

Milena Michele Faletti

**ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE
CLORO EM MATERIAL PARTICULADO UTILIZANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FORNO DE GRAFITE**

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

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Florianópolis
2017

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

Faletti, Milena Michele

Análise direta de sólidos para determinação de cloro em material particulado utilizando espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite / Milena Michele Faletti; orientador, Bernhard Welz - Florianópolis, SC, 2017.

73 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. Material Particulado. 4. HR GF MAS I, Welz, Bernhard . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Milena Michele Faletti

**ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE
CLORO EM MATERIAL PARTICULADO UTILIZANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FORNO DE GRAFITE**

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

Florianópolis, 11 de Setembro de 2017.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bernhard Welz
Orientador
DQ-UFSC

Prof. Dr. Luciano Vitali
DQ-UFSC

Prof. ^a Dr. ^a Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan
DQ-UFSC

Dr. Wiliam Boschetti
DQ-UFRGS

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais Solene e Zilmar, meu avô Francisco, meu afilhado Arthur e Caroline.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus.

À Universidade Federal de Santa Catarina, que me permitiu ingressar neste programa de pós-graduação e me tornar mestre em química analítica.

Aos professores desta instituição, que contribuíram imensamente para o meu aprendizado e instrução profissional.

À FAPESC pelo apoio financeiro.

Analytik Jena AG.

Ao professor Bernhard Welz pela orientação neste trabalho, contribuindo grandemente para a minha formação acadêmica, e por ser tão iluminado e generoso.

Ao professor Eduardo Carasek por me acolher em seu laboratório.

À banca, pelas contribuições com este projeto.

Aos meus pais.

Ao Ivan por me ajudar o início do mestrado.

À minha amiga Heloisa que foi meu “anjo da guarda”, estando sempre presente em todas as etapas deste trabalho, contribuindo generosamente com seus conhecimentos e amizade.

Aqueles do grupo CROMAAS que contribuíram com a minha formação acadêmica.

À todos os colegas com quem cursei disciplinas e compartilharam seus conhecimentos, em especial ao Gustavo.

À todos os meus amigos e amigas fora da universidade que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis.

As minhas queridas amigas Daienne, Angelica, Versseles e Yonara.

Aqueles da minha família que sempre torceram por mim.

Aos meus tios Roseli e Edino, e meu afilhado Arthur por me acolherem durante o tempo que passei em sua casa escrevendo esta dissertação.

Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte,
não temerei mal algum, porque tu estás comigo.
(Salmos 23:4)

RESUMO

Um método analítico foi desenvolvido para determinação de cloro em material particulado utilizando a técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução em forno de grafite (HR GF MAS). Foi monitorada a absorvância integrada da molécula de SrCl através do comprimento de onda de 635,866 nm. No processo de otimização do método foram utilizadas soluções de SrCO₃ em meio de ácido acético 5% (v/v) e NaCl para formação da molécula de interesse. O estudo dos modificadores foi realizado com Zr, Pd e W como modificadores químicos permanentes. Dentre eles, o uso do modificador Zr resultou em sinais analíticos de SrCl simétricos e similares para padrão aquoso e amostras sólidas e, portanto, foi o selecionado para esse trabalho. A otimização das temperaturas de pirólise e vaporização foi realizada para padrão aquoso e para material certificado de referência, sendo a melhor temperatura de pirólise 1000 °C e de vaporização 1900 °C. A massa otimizada de Sr como reagente formador da molécula foi de 10 g L⁻¹. O estudo de interferentes foi realizado utilizando soluções individuais de Br, Mg, Zn e S, e a mistura deles. Para a calibração, foram testados três diferentes métodos: calibração aquosa, calibração com materiais certificados e calibração por semelhança de matriz. A verificação da exatidão do método foi realizada utilizando dois materiais de referência certificados. O método desenvolvido apresentou limite de detecção e de quantificação de 2 ng e 6 ng, respectivamente. A utilização de calibração por semelhança de matriz se mostrou satisfatória e adequada para a determinação de Cl. Amostras reais de material particulado provenientes de fontes distintas foram quantificadas através do método.

Palavras chaves: HR GF MAS. Determinação de cloro. Análise direta de sólidos. Material particulado. Absorção molecular.

ABSTRACT

An analytical method was developed for the determination of chlorine in airborne particulate matter using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR GF MAS). The absorbance integrated of the molecule diatomic of SrCl was monitored at the wavelength of 635.866 nm. In the optimization process of the method, a solution of SrCO₃ in acetic acid 5% (v/v and NaCl) was used to form the molecule of interest. The study of the modifiers was carried out with Zr, Pd and W as permanent chemical modifiers, being Zr the one that provided symmetric and similar signals in aqueous standard solutions and solid samples, thus, it was selected for this work. The pyrolysis and vaporization temperatures were optimized with aqueous standard solutions and a certified reference material, being the best pyrolysis temperature 1000 °C and the best vaporization temperature 1900 °C. The optimum mass of Sr as the molecule-forming reagent was 10 g L⁻¹. In the interferences study, individual solutions of Br, Mg, Zn, S and a mixing of them were used. For the calibration, three different methods were tested: calibration with aqueous solutions, calibration with certified materials and calibration by matrix matching. The accuracy of the method was verified using two certified reference material. The limit of detection and quantification of the developed method were 2 ng and 6 ng, respectively. The use of matrix matching calibration was satisfactory and adequate for the determination of chlorine. Real samples of particulate material from different sources were quantified using the proposed method.

Keywords: HR GF MAS. Determination of chlorine. Direct analysis of solids. Particulate material. Molecular absorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação esquemática de um aparelho de HR AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD..... 35
- Figura 2- Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR AAS), modelo contrAA 700..... 42
- Figura 3- Espectro de absorvância resolvido temporalmente para a molécula de SrCl, no comprimento de onda 635,866 nm por HR GF MAS, obtido para 50 ng Cl e 100 µg Sr. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização de 1900 °C..... 50
- Figura 4- Curva de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso por HR GF MAS para a molécula de SrCl, obtido para 100 µg de Sr e 50 ng de Cl, a 635,866 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise, T_{vap} foi fixada em 2300 °C, enquanto que para a otimização a temperatura de vaporização T_{pir} foi fixada em 1000 °C com plataforma sem modificador (■), com W (◄), Pd (◆) e Zr (▲). Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 3$ 51
- Figura 5- Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para padrões de cloro (50 ng Cl e 100 µg Sr) (▲), e para o material certificado NIST 1649a (cerca de 0,1 mg de CRM e 100 µg Sr) (■), por HR GF MAS para a molécula de SrCl a 635,866 nm, com Zr como modificador químico permanente. A T_{vap} para a curva de pirólise foi fixada em 2300 °C e a T_{pir} para a curva de vaporização foi fixada em 1000 °C. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 5$. Para uma explicação da diferença na sensibilidade veja o texto. 53
- Figura 6- Otimização da massa de reagente formador da molécula de SrCl. Solução aquosa de 10 µL Cl (▲) 5 mg L⁻¹ (50 ng de Cl) e para o material certificado NIST 1649a (■) uma massa de aproximadamente 0,1 mg (280 ng de Cl); juntamente com uma solução de Sr 10 g L⁻¹ com volume variando de 5 à 20 µL. Temperatura de pirólise de 1000 °C e de

vaporização de 1900 °C. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 3$ 55

Figura 7- Curva de interferentes obtidas com soluções individuais de S (■), Zn (●), Mg (▼) e Br (▲) e também a mistura dos quatro interferentes (◄), todos com massas variando de 250 ng até 1000 ng, juntamente com 100 µg de Sr e 50 ng de Cl. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 3$ 56

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Programa de temperatura utilizado para o recobrimento das plataformas com Pd e Zr como modificadores permanentes por HR GF MAS..... | 43 |
| Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para o recobrimento da plataforma com W como modificador permanente por HR GF MAS... 44 | |
| Tabela 3 - Programa de temperatura de calcinação do grafite ultrapuro. | 44 |
| Tabela 4 - Programa de temperatura otimizado para a determinação de Cl <i>via</i> molécula de SrCl por HR GF MAS. Vazão de gás argônio de 2,0 L min ⁻¹ foi utilizada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi interrompida..... | 46 |
| Tabela 5 - Figuras de mérito para a determinação de Cl em material particulado atmosférico <i>via</i> molécula SrCl usando HR GF MAS..... | 60 |
| Tabela 6 - Determinação de cloro em CRM por análise direta de sólidos usando HR GF MAS e diferentes métodos de calibração. | 60 |
| Tabela 7 - Parâmetros de mérito publicados na literatura para comparação com os parâmetros calculados neste trabalho. | 62 |
| Tabela 8 - Determinação de cloro <i>via</i> molécula de SrCl em amostras reais de material particulado atmosférico por análise direta de sólidos usando HR GF MAS e calibração por semelhança de matriz. | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

A_{int} – Absorvância integrada

APM – Material particulado atmosférico (do inglês *Airborne Particulate Matter*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRM – Material de referência certificado (do inglês *Certified Reference Material*)

DBPs – Subprodutos de desinfecção tóxica (do inglês *toxic disinfection by products*)

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

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

HR AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução (do inglês *High Resolution Atomic Absorption Spectrometry*)

HR GF MAS – Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite (do inglês *High Resolution Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry*)

HR MAS – Espectrometria de absorção molecular de alta resolução (do inglês *High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry*)

IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (do inglês *International Agency for Research on Cancer*)

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

LOQ – Limite de quantificação (do inglês *Limito of quantification*)

LS AAS – Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês *Line source atomic absorption spectrometry*)

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

m_o – Massa característica (do inglês *Characteristic mass*)

OCP – Pesticidas organoclorados (do inglês *Organochlorine pesticides*)

OCs – Organoclorados sintéticos (do inglês *Synthetic organochlorine compounds*)

OMS – Organização Mundial de Saúde (do inglês *World Health Organization*)

PCB – Policlorados bifenilos (do inglês *Polychlorinated biphenyls*)

POP – Poluentes orgânicos persistentes (do inglês *Persistent organic pollutants*)

PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês *relative standard deviation*)

THM – Trihalometanos

T_{pir} – Temperatura de pirólise

T_{vap} – Temperatura de vaporização

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1. CLORO | 27 |
| 1.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO | 29 |
| 1.3.DIFERENTES MÉTODOS E TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORO | 31 |
| 1.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (MAS).. | 32 |
| 1.5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FORNO DE GRAFITE (HR GF MAS) | 34 |
| 1.6. ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS | 38 |
| 2. OBJETIVOS | 39 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 39 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 39 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 41 |
| 3.1.INSTRUMENTAÇÃO | 41 |
| 3.2.REAGENTES E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS | 43 |
| 3.3. PREPARO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO COM GRAFITE ULTRAPURO | 44 |
| 3.4. PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO..... | 45 |
| 3.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES | 45 |
| 3.6. FÓRMULAS UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DE LIMITE DE DETECÇÃO, LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E MASSA CARACTERÍSTICA..... | 46 |
| 3.7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 46 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE SrCl | 49 |
| 4.2. ESTUDO DE MODIFICADORES QUÍMICOS | 50 |
| 4.3. OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO | 52 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DO REAGENTE FORMADOR DA MOLÉCULA | 54 |
| 4.5. ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES | 56 |
| 4.6. CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO | 57 |
| 4.7. COMPARATIVO COM A LITERATURA | 60 |
| 4.8. DETERMINAÇÃO DE CLORO EM AMOSTRAS REAIS..... | 62 |
| 5. CONCLUSÃO | 65 |
| REFERÊNCIAS..... | 67 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. CLORO

O cloro é um elemento não metálico que ocorre naturalmente na crosta terrestre, representando cerca de 0,03%. No entanto, é encontrado em concentrações mais elevadas nos oceanos, aproximadamente 2%, dispersos sob a forma de íons cloreto [1-2]. Ele é o terceiro mais reativo não metal [3], podendo estar presente no solo, água e atmosfera [2], além de ser um elemento essencial para animais, plantas e seres humanos [3], ocupando a décima posição no ranking dos elementos que constituem o corpo humano [2].

