

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**USO DE MODIFICADORES QUÍMICOS PERMANENTES NA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM SUSPENSÃO DE CARVÃO POR  
GF AAS CONVENCIONAL E DE ALTA RESOLUÇÃO**

Mestranda: Liane Bianchin

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Goreti R. Vale

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Messias da Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de

Mestre em Química

Porto Alegre

2005

“Existem antigas catedrais que além de seu propósito sagrado, inspiram solenidade e temor. Mesmo o visitante mais curioso fala de coisas sérias, com voz silenciosa, e, como cada suspiro ecoa através da nave abobadada, o eco que retorna parece carregar uma mensagem misteriosa. O trabalho de gerações de arquitetos e artesãos foi esquecido, o andaime erguido para esse árduo trabalho foi removido há muito tempo, os erros foram apagados ou escondidos pelo pó dos séculos. Vendo apenas a perfeição do todo, completo, nós ficamos impressionados, como que por uma atividade sobre-humana. Mas, às vezes, nós entramos em um edifício ainda em construção, e o som dos martelos, o cheiro do tabaco, as brincadeiras corriqueiras de trabalhador para trabalhador nos fazem perceber que essas grandes estruturas não são outra coisa senão o resultado de dar ao comum esforço humano uma direção e propósito.

A ciência tem suas catedrais, construídas pelo esforço de poucos arquitetos e muitos trabalhadores.”

Gilbert Newton Lewis

Merle Randall, Berkley - Califórnia – 1922



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O CARVÃO.....	1
1.2 OS IMPACTOS AMBIENTAIS DO CARVÃO.....	1
1.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE CARVÃO.....	2
1.3.1 Amostragem por suspensão.....	4
1.3.2 Emprego de modificadores.....	6
1.3.3 Mecanismos.....	8
1.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS).....	10
1.4.1 Medida e correção de fundo.....	13
1.4.2 Vantagens deste novo conceito instrumental.....	14
1.4.3 Figuras de mérito em HR-CS AAS.....	15
1.4.4 Aplicações.....	16
2 OBJETIVOS.....	17
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	18
3.2 SOLUÇÕES E REAGENTES.....	18
3.3 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES.....	19
3.4 ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	20
3.4.1 Fonte de Linha.....	20
3.4.2 Fonte Contínua.....	20
3.5 MODIFICADORES PERMANENTES.....	21
3.6 PROGRAMA DE TEMPERATURA.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25

4.1	CURVAS DE PIRÓLISE.....	25
4.2	EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO.....	28
4.3	FIGURAS DE MÉRITO.....	31
4.4	DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO.....	32
4.5	MEDIDAS POR HR CS AAS.....	35
4.5.1	FIGURAS DE MÉRITO OBTIDAS POR HR-CS AAS.....	43
4.5.2	RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS POR HR-CS AAS.....	44
5	CONCLUSÕES.....	46
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
7	TRABALHOS FUTUROS.....	51
8	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	52

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Caminhos ambientais possíveis e transporte de metais-traço liberados em uma termoelétrica.....	4
Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....	11
Figura 3. Curvas de pirólise para cádmio empregando Ru e W+Ru como modificadores permanentes.....	26
Figura 4. Curvas de pirólise para cádmio empregando Ir e W+Ir como modificadores permanentes.....	27
Figura 5. Valores de recuperação do sinal relativos ao conteúdo total encontrado na suspensão em função do tempo de extração, usando 400 µg Ir como modificador permanente.....	29
Figura 6. Curvas de pirólise para suspensão de carvão Candiota, usando $T_{pir}$ entre 500 °C e 700 °C ( $A_{int}$ a 600 °C = 100%). Modificador: 400 µg Ir.....	30
Figura 7. Perfil de absorbância para cádmio (—) e absorção de fundo (---) em suspensão de carvão.....	34
Figura 8. Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.....	35
Figura 9. Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.....	36
Figura 10. Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.....	37

Figura 11. Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.....	38
Figura 12. Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.....	38
Figura 13. Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o material de referência NIST 1630a em suspensão.....	39
Figura 14. Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o material de referência NIST 1630a em suspensão.....	40
Figura 15. Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para a amostra Candiota em suspensão.....	41
Figura 16. Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para a amostra Candiota em suspensão.....	42

**LISTA DE TABELAS**

Tabela I. Propriedades físicas dos PGMs usados como modificadores químicos.....	8
Tabela II. Programa de temperatura do forno de grafite para tratamento da plataforma com W como modificador permanente.....	22
Tabela III. Programa de temperatura do forno de grafite para o tratamento da plataforma com Ru e Ir como modificadores permanentes.....	23
Tabela IV. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de Cd em suspensões de carvão.....	24
Tabela V. Figuras de mérito para a determinação de cádmio com diferentes modificadores permanentes. ....	31
Tabela VI. Determinação de cádmio em carvão usando amostragem por suspensão e modificadores permanentes, com LS AAS e calibração aquosa.....	33
Tabela VII. Figuras de mérito para a determinação de cádmio em carvão por HR-CS AAS e amostragem por suspensão.....	43
Tabela VIII. Determinação de cádmio em carvão por HR-CS AAS e amostragem por suspensão, empregando diferentes modificadores e temperaturas de pirólise.....	45



**LISTA DE ABREVIATURAS**

AA	Absorção atômica
AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês: atomic absorption spectrometry)
BG	Absorção de fundo (do inglês: background)
CCD	Detector de arranjo de carga acoplada (do inglês: charge coupled device)
DAM	Drenagem ácida de minas
DEMON	Monocromador <i>double echelle</i> (do inglês: double echelle monochromator)
ETV-ICP-MS	Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica (do inglês: electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês: high resolution continuum source atomic absorption spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês: inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês: inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ID-ETV-ICP-MS	Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica e calibração com diluição isotópica (do inglês: electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution)
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada (do inglês: international union of pure and applied chemistry)
LOD	Limite de detecção (do inglês: limit of detection)
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês: line source atomic absorption spectrometry)
$m_o$	Massa característica

PGMs	Metais do grupo da platina (do inglês: platine metals group)
S/N	Sinal/ruído (do inglês: signal/noise)
SS-GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de sólidos (do inglês: solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)
STPF	Forno de temperatura estabilizada por plataforma (do inglês: stabilized temperature platform furnace)
$T_{\text{pir}}$	Temperatura de pirólise
$T_{\text{at}}$	Temperatura de atomização
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## RESUMO

Írídio e rutênio isoladamente e em combinação com tungstênio, termicamente depositados na plataforma de um tubo de grafite com aquecimento transversal, foram investigados quanto a sua aplicabilidade como modificadores permanentes para a determinação de cádmio em suspensões de carvão por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. O modificador químico de Pd-Mg adicionado em solução na forma de nitratos também foi investigado, para comparação. Este apresentou a melhor performance para solução aquosa, enquanto a mistura de W-Ir e W-Ru como modificadores permanentes apresentou o menor poder de estabilização. Todos os modificadores investigados perdem parte do seu poder de estabilização quando aplicados a suspensões de carvão. O modificador químico Pd-Mg e os modificadores permanentes Ir e Ru bem como a mistura de 300 µg de W e 200 µg de Ir estabilizam cádmio a uma temperatura de pirólise de 600 °C, enquanto que as demais combinações investigadas permitem temperaturas de pirólise máximas entre 500 e 550 °C. Investigações a partir da fase líquida das suspensões demonstram que existe a possibilidade de que a alta concentração de ácido empregada no preparo das suspensões e/ou compostos que são extraídos do carvão para a fase líquida podem ser responsáveis pela redução no poder de estabilização dos modificadores. A temperatura máxima de pirólise de 600 °C não foi suficiente para reduzir a absorção de fundo provocada por concomitantes de algumas das amostras testadas, enquanto que temperaturas de pirólise mais elevadas levam à perda de analito.

Para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizados os materiais de referência BCR No 180 *Gas Coal*, SARM 18 *Coal Witbank*, SARM 19 *Coal O.F.S.*, SARM 20 *Coal Sasolburg*, NIST SRM 1635, NIST SRM 1630a e SRM 1632b. Foi investigado também um carvão brasileiro da mina de Candiota no Rio Grande do Sul.

Foram determinadas as figuras de mérito e os valores obtidos para o limite de detecção e a massa característica estão entre 1,0 e 1,3 ng g<sup>-1</sup> e 1,9 e 2,2 pg, respectivamente. Estudos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua foram realizados com o intuito de elucidar as possíveis interferências provenientes de diferentes matrizes de carvão na forma de suspensão.

Estes estudos revelaram que o fundo contínuo apresenta uma absorção maior do que a capacidade de correção exibida pelo corretor de deutério e que o mesmo se sobrepõe ao sinal

do analito. Valores de 1,0 pg e 0,6 ng g<sup>-1</sup> foram obtidos respectivamente, para massa característica e limite de detecção, empregando-se irídio como modificador permanente e temperatura de pirólise de 600 °C. Apesar de a técnica corrigir esse fundo pronunciado, parte do analito é aparentemente perdida durante a volatilização da matriz, fazendo com que o método não possa ser considerado robusto.

## ABSTRACT

Iridium and ruthenium, alone and in combination with tungsten, thermally deposited on the platform of a transversely heated graphite tube, were investigated for their suitability as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). The conventional mixed palladium and magnesium nitrates (Pd-Mg) modifier, added in solution, was also investigated for comparison. The latter one showed the best performance for aqueous solutions, and the mixed W-Ir and W-Ru permanent modifiers had the lowest stabilizing power. All of the investigated modifiers lost some of their stabilizing power when coal slurries were investigated. The Pd-Mg modifier, pure Ir and Ru, and a mixture of 300  $\mu\text{g}$  W + 200  $\mu\text{g}$  Ir could stabilize Cd at least to a pyrolysis temperature of 600 °C, whereas all the other combinations already failed at temperatures above 500-550 °C. Additional investigations of the supernatant liquid of the slurries supported the assumption that the high acid concentration of the slurries and/or a concomitant leaching out of the coal might be responsible for the reduced stabilizing power of the modifiers. The maximum applicable pyrolysis temperature of 600 °C was not sufficient to reduce the background absorption to a manageable level in the majority of the coal samples and higher pyrolysis temperatures cause loss of analyte.

The following reference materials were used in this work: BCR No. 180 Gas Coal, SARM 18 Coal witbank, SARM 19 Coal O.F.S, SARM 20 Coal Sasolburg, NIST SRM 1635, NIST SRM 1630a and SRM. In addition, a coal sample from the Candiota mine in Rio Grande do Sul, Brazil, was investigated.

Figures of merit were established and the values obtained for detection limit and characteristic mass were between 1.0 and 1.3  $\text{ng g}^{-1}$  and 1.9 and 2.2 pg, respectively. In order to further investigate the spectral interference caused by the coal slurries, additional investigations were carried out using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry.

High-resolution continuum source ET AAS revealed that the continuous background absorption was beyond the capabilities of background correction exhibit by the deuterium background correction system, and was overlapping with the analyte signal. A characteristic mass of 1.0 pg and a detection limit of 0.6  $\text{ng g}^{-1}$  could be obtained with iridium as permanent modifier and a pyrolysis temperature of 600 °C. Although the technique could correct for this

background absorption, some analyte was apparently lost with the rapidly vaporizing matrix so that the method could not be considered to be rugged.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 O CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, formada a partir de determinados vegetais encontrados em diferentes estados de conservação e tendo sofrido soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas, possuindo teores de carbono, hidrogênio e oxigênio variáveis de acordo com os diversos estágios de transformação da planta em carvão<sup>1</sup>. As características físicas e químicas do carvão são determinadas pela natureza da vegetação precursora, quantidade de material inorgânico e pela natureza, intensidade e duração dos processos bioquímicos e geoquímicos responsáveis por sua formação<sup>2</sup>. Em função da abundância relativa das reservas mundiais de carvão em comparação com as reservas de petróleo e gás natural, o carvão manterá no futuro, sua importância como fonte de energia<sup>3</sup>.

## 1.2 OS IMPACTOS AMBIENTAIS DO CARVÃO

Os processos de mineração, estocagem, beneficiamento e combustão do carvão liberam ao meio ambiente muitos elementos traço perigosos como As, Ag, B, Ba, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, Se, V, Zn, e Pb distribuídos nas cinzas pesadas, cinzas volantes e fase gasosa<sup>4,5</sup>. A extração do carvão (lavra), dependendo das condições geológicas locais, pode dar-se a céu aberto ou no subsolo. Em ambas as situações, um grande impacto ambiental resultante é a Drenagem Ácida de Minas (DAM), que é o produto da oxidação natural de minérios sulfetados quando expostos à ação combinada de água e oxigênio<sup>3</sup>. A DAM é considerada o pior impacto ambiental da atividade de mineração e suas fontes podem continuar ativas mesmo após décadas de encerramento da operação da mina<sup>6</sup>. A DAM é caracterizada por baixo pH e altas concentrações de metais pesados e outras substâncias tóxicas, que resultam na poluição das águas superficiais e subterrâneas, bem como do solo<sup>6</sup>.

Na utilização do carvão, o processo de queima libera na atmosfera uma contaminação significativa. Dentre os vários poluentes emitidos pelas grandes centrais térmicas a carvão,

destacam-se tanto pela quantidade como pelo impacto ambiental, o material particulado (cinzas volantes) e os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )<sup>7</sup>. A maior parte dos elementos traço que são parcial ou completamente vaporizados durante o processo de queima do carvão, tendem a condensar e se agregar a partículas de tamanho sub-mícron. Essas partículas apresentam um maior risco à saúde quando comparadas a partículas de maior tamanho, em função da sua longa permanência na atmosfera e a possibilidade de se depositar nos pulmões<sup>3</sup>. A volatilidade dos elementos traço durante a combustão do carvão depende de vários fatores como: a granulometria do carvão, condições de reação, forma de ocorrência do elemento e interações entre os diferentes elementos<sup>8</sup>. Os elementos associados à matriz orgânica e à fração de sulfetos, tendem a vaporizar primeiro. Por outro lado, elementos associados à matéria mineral permanecem nas cinzas<sup>3</sup>.

Apesar dos avanços recentes, ainda existe uma grande necessidade, do ponto de vista ambiental, de informação sobre o teor de elementos traço do carvão e seus derivados. Assim estudos relativos ao meio ambiente devem ser realizados utilizando métodos confiáveis com elevado controle de qualidade analítico aplicado a matrizes ambientais, gerando assim uma base de dados consistente para o adequado gerenciamento ambiental do uso do carvão<sup>5</sup>.

O cádmio foi escolhido para a realização deste trabalho por ser considerado um elemento volátil e pela importância do impacto resultante da sua liberação no ambiente. É um elemento altamente tóxico e não apresenta nenhum caráter funcional ao corpo humano. Acumula-se no organismo, causando perda de cálcio nos ossos e intoxicações crônicas caracterizadas por distúrbios nas funções renais e dores generalizadas<sup>9</sup>. É um potente inibidor dos sistemas enzimáticos a nível hepático. O íon  $\text{Cd}^{++}$  tem a capacidade de deslocar metais de metaloenzimas, tornando-as inoperantes para o exercício de suas funções específicas<sup>10</sup>.

