pirólise (A) e de vaporização (B) para molécula SrBr, no comprimento de onda 666,2985 nm utilizando 100 µg de Sr e 10 µg de Pd por HR-CS GF MAS. Todas as soluções aquosas foram preparadas para conter 0,25 µg de Br.

Avaliando o gráfico conclui-se que a molécula SrBr possui uma ótima estabilidade térmica mesmo na ausência de modificador químico, pois não foi observado decaimento do sinal até 1500 °C. Porém, há uma diminuição na intensidade de formação da molécula em uma ordem de 5 vezes com relação a curva sem ácido e modificador com a curva com ácido 1 % (v/v) HNO₃ sem modificador para todos os pontos. Essa diminuição deve ser associada a perdas do analito nas etapas de secagem e pirólise, uma vez que o bromo forma compostos voláteis.

A curva em meio ácido com 10 µg de Pd apresenta similar estabilidade térmica com relação as demais, somente em 1500 °C há um decaimento do sinal analítico. Assim, conclui-se que não há diferença no comportamento térmico da molécula com o uso de ácido nítrico com modificador químico, e sem ácido e sem modificador. Com este estudo também foi possível comprovar a eficiência do modificador, pois há um aumento de 85 vezes na intensidade de formação da molécula quando comparado com a adição de 1% v v⁻¹ de HNO₃ sem modificador e a curva com 1% v v⁻¹ de HNO₃ + 10 µg Pd.

O mecanismo de ação do modificador, neste caso, foi algo que não se pode confirmar, porém acredita-se que o Pd em solução

coordena-se ao grafite do tubo aumentando a densidade de elétrons e atraindo desta forma o metal Sr que está ligado ao Br, formando uma ponte entre o carbono do tubo e a molécula, aprisionando-a até o momento da vaporização⁵⁸. É aplicado então, uma temperatura elevada de modo a promover a quebra desta ligação e liberando a molécula para a absorção da radiação eletromagnética.

Como condição ótima de compromisso, foi selecionado a temperatura de pirólise de 1000 °C e de vaporização de 2400 °C, e uso de 10 µg de Pd como modificador para realização dos próximos estudos, e posterior aplicação do método na determinação de bromo em material de referência certificado (CRM).

6.2.4. Estudo da concentração/massa ótima de modificador químico

Um estudo rápido foi realizado para avaliar qual concentração/massa de modificador químico favorece a melhor condição de formação da molécula SrBr. Para este estudo utilizou-se concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g L⁻¹ de Pd(NO₃)₂ correspondendo em massa com uma injeção de 10 µL por ciclo o equivalente à 0, 5, 10, 15 e 20 µg de modificador, mostrado na Figura 15. A concentração de Br e Sr foram mantidas fixas em 10 mg L⁻¹ (0,10 µg) e 5,0 g L⁻¹ (100 µg), respectivamente.

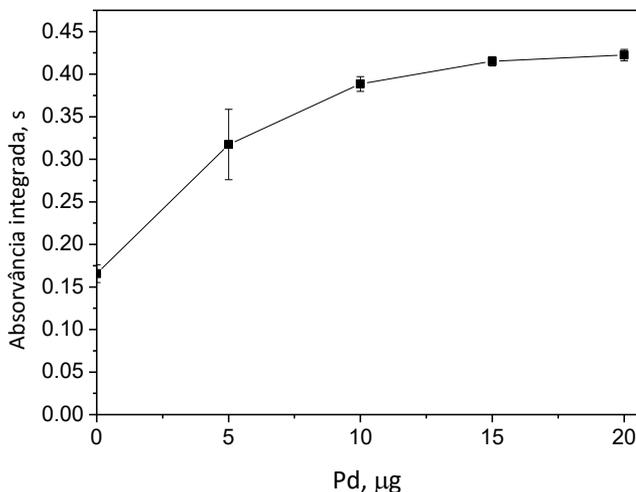


Figura 15. Estudo do efeito da concentração de massa de modificador químico Pd para formação da molécula SrBr, utilizando 0,1 µg de Br em meio de 1 % v v⁻¹ de HNO₃ e 100 µg de Sr, no comprimento de onda 666,2985 nm por HR-CS GF MAS.

A partir deste estudo, observou-se que até 10 µg de Pd há um aumento do sinal da molécula, acima deste valor a diferença entre as medidas diminui. Em virtude de minimizar gastos, optou-se em trabalhar com a concentração de 1,0 g L⁻¹ (10 µg) de modificador químico nos estudos posteriores.

No desenvolvimento de métodos é muito importante otimizar todos os parâmetros do trabalho, como por exemplo, programa de temperatura, uso do modificador e concentração adequada do mesmo, meio de preparo da amostra, etc. Além disso, é ideal entender como ocorre a interação de todos estes parâmetros simultaneamente e essa compreensão pode ser obtidas através da aplicação de estudos quimiométricos com planejamentos multivariados.

6.2.5. Estudo univariado para concentração/massa de Sr

Para realizar o planejamento multivariado visando encontrar a condição ótima de formação da molécula bem como entender quais componentes são considerados significativos foi executado um estudo

rápido da avaliação da concentração/massa de Sr a fim de conhecer melhor a faixa de trabalho para aplicação do planejamento estatístico.

Neste estudo preliminar utilizou-se concentração fixa de 5 mg L⁻¹ de Br (0,05 µg) com modificador químico na concentração ótima de 1 g L⁻¹ de Pd (10 µg). A faixa de concentração utilizada de Sr foi de 0 à 10 g L⁻¹ e gráfico deste estudo pode ser visualizado na Figura 16.

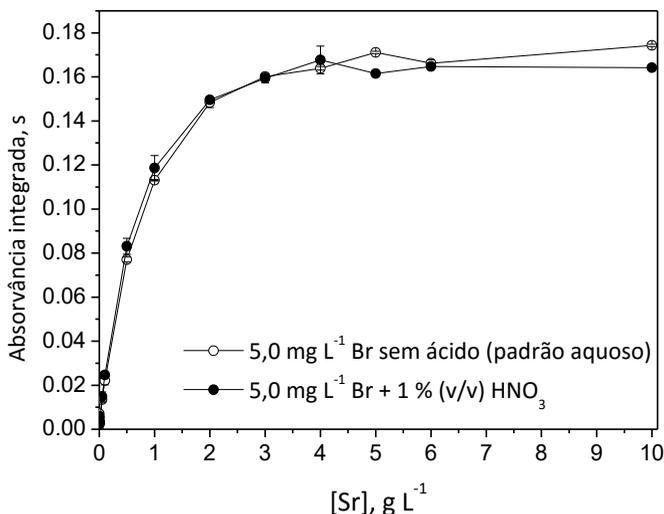


Figura 16. Estudo da variação da concentração de Sr visando encontrar uma faixa de trabalho adequada para o planejamento Box Behnken. Solução aquosa de Br 0,05 µg utilizando 10 µg Pd.

Foram preparadas duas curvas, uma somente em água e a outra considerando 1% (v/v) HNO₃. Pelo gráfico da Figura 16 notou-se que os dois meios apresentaram o mesmo comportamento e valor de absorvância integrada, mas uma vez comprovando que o modificador químico foi eficiente, eliminando a influência do meio ácido na formação da molécula. Também foi observado que a partir da concentração de 3 g L⁻¹ de Sr não há mais diferença significativa do sinal analítico, visto que estatisticamente pelo teste t, o valor de $t_{\text{calculado}}$ (1,76) é menor que o $t_{\text{crítico}}$ (4,30) para 95 % de confiança. Isto indica que em 3 g L⁻¹ de Sr ocorre a máxima formação da molécula sugerindo uma razão de 1 Br:1200 Sr. Assim, foi necessário uma população

bastante significativa de Sr para um átomo de Br visando a formação da molécula SrBr.