O cloro é um dos macrominerais mais importantes para o bom funcionamento do organismo humano, atuando na regulação da pressão osmótica e do equilíbrio ácido-base, ajudando a manter o pH do sangue em valores apropriados [1]. Sem cloreto, o corpo humano seria incapaz de manter fluidos nos vasos sanguíneos, realizar transmissões nervosas, mover os músculos, ou manter a função renal adequada. O cloro ajuda a manter a quantidade de fluido dentro e fora das células em equilíbrio no corpo. Também contribui para que seja adequado o volume de sangue e a pressão arterial, além de ser um dos componentes do suco gástrico, ajudando na digestão dos alimentos [4]. Entre as diversas fontes de cloro para a nutrição humana podem ser destacados os frutos do mar, leite, carne, ovo e sal de cozinha (cloreto de sódio) [1].

De acordo com o Instituto de Medicina da Academia Nacional de Ciências (Washington, EUA), um adulto entre 19 e 50 anos deve ingerir 2300 mg de cloro, numa base diária, a fim de garantir um bom funcionamento do corpo. No entanto, o excesso de consumo desse elemento culmina com uma variedade de distúrbios, tais como a acidose metabólica, dor de cabeça e confusão mental. Entretanto, o déficit de cloro no corpo pode causar alcalose metabólica [1].

Por ser um agente oxidante poderoso, tem sido empregado em vários processos químicos industriais, como para a desinfecção de água [5]. Uma vez que ele é de fácil aplicação, baixo custo e alta eficiência, a cloração de água tem se tornando o método mais utilizado atualmente no mundo, chegando a um percentual de aproximadamente 90% das estações de tratamento [6]. No processo de desinfecção da água, é extremamente importante que se faça o controle da concentração de cloro para não estar em níveis muito baixos ou muito altos. Em quantidades muito reduzidas, ele não é eficiente no combate à bactérias. Já em altas concentrações, o cloro residual livre (soma de cloro

dissolvido (Cl_2), o ácido hipocloroso (HClO) e hipoclorito (ClO^-) deve ser estritamente controlado, uma vez que seu excesso pode reagir com compostos orgânicos existentes na água e produzir um grande número de compostos indesejáveis, especialmente trihalometanos (THMs), que são conhecidos por ser potencialmente perigosos [7].

Estudos na década de 70 mostraram que os THMs podem causar diversos males à saúde humana, incluindo problemas no sistema reprodutivo, abortos espontâneos e maior propensão ao câncer. Em 1974, pesquisadores americanos, realizando estudos na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 113 estações de tratamento de água, correlacionaram a presença do clorofórmio na água e a incidência de câncer. Na década de 90, os THMs foram alguns dos compostos de cloro mais estudados e se mostraram carcinogênicos para ratos, causando tumores de fígado, estômago, rins, tireoide, intestino e reto. Como o metabolismo desses roedores é semelhante ao humano, existe considerável suspeita de que essas substâncias também possam causar câncer nos seres humanos [6].

Na indústria, para a fabricação de fármacos e pesticidas, o cloro tem sido utilizado de forma extensiva. Outros compostos de cloro que também podem ser prejudiciais à saúde humana são os organoclorados sintéticos (OCs), como os policlorados bifenilos (PCB) e pesticidas organoclorados (OCP). Eles são produzidos e usados em todo o mundo, e atualmente são reconhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs), devido à alta lipofilicidade e resistência à degradação biológica, química e fotolítica. Os POPs tendem a persistir no ambiente durante muitos anos e, por conseguinte, se bioconcentrar e biomagnificar nas cadeias alimentares. A exposição crônica de seres humanos a OCPs e PCBs pode ocorrer através de diferentes caminhos, nos quais pode ser destacado o consumo de alimentos contaminados, especificamente com alto teor de gordura (peixe, carne, frango, etc.), e também ao entrar em contato com locais contaminados [8]. Os pesticidas OCs exibem atividade de desregulação endócrina e alguns são também classificados como cancerígenos para humanos. Os seus efeitos na saúde incluem também distúrbios neurológicos e efeitos cardiovasculares [9].

Diversos produtos de limpeza muito utilizados, como alvejantes, removedores de mofo e limpadores de drenos, têm como base o hipoclorito de sódio (NaOCl). Esse composto pode gerar subprodutos de desinfecção tóxica (DBPs) através de reações com compostos orgânicos, tais como álcoois, cetonas e ésteres. Alguns DBPs como no caso do clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,4-diclorobenzeno e bromodiclorometano, foram classificados como provavelmente

cancerígenos para os seres humanos (Grupo 2B) pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) [10]. Assim como os ácidos dicloroacético e tricloroacético, devido ao seu potencial cancerígeno e toxicidade.

Alguns estudos relataram que o clorofórmio, o tetracloreto de carbono e clorobenzeno foram identificados em produtos de limpeza. Clorofenóis também foram detectados em produtos de higiene pessoal, incluindo cloro livre e triclosan. A presença desses compostos em produtos de limpeza e higiene pode causar graves efeitos, uma vez que os consumidores podem ser expostos a DBPs pela respiração ao utilizar os produtos [11].

Além do potencial cancerígeno, os compostos de cloro podem causar irritação das mucosas nasais e até lesões graves para os olhos, nariz, garganta e pulmões [3, 5]. As concentrações de apenas 0,01% de Cl_2 no ar podem causar a morte, e uma concentração de aproximadamente 0,001% pode causar sérios danos ao pulmão [3, 12].

Levando-se em consideração a alta toxicidade dos compostos de cloro e sua presença frequente no meio ambiente, seja por fontes naturais ou antropogênicas, o monitoramento de sua concentração é indispensável. O estudo da presença de cloro em material particulado atmosférico (APM) é uma das principais estratégias quando se deseja conhecer as fontes poluidoras e elaborar estratégias de atenuação [13].

1.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O APM é uma mistura complexa de gotículas líquidas, partículas de poeira, íons, não metais, carbono elementar, carbono orgânico, microorganismos, esporos, fragmentos de plantas, pólenes e endotoxinas. A formação na atmosfera pode se dar através de processos por fontes naturais, como erupções vulcânicas ou tempestades de poeira, assim como através de atividades antropogênicas, tais como, combustão de biomassa, combustíveis fósseis, mineração e, também, pela fundição e indústria siderúrgica [14, 15].

O APM pode ser disposto como partículas primárias ou secundárias. As partículas primárias (líquidos ou sólidos) são emitidas diretamente da queima de biomassa, combustão incompleta de combustíveis fósseis, erupção vulcânica, suspensão de estradas, solo, poeira mineral, sal marinho e materiais biológicos. Por, outro lado, as partículas secundárias são formadas por conversão de gases para partículas na atmosfera [15]. A USEPA classifica as partículas de acordo com seu tamanho, sendo elas denominadas PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$. PM_{10}

são partículas inaláveis, com diâmetros de 10 μm ou menos; já as $\text{PM}_{2.5}$ são partículas inaláveis finas, com diâmetros de 2,5 μm ou menos [16].

A morfologias das partículas transportadas pelo ar difere em relação à gama de tamanhos. Por isso, o local de amostragem e método de coleta podem auxiliar na identificação da fonte de emissão, revelando as diferenças de partículas formadas por diferentes processos. Por exemplo, partículas maiores que 1 μm são principalmente de fontes naturais, enquanto partículas abaixo de 1 μm , são principalmente de fontes antropogênicas. Partículas com forma irregular são geralmente de fontes naturais, agregados esféricos e irregulares são na maioria das vezes de processo de fabricação de aço, e provenientes da descarga de automóveis [17].

O APM pode manter-se presente por diversos dias na atmosfera, podendo se acumular ao longo do tempo. Além disso, pode ser transportado rapidamente para locais distantes, podendo exercer efeitos tóxicos em áreas que estão longe da fonte de emissão [16], o que leva a questões globais sobre deterioração contínua da qualidade do ar [17]. Essas características fizeram com que a relação entre a concentração de APM e a saúde pública tenha sido abordada em vários estudos epidemiológicos [18, 19].

Diversos elementos podem estar presentes na constituição do APM, entre eles S, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn [14], assim como o Cl [12]. Vários estudos demonstraram que a exposição ao APM pode ser a principal causa de concentrações de não metais no sangue e urina, sendo em alguns casos associados com resultados negativos para a saúde [14, 20]. A exposição a altas concentrações de partículas finas, $\text{PM}_{2.5}$, pode representar graves ameaças para a saúde humana, tais como aumento dos sintomas de doenças respiratórias, redução da função pulmonar e arritmias cardíacas [17]. Segundo informações da OMS, em 2012 cerca de 3,7 milhões de mortes globais foram atribuídas à poluição do ar [18]. Com isso a poluição do ar entrou para os 10 principais fatores de risco à saúde humana. A USEPA classificou o material particulado como um dos seis poluentes atmosféricos críticos, uma vez que pode colocar em risco a saúde pública [16].

No Brasil, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [21], considerando a necessidade de atualização dos padrões nacionais de qualidade do ar vigentes, em função das mais recentes referências sobre o impacto da poluição atmosférica na saúde humana, foi instituído o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR).

Uma série de problemas de saúde esta associada à exposição ao APM. Considerando seu potencial risco a saúde, devido a suas características tóxicas, é de grande importância que sejam realizados procedimentos de monitoramento ambiental sobre a presença dos mesmos no ar que respiramos [20]. Dentre os vários elementos que possam estar contidos nele pode ser destacado o cloro, um elemento prejudicial as vias aéreas [13]. O estudo da presença de cloro em APM pode ser considerado uma estratégia para facilitar sua redução através de planos de gestão adequados [19, 20]. Os seus níveis de concentração podem ser analisados através de técnicas sensíveis e seletivas.

1.3. DIFERENTES MÉTODOS E TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORO

Dentre os métodos estudados para determinação de cloro pode ser citada a voltametria, uma técnica que apresenta como vantagem custo reduzido [22]. Entretanto, possui baixa sensibilidade quando comparada a outras técnicas, o que impossibilita a determinação de concentrações em nível traço.

Técnicas cromatográficas também são utilizadas na determinação de cloro. A cromatografia iônica, apesar de possibilitar limites de detecção satisfatórios [23], exige métodos complexos para extração de analito, além de um período longo de análise [2]. A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) apesar de apresentar boa confiabilidade nos resultados [24], necessita de um tempo de análise relativamente longo.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) aparece como uma técnica para a determinação quantitativa de halogênios. No entanto, a quantificação deste grupo de elementos pode ser negativamente afetados por suas altas energias de ionização, o que reduz a sensibilidade, assim como efeito de memória grave que é frequentemente associado a introdução de amostras usando nebulizadores [2, 5, 25].