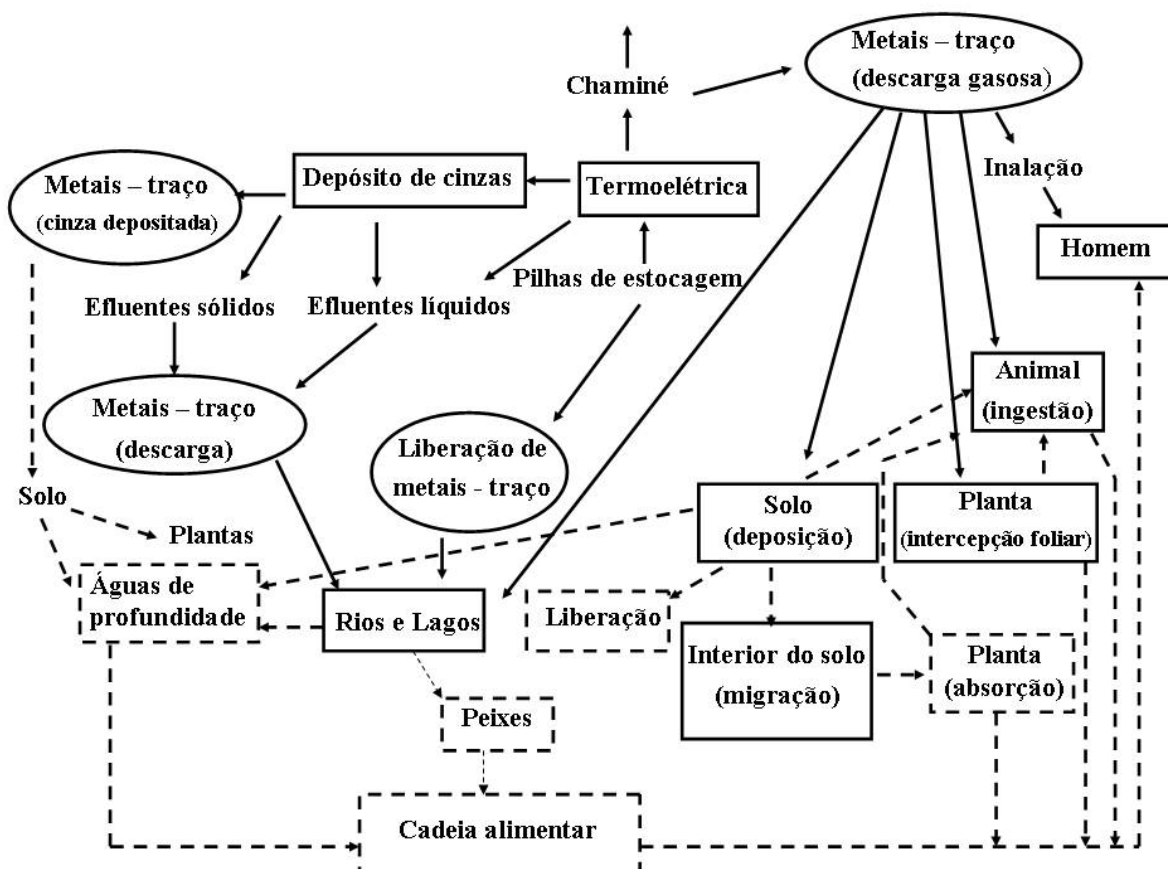
### **1.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE CARVÃO**

A importância da determinação do teor de metais em amostras de interesse ambiental reside não só na toxicidade típica exibida por alguns elementos, mas também pela sua persistência no ambiente. Essa característica de persistência dos metais no meio ambiente se deve ao fato de estes não serem degradados biológica e/ou quimicamente como os poluentes orgânicos. Os metais exibem também uma característica de mobilidade, podendo ser transportados a grandes distâncias, contaminando áreas que vão além das vizinhanças da



fonte geradora<sup>11</sup>. A mineração de carvão e a produção de energia contribuem grandemente para a remobilização de metais pesados para os ciclos biogeoquímicos do planeta, conforme demonstra Figura 1<sup>7</sup>. O interesse em relação à presença de metais perigosos em carvão vem aumentando e muitos estudos a respeito da sua quantificação têm sido desenvolvidos<sup>12</sup>. O conteúdo de elementos traço no carvão pode fornecer informações valiosas sobre sua origem e, mais importantes, sobre os impactos ambientais decorrentes do seu processamento e uso<sup>13</sup>. Assim, existe a necessidade de monitorar a presença de elementos traço em carvão através de procedimentos de rotina<sup>14</sup>. As concentrações típicas de elementos traço em amostras de carvão encontram-se freqüentemente em níveis bastante baixos, o que requer o uso de técnicas instrumentais sensíveis<sup>15</sup>. Dentre as técnicas mais empregadas com essa finalidade, destacam-se a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)<sup>13,14</sup>, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)<sup>16,17</sup>, espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)<sup>18,19</sup>, espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>20</sup> e espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS)<sup>21,22</sup>.

De forma genérica, as técnicas usualmente empregadas para a determinação de metais exigem que a amostra se apresente na forma líquida. No entanto, promover a solubilização de amostras sólidas envolve rotinas demoradas, a necessidade do emprego de ácidos concentrados e elevadas temperaturas<sup>23</sup> as quais estão sujeitas a contaminação e perda de analitos por volatilização<sup>14</sup>. Em amostras de carvão, a digestão ácida assistida por microondas pode ser aplicada para acelerar parte do processo, mas ainda requer a calcinação prévia da amostra<sup>24</sup>, a menos que seja utilizado ácido perclórico<sup>11,25,26</sup>. Em função dessas dificuldades em solubilizar amostras de carvão, formas alternativas de introdução de amostras para análise vêm sendo estudadas.



**Figura 1.** Caminhos ambientais possíveis e transporte de metais-traço liberados em uma termoeletrica. (—) caminhos diretos; (---) caminhos indiretos. (adaptada da referência 7).

### 1.3.1 Amostragem por suspensão

Uma alternativa para a amostragem de sólidos consiste no preparo de suspensões da amostra finamente dividida, usualmente em meio ácido. A amostragem por suspensão é um método bem estabelecido para a determinação direta de metais traço por GF AAS<sup>27</sup>. As principais vantagens reconhecidas da amostragem por suspensão como (i) a diminuição no tempo de preparo, (ii) diminuição nos riscos de contaminação da amostra ou perda do analito durante as etapas de preparo, (iii) possibilidade de calibração contra padrões aquosos, e (iv) redução no uso de reagentes perigosos e conseqüente diminuição dos resíduos gerados nas análises, têm sido amplamente discutidas<sup>28</sup>. Aspectos importantes como a composição do diluente a manutenção da estabilidade da suspensão até o momento da tomada da alíquota e a

necessidade de um bom corretor de fundo para compensar as interferências provocadas pela matriz, devem ser considerados no uso desse tipo de amostragem e estão destacados em uma revisão que cobre uma década de pesquisas no assunto<sup>29</sup>. A composição do diluente é um importante fator a ser considerado na amostragem por suspensão, uma vez que promove a extração do analito para a fase líquida, o que contribui para a precisão do método<sup>27</sup>. Uma das etapas de grande importância na amostragem por suspensão consiste na homogeneização imediatamente antes da leitura, o que assegura que uma alíquota representativa seja injetada no atomizador<sup>30</sup>. Diversas alternativas foram desenvolvidas com o objetivo de estabilizar as suspensões, desde a introdução de agentes estabilizantes como glicerol<sup>31-33</sup> e surfactantes<sup>28,34-36</sup> para aumento da viscosidade da fase aquosa e agitação magnética com mini-agitadores<sup>37</sup>. Entretanto, algumas desvantagens estão associadas a estes processos, como a aderência do material particulado no exterior do capilar do amostrador automático com uso de agentes estabilizantes<sup>31</sup> e a aderência de algumas partículas ao agitador magnético<sup>38</sup>, resultando em problemas de repetitividade.

Os métodos mais recentes de homogeneização de suspensões fazem uso de gás argônio para borbulhamento diretamente no recipiente do amostrador<sup>39,40</sup> e o uso de sondas ultra-sônicas<sup>41</sup>, uma vez que esta última é eficaz em deslocar mecanicamente partículas interligadas causando a dispersão das mesmas, sendo que a eficiência deste processo aumenta com o decréscimo do tamanho de partícula. A agitação ultra-sônica permite ainda uma maior eficiência de extração do analito para a fase aquosa da suspensão<sup>42</sup>. Os aparelhos mais modernos possuem sondas ultra-sônicas de titânio montadas no amostrador automático que operam de maneira sincronizada com o amostrador, o que permite a análise automatizada de suspensões.

A amostragem por suspensão tem sido aplicada com sucesso em vários tipos de amostras, como lodo<sup>40,43</sup>, sedimento de lago<sup>27</sup>, sedimento marinho<sup>32</sup>, pó de grafite<sup>44</sup>, cabelo humano<sup>33</sup>, alimentos infantis<sup>45</sup> e plantas<sup>18</sup>. Miller-Ihly<sup>46</sup> realizou um estudo detalhado quanto à melhor condição para o preparo da suspensão considerando a densidade e diâmetro da partícula, e sua relação com a massa de amostra a ser utilizada no preparo da suspensão. Ebdon publicou uma série de artigos em análise de carvão usando nebulização direta de suspensões de carvão para ICP OES<sup>19,20</sup>, ICP-MS<sup>21</sup> e GF AAS<sup>22,47</sup>. Amostragem por suspensão em GF AAS também foi aplicada com sucesso por Silva *et al.*<sup>13</sup> para análises de carvão para a determinação de Cd, Pb e Cu. A espectrometria de massa com fonte de plasma

indutivamente acoplado com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica e calibração com diluição isotópica (USS-ETV-ID-ICP-MS) tem sido aplicada na determinação de Cd, Hg e Pb em amostras de cinzas volantes de carvão<sup>41,48</sup>.

### 1.3.2 Emprego de modificadores

De acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada): “Com a finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização”.

Proposto inicialmente por Ediger em 1975 com a designação de “modificador de matriz”<sup>15</sup>, o uso de modificadores tem um papel importante na GF AAS, principalmente após o desenvolvimento de conceito STPF - *Stabilized Temperature Platform Furnace* (Forno de temperatura estabilizada por plataforma), onde a presença do modificador é essencial para se obter condições de medida livre de interferências<sup>49</sup>.

Schlemmer e Welz<sup>50</sup> propuseram uma relação de critérios para a seleção de um modificador ideal:

1. O modificador deve permitir temperaturas de pirólise elevadas. Em muitos casos, grande quantidade de sais como cloreto de sódio ou uma matriz orgânica podem ser removidos.
2. O modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, de modo a facilitar o estabelecimento de procedimentos de rotina.
3. O reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de brancos.
4. O modificador não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível de traço.
5. O modificador não pode diminuir o tempo de vida do tubo de grafite ou da plataforma.
6. O modificador deve apresentar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

A mistura nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg) pode ser considerada um modificador “universal”, porque pode ser usada para vários elementos e é amplamente aplicável para uma grande variedade de matrizes, permitindo temperaturas de pirólise mais

elevadas sem perdas de analito<sup>50,51</sup>. Uma das limitações do Pd-Mg é a sua alta força de estabilização, que implica em altas temperaturas de atomização, as quais resultam em altos valores de massa característica para alguns elementos, devido ao aumento da perda do analito por difusão<sup>16</sup>.

Alternativamente ao uso de modificadores na forma de solução, estes podem estar presentes na plataforma de grafite na forma de um revestimento, que constitui os chamados modificadores permanentes. Esse revestimento pode ser formado por pulverização catódica, pela introdução da solução modificadora dentro do tubo ou plataforma, pela impregnação do tubo ou plataforma com a solução modificadora seguida de um tratamento térmico do tubo, ou ainda pela eletrodeposição<sup>52</sup>.

Algumas vantagens que têm sido atribuídas ao uso de modificadores permanentes são a simplificação do programa de temperatura, que torna a corrida analítica mais rápida, poucos problemas de contaminação, melhora na retenção de hidretos<sup>53,54</sup> e baixos valores de absorvância para ensaios em branco, com a conseqüente melhora nos limites de detecção<sup>18</sup>.

O número de elementos que têm potencial para serem utilizados como modificadores, gira em torno de 15-16, dentre os metais nobres de elevado ponto de ebulição (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru), elementos refratários (Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr) ou formadores de carbetos (B, Si)<sup>53</sup>.

Metais do grupo da platina (PGMs), principalmente Pt, Rh, Ru e Ir têm sido usados como modificadores, aplicados isoladamente ou em misturas, na determinação de vários elementos voláteis como Bi, Se, Hg, Cd, Ge, Sn, Sb e Pb<sup>53, 55-59</sup>. A principal característica dos PGMs é serem inertes em relação às soluções oxidantes, ácidas e alcalinas. Quando os PGMs são transformados em óxidos, haletos e outros sais, esses compostos são geralmente estáveis sob condições normais<sup>60</sup>.

Pereira *et al.*<sup>61</sup> utilizaram Rh como modificador permanente na determinação de cádmio em água potável. A combinação de W e Rh foi aplicada na determinação de cádmio em amostras de peixe na forma de suspensões<sup>59</sup>. Em publicação recente, Acar<sup>18</sup> conduziu uma avaliação do uso de V, Ir, V-Ir, V-Ru and W-V para Cd, Pd e Zn em suspensões de plantas e outras amostras biológicas e concluiu que quando em combinação, os modificadores são mais eficientes do que quando aplicados isoladamente. Conclusão semelhante foi apresentada por Lima *et al.*<sup>62,63</sup>. Por outro lado, Vale *et al.*<sup>14</sup> e Silva *et al.*<sup>64</sup>, demonstraram respectivamente, que Ru e Ir aplicados diretamente sobre a plataforma como modificadores permanentes podem ser utilizados para a determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de sólidos (SS GF AAS) em amostras de carvão.

Algumas propriedades físicas dos metais do grupo da platina (Pd, Rh, Ru, Pt e Ir), que pertencem ao grupo VIII da tabela periódica, são apresentadas na Tabela I<sup>60</sup>.

**Tabela I.** Propriedades físicas dos PGMs usados como modificadores químicos

<i>PGM</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Ponto de Ebulição (°C)</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>
Pd	1555	2964	Cúbica
Pt	1796	3827	Cúbica
Rh	1963	3697	Cúbica
Ru	2334	4150	Hexagonal
Ir	2447	4428	Cúbica

### 1.3.3 Mecanismos

Ortner *et al.*<sup>65</sup>, apresentam em detalhe, com base em suas investigações experimentais, afirmações que explicam os mecanismos de atuação dos modificadores, bem como uma discussão sobre a seqüência de processos que levam a estabilização dos analitos durante a execução do programa de aquecimento:

1. Nas etapas de aplicação da amostra e secagem:
  - a) A penetração do analito (e modificador no caso de modificadores convencionais) ocorre nos primeiros 10 µm da camada pirolítica da plataforma ou da parede do tubo.
  - b) Há formação de partículas contendo modificador e analito na superfície, principalmente nos vales que se formam entre as ondulações da cobertura de grafite pirolítico.
  - c) Ocorre decomposição parcial de nitratos em seus respectivos óxidos. Para o  $Mg(NO_3)_2$  no entanto, essa decomposição não é observada.
  - d) PGMs são parcialmente intercalados como óxidos e formam óxidos mistos com analitos. Os modificadores permanentes de metais refratários formadores de

carbeto, já no estágio de pré-tratamento, são oxidados na superfície e também formam óxidos mistos.

- e) A retenção de muitos analitos na forma de hidretos é muito eficiente na presença de modificadores permanentes PGMs. Novamente, isto não é um efeito do modificador presente nas partículas da superfície, mas de átomos ativos do modificador na região próxima à superfície. A ativação é afetada pela intercalação do modificador.

## 2. Etapa de pirólise

- a) Os PGMs e outros óxidos são reduzidos para o estado elementar. Se o modificador é aplicado junto com a amostra, uma grande percentagem desses metais é intercalada como na etapa de secagem,
- b) O analito geralmente permanece abaixo da superfície do grafite.
- c) Partículas metálicas com diâmetros da ordem de micrômetros ou menores, na superfície do grafite, não podem reter o analito, e partículas de metais fundidos também não retêm o analito, devido ao aumento da difusão.
- d) Compostos intermetálicos não podem ser formados devido ao grande excesso de modificador em relação à quantidade de analito. Apenas a formação de soluções sólidas é possível.

## 3. Etapa de atomização

- a) Ocorre a dissociação das ligações covalentes analito-metal, a difusão do analito (e modificador seguido de uma evaporação parcial, se ele exibe um baixo ponto de fusão, como o Pd), e sua transferência para a fase gasosa.
- b) Alguns analitos como por exemplo o Pb, são fortemente retidos pelos PGMs, o que pode levar a um efeito de memória.
- c) Efeitos similares são conhecidos para Ti, Zr, Cr, Mo, V, que formam carbeto misto com modificadores de metais refratários de grande estabilidade térmica. Esses carbeto misto são compostos não-estequiométricos que podem ser formados a partir de qualquer relação de massa entre os componentes.
- d) A ação combinada das camadas superiores do grafite pirolítico junto com o modificador parece ser eficiente para a maioria dos modificadores sobre os

analitos. Esta é a razão das coberturas densas com modificadores não serem vantajosas. Se elas são formadas, elas não são estáveis em relação ao tempo de vida analítico do tubo.