6.2.6. Planejamento multivariado para molécula SrBr

Em função do resultado obtido pelo estudo univariado, foram escolhidas as concentrações/massas descritas na Tabela 6. Os valores apresentados consideram uma injeção de 10 μL da solução do analito (Br) e 20 μL da solução contendo o precursor (Sr) da molécula.

A concentração de Br utilizada no estudo anterior foi de 5 mg L^{-1} e a concentração de Sr que promoveu a maior formação da molécula foi de 3 g L^{-1} . Desta forma optou-se por trabalhar com concentrações acima e abaixo desses valores visando investigar a interação de todas essas variáveis simultaneamente.

O planejamento multivariado selecionado para este estudo foi o modelo Box-Behnken, envolvendo a avaliação de três variáveis independentes (massa de Sr, Br e concentração de HNO_3) e a resposta, absorvância, a variável dependente. Foram executados 15 experimentos, sendo 3 deles iguais para obtenção da triplicata do ponto central (cálculos de erros). Além disso, foram escolhidos 3 níveis para cada variável, uma máximo, um mínimo e um ponto médio, cujos valores estão mostrados na Tabela 6. Cada experimento foi medido em duplicata e para todos eles foi introduzido 10 μg de Pd. A Tabela 10 estão expressos os 15 experimentos e as respostas obtidas.

Tabela 10. Planejamento Box-Behnken.

Exp.	[Sr], µg	[Br], µg	[HNO ₃], %	ABS ₁	ABS ₂	Média	Desvio	RSD%
1	20	0,010	3,0	0,03889	0,03215	0,0355	0,0034	9,5
2	200	0,010	3,0	0,07732	0,05956	0,0684	0,0089	13,0
3	20	0,200	3,0	0,2423	0,266	0,2542	0,0119	4,7
4	200	0,200	3,0	0,4882	0,5144	0,5013	0,0131	2,6
5	20	0,105	1,0	0,1946	0,1847	0,1897	0,0050	2,6
6	200	0,105	1,0	0,3259	0,3147	0,3203	0,0056	1,7
7	20	0,105	5,0	0,1746	0,1692	0,1719	0,0027	1,6
8	200	0,105	5,0	0,2889	0,3025	0,2957	0,0068	2,3
9	110	0,010	1,0	0,07783	0,06111	0,0695	0,0084	12,0
10	110	0,200	1,0	0,4674	0,4886	0,4780	0,0106	2,2
11	110	0,010	5,0	0,08663	0,06805	0,0773	0,0093	12,0
12	110	0,200	5,0	0,4314	0,4722	0,4518	0,0204	4,5
13	110	0,105	3,0	0,3146	0,3032	0,3089	0,0057	1,8
14	110	0,105	3,0	0,2981	0,3064	0,3023	0,0042	1,4
15	110	0,105	3,0	0,2946	0,2989	0,2968	0,0022	0,7

A avaliação das interações dos fatores escolhidos e a condição ótima de formação da molécula foram realizadas através do tratamento desses dados pela tabela de análise de variância (ANOVA), gráficos de superfície de resposta e valores críticos. Com a tabela ANOVA (Tabela 11) do planejamento proposto, foi possível conferir quais fatores são significativos ou não para o processo. Há basicamente duas maneiras de visualizar, através do valor de F que deve ser comparado com um o valor de F_{tabelado} ou do valor P. Pelo valor P pode-se concluir que os fatores escolhidos são ou não significativos para o processo, pois se este apresentar um valor inferior a 0,05 indica que a variável é um fator significativo, se for maior que 0,05 indica que não é significativo.

Assim, pode-se concluir de forma mais incisiva que a concentração de ácido na faixa de trabalho empregada (1 - 5 % v v⁻¹) não é significativa no processo de formação da molécula quando Pd foi utilizado como modificador, ou seja, se o modificador químico for utilizado pode-se empregar até 5 % v v⁻¹ de ácido que não afetará o processo de formação da molécula.

Tabela 11. ANOVA para planejamento estatístico da molécula SrBr.

Fator	SS	df	MS	F	P
Sr µg, L+Q	0,094812	2	0,047406	304,180	$4,9 \times 10^{-14}$
Br µg, L+Q	0,521764	2	0,260882	1673,942	$3,0 \times 10^{-20}$
HNO ₃ % v v ⁻¹ L+Q	0,000949	2	0,000475	3,045	0,074058
Sr x Br	0,022947	1	0,022947	147,240	$8,5 \times 10^{-10}$
Sr x HNO ₃	0,000023	1	0,000023	0,151	0,702837
Br x HNO ₃	0,000580	1	0,000580	3,724	0,070496
Falta de ajuste	0,004831	3	0,001544	9,906	0,000523
Erro puro	0,002649	17	0,000156		
Total SS	0,646623	29			

Como já era esperado, a concentração de Sr e Br, assim como suas interações são variáveis significativas do processo. Uma vez que o Br deve ser o reagente limitante e o Sr o gerador da molécula. A porcentagem de variação explicada obtida foi de 98,9 %, isto significa que o modelo matemático utilizado para o tratamento de dados consegue elucidar boa parte dos resultados, não se enquadrando apenas para 1,1 %.

Com relação aos valores críticos foi sugerido uma razão de 1 Br:560 Sr para a ocorrência da máxima formação da molécula SrBr. Assim, fica evidente que um estudo univariado foi insuficiente para explicar a interação do analito com o reagente formador da molécula.

Na sessão anterior 6.2.4 os estudos indicaram que a máxima formação de SrBr foi alcançada em uma razão de 1 Br:1200 Sr, e o planejamento simultâneo apresenta uma razão muito menor. Nos estudos por MAS, assim como para o Cl neste trabalho, há sempre um excesso de reagente formador da molécula sendo utilizado, isso garante que o analito atuará como reagente limitante. Entretanto, uma concentração excessiva desses reagentes não é indicada, pois acaba deteriorando o tubo de grafite ao longo do uso além de provocar a contaminação no bloco do forno, inviabilizando a determinação do metal, elemento gerador da molécula, por longo período de tempo.

As superfícies de resposta obtidas comprovam o que já foi verificado pela tabela ANOVA, conforme Tabela 11. A adição de ácido à solução, não prejudica o processo de formação da molécula, mesmo quando foi realizado a avaliação de primeira ordem referente a interação de HNO₃ com Sr e HNO₃ com Br, e de segunda ordem pertinente a interação de HNO₃ com Sr e Br. Além de que afirmamos que Sr e Br são

variáveis significativas do processo. As superfícies de respostas estão ilustradas na Figura 17.

Apesar do modelo apresentar falta de ajuste, com o valor P menor que 0,05 (Tabela 11), por inspeção visual das superfícies de respostas foi possível comprovar que o ácido não influencia na formação da molécula e as condições ótimas foram escolhidas por inspeção das Figuras 17.

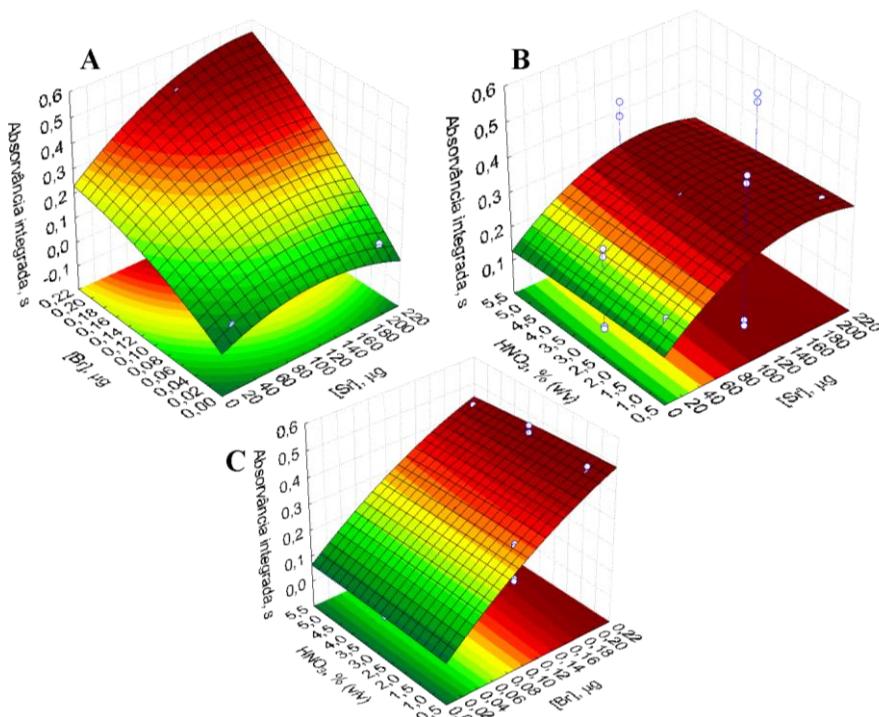


Figura 17. Superfície de resposta para molécula SrBr utilizando planejamento Box-Behnken: A) Interação da concentração de Br e Sr; B) Interação da concentração de HNO₃ e Sr; C) Interação da concentração de HNO₃ e Br.