Conforme decrito anteriormente, diversos métodos analíticos baseados em princípios diferentes foram desenvolvidos para a determinação de cloro. Apesar das vantagens apresentadas por cada método, muitas técnicas relatadas ainda apresentam problemas como baixa seletividade, baixa sensibilidade, procedimentos exaustivos e demorados, e necessidade de preparo de amostras [7]. A espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) é uma técnica altamente sensível e seletiva, que apresenta a possibilidade de análise

direta de sólidos na atomização com forno de grafite. Porém, não pode ser usada para a quantificação de cloro devido à não disponibilidade de linhas atômicas desse elemento adequadas dentro da faixa espectral empregada em AAS [1]. Como uma alternativa, pode-se utilizar a espectrometria de absorção molecular (MAS), que apresenta as mesmas vantagens da LS AAS e permite a determinação de cloro através do monitoramento da absorção de suas moléculas diatômicas.

1.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR (MAS)

A MAS é uma técnica desenvolvida na década de 1970 com intuito de determinar não metais, tais como enxofre e halogênios, que apresentam suas linhas de ressonância na região ultravioleta de vácuo do espectro. Devido a isso, em MAS é realizada a adição de um reagente em excesso (reagente formador de molécula) junto com a amostra para formar uma molécula diatômica cuja absorção é monitorada de acordo com a lei de Beer [26].

Para as determinações realizadas com base na técnica de MAS, é utilizado o mesmo instrumento que na AAS convencional. Esse equipamento consiste em uma fonte de radiação, atomizador, monocromador, detector e dispositivo de saída. O atomizador utilizado para converter o analito contido na matriz em átomos livres, usualmente chama ou forno de grafite. A separação das linhas emitidas pela fonte de radiação é realizada por um monocromador de média resolução. A linha analítica ao chegar ao detector, na forma de energia radiante, é convertida em energia elétrica pelo tubo fotomultiplicador [27].

A técnica de espectrometria de absorção molecular com forno de grafite (GF MAS), quando comparada com a utilização de outros atomizadores como por exemplo chama, apresenta vantagens, tais como maior sensibilidade, análise direta de sólidos e menor quantidade de amostra. A partir da introdução do conceito de forno com plataforma e temperatura estabilizada (STPF), essa técnica se tornou altamente sensível, confiável e versátil para análise de traço e ultra traço em uma ampla gama de matrizes [27]. O conceito STPF descreve parâmetros que contribuem para melhores resultados nas análises. Entre eles estão a atomização da amostra em plataforma de grafite ao invés de diretamente sobre a parede do tubo; o uso de modificadores químicos para estabilizar termicamente os analitos voláteis; e a integração da área em função do tempo do sinal transiente gerando um valor de A_{int} ao invés de usar a altura do pico. A utilização de tubos de grafite aquecidos transversalmente fornece uma atmosfera essencialmente isotérmica no

estágio de atomização/vaporização [28], o que propicia uma distribuição da temperatura mais homogênea espacialmente [29]. Os modificadores químicos são artifícios comumente utilizados nas análises por GF MAS. Eles visam uma melhor sensibilidade, aumentando a estabilidade química do analito, permitindo a utilização de maiores temperaturas e minimizando as perdas durante a etapa de pirólise. Podendo ser depositados termicamente sobre a plataforma de grafite ou injetados em solução [30].

Além do uso do conceito STPF, para evitar ou reduzir as interferências presentes nas amostras, são utilizadas diferentes etapas de aquecimento no intuito de separar o analito da matriz. Essas etapas são conhecidas como: secagem, pirólise, vaporização e limpeza. Os solventes são eliminados durante a etapa de secagem. A pirólise tem a finalidade de eliminar efeitos da matriz e concomitantes sobre o sinal analítico do elemento de interesse, sem perdas do mesmo. A etapa de vaporização tem como objetivo converter quantitativamente o analito na molécula diatômica monitorada, obtendo-se um sinal analítico simétrico (perfil Gaussiano) e o maior valor possível de absorvância integrada (A_{int}). A limpeza, por fim, tem a função de eliminar efeitos de memória. Durante todas as etapas é utilizado um gás inerte, geralmente o argônio, como gás de proteção. Este gás age, também, como gás de purga nas etapas de secagem, pirólise e limpeza, sendo interrompido durante a vaporização [26, 27, 30].

As análises por GF MAS podem ser realizadas nos mais diversos tipos de matriz, uma vez que as amostras podem ser introduzidas tanto na forma líquida quanto sólida. Os líquidos podem ser inseridos através de suspensão, emulsão, microemulsão ou digestão, assim como diretamente. Ao se analisar uma amostra sólida por análise direta se obtém como vantagens menor tempo de análise, assim como menor risco de perda de analito e contaminação, gerando menos resíduos uma vez que existe um preparo mínimo de amostra [27].

Os primeiros trabalhos referentes a moléculas diatômicas foram realizados em equipamento de LS AAS. A grande limitação encontrada na época eram as fonte de radiação, geralmente lâmpadas de cátodo oco (HCL). As HCLs emitem linhas referentes aos analitos, sendo consideradas inadequadas para a absorção molecular, pois é incomum ser encontradas linhas atômica de um elemento que coincidam com uma região de forte absorção de uma molécula, além de não ser possível a variação dessas mesmas linhas emitidas pela fonte de radiação. O primeiro trabalho utilizando forno de grafite que estudou espectros moleculares do cloro, através das moléculas de GaCl e InCl, foi

proposto por Dittrich em 1978 [31]. Em seu trabalho ele utilizou como fonte de radiação uma lâmpada de catodo oco de hidrogênio. [25]. Dois anos depois Dittrich e Meister [32] publicaram um estudo mais detalhado sobre a determinação de cloro através dos espectros do AlCl , GaCl e InCl , e concluíram que alguns metais como Na^+ , Sr^{2+} e Ba^{2+} aumentavam a intensidade do sinal analítico das moléculas [25,32]. Parvinen e Lajunen [33] propuseram a determinação de cloro utilizando uma lâmpada de catodo oco de chumbo, no qual uma das linhas de emissão, 261,418 nm, coincidia com uma região de forte absorção da molécula AlCl [25,33]. Fender e Butcher [33], realizaram estudos para a correção de fundo na determinação de cloro. Em forno de grafite, compararam a lâmpada D_2 e pulsos de alta corrente para correção de fundo, utilizando cobalto e estrôncio como modificadores químicos. Posteriormente, Parvinen e Lajunen [33], ao investigarem correção de fundo por efeito Zeeman, encontraram “alguma relação entre a absorção medida e as quantidades de cloro” [25,33]. Esses primeiros estudos realizados com moléculas diatômicas foram de grande importância. Entretanto, a técnica de GF MAS convencional apresentou grandes dificuldades para análise prática. Sua limitação se deu devido a fatores como indisponibilidade de comprimentos de onda de excitação, baixa resolução espectral e presença de várias interferências espectrais [26].

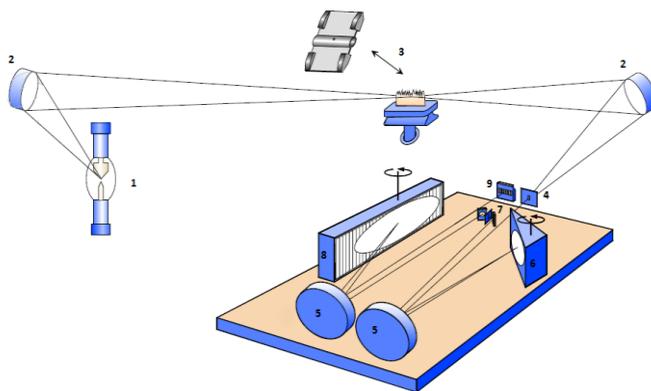
1.5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO E FORNO DE GRAFITE (HR GF MAS)

O desenvolvimento do equipamento de alta resolução e fonte contínua ajudou a superar os problemas que limitavam a utilização da técnica de MAS convencional. HR MAS introduziu uma nova capacidade de análise, que fornece ao analista muito mais confiança nos resultados devido à visibilidade do ambiente espectral da linha analítica [36, 37].

O equipamento utilizado é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade como fonte de radiação, a qual permite o acesso a qualquer comprimento de onda dentro da faixa de 190 nm a 900 nm. Além disso, o instrumento possui um monocromador duplo de alta resolução, que consiste de um monocromador com prisma Littrow, para a pré-dispersão da radiação, e um com uma rede de difração echelle, para melhor resolução espectral. O atomizador pode ser um forno de grafite ou chama. A correção do posicionamento do prisma e da rede echelle é realizada através de uma lâmpada de neônio, que emite linhas estreitas e intensas. O sistema de detecção conta como um

dispositivo de carga acoplada (CCD) que possui 588 pixels funcionando de forma independente e simultânea, onde 200 pixels são utilizados para fins analíticos e o restante para correção de fundo, sendo em média utilizados 3 pixels para o cálculo de absorvância e os demais pixels possibilitam a visibilidade do ambiente espectral da linha analítica e a correção automática do fundo. A correção de fundo para eventos contínuos, ou seja, aqueles que afetam todos os pixels voltados para este fim, é corrigida automaticamente pelo software. O gráfico tridimensional gerado relaciona a absorvância, o tempo de integração e os comprimentos vizinhos à linha analítica [37, 38].

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



Fonte: Welz et al., 2005.

A intensidade poderosa e contínua da fonte de radiação permite o uso de linhas secundárias quando necessário, minimizando a necessidade de diluição da amostra. Uma vez que os espectros de moléculas diatômicas incluem numerosas linhas, é possível realizar análises quantitativas em qualquer um destes comprimentos de onda. Também é possível distinguir o sinal de fundo do sinal do analito, e assim minimizar erros. A separação temporal do analito e do fundo, pode ser realizada pelo ajuste do intervalo de integração. Nos casos de fundo estruturado com sobreposição temporal do espectro, é possível

utilizar a correção pelo algoritmo de mínimos quadrados. Esta correção se baseia na subtração de um ou mais espectros previamente identificados do espectro gerado para a amostra real [26, 37].

Tendo em vista as vantagens apresentadas, a partir do advento do espectrômetro de alta resolução e fonte contínua novas possibilidades para a determinação de não-metais passaram a ser possíveis de forma muito mais confiável [25]. Estudos para a determinação de cloro foram realizados aliando a MAS ao equipamento de HR AAS. Ao longo dos anos, algumas moléculas foram estudadas em diferentes trabalhos, entre elas InCl, CaCl, AlCl e SrCl.

Huang *et al* [2] em 2006, realizou um estudo referente a determinação de Cl por chama ar-acetileno. A molécula utilizada foi o InCl, com comprimento de onda de 267,24 nm. Um excesso de In (10 g L^{-1}) foi adicionado a amostra para a geração da molécula. Em seus estudos não foram observadas interferências espectrais, entretanto interferências químicas graves foram encontradas na presença de ácidos sulfúrico e fosfórico, mas as mesmas foram parcialmente eliminadas através da adição de Ca na forma de nitrato em solução. Para fins de calibração foi utilizado o método de adição de analito. O limite de detecção (LOD) foi de 3 mg L^{-1} . A curva de calibração foi linear até uma concentração de cloro de 1800 mg L^{-1} . Foram analisados três materiais de referência certificados (CRM), sendo eles: BCR 151, HISS-1 e PACS-2 [2, 26].