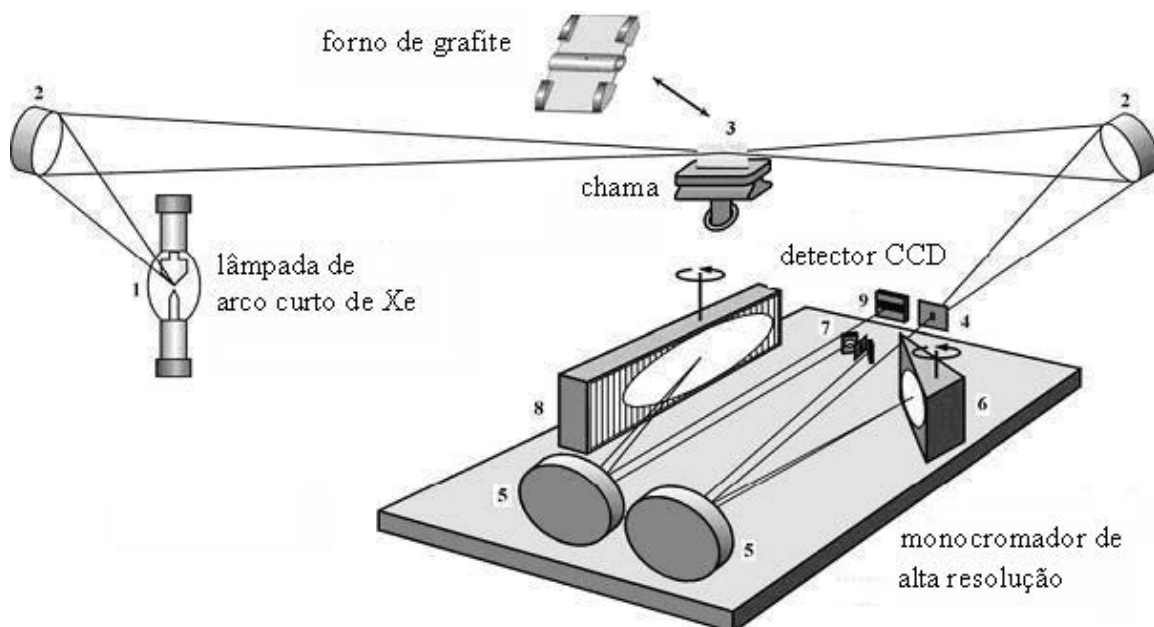
Os mecanismos de ação dos modificadores em GF AAS consistem em tópico de grande interesse prático, no qual a literatura disponível é por vezes controversa. Com este trabalho, os autores buscam fornecer aos usuários da técnica, um entendimento básico sobre os complexos fenômenos que ocorrem durante uma corrida analítica<sup>65</sup>.

#### **1.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS)**

O primeiro equipamento de HR-CS AAS cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada foi descrito em 1996 por Heitmann *et al.*<sup>66</sup> A configuração atual está esquematicamente mostrada na Figura 2. O equipamento conta com uma lâmpada de arco curto de Xe de alta pressão (15 bar, quando fria) operada em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada com uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância menor ou igual a 1 mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de grandeza e, embora o feixe formado sobre a superfície de um dos eletrodos seja instável em relação ao seu posicionamento, sua posição é ativamente corrigida por um sistema piezelétrico controlado por computador que move um espelho elipsoidal, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador<sup>66,67</sup>. A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador de alta resolução denominado DEMON (*Double-Echelle Monochromator*), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração *echelle*, em um arranjo *Littrow*. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador *echelle* fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado, que é melhor que 2 pm por pixel em 200 nm.



Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo estável e compacto. O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de motores de passos sobre os quais estes componentes estão fixados.



**Figura 2.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede *echelle* e (9) detector CCD. (Adaptada da referência 68).

Um monocromador de alta resolução como o descrito acima requer um sistema ativo de estabilização de comprimento de onda para contornar quaisquer problemas de flutuação. Neste sentido, uma lâmpada de neônio interna é posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas na faixa de 580 a 720 nm. Como a radiação que é emitida pela lâmpada de Ne não passa pelo prisma pré-dispersor, as linhas são separadas pela rede *echelle* em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato de que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são então atribuídas a um *pixel* correspondente no detector e este sistema é utilizado para estabilização, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede<sup>66,67,69</sup>.

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD)

sensível na região do UV com 512 x 58 pixels com dimensões individuais de 24  $\mu\text{m}$  x 24  $\mu\text{m}$ . Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a  $\pm 200$  pm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e  $\pm 100$  pm na região visível do espectro torna-se “visível”, permitindo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, de modo que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal transiente (absorbância *versus* o tempo), (ii) o sinal de absorbância integrada *versus* comprimento de onda, que permite visualizar qualquer absorção de radiação que tenha ocorrido no intervalo espectral em análise, e (iii) a imagem tridimensional, que mostra a absorbância como função do tempo e do comprimento de onda<sup>69</sup>.

O instrumento é controlado por um *software* que permite o processamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil e interessante devido à grande quantidade de informações obtidas com HR-CS AAS. Uma das características mais relevantes do *software* é a capacidade de corrigir automaticamente eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector. Este tipo específico de correção considera que as variações na intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, bem como o fundo contínuo são perfeitamente correlacionados no tempo, dentro da pequena faixa espectral de 0,3 a 0,6 nm que é gravada; este princípio é assegurado pelo fato que os pixels convertem de maneira simultânea os fótons incidentes em fotoelétrons, o que garante que variações proporcionais na intensidade sejam precisamente convertidas em variações proporcionais nos sinais individuais de cada pixel. Esta correção para eventos contínuos adiciona-se à alta intensidade de emissão da fonte contínua e auxilia no fato de não ser necessária a modulação de radiação neste sistema, uma vez que a radiação de corpo negro emitida pelo atomizador, por exemplo, é obviamente um evento contínuo e pode ser corrigido pelo sistema<sup>67,69</sup>.

### 1.4.1. Medida e correção de fundo

O sistema descrito na Figura 2 é incapaz de corrigir a absorção de radiação proveniente de outros átomos ou moléculas que possuam estrutura rotacional fina sobreposta ao espectro de excitação eletrônica, mas a alta resolução do monocromador permite identificar o aparecimento destas estruturas específicas e eliminá-las com um procedimento adequado.

Existem ao menos duas diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a visualização mesmo dos sinais de fundo mais rápidos<sup>68</sup>.

O processamento de sinais de um ciclo analítico em HR-CS AAS segue um esquema, pelo qual antes do estágio de atomização um número determinado de varreduras de intensidade é realizado que, após um cálculo de média, serão utilizadas como sinal de intensidade de referência. Então, cada intensidade de varredura analítica é dividida pelo sinal de intensidade de referência, resultando em um fator de correção de intensidade. Desta forma, todos os erros sistemáticos, como erros de pixel e iluminações diferentes do espectrômetro são removidos das varreduras analíticas. O fator de correção de intensidade representa o fundo não específico de banda larga, que leva a um decréscimo na intensidade total do sinal. Finalmente, a absorbância é calculada a partir das varreduras de intensidade analítica individuais, resultando em um gráfico tridimensional de absorbância *versus* comprimento de onda e tempo. No total, três diferentes tipos de sinais podem ser observados: a absorbância do analito, a absorção pelo espectro de estrutura fina de átomos e moléculas de concomitantes e absorção em bandas largas. Todas são gravadas simultaneamente, mas ao menos uma será removida automaticamente durante a etapa de cálculo e não deve ser vista nos plotes finais.

Uma segunda maneira de corrigir o fundo é separar este da absorção do analito. Obviamente, o fundo somente poderá ser considerado uma interferência se estiver sobreposto ao sinal atômico no pixel analítico e se não for separável temporalmente do sinal do analito (no caso de sinais transientes). O primeiro caso é relativamente raro devido à alta resolução do espectrômetro e o segundo caso pode ser influenciado pela otimização do programa de temperaturas do forno de grafite. Para o caso no qual o sinal do analito e o fundo coincidam espectral e temporalmente, é possível corrigir para o fundo estruturado originado a partir do espectro de excitação eletrônica de moléculas. O *software* do instrumento permite medir e

armazenar espectros de referência, e estes espectros podem ser subtraídos do espectro original de determinada amostra utilizando um algoritmo de mínimos quadrados. O procedimento matemático, neste caso, consiste em um ajuste linear do espectro de referência a cada espectro individual da amostra que foi medido em função do tempo, tipicamente centenas ou milhares de espectros por medida. O espectro de referência terá então sua intensidade aumentada ou diminuída após a multiplicação por um fator de magnificação. As diferenças entre os espectros da amostra e referência são então calculadas pixel a pixel e a soma dos quadrados sobre todos os pixels será adicionada. Após este processo, o fator de magnificação será variado para minimizar a soma dos quadrados, ou seja, para encontrar os ‘mínimos quadrados’. Utilizando este procedimento, a parte específica correspondente à absorção de fundo será eliminada, uma vez que corresponde à estrutura fina do espectro de referência. Uma combinação linear de mais de um espectro de referência pode ser usada com o mesmo propósito<sup>69,70</sup>.

Obviamente, usando esta opção não apenas se torna possível corrigir o fundo estruturado até mesmo “sob a linha analítica”, mas também oferece uma ferramenta preciosa na identificação de fonte de interferências espectrais<sup>71</sup>.

#### **1.4.2. Vantagens deste novo conceito instrumental**

Diversas vantagens podem ser atribuídas ao HR-CS AAS, dentre as quais se destacam<sup>67,68,70</sup>.

- uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos cuja determinação é possível por AAS;
- melhora na razão S/N (sinal/ruído) devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;
- ausência de “linhas fracas”, uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é aproximadamente uniforme nas diversas regiões do espectro UV-Vis;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;

- o *software* permite o processamento total pós-leitura dos sinais, permitindo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração;
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- correção automática para todos os eventos contínuos, como absorção molecular e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador;
- faixa de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

### 1.4.3. Figuras de mérito em HR-CS AAS

Uma grande desvantagem da LS AAS tem sido o intervalo linear relativamente curto das curvas de calibração, de duas a três ordens de magnitude de concentração. Os limites da faixa linear de trabalho têm origem na radiação espúria e na limitação na largura das linhas de emissão da fonte de radiação, que não é monocromática e apenas de 3 a 5 vezes mais estreita que o perfil de absorção. Em HR-CS AAS não há um limite teórico na faixa de calibração, embora na prática os limites sejam impostos pelo tamanho do arranjo do detector, o aumento na possibilidade de interferências espectrais e a habilidade de limpar o atomizador após concentrações extremamente altas do analito terem sido introduzidas.

Uma vez que em AAS a absorvância e, portanto, a sensibilidade depende da razão entre a potência de radiação incidente e a transmitida, de acordo com a lei de Beer, este parâmetro é virtualmente independente da intensidade de emissão da fonte de radiação. Por esta razão, a mesma sensibilidade deve ser esperada para LS AAS e HR-CS AAS, embora haja alguns desvios causados especialmente pela diferença entre a sobreposição que ocorre entre a radiação emitida e a linha de absorção devida a desvios de linha, estrutura hiperfina, entre outros, que resultam em um coeficiente de absorção diferente.

Para um detector CCD, o ruído de absorvância é independente da fenda espectral, mas depende do número de pixels de medida e de referência, de maneira que o primeiro deve ser o menor possível e menor que o segundo. O outro componente que influencia o ruído é a intensidade da fonte de radiação, de maneira que o ruído de absorvância é inversamente

proporcional à raiz quadrada da intensidade. Como a intensidade da fonte de radiação é uma a duas ordens de magnitude maior que na fonte de linha para AAS convencional, uma melhora na razão S/N e no limite de detecção (LOD) por fatores de três a dez devem ser esperados, exceto se outros fatores, como o ruído proveniente da chama, se tornarem dominantes<sup>68</sup>. Como resultado da correlação quase perfeita entre os valores de intensidade espectral no pequeno intervalo de observação e o sinal de absorbância mínimo detectável é determinado apenas por variações estatísticas da intensidade entre os pixels vizinhos. Isto significa que um aumento na intensidade de radiação ou do tempo de medida por um fator de quatro irá reduzir o ruído na absorbância por um fator de dois<sup>70</sup>.

#### **1.4.4. Aplicações**

Todas as medidas relativas ao HR-CS AAS para este trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que dispõe de um protótipo de HR-CS AAS, e soma-se a diversos trabalhos que foram desenvolvidos ou estão em desenvolvimento em colaboração com o ISAS em Berlim.

Alguns desses trabalhos incluem a determinação de tálio em amostras de sedimento<sup>72</sup> e carvão<sup>16,17,73</sup>, níquel em óleo cru<sup>74</sup> e cobalto em amostras biológicas<sup>75</sup>, além de outras pesquisas em andamento.

## 2 OBJETIVOS

A proposta deste trabalho consiste em unir em um procedimento prático e adequado ao trabalho de rotina, as vantagens exibidas pela amostragem por suspensão e o emprego de modificadores permanentes. Ambos foram aplicados pelo grupo de pesquisa a amostras de carvão em trabalhos independentes e se mostraram adequados. Para o estudo relativo à amostragem por suspensão<sup>13</sup> foi empregada solução de Pd-Mg como modificador químico convencional. Já na avaliação da amostragem direta de sólidos<sup>14</sup>, foi empregado modificador permanente, que foi eficiente, apesar de este não estar em contato íntimo com o analito. Assim, houve a intenção de aliar a amostragem por suspensão, aproveitando as vantagens típicas da técnica (uso do amostrador automático, calibração contra padrões líquidos, facilidade de diluição), com o emprego de modificadores permanentes que, por sua vez, igualmente apresentam certas vantagens (menor custo do modificador, rotinas mais rápidas, aumento da vida útil do tubo).

### Objetivo geral:

Este trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um método analítico que possa ser aplicado na determinação de cádmio em amostras de carvão mineral por GF AAS com amostragem por suspensão e uso de modificadores permanentes.

### Objetivos específicos:

- Estudar o comportamento eletrotérmico do cádmio na presença de modificadores permanentes comparando com modificador convencional;
- Investigar a viabilidade do uso de padrões aquosos para a calibração;
- Investigar as possíveis interferências não solucionadas com o corretor de fundo de deutério usando o HR-CS AAS;
- Estabelecer os principais parâmetros analíticos;
- Caracterizar a exatidão do método com o uso de materiais de referência certificados;
- Aplicar o método otimizado a amostras de carvão.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Os seguintes materiais certificados foram usados: BCR No 180 *Gas Coal* (*Community Bureaus of Reference*, Bruxelas, Bélgica); SARM 18 *Coal Witbank*, SARM 19 *Coal O.F.S.* e SARM 20 *Coal Sasolburg* (*South África Bureau of Standards*, Pretória, África do Sul); NIST SRM 1635 *Trace Elements in Coal* (*National Institute for Standards and Tecnology*, Gaithersburgh, MD, EUA), NIST SRM 1630a *Trace Mercury in Coal*, SRM 1632b *Trace Elements in Coal*. Além dos materiais certificados, foi investigado um carvão brasileiro da mina de Candiota no Rio Grande do Sul, aqui denominado de “Candiota”, que já vem sendo objeto de estudo do grupo<sup>13,14</sup>.

#### 3.2 SOLUÇÕES E REAGENTES

As soluções estoque de cádmio ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas a partir de seus nitratos (Merck, Alemanha). As soluções de trabalho foram preparadas a partir de uma série de diluições da solução estoque, mantendo-se a concentração final de  $\text{HNO}_3$  em  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ .

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) com resistividade específica de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . O ácido nítrico concentrado (Merck, Alemanha) foi bi-destilado em destilador de quartzo (Hanz Kürner).