A concentração de Sr escolhida para os estudos posteriores foi de 5,0 g L⁻¹ (100 µg) para uma relação de 1 Br:560 Sr.

6.2.7. Estudo de curvas de calibração – Parte 1

Diferentes curvas de calibração foram preparadas para avaliar a melhor estratégia de calibração para quantificação de bromo em CRM. A faixa de trabalho foi elaborada garantindo que o último ponto da curva encontra-se dentro da razão de Br:Sr verificada no planejamento Box Behnken.

Inicialmente, foram preparadas curvas de calibrações aquosas na ausência e presença de HNO_3 1% v v⁻¹ com uma faixa de concentração de 0,05 à 20 mg L⁻¹ de Br. Para todas as curvas utilizou-se 1,0 g L⁻¹ de Pd e forno recoberto com W (520 µg). A utilização do W neste caso, foi apenas para aumentar o tempo de vida útil do tubo de grafite. No preparo das curvas foi utilizado dois diferentes sais de Br, brometo de potássio (KBr) e brometo de sódio (NaBr). A finalidade de usar dois sais foi mais para comprovar se haveria diferença significativa nas inclinações das curvas. A Tabela 12 traz os parâmetros de mérito das 4 curvas preparadas.

Tabela 12. Parâmetros de mérito para as curvas de calibrações aquosas utilizando o sal KBr e NaBr. Faixa de trabalho de 0,05 à 20 mg L⁻¹ de Br.

Composto	Equação de Reta	R	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
KBr sem ácido	$y = 0,02788 x + 0,01897$	0,9980	0,2	0,7
KBr com ácido	$y = 0,02521 x + 0,01574$	0,9977	0,2	0,5
NaBr sem ácido	$y = 0,02208 x + 0,01269$	0,9975	0,2	0,6
NaBr com ácido	$y = 0,02149 x + 0,00987$	0,9982	0,2	0,6

As curvas preparadas com o composto NaBr na ausência e presença de ácido não apresentam diferença significativa nas inclinações (< 3 %), já as curvas preparadas com o KBr apresentaram uma diferença de 9,5 % em termo de sensibilidade.

Estas curvas foram utilizadas para determinação de Br no CRM material particulado urbano (NIST 1648a) com a finalidade de verificar a melhor possibilidade de calibração externa, ou seja, qual composto ser utilizado KBr ou NaBr. A amostra foi preparada pesando 50 mg de

massa, adição de TritonX-100 0,05 % m v⁻¹ e 1 % v v⁻¹ de HNO₃. Os valores obtidos para a determinação foram insatisfatórios com relação ao valor certificado de referência (502 ± 10 µg g⁻¹) com erros relativo em uma faixa de 23 – 43 % menor, com utilização das curvas acima.

A partir desses resultados uma quinta curva de calibração externa foi preparada a partir de KBr. Nesta curva, adicionou-se além de ácido 1 % v v⁻¹, também 0,05 % m v⁻¹ de TritonX-100, mesmo meio de preparo da suspensão da amostra, com a mesma faixa de concentração das curvas anteriores para averiguação dos resultados na determinação de Br no CRM NIST 1648a.

A curva de calibração externa preparada a partir de KBr levando em consideração a adição de ácido e surfactante apresentou uma maior sensibilidade (11 %) em comparação com a curva prepara apenas com o KBr e o ácido. Além de apresentar valores de LOD e de LOQ melhores do que as curvas anteriores 0,1 mg L⁻¹ e 0,4 mg L⁻¹, respectivamente. O coeficiente angular da curva de calibração externa preparada com TritonX-100 foi de 0,02846 s L mg⁻¹ e intercepto de 0,01387, com coeficiente de correlação de 0,9990.

Novamente, tentou-se determinar Br na suspensão do CRM NIST1648a utilizando a curva de calibração externa com ácido e surfactante. Os valores obtidos ainda foram insatisfatórios com um erro relativo de 22 % menor com relação ao valor certificado de referência do CRM.

Para o preparo da curva de calibração aquosa optou-se por utilizar um composto orgânico de bromo, brometo de cetil trimetil amônio (C₁₉H₄₂BrN), a fim de verificar a influência da disponibilidade do bromo para formação da molécula na solução aquosa, na tentativa de simular a mesma condição que a matriz para amostra.

Duas curvas de calibrações externas a partir do composto C₁₉H₄₂BrN e KBr em meio de 1 % (v/v) HNO₃ e 0,05 % (m/v) TritonX-100 foram preparadas para comparação e tentativa de quantificação de Br no CRM NIST1648a. A Tabela 13 apresenta os parâmetros de mérito obtido para essas duas curvas.

Tabela 13. Parâmetros de mérito para as curvas de calibrações aquosas para comparação do uso em composto orgânico e inorgânico.

Composto	Equação de Reta	R	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
C ₁₉ H ₄₂ BrN	$y = 0,02857x + 0,02212$	0,9978	0,3	0,9
KBr	$y = 0,02787x + 0,01212$	0,9985	0,1	0,2

Foi novamente preparada uma suspensão da amostra NIST1648a para a quantificação de Br, utilizando 50 mg de amostra, 1 % (v/v) de HNO₃ e 0,05 % (m/v) de TritonX-100.

A quantificação de Br no CRM NIST1648a utilizando a curva de calibração aquosa preparada a partir do composto C₁₉H₄₂BrN apresentou um valor inferior ao certificado, com um erro relativo de 44 % menor. Para a curva preparada a partir do KBr as determinações de Br também não foram satisfatórias, porém os erro relativo foi menor com valor de 37 % menor em relação ao valor certificado. Os testes de adição e recuperação apresentaram valores entre 58 e 64 %.

Ainda para evitar a calibração por adição de analito, considerando que a matriz da amostra é constituída basicamente por sílica. Foi preparada uma curva de calibração aquosa com uma quantidade fixa de Si (0,2 g L⁻¹), padrão SpecSol SiO₂, com intuito de quantificar Br na amostra BCR176R (cinzas volantes). A curva apresentou um coeficiente angular de 0,01547 s L mg⁻¹ e intercepto de 0,00751 com coeficiente de correlação de 0,9997.

A determinação de Br no BCR 176R utilizando a curva de calibração externa com Si apresentou ainda resultados insatisfatório piores do que os anteriores, obtendo um erro relativo de 86 % menor quando comparado com o valor informado de Br na amostra e um outro problema constatado foi a presença de interferência espectral, ou seja, uma outra molécula sobreposta na mesma região espectral. Ainda assim, os resultados indicaram que o Si presente na amostra não está influenciando de maneira negativa a determinação da amostra, mas sim outros componentes da matriz.