Heitmann *et al* [28] determinaram Cl em amostras de farinha de centeio, utilizando forno de grafite. Em seus experimentos eles utilizaram a molécula de AlCl, com comprimento de onda de 261,42 nm. O modificador químico permanente escolhido foi o Zr, e também foi adicionado Sr, a fim de garantir uma maior estabilidade para a molécula de AlCl. Devido a presença de cobalto, pode ser observado uma forte interferência espectral. Entretanto o método apresentou boa exatidão e um LOD de 70 pg de cloro [26, 28].

A molécula de AlCl, que possui energia de ligação de 502 kJ mol^{-1} , foi utilizada por Fechetia *et al* [1] na determinação de cloro em amostras de comida, através do comprimento de onda 261,418 nm. Nesses estudos foi utilizada uma solução contendo Al-Ag-Sr como modificador, injetados na plataforma de grafite. A interferência espectral causada devido ao uso de Al-Ag-Sr como modificador misto foi facilmente corrigida pelo algoritmo de mínimos quadrados presente no software do espectrômetro. As temperaturas de pirólise (T_{pir}) e vaporização (T_{vap}) foram de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [1]. Nakadi *et al* [39] utilizaram a molécula de AlCl para a determinação

isotópica de cloro. O modificador químico escolhido por eles foi o paládio, e as T_{pir} e T_{vap} também foram 500 °C e 2200 °C, respectivamente.

Bechlin *et al* [40] utilizaram o comprimento de onda de 621,145 nm referente a molécula de CaCl, que possui energia de ligação de $409 \pm 8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, para determinação de Cl em cimento. Os compostos de cálcio presentes nas amostras de cimento agiram como reagente formador de CaCl, sem a necessidade de soluções adicionais. As T_{pir} e T_{vap} foram 1000 °C e 2200 °C, respectivamente. Esses valores proporcionaram maior estabilidade térmica da molécula de CaCl, reduzindo os efeitos da matriz e assim permitiram a calibração com soluções padrão aquosas [40]. Guarda *et al* [41] determinaram cloro em uma série de amostras, entre elas: óxido de ferro, polietileno, cabelo humano, farinha de arroz, através da molécula de CaCl. Em seus estudos eles utilizaram os comprimentos de onda de 377,501 nm e 620,862 nm referentes ao CaCl. O modificador químico escolhido foi o zircônio. Em seu trabalho, também foi apresentado um comparativo entre a molécula de CaCl e a molécula de SrCl, descrita por Pereira *et al* [3].

A molécula de SrCl com comprimento de onda de 635,862 nm e energia de ligação de 409 kJ mol^{-1} , foi descrita pela primeira vez por Pereira *et al* [3] em 2014. Os autores buscavam encontrar uma molécula diatômica que absorvesse radiação em uma faixa espectral menos complexa que a molécula de AlCl descrita anteriormente. O AlCl, apesar de apresentar maior energia de ligação, está localizada na região espectral entre 261,3 nm e 261,5 nm. Essa parte da faixa espectral apresenta risco de possíveis sobreposições de comprimentos de onda devido ao número de átomos que podem absorver e/ou emitir radiação nessa região [3]. Pereira *et al* [42] realizaram estudos de determinação de cloro em amostras de carvão, utilizando SrCl. As T_{pir} e T_{vap} foram otimizadas em 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Como modificador químico permanente, para aumentar a sensibilidade da molécula de SrCl gerada no forno de grafite, foi utilizado zircônio [42]. Posteriormente, Ozbek e Akman [43], determinaram cloro em amostras de leite, assim como no trabalho realizado anteriormente, a plataforma de grafite foi revestida com zircônio. Pereira *et al*, [44] realizaram a determinação de cloro em óleo de peixe, também foi realizada utilizando a molécula de SrCl. Novamente o zircônio foi utilizado como modificador químico permanente. As temperaturas de pirólise e vaporização foram otimizadas, e a diluição das soluções foi realizada utilizando apenas 1-propanol [44].

Uma das principais características dos trabalhos realizados para a determinação de cloro utilizando a molécula SrCl através da técnica de HR GF MAS é o uso da análise direta de sólidos.

1.6. ANALISE DIRETA DE SÓLIDOS

A técnica de análise direta de amostras sólidas é muito bem estabelecida na literatura científica. Uma série de vantagens importantes em relação a abordagens de métodos de dissolução/digestão de amostras podem ser destacadas:

- Resultados podem ser obtidos de maneira muito mais rápida;
- O risco de contaminação é consideravelmente reduzido, assim como o risco de perda de analito;
- A sensibilidade aumenta à medida que as amostras não são diluídas;
- É possível obter informações sobre a distribuição do analito, que normalmente é perdida se a amostra estiver digerida;
- O uso de reagentes corrosivos ou perigosos não é exigido ou, pelo menos, é minimizado, abrangendo assim um dos princípios da Química Verde

Apesar de todas essas características citadas anteriormente serem mais que suficientes para demonstrar as vantagens em se trabalhar com análise direta de amostras sólidas, a principal característica a ser destacada é a simplicidade do método. O único procedimento extra que pode ser requerido é a moagem do material, a fim de assegurar a homogeneidade. Entretanto, como desvantagem o método pode apresentar, em alguns casos, problemas de precisão, com valores de RSD em torno de 15 %. Esses valores podem ocorrer uma vez que a quantidade de amostra adicionada no forno de grafite é muito pequena e pode comprometer a homogeneidade [45].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de cloro em material particulado atmosférico através da molécula diatômica de SrCl e análise direta de sólidos por meio da técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução em forno de grafite (HR GF MAS).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as temperaturas de pirólise e vaporização para SrCl utilizando padrões aquosos e materiais de referência certificados;
- Estudar o efeito de modificadores químicos permanentes para determinação de SrCl;
- Avaliar a presença de interferências espectrais e não espectrais para determinação de SrCl;
- Avaliar a aplicação de diferentes técnicas de calibração para determinação de SrCl;
- Verificar a exatidão do método proposto com a utilização de CRM;
- Aplicar o método desenvolvido em amostras de material particulado atmosférico.

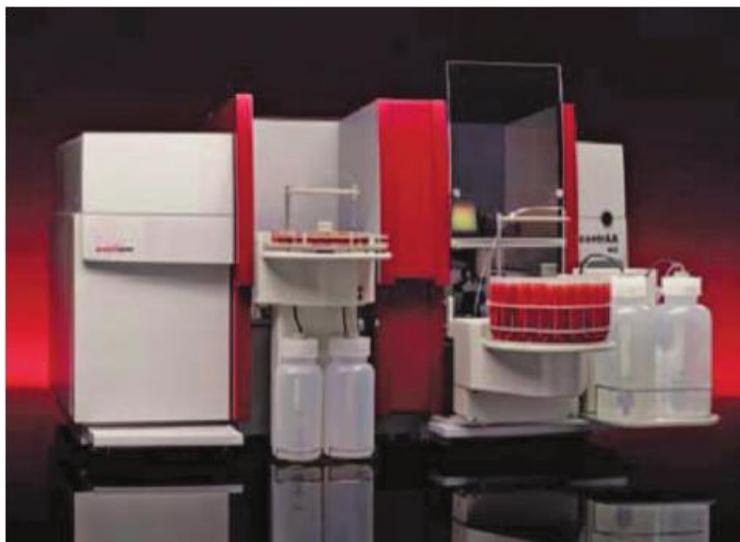
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a determinação do cloro foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua da Analytik Jena AG (Jena, Alemanha), conforme pode ser visualizado na Figura 2, modelo contraAA 700, que dispõe de atomizadores por chama e forno de grafite. Todas as medidas foram realizadas utilizando vaporização em tubo de grafite aquecido transversalmente. Esse equipamento é composto por uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W. Essa lâmpada serve como fonte de radiação contínua para os comprimentos de onda entre 190 e 900 nm. O instrumento é equipado também por um monocromador duplo de alta resolução, que consiste em um pré-monocromador de prisma e um monocromador com rede echelle. Um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 pixels operando de forma simultânea e independente, é utilizado como detector descrito por Heitmann *et al* [46]. O processador de controle do espectrômetro é “AMD Athlon 64”, 2,21 GHz, o qual utiliza um programa de aquisição de dados desenvolvido pela Analytik Jena, Aspect CS 2.1.2.0, que faz o armazenamento dos dados no computador.

A absorção de cloro foi monitorada através da molécula SrCl, por meio do comprimento de onda de 635,866 nm, utilizando a absorvância integrada de 3 pixels (“peak volume selected absorbance” PVSA, $A_{\text{int},\Sigma 3}$) [47].

Figura 2- Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR AAS), modelo contraAA 700.



Fonte: Analytik Jena (2017).

Todas as otimizações foram realizadas empregando-se um sistema manual de introdução de amostras consistindo de uma pinça pré-ajustada, que introduziu as plataformas de amostragem sólida constituída de grafite pirolítico (Part.-No. 407-152.023, Analytik Jena, Alemanha) em um tubo revestido de grafite pirolítico com aquecimento transversal (Part.-No. 407-A81.011, Analytik Jena). As soluções aquosas de calibração e soluções de modificadores foram pipetadas manualmente na plataforma de grafite com o auxílio de um micropipetador. Para a pesagem direta das amostras na plataforma removível de grafite, foi utilizada uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha).

Uma vez que o CRM 1648a encontrava-se em uma concentração elevada de cloro foi necessária uma diluição com grafite ultrapuro. Para o processo de homogeneidade foi utilizado um vórtex (Agitador vórtex EEQ9033, Edutec, Brasil) e um moinho de bolas (Retsch, MM200, Alemanha).

O gás de proteção e purga utilizado para todas as medidas foi o argônio com pureza > 99,98 % (White Martins, Brasil).

3.2. REAGENTES E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Para a realização desses estudos foram utilizados reagentes que possuem no mínimo grau analítico de pureza. O preparo de padrões aquosos e diluições foram realizados utilizando água ultrapura com resistividade de 18,3 M Ω cm, obtida de um sistema de purificação Model Mega ROUP Megapurity (Equisul, Brasil).

Inicialmente foi preparada uma solução de Sr 10 g L⁻¹ a partir de uma quantidade apropriada de SrCO₃ (Sigma-Aldrich, Estados Unidos), em meio de ácido acético 5% (v/v), para uso como reagente formador da molécula. Também foi preparada uma solução estoque de Cl 1 g L⁻¹ a partir de uma quantidade apropriada de NaCl (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

Na investigação da utilização de diferentes modificadores químicos permanentes para o recobrimento dos tubos de grafite, foram utilizadas soluções de Pd (Merck, Alemanha), Zr (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) e W (Sigma-Aldrich, Estados Unidos), cada um deles na concentração de 1 g L⁻¹. Cada modificador foi depositado nas plataformas de grafite através de dez injeções repetidas de 40 μ L, cada injeção seguida da aplicação do programa de temperatura descrito nas Tabelas 1 e 2, totalizando uma massa de 400 μ g do modificador permanente ao fim do procedimento.