Uma solução aquosa a 0,05% de Pd e 0,03% de Mg, ambos na forma de nitratos (Merck, Alemanha), foi utilizada como modificador químico convencional.

Os modificadores permanentes foram preparados a partir de soluções padrão para absorção atômica de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ir e Ru (Fluka, Buchs, Suíça). Uma solução de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de tungstênio em  $\text{HNO}_3$  foi preparada a partir do sal  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Alemanha).



Os frascos de polietileno utilizados para armazenar as soluções, assim como toda a vidraria utilizada para a preparação das soluções, foram lavados e descontaminados através da imersão em solução a 10% de ácido nítrico em água Milli-Q, por um período mínimo de 24 horas. Após os frascos foram enxaguados no mínimo três vezes com água Milli-Q.

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Para o preparo das suspensões, empregou-se um procedimento rápido e prático otimizado pelo grupo em estudo anterior<sup>13</sup>. As amostras e materiais de referência foram moídas em gral de ágata e passadas em peneira de poliéster com um tamanho de partícula  $\leq 45 \mu\text{m}$ <sup>13,41</sup>. Os materiais certificados e a amostra de carvão foram pesados diretamente nos frascos do amostrador, em triplicata, com massas variando entre 10 e 60 mg. A seguir, foi adicionado 1,5 mL de diluente<sup>13</sup>, que consiste de uma solução aquosa 5% v/v de HNO<sub>3</sub> bidestilado, 0,05% v/v de Triton X-100 e 10% v/v de etanol. A homogeneização das suspensões entre as medidas foi realizada manualmente com auxílio de uma micropipeta. Para a pesagem das amostras foi utilizada uma micro-balança (MP2, Sartorius, Goettingen, Alemanha).

Para o experimento de lixiviação, as amostras foram pesadas em frascos de 10 mL de polietileno, com tampa. Logo após a adição do diluente, os frascos foram submetidos ao ultra-som por 5 minutos (Unique-Thorton modelo USC-2850, Thorton – São Paulo/Brasil, operando a uma frequência de 37 kHz). As suspensões foram deixadas em repouso à temperatura ambiente por períodos de 24 horas, 48 horas e uma semana. Antes da transferência para os frascos do amostrador, as suspensões foram novamente submetidas ao ultra-som por 5 minutos.

Para as medidas do sobrenadante, as suspensões foram deixadas em repouso para que a fase sólida sedimentasse. A altura do amostrador foi ajustada de modo a permitir a aspiração de 20  $\mu\text{L}$  de sobrenadante para o interior do tubo.

### 3.4 ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

#### 3.4.1 Fonte de Linha

Para a determinação de Cd, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica AAS5EA, (Zeiss, Alemanha). Em todas as medidas foram empregados tubos com plataforma de grafite pirolítico com aquecimento transversal. Para a introdução de soluções e suspensões, utilizou-se um amostrador automático MPES (Analytik Jena AG, Alemanha).

Para a medida dos sinais de absorbância, foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de cádmio (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha) como fonte de radiação, operando a uma corrente de 4 mA. A linha analítica utilizada para as medidas foi a mais sensível para cádmio, 228,8 nm. Para a medida do sinal de fundo foi utilizada uma fonte de deutério (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha). O espectrômetro está conectado a um computador IBM PC/AT. Utilizou-se como gás de purga argônio comercial com 99,996% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil) com fluxo de 2,0 L min<sup>-1</sup> durante todas as etapas do programa de aquecimento, exceto durante a atomização, quando a vazão de gás foi interrompida. As medidas dos sinais de absorbância foram baseadas em área de pico.

#### 3.4.2 Fonte Contínua

As medidas por HR-CS AAS foram realizadas em um protótipo construído no ISAS Berlin (Berlin, Alemanha). Este é baseado em um modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), no qual o monocromador, o detector e controles associados foram removidos e substituídos por um monocromador *double echelle* (DEMON), similar ao descrito por Heitmann *et al.*<sup>66</sup>. O DEMON consiste de um prisma que funciona como um pré-monocromador para a separação e um monocromador *echelle* para gravações simultâneas de pequenas seções de espectro altamente resolvidas. Ambas as unidades estão em arranjo *Litrow*, com comprimentos focais de 300 mm e 400 mm, resultando em uma resolução espectral total de  $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$ , combinadas em um módulo estável e compacto.

Uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlim, Alemanha) com uma potência de 300 W e uma distância entre os eletrodos  $\leq 1$  mm, que opera em modo *hot spot*, emitindo uma radiação intensa, especialmente na região UV, foi usada como fonte continua

de radiação. Um detector de arranjo de carga acoplada (CCD) sensível na região do UV com 512 x 58 pixels, tamanho de 24  $\mu\text{m}$  x 24  $\mu\text{m}$  cada pixel, operando no modo de leitura vertical foi usado. A largura da banda espectral do equipamento é de 1,6 pm a 200 nm. Em 228,8024 nm, a principal linha analítica para cádmio, a resolução de 1,9 pm por pixel foi utilizada, com fendas geométricas intermediárias de 428  $\mu\text{m}$ . Isto tornou possível a avaliação simultânea de 200 pixels, correspondendo a aproximadamente  $\pm 0,2$  nm em torno da linha analítica, localizada no pixel 250. Os valores de absorvância de Cd foram medidos utilizando o pixel central  $\pm 1$ , o que corresponde a intervalos espectrais de 5,7 pm. O sistema inclui estabilização ativa de comprimentos de onda por linhas espectrais provenientes de uma lâmpada interna de Ne.

O sistema é controlado por um computador com processador Pentium III de 1000 MHz, sob o comando de um programa de aquisição de dados desenvolvido no ISAS. O sistema permite o registro de até 5000 varreduras sucessivas com um tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura. Uma característica importante do *software* consiste na possibilidade de armazenar todos os dados no computador, permitindo que parâmetros como o intervalo de integração e os pixels utilizados para medida e correção de fundo possam ser otimizados após a medida<sup>68</sup>.

### 3.5 MODIFICADORES PERMANENTES

Uma vez que o cádmio é um elemento volátil, o uso de modificadores químicos que permitam temperaturas de pirólise mais elevadas sem risco de perdas de analito, é fator importante a ser considerado nas suas determinações por GF AAS. Com o objetivo de estudar a estabilização térmica do cádmio em solução e em suspensões de carvão na presença de modificadores permanentes, foram construídas curvas de pirólise empregando tubos tratados com 400  $\mu\text{g}$  de Ru e 400  $\mu\text{g}$  de Ir termicamente depositados na plataforma de grafite, e também as seguintes combinações de Tungstênio/Rutênio e Tungstênio/Irídio:

300  $\mu\text{g}$  de W + 200  $\mu\text{g}$  de Ru ; 300  $\mu\text{g}$  de W + 300  $\mu\text{g}$  de Ru e 300  $\mu\text{g}$  de W + 400  $\mu\text{g}$  de Ru;  
300  $\mu\text{g}$  de W + 200  $\mu\text{g}$  de Ir; 300  $\mu\text{g}$  de W + 300  $\mu\text{g}$  de Ir e 300  $\mu\text{g}$  de W + 400  $\mu\text{g}$  de Ir.

Foi também realizado um estudo comparativo com emprego de modificador químico de Pd-Mg na forma de nitratos, já empregado pelo grupo em análises de carvão<sup>13,14</sup>.

O programa de aquecimento para o recobrimento térmico das plataformas de grafite com tungstênio está apresentado na Tabela II. O programa de aquecimento para o tratamento das plataformas com rutênio e irídio está apresentado na Tabela III

As plataformas de grafite foram tratadas conforme segue: para a combinação W e Ru ou W e Ir foram pipetados 10 vezes 30  $\mu\text{L}$  de uma solução 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de W e a plataforma foi submetida, após cada injeção, às quatro primeiras etapas do programa de aquecimento mostrado na Tabela II. Após a última injeção, que totaliza 300  $\mu\text{g}$  de W, o programa completo foi executado. A seguir, a deposição de Ru ou Ir foi feita pipetando-se 10 vezes 20, 30 e 40  $\mu\text{L}$  de solução 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Ru ou Ir, na forma de cloretos e submetendo-se a plataforma às quatro primeiras etapas do programa de aquecimento descrito na Tabela III. Após a última injeção, que totaliza 200, 300 e 400  $\mu\text{g}$  de Ru ou Ir, o programa completo foi executado.

Para as plataformas tratadas unicamente com 400  $\mu\text{g}$  de Ru ou 400  $\mu\text{g}$  de Ir, 10 vezes 40  $\mu\text{L}$  de solução a 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de Ru ou Ir foram pipetadas e a plataforma submetida ao programa de aquecimento conforme descrito acima.

**Tabela II.** Programa de temperatura do forno de grafite para tratamento da plataforma com W como modificador permanente.

Etapa	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Rampa, $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Patamar, s	Vazão do gás, $\text{L min}^{-1}$
1	90	30	15	2
2	250	20	35	2
3	250	20	10	2
4	1000	1000	10	2
5	2000	1000	5	2

**Tabela III.** Programa de temperatura do forno de grafite para o tratamento da plataforma com Ru e Ir como modificadores permanentes.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Vazão do gás, L min <sup>-1</sup>
1	100	10	10	2
2	150	30	20	2
3	250	30	20	2
4	1000	50	10	2
5	2000	1000	5	2

### 3.6 PROGRAMA DE TEMPERATURA

Os parâmetros instrumentais como secagem, temperatura e tempo de atomização, velocidade de aquecimento e fluxo do gás de purga foram estipulados com base em estudos experimentais prévios do grupo<sup>13</sup>. O programa de temperatura otimizado para as determinações de cádmio está apresentado na Tabela IV.

Para a escolha das melhores condições experimentais foram levadas em conta a forma do pico de absorção atômica (AA) e a separação do sinal de fundo (BG). O fluxo de gás utilizado foi o máximo (2 L min<sup>-1</sup>) durante as etapas de secagem, pirólise e limpeza, sendo interrompido na etapa de atomização. Para a determinação de cádmio, uma etapa de resfriamento entre a pirólise e o autozero foi incluída para aumentar a taxa de aquecimento na atomização, ampliando a zona isotérmica no interior do tubo. Essa etapa tem sido proposta por vários autores como uma forma de reduzir interferências e melhorar a sensibilidade<sup>13,30,46</sup>.

**Tabela IV.** Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de Cd em suspensões de carvão.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Vazão do gás, L min <sup>-1</sup>
Secagem	120	200	5	2
Secagem	160	5	15	2
Pirólise	600	40	20	2
Resfriamento	200	0	1	2
Auto Zero (AZ)	200	0	5	0
Atomização	1600	2000	5	0
Limpeza	2000	2000	5	2

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e a reprodutibilidade das determinações *via* GF AAS com amostragem por suspensão são dependentes, entre outras coisas, do adequado preparo das mesmas, de programas de temperatura adequados e do uso de modificadores químicos.

Para o preparo das suspensões para a realização deste estudo, utilizou-se um procedimento descrito pelo grupo<sup>13</sup>, que é resultado de um estudo sistemático para a otimização da concentração das suspensões, da granulometria das partículas, da composição do diluente e da forma de agitação. No referido trabalho, o resultado da otimização foi empregado com sucesso na determinação de cádmio, chumbo e cobre e amostras de carvão mineral na presença de solução de Pd-Mg como modificador convencional.

O uso de modificadores permanentes em SS GF AAS, foi apresentado de forma inédita pelo grupo<sup>14</sup> para a determinação de cádmio e chumbo em carvão mineral. Os bons resultados obtidos na estabilização térmica destes metais, apesar do menor contato modificador/analito exibido pelo modificador permanente e a amostra sólida, sugere que no caso de amostragem por suspensão o modificador permanente possa ser igualmente efetivo.

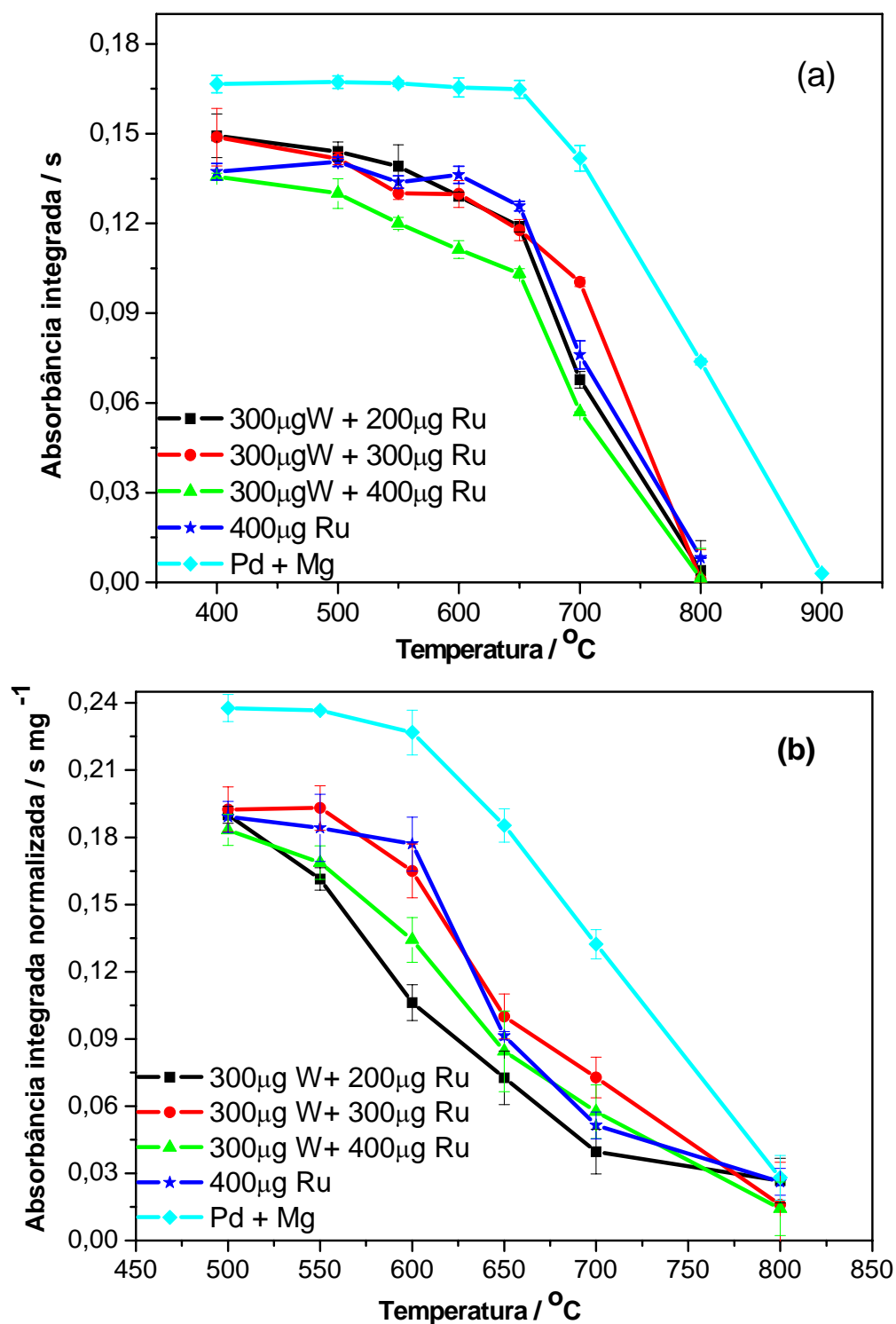
Visando estabelecer a capacidade de estabilização térmica do cádmio promovida pelos modificadores permanentes foram construídas curvas de pirólise tanto para suspensões de carvão como para solução aquosa.

### 4.1 CURVAS DE PIRÓLISE

Dois PGMs, rutênio e irídio, foram escolhidos como modificadores permanentes potenciais em função dos seus elevados pontos de ebulição, o que torna pouco provável sua eliminação nas etapas de atomização e limpeza. Ambos foram aplicados isoladamente e em plataformas previamente tratadas com tungstênio como elemento formador de carbeto, o que, segundo dados da literatura resulta em aumento da vida útil do tubo e melhor sensibilidade<sup>59</sup>.