Como a análise das amostras está sendo realizada através de suspensões, foi utilizado grafite no preparo da curva de calibração externa em meio ácido mais adição de surfactante para verificar se a presença de partículas sólidas seria o motivo da dificuldade de utilização

da calibração aquosa. Entretanto, a curva de calibração com o grafite ficou similar a curva sem a adição, isso mostra que a presença de partículas sólidas por si só não foi responsável pela presença de interferência não espectral que possa estar ocorrendo. Desta forma, com os resultados insatisfatórios pela determinação, outros estudos que antes tinham sido realizados somente com padrões aquosos foram empregados nos CRM.

6.2.8. Otimização da concentração/massa de Sr para CRM

Devido aos resultados poucos satisfatórios na determinação de Br utilizando a curva de calibração externa, estudos voltados para as CRM foram realizados. Mesmo com a verificação da razão entre Br:Sr para máxima formação da molécula deve-se considerar que estes estudos foram preparados em meio aquoso sem considerar a matriz da amostra. Assim, como ficou inviável preparar um planejamento com suspensão para o CRM, devido ao alto valor de massa que será gasto (consumo), preferiu-se verificar em um planejamento univariado, considerando será encontrado um excesso, que garantirá de qualquer forma a condição ideal para obtenção do máximo sinal.

A otimização da massa de Sr foi realizada utilizando uma suspensão preparada com aproximadamente $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Br, pesando-se 50 mg da amostra SRM1648a com volume final de 10 mL. Foi adicionado 1 % v v⁻¹ de HNO₃ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Pd. A curva obtida é mostrado na Figura 18.

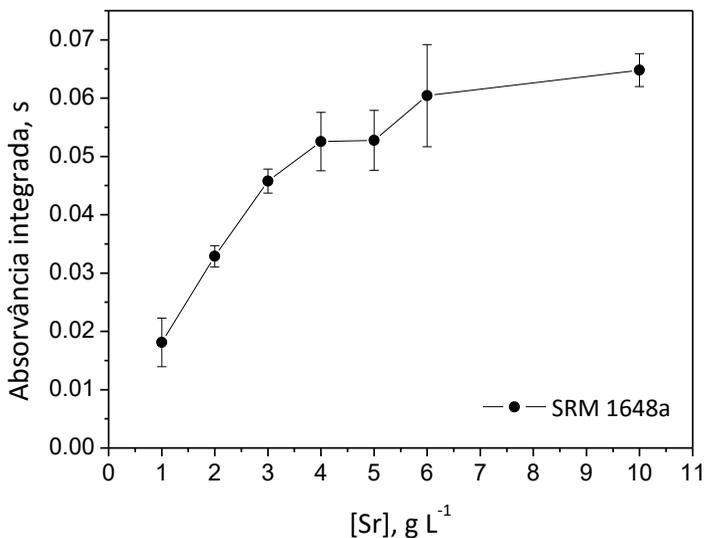


Figura 18. Estudo da estequiometria de formação da molécula SrBr avaliando a máxima concentração de Sr necessária. Suspensão do CRM NIST1648a com uma concentração de Br estimada em $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,025 \text{ } \mu\text{g}$), utilizando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd ($10 \text{ } \mu\text{g}$).

Observou-se que a amostra se comportou um pouco diferente da solução aquosa, alcançando um máximo de formação próxima a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ para um valor de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de analito. Para a solução aquosa o valor de concentração do Sr obtido foi de $3,0 \text{ g L}^{-1}$ considerando $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Br, ou seja, para a amostra é necessário um valor maior de Sr, visto que a matriz é composta por outros componentes que atrapalham a formação da molécula, competindo com a disponibilidade de Sr^{32,54}. Ainda assim, para todas as curvas e determinações realizadas na sessão anterior 6.2.6, já havia sido considerado este excesso, ou seja, não é a falta de Sr que está impossibilitando a quantificação nas amostras. Deste modo, estudos de estabilidade térmica foram propostos visando verificar se as temperaturas são adequadas para o método.

6.2.9. Curvas de pirólise para as amostras de material particulado (NIST1648a) e cinzas volantes (BCR176R)

Este estudo foi proposto utilizando as duas amostras empregadas para quantificação de Br neste trabalho. Três curvas de pirólises foram preparadas, duas empregando modificador químico Pd para o NIST1648a e BCR176R, e outra apenas para a amostra BCR176R sem modificador químico, a fim de avaliar o efeito do mesmo com a matriz da amostra, verificando se algum outro efeito de supressão do sinal possa estar ocorrendo na presença da matriz com o uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

As suspensões das amostras foram preparadas pesando uma massa de 50 e 100 mg para as amostras SRM1648a e BCR176R, respectivamente, o volume final de 10 e 20 mL de solução nesta ordem. Todas as suspensões foram acidificadas com 1 % v v⁻¹ de HNO_3 e adicionadas 0,05% m v⁻¹ TritonX-100. As curvas estão apresentadas na Figura 19.

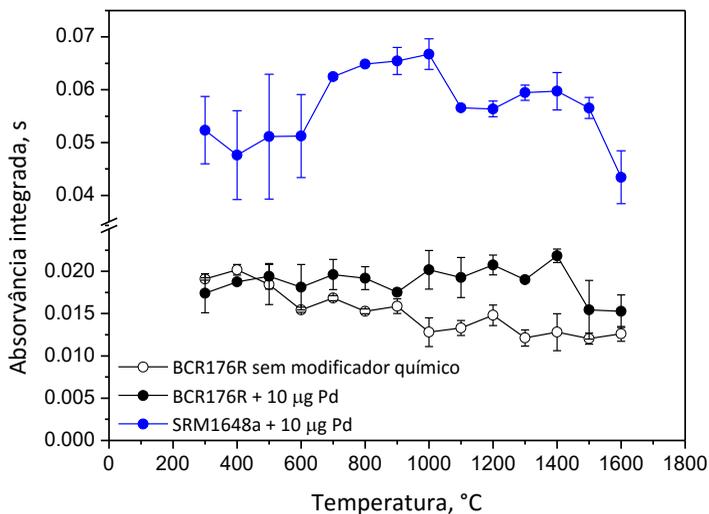


Figura 19. Curvas de temperatura de pirólises para molécula SrBr, no comprimento de onda 666,2985 nm utilizando 5,0 g L⁻¹ de Sr por HR-CS GF MAS. Temperatura de atomização fixada em 2400 °C.

As curvas de pirólises para ambas as amostras apresentaram excelente estabilidade térmica, apenas para a suspensão da amostra BCR176R sem o uso de modificador químico mostrou um decaimento leve no sinal analítico para as temperaturas acima de 500 °C, confirmando que o uso de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é importante na determinação de Br. O perfil da curva obtido para as amostras foi similar em relação as curvas aquosas, e até 1400 °C foi observado um “platô” no sinal para a amostra BCR176R com modificador, e para NIST1648a o sinal se manteve até 1000 °C. Com este estudo, mais uma vez concluiu-se que não há nenhum erro no programa de temperatura que foi otimizado com soluções aquosas.

6.2.10. Estudo de curvas de calibração: parte 2

Considerando que as estratégias de calibrações anteriores não foram adequadas optou-se por testar a calibração externa sem acidificação apenas com modificador químico e o preparo das suspensões apenas em meio aquoso com TritonX-100.

Para eliminar de forma significativa a influência da matriz, uma vez que as suspensões foram preparadas sem ácido com apenas surfactante, optou-se por utilizar uma temperatura de pirólise maior, 1500 °C uma vez que as curvas de pirólise tanto para amostra quanto para solução aquosa apresentaram boa estabilidade térmica.