Tabela 1 - Programa de temperatura utilizado para o recobrimento das plataformas com Pd e Zr como modificadores permanentes por HR GF MAS.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C s ⁻¹) | Permanência (s) |
|-------|------------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 130 | 10 | 40 |
| 2 | 160 | 10 | 50 |
| 3 | 350 | 100 | 25 |
| 4 | 1100 | 300 | 5 |
| 5 | 2300 | 500 | 5 |

Fonte: Pereira *et al* (2014)

Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para o recobrimento da plataforma com W como modificador permanente por HR GF MAS.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C s ⁻¹) | Permanência (s) |
|-------|------------------|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 120 | 2 | 25 |
| 2 | 150 | 10 | 60 |
| 3 | 600 | 20 | 15 |
| 4 | 1000 | 10 | 15 |

Os materiais de referência certificados (CRM) utilizados para a verificação da exatidão do método foram NIST 1648a, “Urban Particulate Matter” (Material Particulado Urbano) e NIST 1649a, “Urban Dust” (Pó Urbano) (National Institute for Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, EUA). Para a diluição do CRM NIST 1648a foi utilizado grafite ultrapuro (Analytik Jena).

3.3. PREPARO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO COM GRAFITE ULTRAPURO

O grafite ultrapuro foi colocado em um cadinho de porcelana e levado à um forno mufla onde foi realizado o processo de calcinação conforme programa descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Programa de temperatura de calcinação do grafite ultrapuro.

| Temperatura (°C) | Tempo (min) |
|------------------|-------------|
| 120 | 10 |
| 250 | 10 |
| 400 | 180 |

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

O grafite foi retirado da mufla após atingir a temperatura ambiente e foi então misturado ao material de referência certificado NIST 1648a na proporção 1:1 (m/m). A mistura foi levada ao vórtex (Agitador vórtex EEQ9033, Eduotec, Brasil) por 30 min. Posteriormente, para melhorar a homogeneidade entre o CRM e o grafite, a mistura foi

colocada em moinho de bolas (Retsch, MM200, Alemanha) por 15 min a uma frequência de 25 Hz.

3.4. PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

As amostras de material particulado atmosférico foram coletadas em diversos locais de Buenos Aires, Argentina. O procedimento de coleta das amostras já foi descrito anteriormente por Araujo *et al* [48].

As amostras foram coletadas com auxílio de filtros de fibra de vidro livres de cinzas e utilizando bomba coletora de ar (SIBATA, HV 1000F, Japão) com um cabeçote de PM₁₀ a fim de excluir partículas maiores que 10 µm. A vazão de captura de amostra foi de 1000 L min⁻¹ e a média total do tempo de coleta foi de 24 horas, o que resultou em uma média de ar coletado e filtrado de 1.440 m³ a cada 24 horas.

No laboratório, os filtros de APM foram aquecidos em uma estufa com uma temperatura de 50 a 60 °C por 120 minutos. Os filtros foram cortado em oito partes de tamanho similar. Os sub-pedaços foram macerados manualmente em um gral de ágata com pistilo e mantidos em tubos de polietileno até a análise. Eles foram denominados W-36-7, W-36-6, W-36-5, WS 1, WS 3, WS 4, WS 5.

3.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES

A avaliação dos possíveis interferentes foi realizada utilizando diferentes padrões aquosos. Para tanto, foram preparadas diferentes soluções de concentração 100 mg L⁻¹ de S, Zn, Br e Mg, à partir da quantidade apropriada de seus respectivos sais: Na₂SO₄ (Reagen, Brasil), Zn(C₂H₃O₂)₂ (Carlo Erba, Brasil), NaBr (Merck, Brasil) e Mg(NO₃)₂.6H₂O (Sigma Aldrich, Brasil). Os interferentes foram testados individualmente e também na forma de uma mistura onde cada interferente também se encontrava na concentração de 100 mg L⁻¹. As soluções individuais e a mistura de interferentes, foram testadas em volumes crescentes, juntamente com uma quantidade fixa de 10 µL da solução de 5 mg L⁻¹ de Cl e 10 µL da solução de 10 g L⁻¹ de Sr.

3.6. FÓRMULAS UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DE LIMITE DE DETECÇÃO, LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E MASSA CARACTERÍSTICA

O limite de detecção (LOD) pode ser definido como sendo a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, e o limite de quantificação (LOQ) é descrito como sendo a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Nesse trabalho, o LOD foi calculado com base na equação $3\sigma/S$ e o LOQ foi calculado a partir da equação $10\sigma/S$, onde σ é o desvio padrão de 10 medidas do branco e S é a inclinação da curva de calibração. A massa característica (m_0) é a massa do analito capaz de causar uma absorvância correspondente a 0,0044 s ou seja 1% de absorção, e foi calculada com base na equação $m_0 = 0,0044 \text{ s/S}$ [27].

3.7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento de análise consistiu na pesagem de cerca de 0,1 mg de amostra sólida diretamente sobre a plataforma de grafite previamente recoberta com Zr como modificador permanente selecionado. Em seguida, foram adicionados 10 μL da solução de 10 g L^{-1} de Sr sobre a amostra, que foi então introduzida no forno de grafite e submetida ao programa de temperatura otimizado, que é descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Programa de temperatura otimizado para a determinação de Cl *via* molécula de SrCl por HR GF MAS. Vazão de gás argônio de 2,0 L min^{-1} foi utilizada em todas as etapas exceto durante a vaporização, na qual a vazão foi interrompida.

| Etapa | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Rampa ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$) | Permanência (s) |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Secagem I | 90 | 30 | 20 |
| Secagem II | 130 | 30 | 20 |
| Pirólise | 1000 | 50 | 10 |
| Vaporização | 1900 | 3000 | 10 |
| Limpeza | 2450 | 100 | 4 |

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A curva de calibração por semelhança de matriz foi construída através da utilização de diferentes volumes da solução estoque de 100 mg L^{-1} de Cl, pipetadas diretamente na plataforma juntamente com $10 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de 10 g L^{-1} de Sr e com $10 \text{ }\mu\text{L}$ de solução contendo os quatro interferentes na concentração de 50 mg L^{-1} . Em seguida, foi aplicado o programa de temperatura apresentado na Tabela 4.

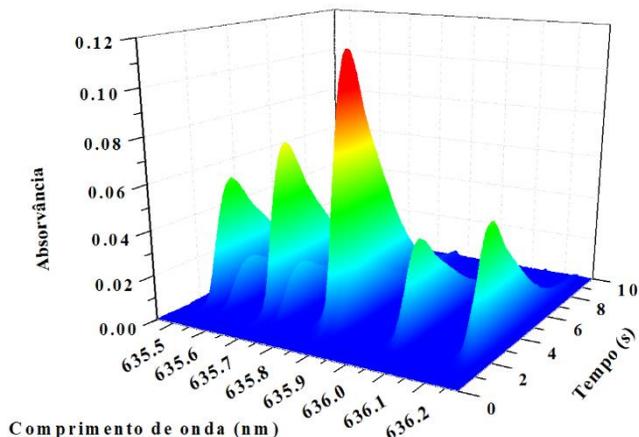
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE SrCl

A molécula SrCl e seu comprimento de onda foram selecionados nesse estudo a partir do que já havia sido descrito por Pereira *et al* [3], ao relatar uma nova molécula para a determinação de cloro, gerada a partir do cloreto de sódio e carbonato de estrôncio. O comprimento de onda calculado teoricamente pelos autores foi de 636,8 nm. Entretanto, após uma avaliação experimental realizada pelo próprio grupo de Pereira *et al* [3] utilizando uma solução contendo 20 ng de Cl (como NaCl) e uma solução contendo 100 µg de Sr (como SrCO₃) como reagente formador, foi observada uma forte banda de absorção em 635,862 nm, a qual diferenciou-se apenas 0,92 nm do resultado encontrado utilizando cálculos teóricos. Essa molécula apresenta uma faixa espectral de absorção, que possui baixo risco de interferências devido ao pequeno número de moléculas e/ou átomos capaz de absorver nesta região (entre 630 nm e 640 nm).

A partir do que foi relatado buscou-se encontrar a molécula de SrCl e a melhor região espectral para a escolha do comprimento de onda mais adequado no monitoramento da mesma. O comprimento de onda selecionado foi 635,866 nm. Conforme pode ser observado no espectro resolvido temporalmente para a molécula de SrCl na Figura 3, o pico de maior intensidade é referente a região de 635,866 nm (pico de máxima absorção) juntamente com uma sequência de bandas de menor intensidade, o que é característico de espectros rotacionais de moléculas diatômicas.

Figura 3- Espectro de absorvância resolvido temporalmente para a molécula de SrCl, no comprimento de onda 635,866 nm por HR GF MAS, obtido para 50 ng Cl e 100 µg Sr. Temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização de 1900 °C.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

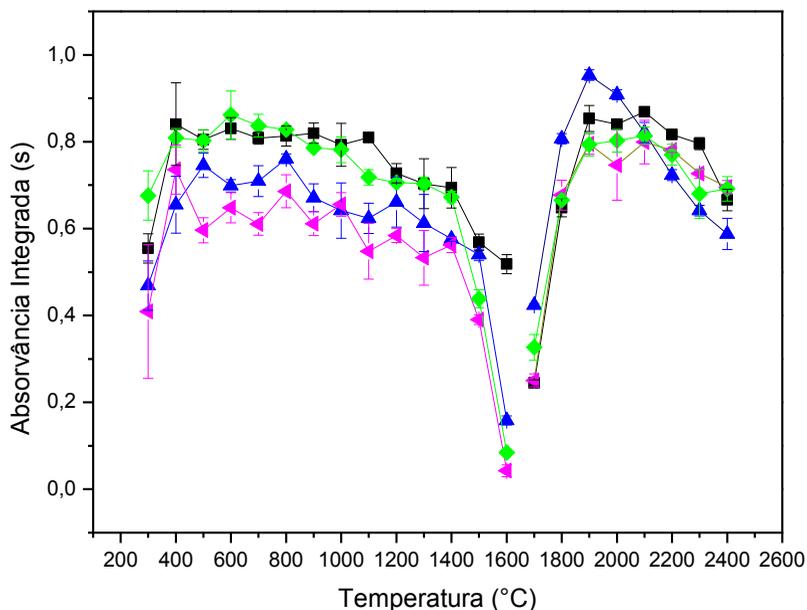
4.2. ESTUDO DE MODIFICADORES QUÍMICOS

O estudo de modificadores químicos permanentes foi realizado a fim de avaliar a influência que eles podem causar nas T_{pir} e T_{vap} da molécula de SrCl. Alguns analistas atribuem o fato de determinados modificadores químicos fornecerem maior estabilidade térmica para certos tipos de elementos devido ao provável fato de o analito migrar da matriz sólida para a superfície modificada durante a etapa de pirólise [49].

Os modificadores testados foram Pd, que é um modificador químico pertencente ao grupo da platina, e Zr e W, que são formadores de carbetos, descritos por apresentarem como característica uma melhor estabilização do analito além de prolongar a vida útil da plataforma. Determinadas matrizes são melhor decompostas durante a pirólise pela atividade catalítica dos modificadores formadores de carbetos [50]. De acordo com o que foi observado por estudos reportados na literatura, outro ponto positivo é que a vida útil das plataformas e dos tubos de grafite modificados com carbetos é significativamente mais longa do que a dos tubos de grafite sem recobrimento em muitas aplicações práticas.