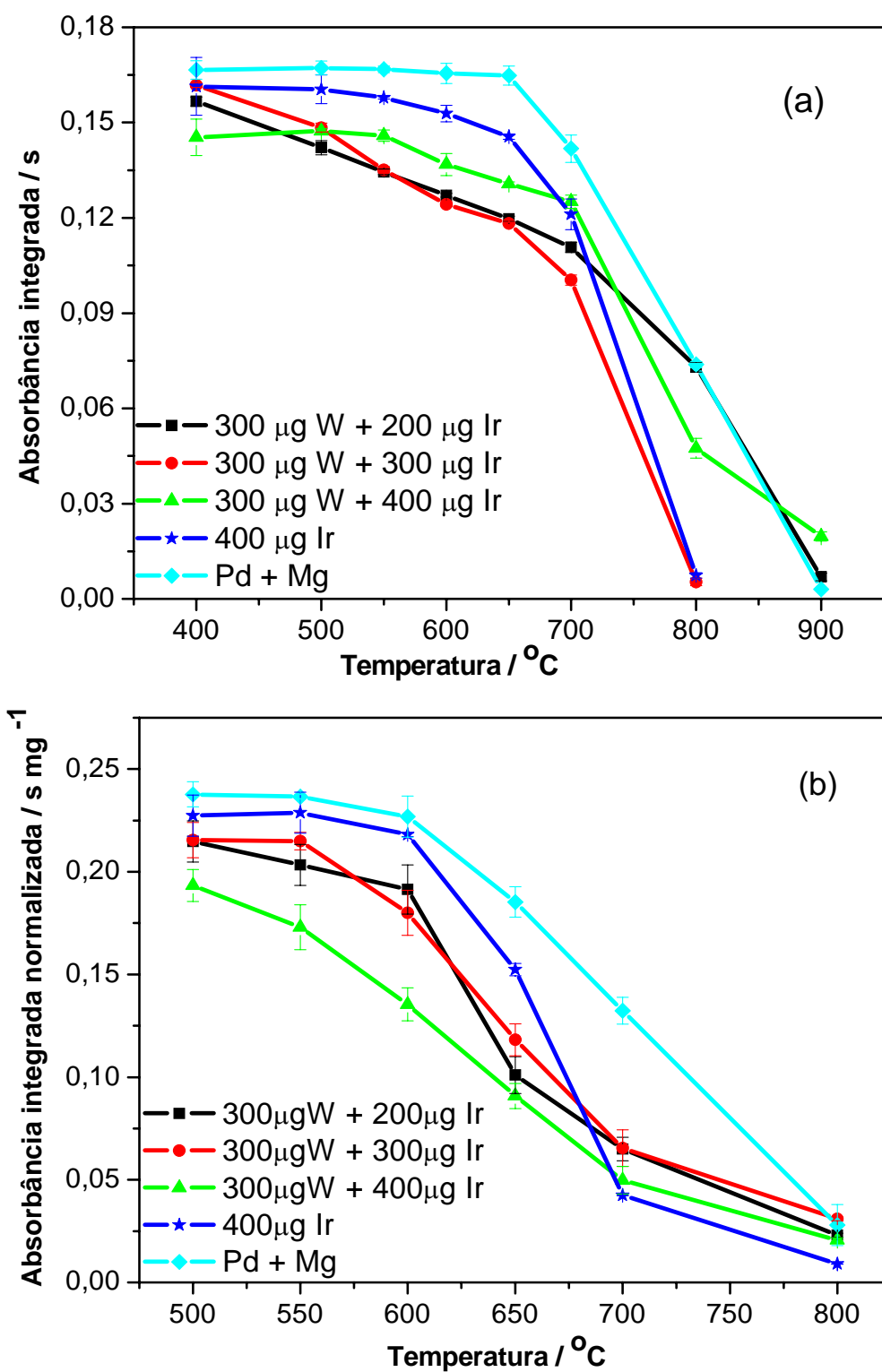
A performance dos modificadores permanentes foi investigada a partir de estudos de temperatura de pirólise para cádmio em solução aquosa e em suspensão de carvão, onde foi utilizado carvão Candiota. As curvas de pirólise obtidas para os tubos recobertos com rutênio e tungstênio/rutênio estão apresentadas nas Figuras 3a e 3b. As curvas de pirólise obtidas para os tubos recobertos com irídio e tungstênio/irídio estão apresentadas nas Figuras 4a e 4b.

Comparativamente foi testado o modificador químico de Pd-Mg, conforme mostrado em todas as Figuras.



**Figura 3.** Curvas de pirólise para cádmio empregando Ru e W+Ru como modificadores permanentes.  $T_{at}$ : 1600 °C. (a) 50 pg Cd em meio aquoso; (b) Cd em suspensão de carvão Candiota. Absorbância integrada normalizada para 1mg de amostra.





**Figura 4.** Curvas de pirólise para cádmio empregando Ir e W+Ir como modificadores permanentes.  $T_{at}$ : 1600 °C. (a) 50 pg Cd em meio aquoso; (b) Cd em suspensão de carvão Candiota. Absorbância integrada normalizada para 1mg de amostra.

O modificador químico de Pd-Mg foi mais eficiente em solução aquosa e em suspensão de carvão, tanto em termos de estabilização térmica para o cádmio como em sensibilidade das leituras. Em solução aquosa, o modificador Pd-Mg estabilizou cádmio em temperaturas de pirólise de até 650 °C, o que está em concordância com dados de literatura<sup>15</sup>.

Para os modificadores permanentes testados, os melhores resultados para solução aquosa foram obtidos para Ru e Ir depositados diretamente na plataforma, sem a presença de tungstênio, os quais estabilizaram cádmio a temperaturas de pirólise entre 550 e 600 °C, o que está em concordância com o reportado por Lima *et al.*<sup>62,63</sup>, entretanto a maioria das combinações com tungstênio perde seu poder de estabilização em temperaturas de pirólise em torno de 500 °C, o que está em contraste com resultados dos autores acima citados, que reportam temperaturas de pirólise de 650 °C para as combinações de W-Ir e W-Ru como modificadores permanentes.

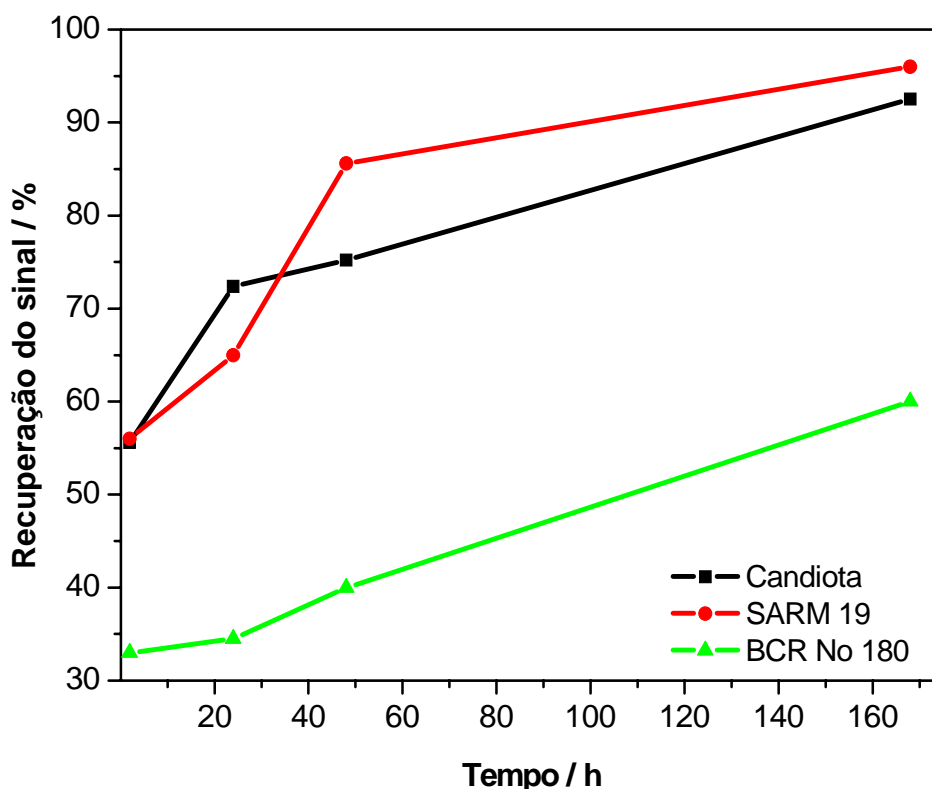
Os resultados obtidos para suspensão de carvão foram um pouco diferentes, uma vez que o modificador Pd-Mg apresenta certa redução no seu poder de estabilização e a temperatura máxima de pirólise cai a 600 °C. Temperatura semelhante pode ser empregada para os modificadores permanentes Ru e Ir aplicados isoladamente. No entanto, quando em combinação com tungstênio, ambos perdem seu poder de estabilização em temperaturas de pirólise entre 500 e 550 °C. Esses resultados foram surpreendentes, pois em uma recente investigação, na determinação de cádmio em carvão usando amostragem direta de sólidos, o emprego de irídio como modificador permanente, permitiu temperaturas de pirólise de 700-800 °C sem perdas de analito<sup>17</sup>.

Uma possível explicação para esse resultado poderia ser que a alta concentração de ácido utilizada na preparação da suspensão e/ou algum composto extraído do carvão durante a preparação da suspensão poderia prejudicar a atuação do modificador. Para que se obtivessem maiores informações sobre esse processo, foram realizados experimentos de lixiviação.

## **4.2 EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO**

A extração do analito da matriz do carvão para a fase líquida da suspensão foi investigada a partir de 3 amostras significativamente diferentes de carvão, de modo a se obter informações representativas. Foram preparadas suspensões de BCR No 180 Gas Coal, SARM

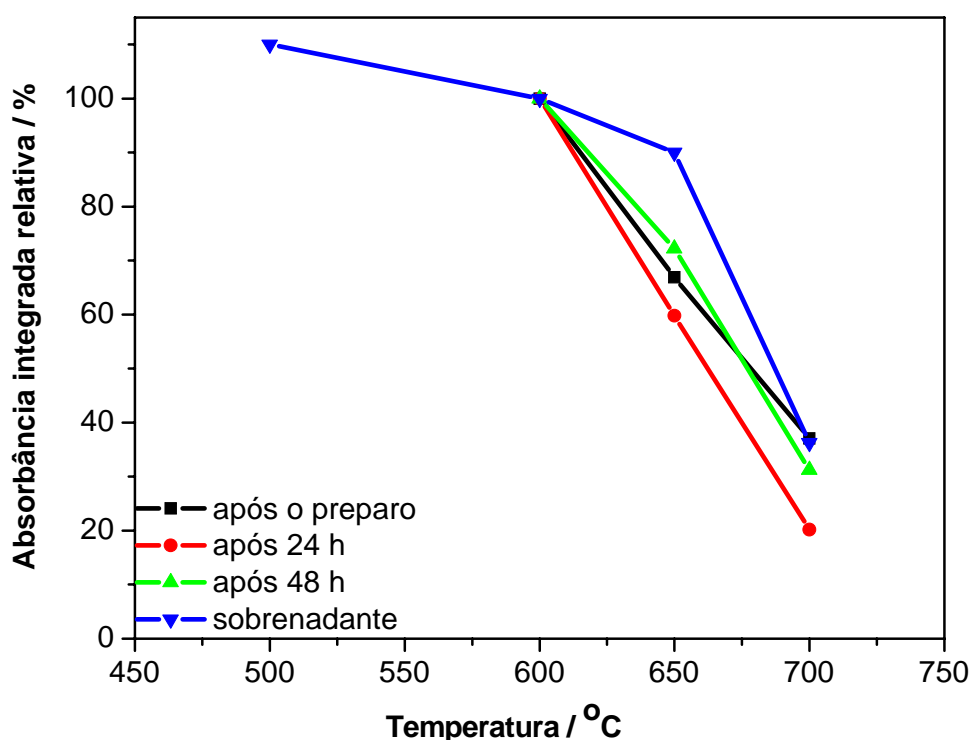
19 e Candiota conforme descrito na parte experimental. A média da absorbância integrada obtida para a suspensão foi adotada como 100%. A Figura 5 mostra a fração de analito extraída para o sobrenadante em comparação com os valores obtidos para a suspensão (n = 10). As medidas foram realizadas com o tubo tratado com 400 µg de Ir com temperaturas de pirólise e atomização de 600 °C e 1600 °C, respectivamente.



**Figura 5.** Valores de recuperação do sinal relativos ao conteúdo total encontrado na suspensão em função do tempo de extração, usando 400 µg Ir como modificador permanente.  $T_{pir}$ : 600 °C;  $T_{at}$ : 1600 °C.

Observa-se que a extração do cádmio para a fase líquida não é completa, mesmo após uma semana de tempo de extração. Contudo, diferentes amostras de carvão podem apresentar comportamentos significativamente diferentes em relação à extração, uma vez que mais de 50% do analito foi lixiviado da matriz das amostras SARM 19 e Candiota durante a preparação da suspensão e aproximadamente 90% passam para a fase líquida após uma semana; ao passo que para o material de referência BCR No 180 Gas Coal, apenas 50% do analito é recuperado após esse período de tempo.

Foram também construídas curvas de pirólise para suspensões logo após o preparo e após repouso de 24 e 48 horas e para o sobrenadante. Um exemplo típico das curvas obtidas é demonstrado na Figura 6. Para melhor comparação, as curvas foram normalizadas para 100% da absorvância integrada obtida com temperatura de pirólise de 600 °C. Em primeiro lugar porque o sobrenadante sempre apresenta uma menor quantidade de analito, e também, para eliminar diferenças de sensibilidade, uma vez que as medidas foram realizadas em dias diferentes.



**Figura 6.** Curvas de pirólise para suspensão de carvão Candiota, usando  $T_{\text{pir}}$ : 500 °C e 700 °C ( $A_{\text{int}}$  a 600 °C = 100%). Modificador: 400  $\mu\text{g}$  Ir;  $T_{\text{at}}$ : 1600 °C

Não foi observada diferença significativa na queda de sensibilidade entre 600 e 700 °C para as suspensões analisadas logo após o preparo e as que permaneceram em repouso por 1 ou 2 dias. O sobrenadante, normalmente exibiu uma queda de sensibilidade menos pronunciada entre 600 e 650 °C, comparado com as suspensões. Porém, esta diferença desaparece para uma temperatura de pirólise de 700 °C, onde o sinal decresce a 30-40% do seu valor original, tanto para suspensões como para sobrenadante. Isso significa que a fase sólida da suspensão não apresenta uma contribuição detectável para a perda de sensibilidade (e analito) entre 600 e 700 °C. Essa observação é concordante com os resultados obtidos para amostragem direta de sólidos utilizando as mesmas amostras e o mesmo modificador

permanente, onde não foi verificada perda de sensibilidade para cádmio em temperaturas de pirólise de até 700 °C<sup>17</sup>.

Esses resultados reforçam a idéia de que a alta concentração de ácido e/ou algum componente da matriz que é facilmente extraído para a fase líquida, prejudica, parcialmente a atuação do modificador, resultando nas perdas observadas em temperaturas de pirólise acima de 600 °C.

### 4.3 FIGURAS DE MÉRITO

As figuras de mérito obtidas para o procedimento proposto utilizando-se Ru, Ir e uma combinação de cada um deles com tungstênio estão apresentadas na Tabela V.

**Tabela V.** Figuras de mérito para a determinação de cádmio com diferentes modificadores permanentes.  $T_{pir}$ : 600 °C;  $T_{at}$ : 1600 °C.