A curva de calibração foi preparada na mesma faixa de concentração que as anteriores a partir do composto KBr. As medidas foram feitas utilizando modificador $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 g L⁻¹ e Sr 5,0 g L⁻¹. A curva apresentou uma faixa linear até 5,0 mg L⁻¹ de Br, com um coeficiente angular de 0,03361 s L mg⁻¹ e intercepto de 0,00427, com um coeficiente de correlação de 0,9998. Com essa curva foi obtido um LOD de 0,08 mg L⁻¹ e LOQ de 0,2 mg L⁻¹. As suspensões foram preparadas com as duas amostras BCR 176R e NIST 1648a apenas com adição de surfactante (0,05 % (m/v) TritonX-100). Todas apresentaram baixo para molécula SrBr. Apenas o NIST1648a foi possível a quantificação, porém o valor obtido apresentou um erro relativo de 72 % menor quando comparado ao valor certificado e o BCR 176R apresentou uma interferência espectral ainda mais pronunciada.

Como última tentativa de verificação uma curva de calibração sem utilização de ácido, sem Triton X-100 e modificador químico foi realizada. Esta apresentou coeficiente angular de 0,0169 s L mg⁻¹ e intercepto de 0,01405, com coeficiente de correlação de 0,9962. As amostras foram preparadas apenas com surfactante (0,05 % m v⁻¹

TritonX-100), porém para nenhuma amostra foi possível observar a geração da molécula.

6.2.11. Estudo alternativo com tratamento alcalino da amostra

A determinação de Br não foi possível por meio da suspensão com calibração externa e como alternativa optou-se fazer uma digestão alcalina assistida por micro-ondas com NH_3 aquosa. Pesou-se aproximadamente 100 mg de amostra (NIST1648a e BCR176R) com adição de 8 mL solução de 10 % (m/v) de NH_3 ($5,36 \text{ mol L}^{-1}$). Após a digestão a solução resultante foi avolumada para 20 mL.

Antes das análises com as amostras digeridas foi realizado uma curva de pirólise e de vaporização visando utilizar a temperatura mais adequada para a determinação. As curvas foram preparadas utilizando uma solução com 25 mg L^{-1} de Br em meio de 5 \% m v^{-1} de NH_3 , 5 g L^{-1} Sr como precursor da molécula e $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Pd como modificador químico. No preparo da curva de pirólise utilizou-se $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ de vaporização e para curva de vaporização $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ de pirólise. A curva é ilustrada na Figura 20.

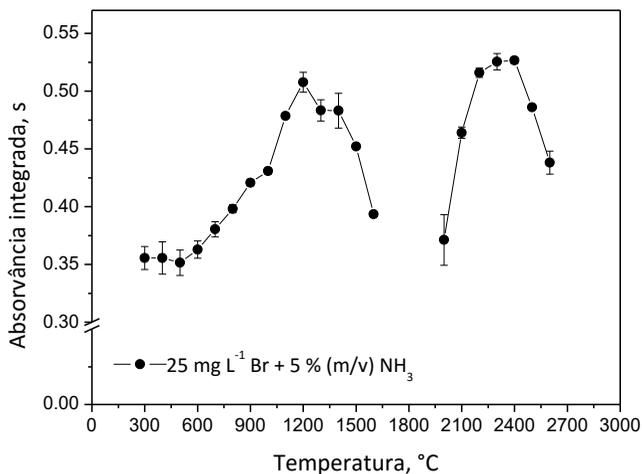


Figura 20. Curva de pirólise e vaporização para molécula SrBr utilizando uma solução de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Br em meio de 5 \% (m/v) de NH_3 .

As temperaturas ótimas selecionadas foram 1200 °C de pirólise e 2400 °C de vaporização. Assim, com o programa de temperatura otimizado foi construída uma curva de calibração externa usando o composto KBr como fonte de Br em meio de 5 % m v⁻¹ de NH₃, 5,0 g L⁻¹ de Sr como precursor da molécula e Pd 1,0 g L⁻¹ como modificador químico. A curva apresentou coeficiente angular de 0,01176 s L mg⁻¹ e intercepto de 0,01194, com coeficiente de correlação de 0,9963.

O limite de detecção e de quantificação foram 0,1 e 0,4 mg L⁻¹, respectivamente. Entretanto, não foi possível quantificar o analito nas soluções das amostras digeridas, uma vez que estas apresentaram uma interferência espectral desconhecida, provavelmente devido a liberação de algum componente que estava contidos na matriz e que foi liberado permanecendo na solução resultante do procedimento de digestão.

6.2.12. Estudo com ácido diluído

Como a digestão alcalina não apresentou nenhuma vantagem, o procedimento de digestão em meio de ácido diluído foi proposto. Baseado no trabalho de Bizzi *et al*⁶⁶, pesou-se aproximadamente 50 mg de amostra, utilizou 3 mL de H₂O₂ 30 % m m⁻¹ (concentração resultante na solução 4,9 mol L⁻¹), 4 mL de água deionizada, 1 mL de HNO₃ 65 % m m⁻¹ bidestilado (concentração resultante na solução 2 mol L⁻¹) e avolumado para 30 mL com água deionizada. Antes de realizar qualquer tipo de otimização, as soluções foram medidas pelo instrumento a fim de verificar a formação da molécula utilizando as soluções resultantes da digestão. Mas uma vez, não foi possível a quantificação, pois a molécula de SrBr não estava sendo formada, apenas pode ver a presença de uma interferência espectral causada por uma molécula desconhecida.

6.2.13. Curva de calibração por adição de analito

Devido aos resultados insatisfatório para a determinação com as curvas de calibração externas, optou-se por realizar outro método de calibração. A calibração por adição de analito normalmente é empregada para verificação de todos os efeitos causados pela presença da matriz, através da comparação de sensibilidade com uma curva de calibração externa. Caso estas não apresentem diferença significativa significa que a curva de calibração externa, ela será eficiente para a quantificação do método, uma vez que o analito presente na amostra se comporta da mesma maneira em uma solução aquosa.

A curva de calibração por adição de analito é preparada através de diferentes suspensões com uma massa constante da amostra, e em cada uma é adicionado uma concentração de analito em ordem crescente. As concentrações utilizadas para o preparo foram 0, 1, 3, 5, 10 e 15 mg L⁻¹ de Br. O perfil das curvas está apresentado na Figura 21.

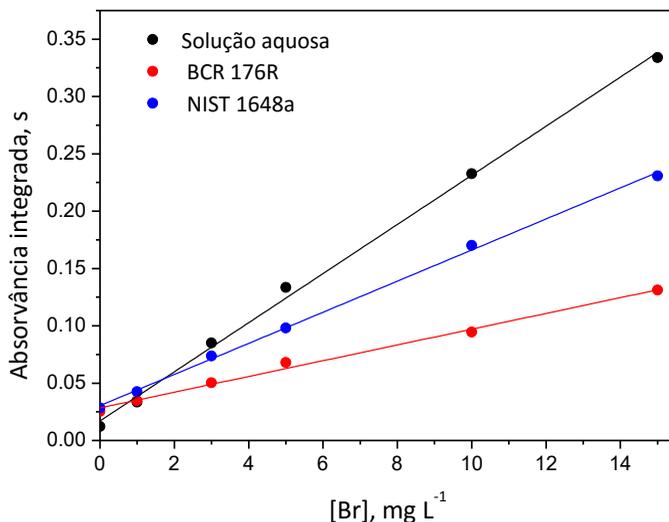


Figura 21. Curvas de calibração por adição de analito para a determinação de Br via molécula SrBr, utilizando 5,0 g L⁻¹ de Sr e 1,0 g L⁻¹ de Pd. Temperatura de pirólise de 1000 °C e vaporização de 2400 °C.

Como pode ser observado, todas as curvas apresentam inclinações diferentes, isto significa que não foi possível a utilização de calibração externa para a determinação de Br nas amostras. A curva para a NIST1648a apresentou uma diferença de 37 % em sensibilidade com relação a curva aquosa. Já o BCR176R exibiu novamente uma interferência espectral nos primeiros pontos da curva, cuja concentração de analito adicionado foi significativamente pequena. De acordo com o valor certificado do BCR176R, há em sua composição um valor de 4 % m m⁻¹ de Cl informado, levando a desconfiança de que a molécula interferente que se sobrepõe a SrBr foi a molécula SrCl. Na Tabela 14 estão presentes as equações de retas referente as curvas da Figura 21.