Isso se deve provavelmente à resistência dos carbetos refratários ao ataque de ácidos e à sua elevada estabilidade à temperatura. Os tubos de grafite a medida que são utilizados passam a apresentar um desgaste devido à perda de carbono, que é característico da corrosão do tubo, o que pode ser observado através do escurecimento e porosidade formados em sua superfície e faz com que seu tempo de vida útil acabe diminuindo [50]. A partir disto foram construídas curvas de pirólise e vaporização sem modificador químico e com diferentes modificadores químicos permanentes, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4- Curva de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas com padrão aquoso por HR GF MAS para a molécula de SrCl, obtido para 100 µg de Sr e 50 ng de Cl, a 635,866 nm. Para a otimização da temperatura de pirólise, T_{vap} foi fixada em 2300 °C, enquanto que para a otimização a temperatura de vaporização T_{pir} foi fixada em 1000 °C com plataforma sem modificador (■), com W (◀), Pd (◆) e Zr (▲). Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 3$.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

As temperaturas de pirólise e vaporização apresentaram comportamentos bastante similares entre os modificadores estudados e a plataforma sem recobrimento. Como pode ser visualizado na Figura 4, as curvas de pirólise obtidas utilizando os modificadores químico W e Zr geraram menores valores de A_{int} para a molécula de SrCl. Já o modificador químico Pd e a plataforma sem modificador químico exibiram uma intensidade de sinal maior e similar entre si para as temperaturas avaliadas. Entretanto, para as curvas de vaporização, os valores de A_{int} do SrCl utilizando plataforma recoberta com Zr passa a ser superior aquelas apresentadas pelo W, Pd e plataforma sem modificador químico, o que demonstra um ganho de sensibilidade resultante da otimização da temperatura de vaporização.

Utilizando o modificador químico Zr, a T_{pir} otimizada foi 1000 °C e a T_{vap} otimizada foi de 1900 °C. Pode-se perceber que para os modificadores químico W, Pd e plataforma sem modificador é necessário uma maior temperatura de vaporização para se obter um sinal analítico com uma maior intensidade, o que por sua vez acabaria deteriorando mais rapidamente a plataforma. Por ser um formador de carbeto, o Zr atua inibindo a interação dos constituintes da matriz e formadores da molécula com o carbono da plataforma de grafite, devido a capacidade de impedir o contato direto entre a plataforma e a amostra.

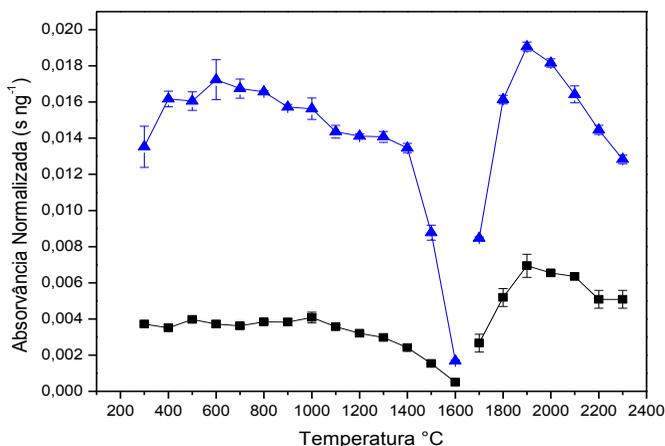
Durante a avaliação dos modificadores químicos, o sinal de branco também foi monitorado com a finalidade de observar um possível efeito de memória ou contaminação. Entretanto, nenhum sinal analítico maior que a absorvância integrada do branco, contendo apenas o reagente formador, Sr, foi observado, o que mostra que não ocorreu efeito de memória ou contaminação resultante da utilização de modificadores permanentes.

4.3. OTIMIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E VAPORIZAÇÃO

A estabilidade térmica da molécula de SrCl foi estudada através das curvas de pirólise e vaporização para soluções aquosas e para o CRM. Os estudos foram realizados utilizando 50 ng de Cl como padrão aquoso e cerca de 0,1 mg de CRM NIST 1649a (aproximadamente 280 ng de Cl); juntamente com 100 µg de Sr. As curvas obtidas encontram-se representadas na Figura 5. Na otimização das curvas de pirólise e vaporização, a absorvância foi normalizada com relação a massa de

cloro adicionada no tubo de grafite. Isso foi feito para que se pudesse comparar adequadamente as curvas para CRM e padrão aquoso.

Figura 5- Comparação entre curvas de pirólise (à esquerda) e vaporização (à direita) obtidas para padrões de cloro (50 ng Cl e 100 µg Sr) (▲), e para o material certificado NIST 1649a (cerca de 0,1 mg de CRM e 100 µg Sr) (■), por HR GF MAS para a molécula de SrCl a 635,866 nm, com Zr como modificador químico permanente. A T_{vap} para a curva de pirólise foi fixada em 2300 °C e a T_{pir} para a curva de vaporização foi fixada em 1000 °C. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 5$. Para uma explicação da diferença na sensibilidade veja o texto.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

O sinal obtido utilizando o modificador químico Zr apresentou sinais simétricos e similares para padrões aquosos e CRM, com RSD adequado. As temperaturas de 1000 °C e 1900 °C, de pirólise e vaporização respectivamente, foram adotadas para o método proposto. A temperatura de 1000 °C para a pirólise foi escolhida por ser a maior temperatura sem perda do sinal analítico com um baixo RSD e que posteriormente ira fornece condição térmica necessária à formação da molécula em fase gasosa durante a etapa de vaporização. Já a temperatura de 1900 °C para a vaporização foi escolhida, uma vez que nessa temperatura o sinal analítico alcançou um patamar alto de sensibilidade e uma formação de picos mais gaussianos, sem que ocorressem distorções, o que contribuiu para uma boa repetibilidade, e

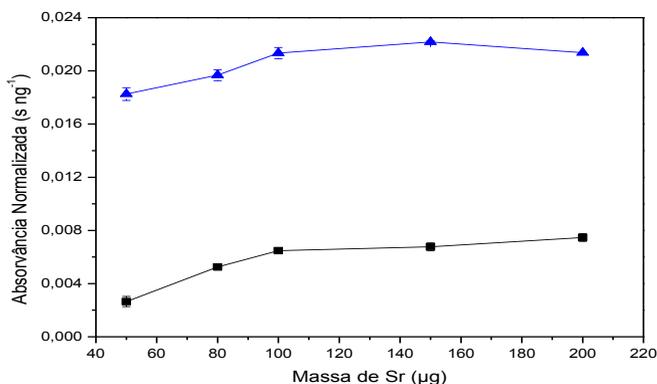
também conferiu uma maior durabilidade aos tubos e plataformas de grafite, uma vez que necessitou de um menor valor de temperatura.

Outro fato importante que deve ser observado na Figura 5 é a diferença da intensidade do sinal analítico quando comparamos as curvas referente ao CRM e a curva referente ao padrão aquoso. Essa diferença significativa na intensidade da absorção pode ser atribuída possivelmente à mudança de origem do analito, uma vez que a forma do analito presente no CRM pode apresentar mecanismos reacionais diferentes daqueles exibidos por íons, como no caso da solução padrão de NaCl. Em outras palavras, essa diferença pode ser causada por efeitos de matriz. Os efeitos de matriz podem ser responsáveis por suprimir o sinal da molécula e causar o que pode ser classificado como interferência não espectral.

4.4. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DO REAGENTE FORMADOR DA MOLÉCULA

A fim de melhorar a formação e estabilidade da molécula SrCl foram testadas diferentes massas do reagente formador da molécula (SrCO_3). Para este estudo foi mantida fixa a massa de cloro: 50 ng para o padrão aquoso e aproximadamente 0,1 mg do CRM NIST 1649a. A concentração de estrôncio foi então variada numa faixa de 50 à 200 μg , conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6- Otimização da massa de reagente formador da molécula de SrCl. Solução aquosa de 10 μL Cl (\blacktriangle) 5 mg L^{-1} (50 ng de Cl) e para o material certificado NIST 1649a (\blacksquare) uma massa de aproximadamente 0,1 mg (280 ng de Cl); juntamente com uma solução de Sr 10 g L^{-1} com volume variando de 5 à 20 μL . Temperatura de pirólise de 1000 $^{\circ}\text{C}$ e de vaporização de 1900 $^{\circ}\text{C}$. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de $n = 3$.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Na otimização da massa de reagente formador mostrada na Figura 6, a absorvância foi normalizada com relação a massa de cloro adicionada na plataforma de grafite. Isso foi feito para que se pudesse comparar adequadamente as curvas para CRM e padrão aquoso.

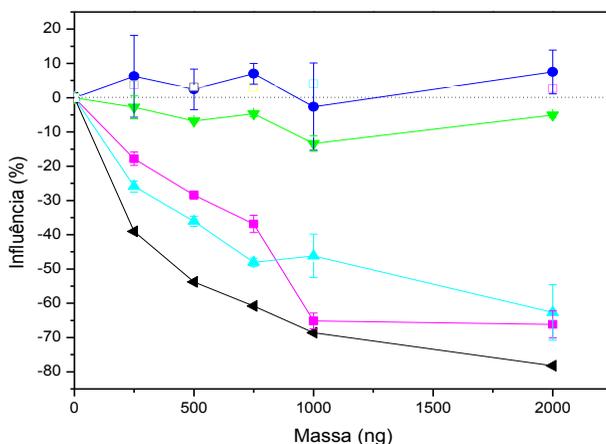
O comportamento apresentado pelo CRM e o padrão aquoso ocorre de maneira muito similar ao ser variada a massa de Sr, apresentando picos simétricos e uma inclinação na variação de absorvância muito semelhante. Entretanto, a intensidade de sinal não é a mesma. Conforme pode ser observado, o material de referência certificado, mesmo contendo uma concentração de Cl muito superior aquela contida no padrão aquoso, apresenta sinal analítico muito inferior, assim como já ocorreu e foi discutido na Figura 5.

A partir de 100 μg de Sr não ocorre uma melhora significativa, os resultados começam a se mostrar essencialmente constantes, sem que ocorresse aumento significativo na sensibilidade. Esse platô, observado a partir de 100 μg de Sr, indica que a condição ideal de reagente formador já foi alcançada tanto para o padrão aquoso quanto para o CRM, sendo assim, a mesma foi selecionada como sendo a massa para os estudos posteriores.

4.5. ESTUDO DE POSSÍVEIS INTERFERENTES

Em atomização com forno de grafite, amostras sólidas podem apresentar interações entre a matriz e o analito. Em alguns casos o analito pode permanecer ligado a componentes presentes na mesma ou eles podem impedir a formação da molécula desejada [49]. Com o intuito de se avaliar a possível interferência causada pela presença dos principais concomitantes da amostra na absorvância da molécula SrCl foram realizados os testes de possíveis interferentes. Para os estudos foram utilizadas soluções individuais em diferentes concentrações de S, Zn, Mg e Br, pois esses elementos são alguns dos principais constituintes da amostra. Também foi utilizada uma mistura desses elementos com objetivo de avaliar a influência quando adicionados todos juntos, no sentido de aumentar a semelhança com a matriz da amostra real. As soluções foram preparadas conforme descrito na Seção 3.5. Os resultados obtidos estão descritos na Figura 7.