Modificador	LOD, ng g <sup>-1</sup>	$m_o$ , pg	Regressão linear	r
400 µg Ru	1,0	2,2	$A = 0,00038 + 0,00199m$	0,9991
300 µg W + 400 µg Ru	1,0	2,1	$A = 0,00125 + 0,00216m$	0,9999
400 µg Ir	1,0	1,9	$A = 0,00146 + 0,00241m$	0,9997
300 µg W + 300 µg Ir	1,3	2,1	$A = 0,00294 + 0,00199m$	0,9988
Pd – Mg <sup>12</sup>	5,0	2,2	-	-

O limite de detecção (LOD), por definição a menor massa ou concentração do analito que pode ser detectada com uma dada certeza estatística, foi calculado como 3 vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco analítico (diluente), dividido pela inclinação da curva de calibração. Os resultados obtidos para uma massa média de 50 mg de amostra em 1,5 mL de suspensão, foram comparáveis aos reportados para SS GF AAS na presença de Ir como modificador permanente<sup>17</sup> e inferiores quando comparados aos obtidos para amostragem por suspensão e modificador Pd-Mg<sup>13</sup>, o que pode estar associado aos menores valores obtidos para o branco na presença do modificador permanente<sup>18</sup>.

Os resultados obtidos para massa característica ( $m_o$ ), que é a massa do analito necessária para produzir um sinal de 0,0044 s (absorbância integrada), foram bastante

próximos para os modificadores testados, sendo que o valor obtido para o tubo recoberto com 400  $\mu\text{g}$  de Ir o que mais se aproxima aos valores usualmente encontrados na literatura<sup>15</sup>.

Com relação à sensibilidade do método, todas as combinações de modificadores testadas apresentam comportamentos semelhantes. Isso pode ser observado pelos coeficientes de inclinação das equações que definem as curvas de calibração, que são bastante próximos, sendo que o tubo recoberto com 400  $\mu\text{g}$  Ir é ligeiramente mais sensível.

Os valores obtidos para o parâmetro  $r$  (coeficiente de correlação) indicam que as curvas de calibração exibem uma boa correlação linear entre concentração e absorvância.

#### **4.4 DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO**

Apesar da não eliminação completa do fundo que se observa em temperaturas de pirólise de até 600 °C foi realizada uma tentativa de determinação de cádmio em suspensão de carvão com uso de modificadores permanentes e calibração contra padrões aquosos.

Os valores obtidos estão apresentados na Tabela VI, que mostra que o resultado encontrado para a amostra Candiota está de acordo com o reportado anteriormente pelo grupo<sup>13</sup> e para a amostra SARM 19 é comparável ao encontrado por SS GF AAS e por ETV-ICP-MS<sup>17</sup>. No entanto, os resultados obtidos para BCR No 180 Gas Coal e NIST 1635 ficaram abaixo dos valores esperados.

Com relação aos valores dos desvios padrão obtidos, percebe-se que estão coerentes com o impacto positivo gerado pela extração do analito para a fase líquida da suspensão na precisão do método<sup>27</sup>. Conforme é mostrado na Figura 5 e Tabela VI, a amostra que apresentou no experimento uma menor lixiviação do cádmio para a fase líquida é a que apresenta os maiores valores de desvio padrão.

**Tabela VI.** Determinação de cádmio em carvão usando amostragem por suspensão e modificadores permanentes, com LS AAS e calibração aquosa.  $T_{\text{pir}}: 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{at}}: 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

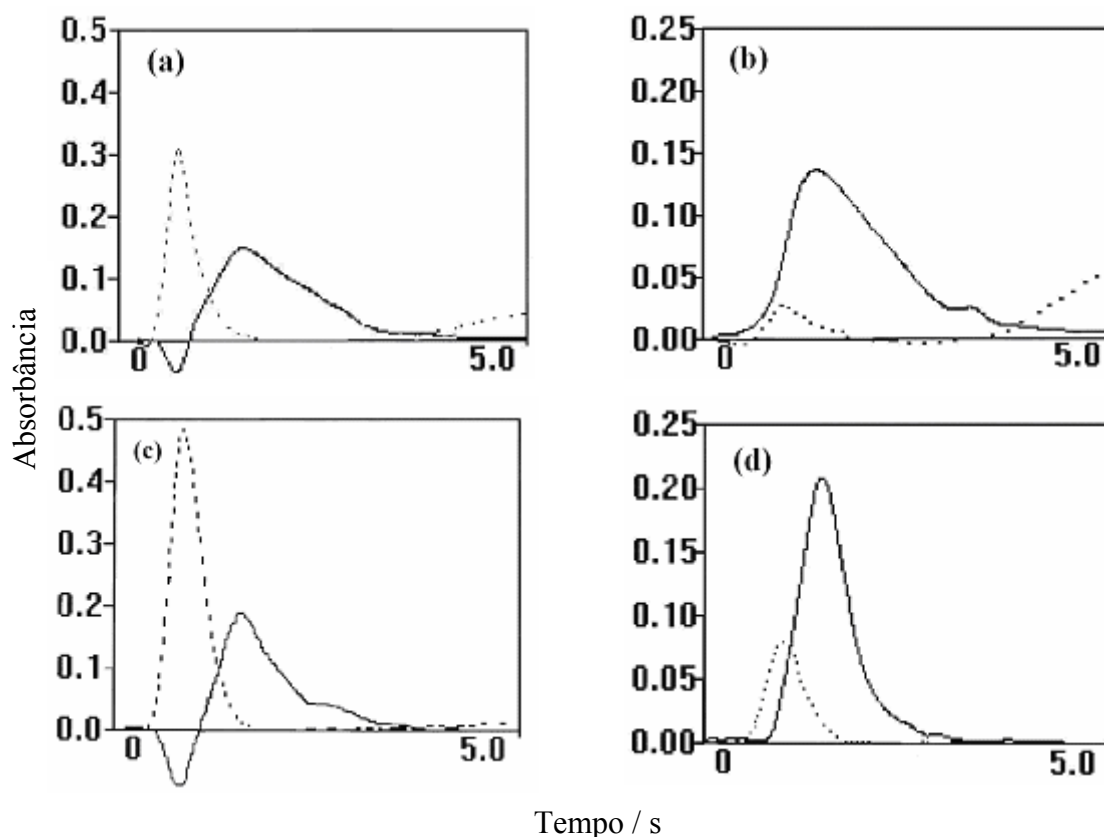
Amostra ou material de referencia	Valor certificado ou de referência $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor encontrado $\mu\text{g g}^{-1}$			
		400 $\mu\text{g Ru}$	300 $\mu\text{g W} + 400\text{ } \mu\text{g Ru}$	400 $\mu\text{g Ir}$	300 $\mu\text{g W} + 300\text{ } \mu\text{g Ir}$
Candiota	$0,081 \pm 0,009^1$	$0,074 \pm 0,009$	$0,078 \pm 0,002$	$0,082 \pm 0,005$	$0,086 \pm 0,004$
BCR 180	$0,212 \pm 0,011$	n.d.	n.d.	n.d.	$0,129 \pm 0,010$
SARM 19	$0,134 \pm 0,016^2$	$0,099 \pm 0,01$	$0,093 \pm 0,002$	$0,089 \pm 0,004$	$0,099 \pm 0,001$
NIST 1635	$0,03 \pm 0,01$	n.d.	n.d.	n.d.	$0,01 \pm 0,001$

<sup>1</sup> Referência. [13]

<sup>2</sup> Referência. [17]

n.d. = não determinado

A explicação para esse baixo desempenho pode ser encontrada pela análise do perfil do sinal de absorvância que está mostrado na Figura 7. No caso da amostra Candiota, observa-se uma sobrecorreção quando a temperatura de pirólise é inferior a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 7a), que desaparece quando a temperatura de pirólise é de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 7b), fazendo com que se obtenham bons resultados quantitativos quando esta temperatura de pirólise é utilizada. A situação difere para o material de referência BCR No 180 Gas Coal, que apresenta uma pronunciada sobrecorreção quando a temperatura de pirólise é de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 7c). Essa interferência somente é eliminada quando a temperatura de pirólise atinge pelo menos  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 7d). Nessa temperatura, no entanto, uma porção significativa de analito é perdida na etapa de pirólise, o que leva a valores quantitativos abaixo dos esperados para essa amostra.

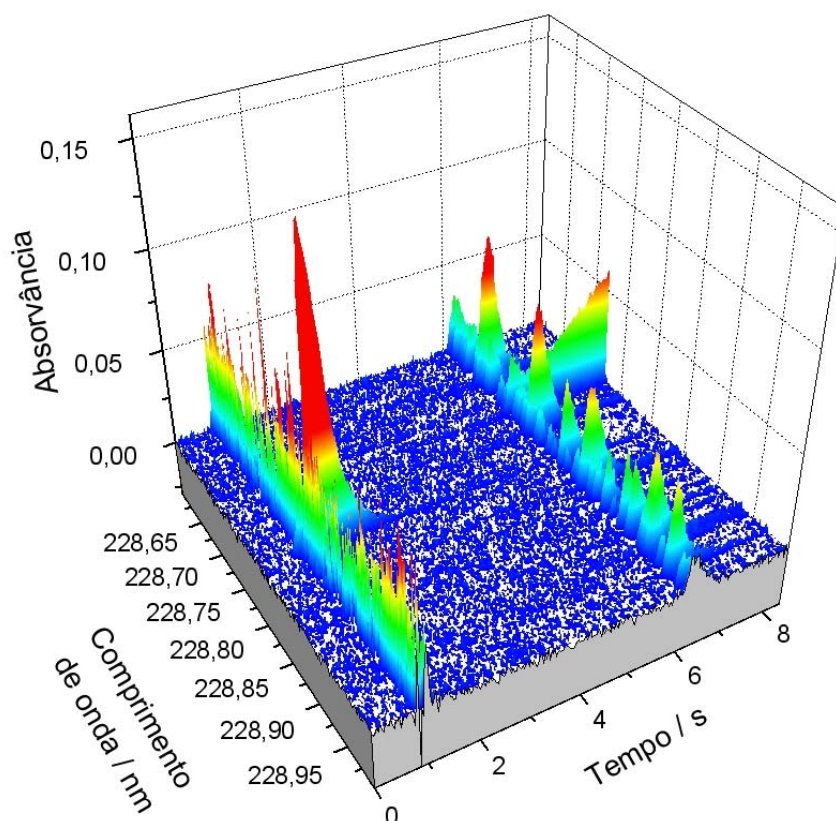


**Figura 7.** Perfil de absorvância para cádmio (—) e absorção de fundo (---) em suspensão de carvão, utilizando W-Ir como modificador permanente e  $T_{at}$  1600 °C. (a) Candiota,  $T_{pir}$  = 500 °C; (b) Candiota,  $T_{pir}$  = 600 °C; (c) BCR 180 Gas Coal,  $T_{pir}$  = 600 °C; (d) BCR No 180 Gas Coal,  $T_{pir}$  = 650 °C.



#### 4.5 MEDIDAS POR HR-CSAAS

Com o objetivo de investigar as interferências espectrais observadas nas Figuras 7a e 7c, foram realizadas medidas por HR-CS AAS. Uma vez que os dois equipamentos apresentam o mesmo tipo de forno (aquecimento transversal) e as medidas foram realizadas a partir de um mesmo tipo de tubo de grafite, recobertos com o mesmo modificador permanente, os resultados obtidos podem ser comparados. A configuração dos dois equipamentos é, no entanto, bastante diferente. O HR-CS AAS permite, entre outras coisas, a visualização de todo o ambiente espectral da linha analítica com alta resolução, o que torna a detecção e a eliminação das interferências espectrais, relativamente fáceis. A Figura 8 mostra o espectro resolvido no tempo e comprimento de onda para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em condições semelhantes as utilizadas na obtenção da Figura 7c.



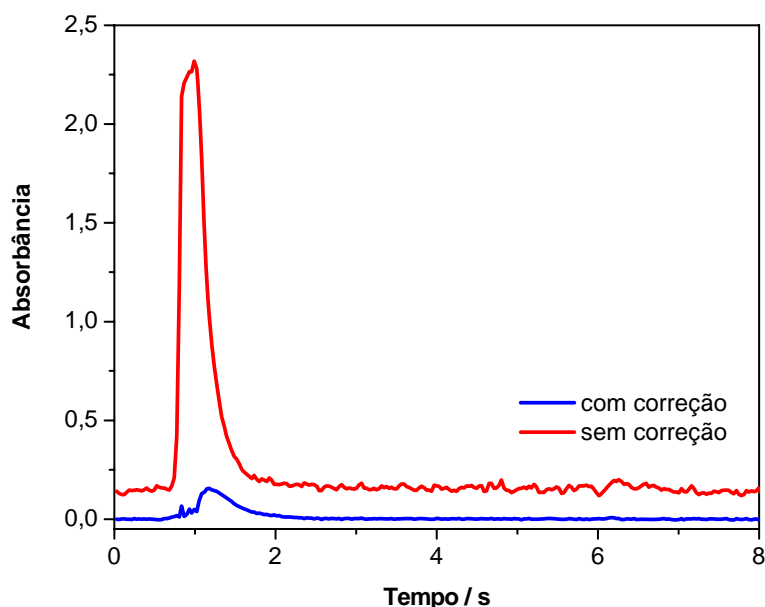
**Figura 8.** Espectro resolvido no tempo e comprimento de onda, obtido para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.  $T_{\text{pir}}: 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{at}}: 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Obviamente, a Figura 8 é muito mais rica em informações. O registro começa no início na etapa de atomização e inclui a etapa de limpeza, em aproximadamente 6 segundos,

onde se observa um fundo gerado por moléculas de fina estrutura rotacional. Contudo, nem essa absorção molecular, nem a presença de ferro, que surge em uma linha secundária em 228,725 nm<sup>68</sup> teriam sido causa de problemas na medida utilizando o corretor de deutério (Figura 7), já que, naquele caso, o limite de integração do sinal foi de 5s.

O prejuízo na medida é resultado do fundo contínuo que precede o sinal de cádmio. Devido à baixa temperatura aplicada durante a etapa de pirólise, a eliminação da matriz não é completa, e o sólido remanescente é vaporizado durante a etapa de atomização, o que ocasiona o aparecimento de fumaça no interior do tubo de grafite e, conseqüentemente, um significativo espalhamento da radiação da fonte pelas partículas do aerossol formado. Embora este sinal de fundo e o sinal do analito apareçam em diferentes tempos na etapa de atomização, existe ainda uma sobreposição entre os dois sinais, que faz com que a absorbância integrada média seja menor que o valor “real”, uma vez que o intervalo de integração do sinal transiente deve ser selecionado para excluir qualquer evento indesejável. Esse fenômeno pode ser observado em mais detalhes na Figura 9, que mostra a absorbância em relação ao tempo, gravada no pixel central a 228,802 nm, sem e com a correção do fundo.

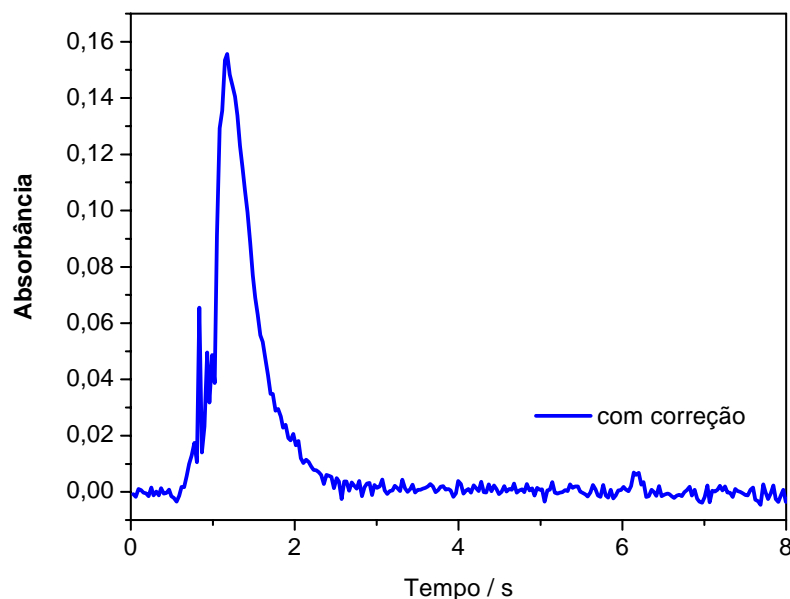
O aparecimento de fundo devido a componentes volatilizados da matriz, leva a absorbância a valores de aproximadamente 2,5, o que está além da capacidade de correção exibida por qualquer sistema de correção de fundo, particularmente do corretor de deutério.