Tabela 14. Equação de reta e coeficiente de correlação das curvas de calibração aquosa, e por adição de analito para o BCR176R e NIST1648a.

Amostra	Equação de Reta	R
Solução aquosa	$y = 0,02142 x + 0,01707$	0,9986
BCR176R	$y = 0,00687 x + 0,02837$	0,9963
NIST1648a	$y = 0,01356 x + 0,03046$	0,9992

Alguns trabalhos no desenvolvimento de métodos para halogênios por MAS relatam a dificuldade da determinação de Br em matrizes com concentrações elevadas de Cl e F, pois a ligação entre o metal gerador da molécula com estes elementos é mais favorecida em comparação com o Br³². Assim, em regiões cujos espectros se sobrepõe é quase inevitável a presença de interferência espectral.

Desta maneira, uma solução padrão contendo 50 mg L⁻¹ de Cl preparada a partir do composto NH₄Cl junto com 5,0 g L⁻¹ de Sr e 1,0 g L⁻¹ de Pd foram utilizados para obtenção de um espectro de referência da molécula SrCl. O programa computacional, permite realizar uma correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) possibilitando a eliminação das interferências espectrais causadas por fundo não estruturado, moléculas diatômicas. Com um espectro salvo como referência da molécula SrCl pode-se promover a subtração desta, e portanto a obtenção do sinal de absorvância integrada corrigido de SrBr.

Na Figura 22 são apresentados dois espectros, o primeiro referente a molécula SrBr obtido pela medida de uma solução padrão contendo 25 mg L⁻¹ de Br e o segundo o espectro de referência salvo de SrCl. Na Figura 23 constam mais dois espectros, o primeiro obtido para o BCR176R e o segunda pela correção LSBC com o espectro de referência da molécula SrCl.

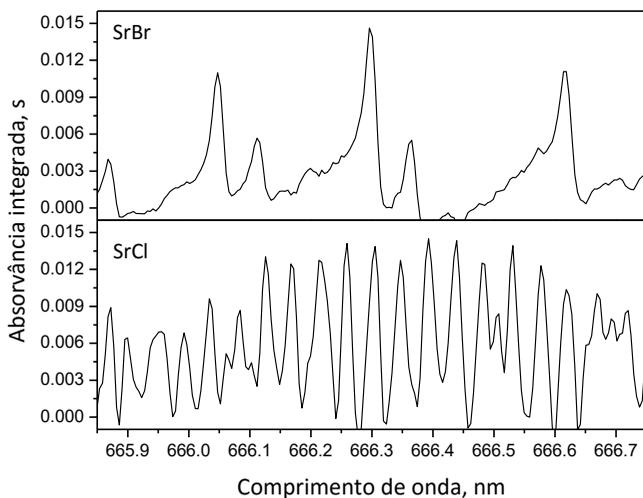


Figura 22. Espectros em 2D das molécula SrBr e SrCl na janela espectral 665,8355 à 666,7569 nm.

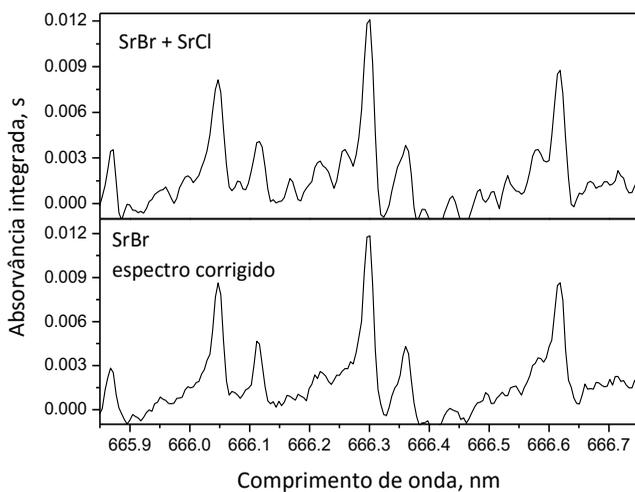


Figura 23. Espectros em 2D obtidos pela medida da amostra BCR176R em suspensão sem correção e com correção LSBC na janela espectral 665,8355 à 666,7569 nm.

6.2.14. Quantificação de Br via molécula de SrBr

A quantificação de Br foi realizada através do método de calibração por adição de analito, uma vez nenhum das alternativas propostas foram capazes de solucionar o problema de calibração. Esta técnica de calibração é utilizado quando não se conhece o valor certificado ou quando o analito presente na amostra se comporta de maneira completamente diferente em relação a solução aquosa, causando o que chamamos de interferência não espectral²⁹.

As interferências não espectrais altera a população de analito no atomizador pela presença de concomitantes da amostra. Assim é necessário a utilização da própria amostra, onde o analito adicionado vai se comportar de maneira semelhante como na amostra.

Para quantificação foram utilizadas duas amostras de material particulado, BCR176R e NIST1648a. Estas foram preparadas na forma de suspensão, para a amostra BCR176R, pesou-se uma massa de 25 mg, e para amostra SRM1648a uma massa de 50 mg, em ambas foram adicionados 1 % (v/v) de HNO₃ e 0,05 % (m/v) de TritonX-100 e avolumadas para 10 mL com água deionizada. Após o preparo foram submetidas durante 5 minutos em banho ultrassônico.

Uma solução de 50 mg L⁻¹ de Br preparada a partir do composto KBr foi utilizada como padrão no preparo da curva de calibração. A curva foi preparada da mesma maneira como descrita na sessão 6.2.11

. Entretanto a faixa de trabalho utilizada foi de 1 à 5 mg L⁻¹. O BCR 176R foi realizado em duplicata e NIST1648a em triplicata, todos os dados foram estatisticamente tratados considerando um nível de confiança de 95 %. Para todos as medidas dos pontos das curvas referente do BCR176R foram aplicadas a correção LSBC visando a eliminação da interferência espectral ocasionada pela presença de Cl em concentrações elevadas na matriz da amostra. Na Tabela 15 estão apresentados os parâmetros de mérito. Na Tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos na determinação.

Tabela 15. Parâmetros de mérito para determinação de Br por HR-CS GF MAS.

Br (666,2985 nm)	BCR176R	NIST1648a
Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	1 - 5	1 - 5
Coefficiente angular (s L mg ⁻¹)	0,00957	0,02101
R	0,9998	0,9998
LOD (mg L ⁻¹)	0,2	0,09
LOD (mg kg ⁻¹ / µg g ⁻¹)	55	80

Tabela 16. Resultados obtidos da verificação da exatidão do método proposto para a determinação Br via MAS.

Amostra	Valor Certificado	Valor obtido	RSD
BCR176R (Fly ash)	836 µg g ⁻¹ *	835 ± 203 µg g ⁻¹	3 %
NIST1648a (Urban particule matter)	502 ± 10 mg kg ⁻¹	578 ± 96 mg kg ⁻¹	9 %

* A amostra não apresenta valor certificado, apenas valor informado.

Assim para verificação da exatidão do método as determinações foram propostas por curvas de adição de analito. Os limites de detecção e quantificação são relativamente elevados comparado a outros métodos desenvolvidos para a determinação de Br entretanto, estes valores são aceitáveis uma vez que a calibração foi realizada pelo método de adição de analito.

No entanto, pode ser considerado um método simples, rápido, exato e preciso, pois as amostras são minimamente tratadas, dispensa o uso de acessórios específicos para introdução da amostra, como é o caso na análise direta de sólidos, além de ser aplicado para a análise de matrizes complexas. Os materiais particulados atmosféricos apresentam em sua composição uma concentração com diversos elementos, além de todos os halogênios tornando um desafio a quantificação de Br neste tipo de matriz.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado a determinação de cloro em amostras de esgoto, material particulado e resíduo de borra de petróleo através da análise direta por suspensão, sendo necessário apenas a utilização do modificador químico Pd na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ($10 \text{ }\mu\text{g}$).