Figura 7- Curva de interferentes obtidas com soluções individuais de S (■), Zn (●), Mg (▼) e Br (▲) e também a mistura dos quatro interferentes (◄), todos com massas variando de 250 ng até 1000 ng, juntamente com 100 µg de Sr e 50 ng de Cl. Cada ponto e barra de erros representa a média de três medidas e o desvio padrão de n = 3.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Na Figura 7, “influência” significa a porcentagem de acréscimo ou decréscimo causado no sinal da molécula pela presença dos possíveis interferentes. A influência de 0% representa o sinal da molécula na ausência de interferentes.

Conforme pode ser observado dentre os interferentes testados, o Zn apresenta um pequeno acréscimo no sinal analítico, em torno de 5%. Esse comportamento é diferente do que foi percebido ao se estudar os outros interferentes, como no caso do Mg, que causa uma pequena supressão do sinal analítico, cerca de 5 à 10 %.

Os efeitos mais significativos foram aqueles apresentados por Br e S, pois causaram uma diminuição de até 65% no sinal da molécula. Uma mistura dos interferentes Br e S talvez pudesse ser suficiente para os estudos, entretanto optou-se por uma mistura dos quatro interferentes juntos uma vez que ela se assemelha mais as possíveis interações que possam estar ocorrendo entre a matriz da amostra e o analito. Como já era esperado, a mistura dos quatro interferentes foi a que contribuiu de forma mais significativa para a supressão do sinal analítico, cerca de 80%. Uma vez que cada um deles, possivelmente, atua de forma variada no mecanismo de formação da molécula, ao ser avaliada uma solução misturando todos os interferentes ocorreu o que poderia ser chamado de soma de efeitos.

Visto que a interferência causada pelos concomitantes se mostrou consideravelmente significativa, fez-se necessário avaliar sua influência também com relação ao método de calibração utilizado. Para os testes referentes a curva de calibração, a mistura de interferentes foi escolhida por se assemelhar mais a amostra real, o que ajudou a simular melhor as possíveis interações que poderiam estar ocorrendo entre o analito e a matriz. Para realizar-se a quantificação utilizando calibração por semelhança de matriz escolheu-se utilizar o ponto de 500 ng da curva com os quatro interferentes.

4.6. CALIBRAÇÃO E PARÂMETROS DE MÉRITO

Para avaliar a influência da interferência espectral causada pelos concomitantes foi realizada uma comparação entre três métodos de calibração: curva de calibração com padrões aquosos, curva de calibração com CRM e curva de calibração por semelhança de matriz.

A calibração utilizando padrões aquosos costuma ser uma abordagem rápida e simples, mas para isso é fundamental que o comportamento do analito em padrões aquosos e nas amostras seja

semelhante, ou seja, tenha comportamento térmico semelhante [51]. Para a avaliação desse método, a curva foi construída utilizando 10 μL da solução de Cl de 1 à 15 mg L^{-1} (10 à 150 ng de Cl) juntamente com 10 μL de solução de Sr 10 g L^{-1} (100 μg de Sr) como reagente formador da molécula.

Na Tabela 5, pode ser observado que a sensibilidade da curva de calibração com padrões aquosos é cerca de duas vezes maior que a das demais curvas. Isso impediu que a curva de calibração com padrões aquosos pudesse ser utilizada para quantificar os materiais de referência e amostras reais com exatidão, pois as concentrações encontradas dessa forma eram sempre abaixo do esperado. Na Tabela 6, pode-se observar que a curva de calibração com padrões aquosos se mostrou ineficiente, pois os valores obtidos na quantificação dos CRMs foram cerca de metade dos valores certificados. Procedimentos analíticos que empregam amostras sólidas às vezes sofrem efeitos de matriz pronunciados decorrentes da presença de quantidades significativas de matriz dentro do forno de grafite durante a atomização/vaporização, o que dificulta a calibração com padrões aquosos [51]. Ao ser observado o efeito de matriz na sensibilidade da curva com padrões aquosos, passa a ser compreensível a quantificação ineficiente através desse tipo de calibração. Com isso a mesma foi descartada e, então, deu-se início ao procedimento para determinação através da curva de calibração com CRMs.

Para a calibração com CRM, foram realizadas duas curvas distintas: uma com o CRM NIST 1648a e outra com o CRM NIST 1649a. Para a curva com CRM NIST 1648a, foi realizado o procedimento de diluição com grafite ultrapuro na proporção 1:1 m/m, conforme descrito na Seção 3.3. Os parâmetros de mérito encontrados utilizando esse método de calibração encontram-se descritos na Tabela 5. A faixa linear de trabalho estudada foi a mesma obtida para a calibração com padrões aquosos, sendo construída com massas entre 10 ng e 150 ng de cloro, com posterior adição de 100 μg de Sr. O LOD, LOQ e a m_0 , demonstram que esse método apresentou boa sensibilidade. Entretanto, o coeficiente de determinação R^2 para essa curva apresentou o menor desempenho entre os três métodos. Esse menor desempenho no valor de R^2 já era esperado, pois amostras sólidas induzem erro de amostragem, uma vez que a homogeneidade da amostra é inferior a de padrões aquosos.

A quantificação realizada utilizando a calibração por CRM apresentou valores adequados, como pode ser visto na Tabela 6. Na verificação da exatidão do método, a comparação entre valor certificado

e encontrado realizada utilizando o teste de *Tukey* não apresentou diferença estatística (com um nível de confiança de 95 %).

Apesar de os valores serem satisfatórios para a quantificação de Cl, curvas de calibração utilizando CRMs são indesejáveis quando o objetivo é o desenvolvimento de métodos de rotina. CRMs apresentam custos incompatíveis com o orçamento de muitos laboratórios, além de ter sua construção mais trabalhosa, uma vez que o processo de pesagem é mais demorado, podendo ocasionar perdas e contaminações no transporte da plataforma. Sendo assim, um terceiro método de calibração foi avaliado.

A calibração por semelhança de matriz apresentou maior faixa linear quando comparada com os dois métodos anteriores. As concentrações da faixa linear foram de 10 ng à 180 ng de cloro (como NaCl), pipetadas diretamente na plataforma juntamente com 100 µg de Sr e com 10 µL da solução contendo os quatro interferentes na concentração de 50 mg L⁻¹ (500 ng). Os parâmetros de mérito LOD, LOQ e m₀, foram os melhores obtidos entre os três métodos. Essa metodologia apresentou a menor sensibilidade ao se comparar os métodos de calibração testados. Entretanto os valores apresentados para o coeficiente angular foi muito próximo ao obtido na curva com CRM, ou seja a sensibilidade delas é muito semelhante.

De acordo com a Tabela 6, a metodologia por semelhança de matriz apresentou um melhor desempenho com relação à concordância entre os valores certificados e os valores encontrados. A partir da verificação da exatidão da quantificação do método, a curva por semelhança de matriz foi escolhida para a posterior quantificação das amostras. Os valores obtidos não apresentaram diferença estatística segundo teste de *Tukey* (com um nível de confiança de 95%).

Dentre as vantagens que podem ser destacas para a curva de calibração por semelhança de matriz, a principal é sua construção mais simples e barata que o método por calibração com CRMs. A melhor exatidão apresentada pela curva de calibração por semelhança de matriz pode ser devido à sua característica de possibilitar que o analito tenha interações com a matriz semelhantes às que ocorrem na amostra real.

Os cálculos para a construção da Tabela 5 foram realizados com base nas equações descritas na Seção 3.6.

Tabela 5 - Figuras de mérito para a determinação de Cl em material particulado atmosférico *via* molécula SrCl usando HR GF MAS.

| Parâmetro | Curva com padrões aquosos | Curva com CRM* | Semelhança de matriz |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Equação da reta | $A_{int} = 0,1784 + 0,0128$ ng Cl | $A_{int} = 0,1712 +$ 0,00744 ng Cl | $A_{int} = 0,1117 +$ 0,00655 ng Cl |
| R ² | 0,995 | 0,988 | 0,991 |
| LOD | 4 ng | 3 ng | 2 ng |
| LOQ | 14 ng | 11 ng | 6 ng |
| (m ₀) | 0,3 ng | 0,6 ng | 0,7 ng |

* Curva de calibração realizada com NIST 1648a.

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Tabela 6 - Determinação de cloro em CRM por análise direta de sólidos usando HR GF MAS e diferentes métodos de calibração.

| CRM | Valor certificado | Curva com padrões aquosos | Curva com CRM | Semelhança de matriz |
|--------------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------|----------------------|
| NIST 1648a (mg kg ⁻¹) | 4543 ± 47 | 2143 ± 311 | 4983 ± 680* | 4622 ± 682 |
| NIST 1649a (%) | 0,28 ± 0,01 | 0,14 ± 0,02 | 0,25 ± 0,03** | 0,28 ± 0,04 |

* Curva de calibração realizada com NIST 1649a.

** Curva de calibração realizada com NIST 1648a.

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.7. COMPARATIVO COM A LITERATURA

Fechetia *et al* [1] utilizaram a molécula de AlCl para a determinação de cloro em alimento. Em seu trabalho foram utilizados dois métodos diferentes, denominados de “A” e “B”. Método A consistiu na digestão com ácido utilizando apenas HNO₃ à temperatura ambiente. Já o Método B foi realizado através da digestão com Ag, HNO₃ e H₂O₂, onde o cloro é precipitado como um sal de baixa solubilidade (AgCl), que é então dissolvido com solução de amônia. Nos dois métodos eles obtiveram um coeficiente de determinação R²= 0,997, entretanto os valores de LOD diferem, sendo que o melhor método foi o B [1]. O método B apresenta um LOD superior a este trabalho, enquanto que o método A foi inferior.

O cloro presente em amostras de cimento foi determinado por Bechlin *et al* [40] através da molécula de CaCl. A faixa de trabalho foi de 10 a 200 ng de cloro, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,995$. A sensibilidade da curva de calibração aquosa foi menor, sendo de $0,00159 \text{ s ng}^{-1}$. Apesar do cimento conter interferentes como Br e F, de acordo com os autores, estes foram eliminados através do programa de temperatura [40]. No presente trabalho o programa de temperatura não foi suficiente para promover a eliminação das interferências, sendo necessário a utilização de calibração por semelhança de matriz.

A molécula de SrCl foi usada na determinação de cloro em amostras de carvão realizada por Pereira *et al* [42] através da técnica de HR GF MAS. Da mesma forma que o presente trabalho, o Zr também foi utilizado como modificador permanente, a fim de aumentar a sensibilidade da molécula SrCl formada em forno de grafite. Os parâmetros de mérito descritos para o coeficiente angular da curva de calibração foi de $0,018 \text{ ng}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e coeficiente de determinação $R^2 = 0,996$. Possivelmente os melhores valores foram obtidos uma vez que os autores utilizam calibração com padrões aquosos.

Outro exemplo utilizando a molécula de SrCl foi utilizada por Pereira *et al* [43] para a determinação de cloro em óleo de peixe através da técnica de HR GF MAS. Os parâmetros de mérito obtidos pelos autores estão descritos na Tabela 7, com valores de LOD, LOQ e m_0 melhores que os obtidos para esse trabalho. O coeficiente angular da curva de calibração de $0,0136 \text{ ng}^{-1} \text{ s}^{-1}$, apresentou uma maior sensibilidade, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,998$. Assim como na análise de carvão os melhores valores obtidos, possivelmente se deram devido a utilização da calibração com padrões aquosos. Entretanto a faixa linear entre 3 ng à 80 ng de cloro é menor que a obtida no presente trabalho.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 7, a partir dos trabalhos realizados anteriormente, foi demonstrado que a molécula de SrCl pode ser empregada em estudos para a determinação de cloro de forma satisfatória, ao se comparar com outras moléculas descritas na literatura.