**Figura 9.** Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.  $T_{\text{pir}}$ : 600 °C;  $T_{\text{at}}$ : 1600 °C.

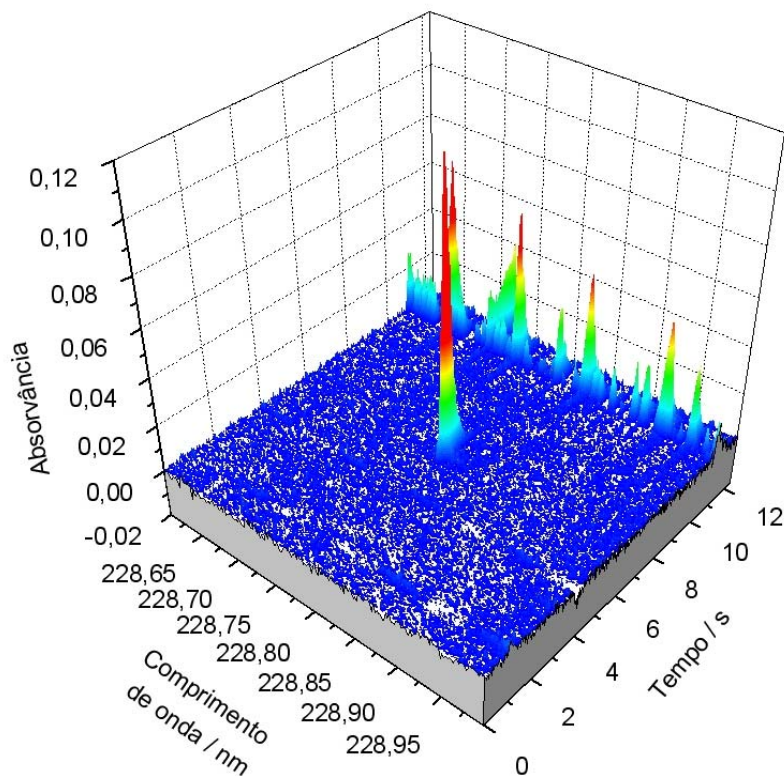
Com o HR-CS AAS, no entanto, a medida e a correção do fundo são simultâneas, resultando em uma correção muito mais eficiente, conforme pode ser observado na Figura 10.

A absorvância devida ao fundo é perfeitamente corrigida sem qualquer outro efeito além de um aumento do ruído no início da atomização, devido à extrema atenuação da radiação que chega ao detector nessas condições. Pode-se observar também que não é registrada absorção molecular durante a etapa de limpeza, o que significa que o fundo estruturado que aparece na Figura 8 não foi apenas resolvido da absorção do analito no tempo, mas também em comprimento de onda.

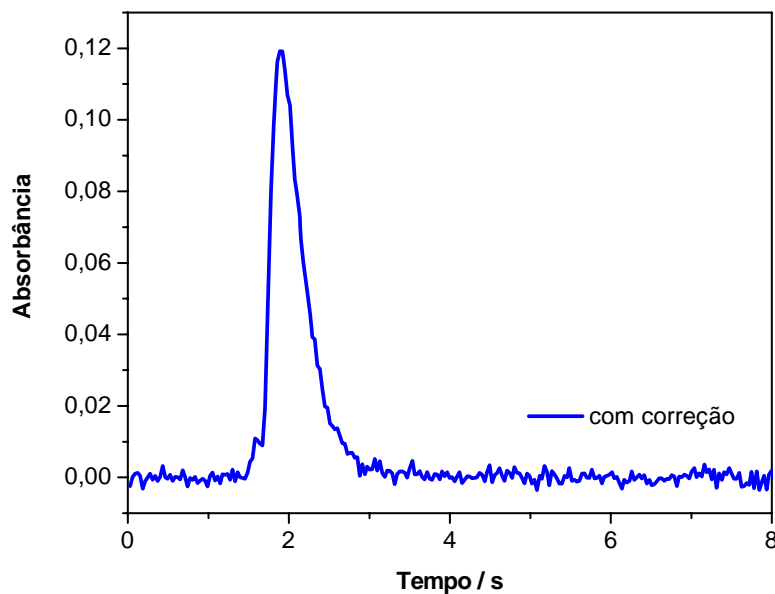


**Figura 10.** Perfil de absorvância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.  $T_{\text{pir.}}$ : 600 °C;  $T_{\text{at.}}$ : 1600 °C.

Conforme é mostrado na Figura 11, uma absorção de fundo mínima e um pulso bem definido de cádmio são observados quando uma temperatura de 700 °C é aplicada na etapa pirólise. Pode-se observar também o desaparecimento do fundo contínuo que precede o sinal de cádmio quando a temperatura de pirólise de 600 °C é aplicada. Isso está em concordância com resultados obtidos para medidas por HR-CS AAS, empregando amostragem direta de sólidos<sup>17</sup>. No entanto, na Figura 12, que mostra o sinal de absorvância em relação ao tempo, fica evidente que o valor do sinal diminui, o que é uma clara indicação de perda de analito, conforme previsto pelo perfil da curva de pirólise mostrado anteriormente na Figura 4b.

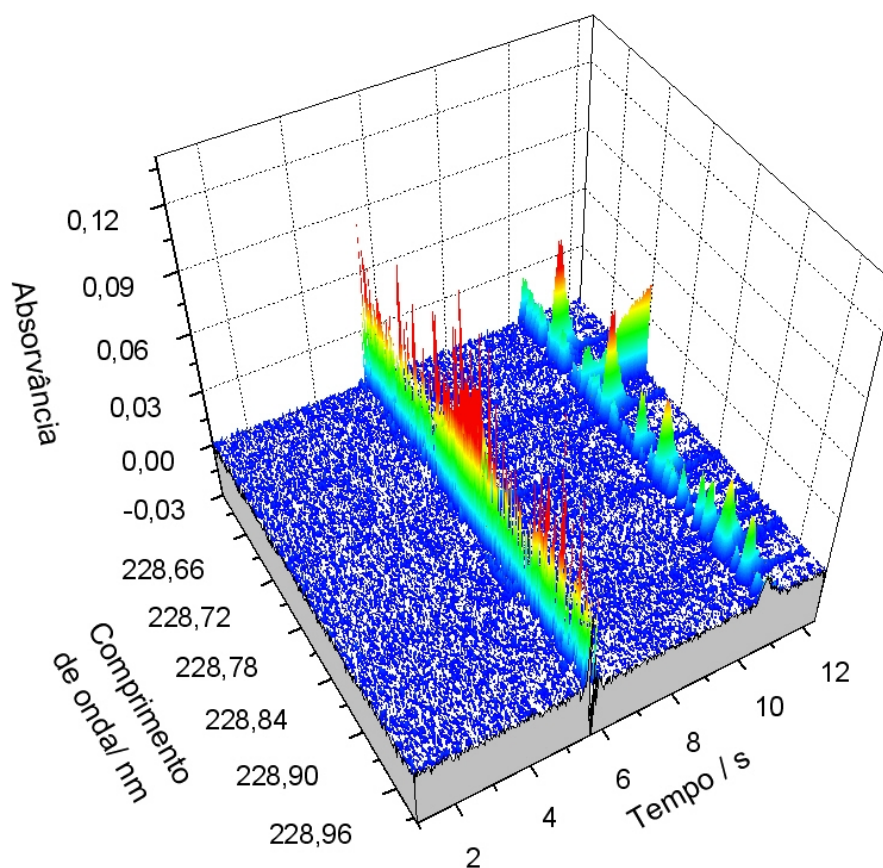


**Figura 11.** Espectro resolvido no tempo e no comprimento de onda obtido para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.  $T_{\text{pir}}$ : 700 °C;  $T_{\text{at}}$ : 1600 °C.

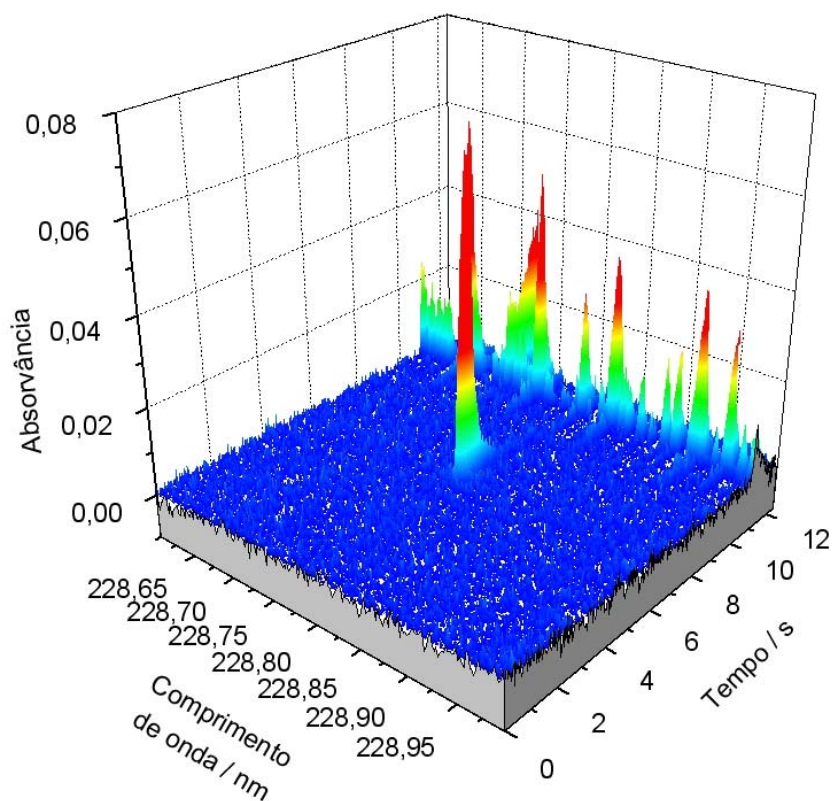


**Figura 12.** Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para o material de referência BCR No 180 Gas Coal em suspensão.  $T_{\text{pir}}$ : 700 °C;  $T_{\text{at}}$ : 1600 °C.

Já a amostra NIST 1630a quando submetida a uma temperatura de pirólise de 600 °C, apresenta, de forma semelhante ao material de referência BCR No 180 Gas Coal, um fundo contínuo que precede o sinal do cádmio, conforme pode ser observado na Figura 13. Quando a temperatura de pirólise é de 700 °C, esse fundo desaparece, conforme mostra a Figura 14. Esse aumento de temperatura de pirólise, no entanto, leva a perda de cádmio e aos resultados abaixo do valor esperado para essa amostra, apresentados na Tabela VII.



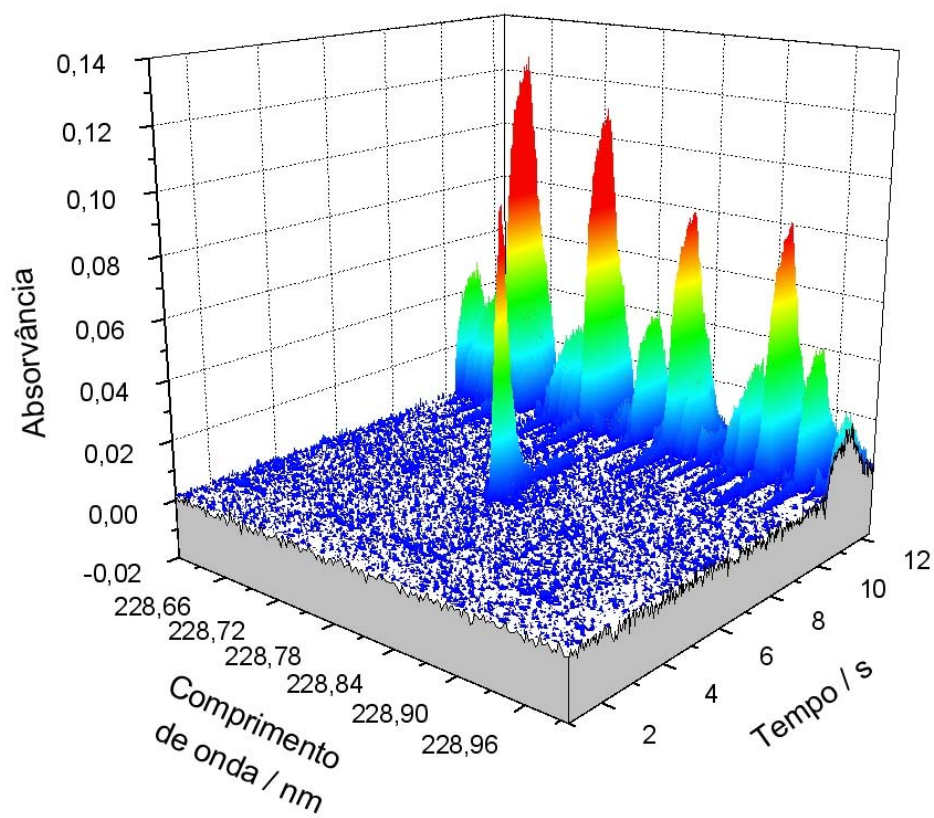
**Figura 13.** Espectro resolvido no tempo e no comprimento de onda obtido para a amostra NIST 1630a em suspensão.  $T_{\text{pir.}}$ : 600 °C.  $T_{\text{at.}}$ : 1600 °C.



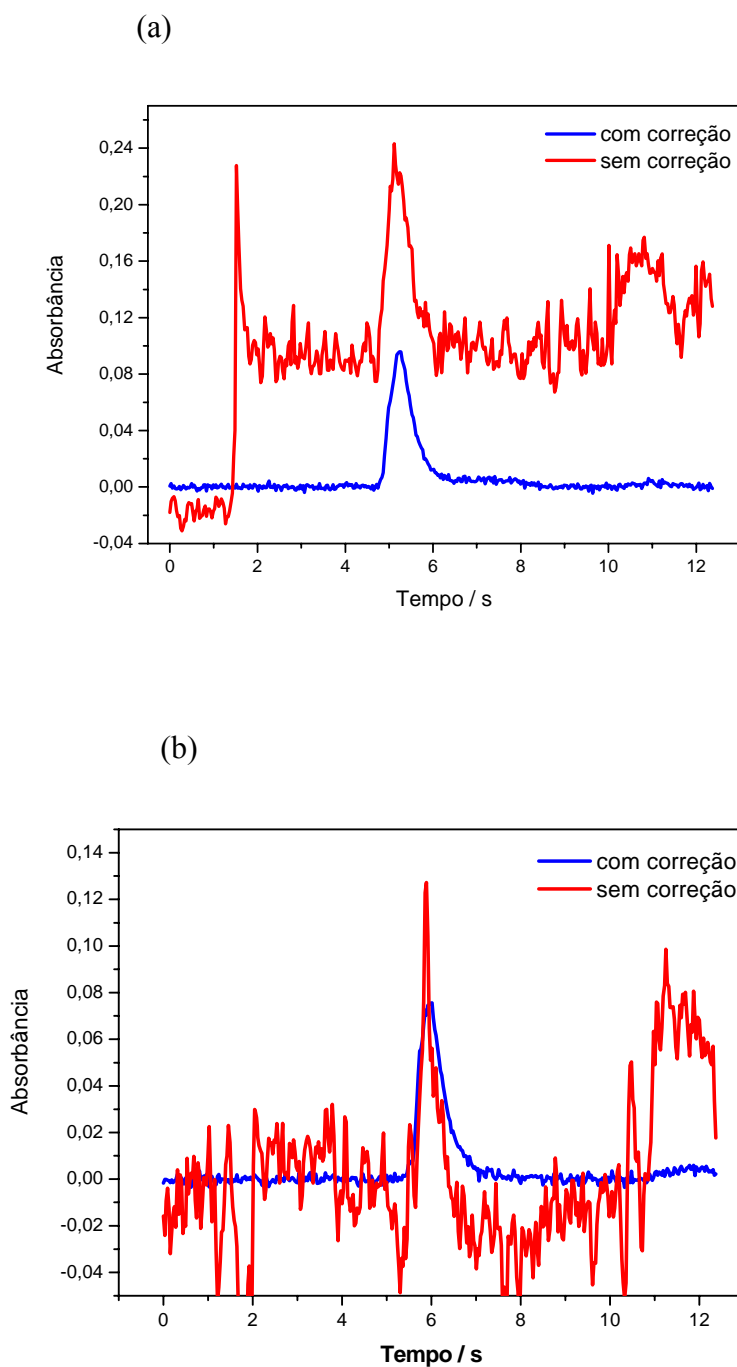
**Figura 14.** Espectro resolvido no tempo e no comprimento de onda obtido para a amostra NIST 1630a em suspensão.  $T_{\text{pir.}}$ : 700 °C.  $T_{\text{at.}}$ : 1600 °C.