A região do espectro escolhida, $593,3887 \text{ nm}$, não apresentou nenhuma interferência espectral, sendo promissor, uma vez a amostra não leva nenhum tratamento específico antecedente a análise, além de se tratar de uma molécula inédita quanto ao seu uso para quantificação de Cl por HR-CS MAS, cujo precursor corresponde a um elemento facilmente obtido não apresentando riscos à saúde.

A quantificação de bromo também apresentou ser facilmente realizada via molécula SrBr, no comprimento de onda $666,2985 \text{ nm}$ usando a técnica de calibração por adição de analito em amostras de material particulado.

Os estudos estequiométricos mostraram que para garantir a máxima formação das moléculas CaCl e SrBr é necessário utilizar uma razão de massa de $1\text{Cl}: 2000\text{Ca}$ e $1\text{Br}: 560\text{Sr}$, respectivamente. Como condição de compromisso foi adotado a temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para ambas as moléculas e como temperatura de vaporização, $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ para CaCl e $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ para SrBr.

A avaliação da influência do ácido nítrico para a formação das moléculas mostrou não ser significativo. Assim, este foi usado no preparo das suspensões. A concentração de HNO_3 otimizada e utilizada no preparo das suspensões dos materiais CRM144R, NIST1648a, NIES-8 e amostras reais de resíduo petroquímico de borra e material particulado PM10 para a determinação de Cl foi de 3 \% v v^{-1} , já para a determinação de Br foi empregado 1 \% v v^{-1} para BCR176R e NIST1648a.

O preparo das amostras na forma de suspensão mostrou-se eficiente, rápido e simples. A molécula de CaCl exibiu alta sensibilidade sendo possível a detecção em massa de 3 ng de Cl. Para a molécula SrBr, apesar da necessidade de calibrações por adição do analito, o método mostrou ser vantajoso para análise em matrizes complexas, como material particulado, devido à toda problemática reportada na literatura relacionada com a presença dos demais halogênios. Além disso, apresentou boa sensibilidade com limite de detecção semelhante a

outros métodos desenvolvidos por HR-CS MAS, sendo eles 2 e 0,9 ng para BCR176R e NIST1648a, respectivamente.

De modo geral, os métodos tornam-se vantajosos pela simplicidade de preparo das amostras e os baixos limites de detecção na quantificação de cloro e bromo que conhecidamente tratam-se de analitos cuja determinação não é um procedimento trivial.

REFERÊNCIAS

- ¹ BLACKWELL, P. A.; CAVE, M. R.; DAVIS, A. E.; MALIK, S. A. Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection. **J Chromatogr A**, 770, 93 – 98, 1997.
- ² WELZ, B.; LEPRI, ARAUJO R. G. O.; FERREIRA, S. L. C.; HUANG, M.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review. **Anal. Chim. Acta**, 647, 137 – 148, 2009.
- ³ HEITMANN, U.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **J. Anal. At. Spectrom.**, 21, 1314 – 1320, 2006.
- ⁴ CAL-PRIETO, M. J.; SOLETO, F.; CARLOSENA, A.; ANDRADE, J. M.; LÓPEZ-MAHÍA. P.; MUNIATEGUI, S.; PRADA, D. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**, 56, 1 – 51, 2002.
- ⁵ SU, E. G.; MICHEL, R. G. Choice of Fluorescence Wavelengths for the Determination of Trace Amounts of Chlorine by Graphite Furnace Laser-Excited Molecular Fluorescence Spectrometry of Indium Monochloride. **J Anal At Spectrom.**, 9, 501 – 508, 1994.
- ⁶ GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Determination of bromine by high resolution molecular absorption of strontium mono bromide generated in a graphite furnace. **Microchem J.**, 116, 1 – 6, 2014.
- ⁷ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, second ed., Pergamon, Oxford, 1997.
- ⁸ GOIS, J. S.; ALMEIDA, T. S.; ALVES, J. C.; ARAUJO, R. G. O.; BORGES, D. L. G. Assessment of the halogen content of Brazilian inhalable particulate matter (PM10) using high resolution molecular absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, with direct solid sample analysis.

Environ. Sci. Technol., Data de publicação (Web): 20 Julho 2015.
DOI: 10.1021/acs.est.5b01934.

⁹ Bromine Science and Environmental Forum, An introduction to brominated flame retardants, BSEF, Bruxelles (B), 2000.

¹⁰ SAIZ-LOPEZ, A.; VON GLASOW, R. Reactive halogen chemistry in the troposphere. **Chem. Sov. Soc. Rev.**, 41, 6448 – 6472, 2012. DOI: 10.1039/c2cs35208g.

¹¹ GOIS, J. S.; PEREIRA, E. R.; WELZ, B. BORGES, D. L. G. Simultaneous determination of bromine and chlorine in coal using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and direct solid sample analysis. **Anal Chim Act**, 852, 82 – 87, 2014.

¹² XU, M.; YAN, R.; ZHENG, C.; QIAO, Y.; HAN, J.; SHENG, C. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. **Fuel Process Technol**, 85, 215 – 237, 2003.

¹³ TERAKADO, O.; OHHASHI, R.; HIRASAWA, M. Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant. **J Anal Appl Pyrol**, 103, 216 – 221, 2013.

¹⁴ NUNES, M. V.; TAJARA, E. H. Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem. **Rev. Saúde Pública**, 32 (4), 372 – 382, 1998.

¹⁵ D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental – Uma revisão. **Quim. Nova**, 25 (6), 995 – 1002, 2002.

¹⁶ PENG, B.; WU, D.; LAI, J.; XIAO, H.; LI, P. Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. **Fuel**, 94, 629 – 631, 2012.

¹⁷ PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, É. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochim Acta B.**, 64, 554 – 558, 2009.

- ¹⁸ HOWARD, M. E.; Jr VOCKE, R. D. A closed system digestion and purification procedure for the accurate assay of chlorine in fossil fuels. **J. Anal. At. Spectrom.**, 19, 1423 – 1427, 2004.
- ¹⁹ DITTRICH, K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette I. grundlagen der methode und untersuchungen über die molekülabsorption von Ga-und In-halogeniden. **Analytica Chimica Acta**, 97, 59 – 68, 1987.
- ²⁰ DITTRICH, K.; SCHNEIDER, S. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette IV. Bestimmung von bromidspuren durch InBr-und TlBr-molekülabsorption. **Analytica Chimica Acta**, 115, 189 – 200, 1980.
- ²¹ DITTRICH, K.; VORBERG, B.; FUNK, J.; BEYER, V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace. **Spectrochim Acta B**, 39, 349 – 363, 1984.
- ²² PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. J. Determination of chlorine by aluminium monochloride molecular absorption spectrometry using lead atomic lines. **Spectrosc. Lett.**, 22, 533 – 540, 1989.
- ²³ PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. J. Determination of organic chlorine by aluminium monochloride molecular absorption spectrometry using lead atomic line. **Spectrosc. Lett.**, 26, 197 – 205, 1993.
- ²⁴ PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. J. Determination of bromine by aluminium monobromide molecular absorption spectrometry using arsenic atomic lines. **Spectrosc. Lett.**, 23, 1321 – 1330, 1990.
- ²⁵ BUTCHER, D. J. Determination of fluorine, chlorine, and bromine by molecular absorption spectrometry. **Microchem J.**, 48, 303 – 317, 1993.
- ²⁶ PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. J. Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl molecular absorption spectrometry using grafite furnace atomic absorption spectrometer. **Talanta** 50, 67 – 71, 1999.