Tabela 7 - Parâmetros de mérito publicados na literatura para comparação com os parâmetros calculados neste trabalho.

| Molécula | Matriz | LOD (ng) | LOQ (ng) | m ₀ (ng) | Ref. |
|----------|----------------------|--------------|----------|---------------------|-----------------------|
| AlCl | Alimento | 2,4* / 1,2** | - | - | Fechetia et al, 2012) |
| CaCl | Cimento | 1,4 | - | - | (Bechlin et al, 2017) |
| SrCl | Carvão | 0,8 | 2,0 | 0,2 | (PEREIRA et al, 2015) |
| | Óleo de peixe | 1,8 | 3,0 | 0,32 | (PEREIRA et al, 2017) |
| | Material particulado | 2,0 | 6,0 | 0,7 | Este trabalho |

* Método A - método de digestão com ácido utilizando apenas HNO₃ à temperatura ambiente.

** Método B - método de digestão com Ag, HNO₃ e H₂O₂, onde o cloro é precipitado como um sal de baixa solubilidade (AgCl), que é então dissolvido com solução de amônia.

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.8. DETERMINAÇÃO DE CLORO EM AMOSTRAS REAIS

Os resultados obtidos na determinação de cloro em amostras reais de material particulado atmosférico, utilizando a molécula de SrCl, através da técnica de HR GF MAS, por meio do método de calibração por semelhança de matriz, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Determinação de cloro *via* molécula de SrCl em amostras reais de material particulado atmosférico por análise direta de sólidos usando HR GF MAS e calibração por semelhança de matriz.

| Amostra | Concentração de cloro (mg kg ⁻¹) | RSD |
|---------|--|-------|
| W-36-7 | 92,3 ± 9,2 | 9,97 |
| W-36-6 | 86,7 ± 10,0 | 11,53 |
| W-36-5 | 61,1 ± 4,6 | 7,52 |
| WS 1 | 39,5 ± 4,0 | 10,12 |
| WS 3 | 28,0 ± 3,2 | 11,42 |
| WS 4 | 29,0 ± 1,1 | 3,79 |
| WS 5 | 24,3 ± 1,5 | 6,17 |

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Como pode ser observado, os dois lotes de amostras (W e WS) apresentaram concentrações de cloro diferentes entre si. Porém, dentro de cada lote os resultados apresentam concordância entre as amostras de mesma origem, pois essas apresentaram teor de cloro muito similar. As amostras denominadas pela sigla “W”, apresentam uma concentração maior de cloro que aquelas denominadas pela sigla “WS”. As variações dos valores de concentração de um lote para outro podem ter ocorrido em virtude do local de coleta, uma vez que as fontes de emissão do APM não são as mesmas, o que influencia fortemente. A precisão obtida apresentou valores menores que 15 % de RSD, o que é aceitável para procedimentos de rotina utilizados na determinação de amostras sólidas.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que a utilização da técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução mostrou-se eficiente na determinação de cloro em material particulado, através da molécula de SrCl gerada em forno de grafite.

Como condições otimizadas foram fixados os valores de temperatura de pirólise 1000 °C e vaporização 1900 °C. O modificador químico permanente que apresentou o melhor desempenho foi o Zr. A região espectral escolhida foi o comprimento de onda de 635,866 nm. Esse comprimento de onda não apresentou interferências espectrais. Entretanto, pôde ser observada a presença de interferências não espectrais devido à presença de concomitantes presentes no material de referência certificado que suprimiam o sinal de absorvância do cloro.

A exatidão do método foi testada através de três diferentes metodologias de calibração, onde a curva de calibração com padrões aquosos se mostrou ineficiente para a quantificação de cloro. A curva com material de referência certificado apresentou valores aceitáveis. Entretanto, a curva por semelhança de matriz é a mais exata e foi a escolhida como metodologia para quantificação.

A metodologia proposta pode ser considerada simples e de fácil execução. O procedimento apresentou valores satisfatórios de LOD e LOQ, respectivamente. O método possui inúmeras vantagens, uma vez que não necessita um preparo de amostra exaustivo e não utiliza solventes tóxicos. Atrelado a isto, pode-se citar o benefício de um menor risco de contaminação da amostra e perda de analitos. Por fim, o método pode ser considerado satisfatório para a determinação de cloro em material particulado.

REFERÊNCIAS

- [1] FECHETIA, M; TOGNON, A L; VEIGA M A M S; Determination of chlorine in food samples via the AlCl molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 71-72, p. 98–101, 2012.
- [2] HUANG, M. D. et al. Determination of halogens via molecules in the air–acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n 8, p. 959–964, 2006.
- [3] PEREIRA, E. R. et al. Strontium mono-chloride — A new molecule for the determination of chlorine using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 102, p. 1–6, 2014.
- [4] OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of Chlorine in Milk via Molecular Absorption of SrCl Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Nil Ozbek and Suleyman Akman. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 64, p. 5767 – 5772, 2016.
- [5] GOIS, J. S. et al. Application of direct solid sample analysis for the determination of chlorine in biological materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 105, p. 12-17, 2015.
- [6] SILVAA, B. H. L. et al. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 309-315, 2015.
- [7] XUE, M. et al. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots: A facile and green fluorescence probe for free chlorine. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 219 p. 50-56, 2015.

[8] ACHOUR, A. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue from northern Tunisia: Current extent of contamination and contributions of socio-demographic characteristics and dietary habits. **Environmental Research**, v. 156, p. 635-643, 2017.

[9] FREIRE, C. et al. Serum levels of organochlorine pesticides in blood donors: A biomonitoring survey in the North of Brazil, 2010–2011. **Science of the Total Environment**, v. 598, p. 722–732, 2017.

[10] IARC, International Agency For Research On Cancer < <http://www.iarc.fr/index.php> > Acesso em: 01 junho 2017.

[11] SHIN, H. et al. Identification and determination of disinfection byproducts in chlorine-containing household cleansing products. **Chemosphere**, v. 174, p. 157 – 164, 2017.

[12] MEULENBELT, J. Chlorine. **Medicine**, v. 40, p. 117, 2012.

[13] WONGLEE, S. et al. Chemical speciation of chlorine in particulate matter by wavelength-dispersive PIXE technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 269, p. 3111–3114, 2011.

[14] KASTURY, F. et al. A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1054–1074, 2017.

[15] MUKHTAR, A. et al. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 774, p. 11–25, 2013.

[16] EPA. United States Environmental Protection Agency. **Criteria Air Pollutants**. Disponível em: < <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants> > Acesso em: 01 junho 2017.

[17] YAN, J. et al. Quantifying the characteristics of particulate matters captured by urban plants using an automatic approach. **Journal of Environmental Sciences**, v 39, p 259 – 267, 2016.

[18] CHEN, F. et al. Attributable risk of ambient PM10 on daily mortality and years of life lost in Chengdu, China. **Science of the Total Environment**, v. 581 -582, p. 426 – 433, 2017.

[19] DELATTRE, F. et al..Recognition of iron ions by carbazole-desferrioxamine fluorescent sensor and its application in total iron detection in airborne particulate matter. **Talanta**, v. 144, p. 451–455, 2015.

[20] TAIWO, A. M. et al. Review A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 97, p. 109 - 120, 2014.

[21]Ministério do Meio Ambiente
<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/C1CB3034/Documento_a_ser_trabalhado_para_5GT.pdf>Acesso em: 01 junho 2017.

[22] KODERA, F. et al. Determination of free chlorine based on anodic voltammetry using platinum, gold, and glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 293–298, 2005.

[23] PEREIRA, R. M. et al. Feasibility of halogen determination in noncombustible inorganic matrices by ion chromatography after a novel volatilization method using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 147, p. 76 – 81, 2016.

[24] WAKIGAWA, K. eta al. Rapid and selective determination of free chlorine in aqueous solution using electrophilic addition to styrene by gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 103, p. 81 – 85, 2013.

[25] WELZ, B. et al. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, p 137–148, 2009.

[26] BUTCHER, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**. v. 804, p. 1– 15, 2013.

[27] WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 3. Ed. **Weinheim: WILEY-VHC**, 1999.

[28] HEITMANN, U. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1314 – 1320, 2006.

[29] WELZ, B. et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, p. 2085–2095, 2007.

[30] TSALEV, D. L. et al. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, n. 5 p. 473-490, 2000.

[31] Dittrich, K. Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette. **Chimica Acta**, v. 97, p. 59, 1978.

[32] 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**, v. 97, p. 59 – 68, 1987.

[33] PARVINEN, P.; LAJUNED, L. H. J., The zeeman splitting of aluminium monochloride molecular absorption bands as the possible interference in atomic absorption spectrometry. **Spectroscopy Letters**, p. 1761-1769, 2006.

[34] PARVINEN, P.; LAJUNEN, L. H. J. Determination of organic chlorine by aluminium monochloride molecular absorption spectrometry using lead atomic line. **Spectroscopy Letters**, v. 26, p. 197 – 205, 1993.

- [35] Comparison of deuterium arc and Smith-Hieftje background correction for graphite furnace molecular absorption spectrometry of fluoride and chloride. **Analytica Chimica Acta**, v. 315, p. 167-176, 1995.
- [36] WELZ, B. et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry — An analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 873–883, 2007.
- [37] WELZ, B. et al. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry. **Weinheim: Wiley-vch**, p. 308, 2005.
- [38] WELZ, B. et al. High-Resolution Continuum Source Atomic and Molecular Absorption Spectrometry—A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p.327-354, 2010.
- [39] NAKADI, F. V. et al. Chlorine isotope determination via the monitoring of the AlCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry - a case study. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1531-1540, 2015.
- [40] BECHLIN, M. A. et al. Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 130 – 135, 2017.
- [41] GUARDA, A. et al. Determination of chlorine via the CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**, v. 162, p. 354-361, 2017.
- [42] PEREIRA, E. R. et al. Determination of chlorine in coal via the SrCl molecule using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 114, p. 46–50, 2015.
- [43] OZBEK, N. E AKMAN, S. Determination of Chlorine in Milk via Molecular Absorption of SrCl Using High-Resolution Continuum

Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 5767–5772, 2016.

[44] PEREIRA, E. R. et al. Development of a fast screening method for the direct determination of chlorinated persistent organic pollutants in fish oil by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. **Food Control**, v. 78, p. 456–462, 2017.

[45] RESANO, M. et al High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complexes materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 2229-2250, 2014.

[46] HEITMANN, U. et al. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1095-1105, 1996.

[47] HEITMANN, U. et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1222–1230, 2007.

[48] ARAUJO, R. G. O et al. Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and highresolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **The Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 580, 2010.

[49] BORGES, D. L. G. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e investigação de compostos organometálicos por análise direta em tempo real com espectrometria de massa. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em química,UFSC, 2009.

[50] ORTNER, H. M. et al. Modifiers and coating is graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1835 -1853, 2002.

[51] GOIS, J. S. et al. Application of direct solid sample analysis for the determination of chlorine in biological materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 105, p. 12–17, 2015.