- ²⁷ SHEPARD, M. R.; BUTCHER, D. J. Determination of chloride by flame molecular absorption spectrometry with continuum source and self-reversal background correction. **Spectrosc. Lett.**, 30, 1405 – 1416, 1997.
- ²⁸ WALSH, A. The development of the atomic absorption spectrophotometer. **Spectrochim Acta B.**, 54, 1943 – 1952, 1999.
- ²⁹ Welz, B.; Sperling M. Atomic Absortion Spectrometry. 3^a Ed. Weinheim: WILEY-VHC, 1999.
- ³⁰ WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S; HEITMANN, U. *High-Resolution Continuum Source AAS – The better way to do atomic absorption spectrometry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- ³¹ BAUMBACH, G.; LIMBURG, T.; EINAX, W. J. Quantitative determination of sulfur by high-resolution grafite furnace molecular absorption spectrometry. **Microchem. J.**, 106, 295 – 299, 2013.
- ³² RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E. Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review. **Anal Bioanal Chem**, 406, 2239 – 2259, 2014. DOI 10.1007/s00216-013-7522-9.
- ³³ WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochim Acta B.**, 62, 873 – 883, 2007.
- ³⁴ MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequeute determination of metals and non-metals in crude oil – A review. **Anal. Chim. Acta**, 746, 15 – 36, 2012.
- ³⁵ PEREIRA, E. R.; WELZ, B.; LOPEZ, A. H. D.; GOIS, J. S.; CARAMORI, G. F.; BORGES, D. L. G.; CARASEK, E.; ANDRADE, J. B. Strontium mono-chloride — A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochim Acta B**, 102, 1 – 6, 2014.

- ³⁶ MULLER, A. L. H.; MELLO, P. A.; MESKO, M. F.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Bromine and iodine determination in active pharmaceutical ingredients by ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.**, 27, 1889 – 1894, 2012.
- ³⁷ PICOLOTO, R. S.; DONEDA, M.; FLORES, E. L. M.; MESKO, M. F.; FLORES, E. M. M.; MELLO, P. A. Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion. **Spectrochim Acta B**, 107, 86 – 92, 2015.
- ³⁸ ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; ENDERS, M. S. P.; MOREIRA, C. M. M.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Pyrohydrolysis of carbon nanotubes for Br and I determination by ICP-MS. **Microchem J.**, 101, 54 – 58, 2012.
- ³⁹ PICOLOTO, R. S.; CRUZ, S. M.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; SMICHOWSKI, P.; FLORES, E. M. M. Combining pyrohydrolysis and ICP-MS for bromine and iodine determination in airborne particulate matter. **Microchem J.**, 116, 225 – 229, 2014.
- ⁴⁰ BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; GARCIA, E. E.; NÓBREGA, J. A. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. **Microchem J.**, 99, 193 – 196, 2011.
- ⁴¹ HUYNH, D.; ZHOU, S. J.; GIBSON, R.; PALMER, L.; MUHLHAUSLER, B. Validation of an optimized method for the determination of iodine in human breast milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) after tetramethylammonium hydroxide extraction. **J Trace Elem Med Bio**, 29, 75 – 82, 2015.
- ⁴² SI-QI, X.; ZHOU-QING, X.; WEI, L.; HONG-XIA, Y.; BING, L. Extraction and Determination of Total Bromine, Iodine, and Their Species in Atmospheric Aerosol. **Chin J Anal Chem**, 38, 219 – 224, 2010.
- ⁴³ BAUMBACH, G.; EINAX, J. W. Determination of sulfur in coal by solid sampling graphite furnace high-resolution molecular absorption spectrometry. **Microchem J.**, 117, 89 – 93, 2014.

- ⁴⁴ FROES, R. E.; WINDMOLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, 23, 32 – 42, 2006.
- ⁴⁵ ORTNER, H. M; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action. **Spectrochimi Acta B**, 57, 1835 – 1853, 2002.
- ⁴⁶ RAMOS, G. R.; ALVAREX-COQUE, M. C. G. Quiomimetria, Editorial Sintesis S.A., Madrid, Espanha, p 133 – 181, 2001.
- ⁴⁷ FERREIRA, S. L. C. Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. 1ª ed. Editora Vento Leste, p 180, 2015.
- ⁴⁸ BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, vol.29, n.6, 1401 – 1406, 2006.
- ⁴⁹ NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 4ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2010.
- ⁵⁰ FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Anal Chim Act**, 597, 179 – 186, 2007.
- ⁵¹ FENDER, M. A.; BUTCHER, D. J. Comparison of deuterium arc and Smith-Hieftje background correction for graphite furnace molecular absorption spectrometry of fluoride and chloride. **Analytica Chimica Acta**, 315, 167 – 176, 1995.
- ⁵² HUANG, M. D.; BECKER-ROSS. H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. Determination of halogens via molecules in the air – acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry. Part II: Chlorine. **Spectrochimi Acta B**, 61, 959 – 964, 2006.

- ⁵³ HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; ORKUSS, M. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine. **Spectrochim Acta B**, 63, 566 – 570, 2008.
- ⁵⁴ FLÓREZ, M. R.; RESANO, M. Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Spectrochim Acta B**, 88, 32 – 39, 2013.
- ⁵⁵ FECHETIA, M.; TOGNON, A. L.; VEIGA, M. A. M. S. DA. Determination of chlorine in food samples via the AlCl molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. **Spectrochim Acta B**, 71-72, 98 – 101, 2012.
- ⁵⁶ LIMBURG, T.; EINAX, J. W. Determination of bromine using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. **Microchem J.**, 107, 31 – 36, 2013.
- ⁵⁷ PEREIRA, É. R.; CASTILHO, I. N. B.; WELZ, B.; GOIS, J. S.; BORGES, D. L. G.; CARASEK, E.; ANDRADE, J. B. Method development for the determination of bromine in coal using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochim Acta B**, 96, 33 – 39, 2014.
- ⁵⁸ PEREIRA, É. R.; ROCHA, E. C.; ANDRADE, J. B. Determination of chlorine in coal via the SrCl molecule using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochim Acta B**. Received date: 28 July 2015. Accepted date: 2 October 2015. DOI: 10.1016/j.sab.2015.10.001.
- ⁵⁹ PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. The identification of molecular spectra, 4^a edição, Chapman and Hall, Londres, 1976.
- ⁶⁰ DOMAILLE, P. J.; STEIMLE, T. C.; WONG, N. B.; HARRIS, D. High-Resolution Laser Excitation Spectroscopy Analysis of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ System of CaCl. **J Mol Spectrosc**, 65, 354 – 365, 1977.

- ⁶¹ BIZZI, C. A.; FLORES, E. M. DE M.; PICOLOTO, R. S.; BARIN, J. S.; NOBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion in closed vessels: effect of pressurization with oxygen on digestion process with diluted nitric acid. **Anal. Methods**, 2, 734 – 738, 2010.
- ⁶² ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochim Acta B**, 57, 1835 – 1853, 2002.
- ⁶³ OLIVEIRA, S. R.; OLIVEIRA, A. P.; NETO, J. A. G. Tungsten permanent chemical modifier with co-injection of Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ for direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chem**, 105, 236 – 241, 2007.
- ⁶⁴ MÜLLER, A. L. H.; BIZZI, C. A.; PEREIRA, S. F.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; MULLER, E. I. Bromine and Chlorine Determination in Cigarette Tobacco using Microwave-Induced Combustion and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, 22, 1649 – 1655, 2011.
- ⁶⁵ CASTATIÑO, F.; RAYO, M. N. S.; PEREIRA, R.; ADAMS, J. W. HUSAIN, D.; SCHIFINO, J. Kinetic investigation of the molecular chemiluminescence SrBr ($A^2\Pi, B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) and the time-resolved atomic fluorescence Sr($5^3P_1 \rightarrow 5^1S_0$) following the pulsed dye-laser generation of Sr(5^3P_1) in the presence of CH₃Br and CF₃Br. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 83, 79 – 89, 1994.
- ⁶⁶ BIZZI, C. A.; FLORES, E. L. M.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHMIDT, L.; MORTARI, S. R. Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques. **J. Anal. At. Spectrom.**, 29, 332 – 338, 2014.