No caso da amostra Candiota, conforme pode ser observado na Figura 15, não apresenta o fundo contínuo observado na Figura 8 para a amostra BCR No 180 Gas Coal, mesmo com a etapa de pirólise sendo realizada a uma temperatura de 600 °C, o que significa que essa temperatura pode ser aplicada sem prejuízo de sinal e sem risco de perda de analito. Essa possibilidade conduziu aos valores encontrados dentro do esperado para essa amostra. Outra diferença que se percebe ao comparar as duas amostras de carvão é o fato de que uma temperatura de pirólise de 700 °C para a amostra Candiota não acarreta em perda significativa de analito, o que é evidenciado pelos perfis de absorvância obtidos para essa amostra para temperaturas de pirólise de 600 °C e 700 °C, apresentados na Figura 16. Isso reforça a idéia de que componentes da matriz extraídos para a fase líquida podem causar prejuízo na eficiência do modificador permanente em estabilizar o cádmio.





**Figura 15.** Espectro resolvido no tempo e no comprimento de onda obtido para a amostra Candiota em suspensão.  $T_{\text{pir.}}$ : 600 °C;  $T_{\text{at.}}$ : 1600 °C.



**Figura 16.** Perfil de absorbância em relação ao tempo, medida no pixel central em 228,802 nm para a amostra Candiota em suspensão.  $T_{\text{pir}}$ : (a) 600 °C; (b) 700 °C.  $T_{\text{at}}$ : 1600 °C.



#### 4.5.1 Figuras de mérito obtidas por HR-CS AAS

Foram estabelecidas as figuras de mérito para caracterizar o método e realizar comparações com dados de literatura. Os resultados estão apresentados na Tabela VII. A massa característica de 1,0 pg e a sensibilidade da curva analítica foram semelhantes para Ir como modificador permanente a uma temperatura de pirólise de 600 °C e para Pd-Mg à uma temperatura de pirólise de 700 °C. Para Ru como modificador permanente, a massa característica foi maior e a curva de calibração menos sensível do que a obtida para Ir à uma temperatura de pirólise de 600 °C.

Tanto para Ir como para Ru, a sensibilidade fica prejudicada quando uma temperatura de pirólise de 700 °C é empregada, embora menos pronunciadamente para Ru. O melhor LOD obtido, de 0,6 ng g<sup>-1</sup> calculado para uma massa média 40 mg de amostra em 1,5 mL de diluente, foi obtido para Ir à uma temperatura de pirólise de 600 °C.

**Tabela VII.** Figuras de mérito para a determinação de cádmio em carvão por HR-CS AAS e amostragem por suspensão.

Modificador	T <sub>pir</sub> , °C	LOD, ng g <sup>-1</sup>	m <sub>o</sub> , pg	Regressão linear	r
400 µg de Ru	600	3,0	1,3	A = 0,00085 + 0,0034m	0,9999
	700	2,6	1,4	A = 0,00366 + 0,0031m	0,9990
400 µg de Ir	600	0,6	1,0	A = 0,00582 + 0,0041m	0,9989
	700	1,5	1,5	A = 0,00014 + 0,0029m	0,9998
Pd - Mg	700	3,0	1,0	A = -0,00114 + 0,0047m	0,9998

A comparação dos valores obtidos para as figuras de mérito para a determinação de cádmio por LS AAS com temperatura de pirólise de 600 °C, apresentados na Tabela V com os apresentados na Tabela VII, confirmam a melhor sensibilidade das medidas por HR-CS AAS que é função da melhor relação S/N e da efetiva correção de absorção de fundo. Comparando-se os resultados obtidos para o tubo recoberto com 400 µg Ir, que foi o que apresentou melhor desempenho tanto para as medidas por LS AAS como por HR-CS AAS,

observa-se menores LOD e  $m_o$ , coeficientes de correlação muito próximos e curva de calibração mais sensível.

#### 4.5.2 Resultados analíticos obtidos por HR-CS AAS

Com base nas investigações realizadas, materiais de referência e uma amostra de carvão foram analisadas por HR CS AAS, empregando Ir e Ru como modificadores permanentes, com temperaturas de pirólise 600 e 700 °C, além do modificador convencional de Pd-Mg a uma temperatura de pirólise de 700 °C.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela VIII, exceto para algumas situações, onde não foram obtidos resultados reprodutivos.

Os resultados não se mostraram consistentes e não houve uma combinação de modificador permanente e temperatura de pirólise que fornecesse resultados satisfatórios para todas as amostras de carvão analisadas. A qualidade dos resultados é, obviamente, dependente da composição da matriz de cada amostra. Apenas para a amostra de carvão Candiota os resultados obtidos nas condições testadas não foram significativamente diferentes do valor de referência. Para os materiais de referência NIST SRM 1630a e NIST 1635, todos os resultados encontrados estão abaixo do valor certificado. Para as demais amostras analisadas, os melhores resultados foram os obtidos com o modificador convencional de Pd-Mg. Os resultados abaixo do valor certificado obtidos, apesar da eficiente correção do fundo evidenciada na Figura 10 para a amostra BCR No 180 Gas Coal, podem ser explicados pelo reduzido tempo de permanência do vapor atômico no interior do tubo. Uma vez que o sinal de fundo, que é causado pela volatilização da matriz, está sobreposto ao sinal do analito, é provável que parte dos átomos seja removida do tubo juntamente com esta.

O fato de terem sido obtidos valores tanto abaixo como acima dos esperados, quando uma temperatura de 700 °C é empregada na etapa de pirólise, indica que a perda de analito das suspensões de carvão pode ser maior ou menor do que a observada para o padrão aquoso, dependendo das características individuais da amostra e do modificador empregado.

**Tabela VIII.** Determinação de cádmio em carvão por HR-CS AAS e amostragem por suspensão, empregando diferentes modificadores e temperaturas de pirólise.

Amostra ou material de referência	Valor certificado ou de referência $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado / $\mu\text{g g}^{-1}$				
		400 $\mu\text{g}$ de Ru		400 $\mu\text{g}$ de Ir		Pd - Mg
		$T_{\text{pir. 600 }^\circ\text{C}}$	$T_{\text{pir. 700 }^\circ\text{C}}$	$T_{\text{pir. 600 }^\circ\text{C}}$	$T_{\text{pir. 700 }^\circ\text{C}}$	$T_{\text{pir. 700 }^\circ\text{C}}$
Candiota	$0,081 \pm 0,009^1$	$0,092 \pm 0,003$	$0,093 \pm 0,01$	$0,073 \pm 0,006$	$0,083 \pm 0,008$	$0,079 \pm 0,01$
BCR 180	$0,212 \pm 0,011$	n.d.	$0,124 \pm 0,012$	$0,163 \pm 0,01$	$0,201 \pm 0,021$	$0,210 \pm 0,04$
SARM 19	$0,134 \pm 0,016^2$	$0,089 \pm 0,006$	$0,079 \pm 0,010$	$0,093 \pm 0,009$	$0,120 \pm 0,012$	$0,090 \pm 0,010$
SARM 20	$0,05 \pm 0,01^2$	$0,07 \pm 0,009$	$0,05 \pm 0,002$	$0,07 \pm 0,006$	$0,08 \pm 0,004$	$0,07 \pm 0,001$
NIST 1630 a	$0,073 \pm 0,003^2$	n.d.	$0,041 \pm 0,009$	$0,046 \pm 0,01$	$0,050 \pm 0,007$	$0,042 \pm 0,004$
NIST 1632 b	$0,0573 \pm 0,0027$	$0,0450 \pm 0,008$	$0,0360 \pm 0,02$	n.d.	$0,0570 \pm 0,005$	$0,0530 \pm 0,01$
NIST 1635	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,004$	$0,01 \pm 0,002$	n.d.	$0,02 \pm 0,003$	$0,02 \pm 0,005$

<sup>1</sup> Referência. [13]

<sup>2</sup> Referência. [17]

n.d. = não determinado

## 5 CONCLUSÕES

A proposta inicial deste trabalho consistiu em unir em um procedimento único, prático e adequado ao trabalho de rotina, as vantagens exibidas pela amostragem por suspensão e o emprego de modificadores permanentes. Para isso foram utilizados o preparo das suspensões e o procedimento para recobrimento dos tubos, previamente otimizados pelo grupo<sup>13,14</sup>.

A partir do presente estudo, pode-se concluir primeiramente, que a amostragem por suspensão aliada a modificadores permanentes não é adequada para amostras de carvão, uma vez que a facilidade no manuseio e preparo das amostras é certamente menos importante do que a precisão nos resultados e a robustez do método. A razão disso é o pobre efeito de estabilização térmica do cádmio na forma de suspensões proporcionada pelos modificadores permanentes testados. Os modificadores permanentes apresentam maior poder de estabilização quando empregados em SS GF AAS, apesar de não haver um contato efetivo entre o modificador e o analito nessa forma de amostragem.

Com relação aos modificadores permanentes testados, contraditoriamente ao reportado em algumas publicações, a combinação W-PGMs exibe menor poder de estabilização quando comparada aos PGMs aplicados diretamente na plataforma de grafite.

A partir do estudo com o HR-CS AAS, observou-se que a natureza das interferências observadas nesse trabalho, conduzem a sinais de fundo que chegam a uma absorbância de até 2,5, o que está além da capacidade de correção exibida por qualquer sistema convencional de correção de fundo, principalmente o de fonte de deutério. Já com HR-CS AAS a medida e a correção do fundo são estritamente simultâneas, resultando em uma medida livre de interferências.

A baixa recuperação obtida para algumas amostras nas condições testadas, sugere a necessidade de se avaliar para cada tipo de carvão, a temperatura de pirólise que estabeleça a melhor condição para a remoção dos concomitantes sem perda de analito. Esse procedimento obviamente é inviável, tanto para os objetivos desse estudo em função do custo dos materiais de referência, como para fins de rotina.

Cabe salientar que um novo estudo com relação à composição do diluente empregado para o preparo das suspensões, pode levar a uma condição onde não se observe a degradação do poder de estabilização oferecida pelo modificador permanente e seja possível o emprego de maiores temperaturas de pirólise para eliminação de concomitantes.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abreu, S. F.; *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Edgar Blucher, 1973. v. 2.
2. Popovic, A.; Djordjevic, D.; Polic P.; *Environment International*. **2001**, 26, 251- 255.
3. Xu, M.; Yan, R.; Zheng, C.; Qiao, Y.; Han, J.; Sheng, C.; *Fuel Processing Technology*. **2003**, 85, 215 - 237.
4. Swaine, D. J.; *Fuel Processing Technology*. **2000**, 65-66, 21-33.
5. Zjusz-Zubek, E.; Konieczynski, J.; *Fuel*. **2003**, 82, 1281-1290.
6. Kontopoulos, A., Acid Mine Drainage control, and effluent treatment in the mining industry, University of Concepcion – Chile.
7. Teixeira, E. C.; Pires, M. J. R. *Meio Ambiente e carvão* . Porto Alegre, FINEP / CAPES / PADCT / GTM / PUC RS/UFSC/FEPAM 2002. Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental 2.
8. Lu, H.; Chen, H.; Li, W.; Li, B.; *Fuel*, **2004**, 83, 39 – 45.
9. MANAHAN, Stanley E. *Environmental chemistry*. 7<sup>th</sup>.ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000. 898p.
10. Larini, L.; *Toxicologia*.3<sup>a</sup> ed. São Paulo; Editora Manole Ltda, 1997.
11. Lachas, H.; Richaud, R.; Herod, A. A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R.; Jarvis, K.E.; *Analyst*. V. **1999**, 124, 177 -184.
12. Ohki, A.; Nakajima, T.; Yamashita, H.; Iwashita, A.; Takanashi, H.; *Fuel Processing Technology*. **2004**, 85, 1089 -1102.
13. Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B.; *Talanta*. **1999**, 50, 1035 - 1043.
14. Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Welz, B.; Lima, E. C.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2001**, 56, 1859-1873.
15. Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, **1999** Wiley-VCH, 3<sup>a</sup> ed. Weinheim.
16. Silva, A. F.; Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado, **2004**.
17. Borges, D. L. G., Determinação de metais traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução e com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma

indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, **2005**.

18. Acar, O.; *Analytica Chimica Acta*. **2005**, 545, 244-251.
19. Ebdon, L.; Wilkinson, J. R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1987**, 2, 39-44.
20. Ebdon, L.; Wilkinson, J. R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1987**, 2, 325-328.
21. Ebdon, L.; Foulkes, M. E.; Parry, H. G. M.; Tye, C. T.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1988**, 3, 753 -761.
22. Ebdon, L.; Parry, H. G. M.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1987**, 2, 131-134.
23. Pollock, E. N. Trace impurities in coal by wet chemical methods. In: Babu SP (ed), *Trace Elements in Fuel*, American Chemical Society, Washington, DC, 1975, pp. 23-34.
24. Kingston, H. M.; Haswell, S., Microwave enhanced chemistry, American Chemical Society Professional Book Series, ACS, Washington, DC **1997**.
25. Fadda, S.; Rivoldini, A.; Cau, I.; *Geostandards Newsletter* .**1995**, 19: 41-54.
26. Liu, J.; Sturgeon, R.E.; *Ciencia*. **1995**, 3 : 127-138.
27. Baralkiewicz, D.; Gramowska H.; *Analytica Chimica Acta*. **2004**, 510, 249-256.
28. Bradshaw, D.; Slavin, W.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1989**, 44, 1245-1256.
29. Cal-Prieto, M.J.; Felipe-Sotelo, M.; Carlosena, A.; Andrade, J. M.; López-Mahía, P.; Muniategui, S.; Prada, D.; *Talanta*. **2001**, 56, 1-51.
30. Miller-Ihli, N. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1994**, 9, 1129 -1134.
31. Miller-Ihli, N. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1988**, 3, 73 - 81.
32. Bermejo-Barrera, P.; Barciela-Alonso, C.; Aboal-Somoza, M.; Bermejo-Barrera, A.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1994**, 9, 469-481.
33. Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Pineiro, A.; Moreda-Pineiro J.; Bermejo-Barrera A.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1997**, 12, 301-306.
34. Goodall, P.; Foulkes, M.E.; Ebdon, L.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1993**, 48, 1563 -1577.
35. Ebdon, L.; Foulkes, H.; O'Hanlon, K.; *Analytica Chimica Acta*. **1995**, 311, 123 -134.
36. Córdoba, M. H.; Garcia, I. L.; *Talanta*. **1991**, 38, 1247 - 1251.
37. Karwowska, R.; Jackson, K. W.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1987**, 2, 125-129.
38. Hinds, M. W.; Jackson, K. W.; *Atomic Spectroscopy*. **1991**, 12, 109 – 110.

39. Bendicho, D.; Loos-Vollebregt, M. C. T.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1990**, 45, 695 -710.
40. Borges, D. L. G.; Dias, L. F.; da Veiga, M. A. M. S.; Curtius, A. J.; *Journal Brazilian Chemical Society*. **2003**, Vol. 14, No. 2, 291-296.
41. Maia, S. M.; Pozebon, D.; Curtius, A. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2003**, 18, 330-337.
42. Magalhães, C. E. C.; Arruda, M. A. Z.; *Química Nova*. **1998**, 21, 459 – 466.
43. Baralkiewicz, D.; Siepak, J.; *Analytica Chimica Acta*. **2001**, 437, 11-16.
44. Schaffer, U.; Krivan, V.; *Spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy*. **1996**, 51, 1211-1222.
45. Vinas, P.; Pardo-Martínez, M.; Hernandez-Córdoba, M.; *Analytica Chimica Acta*. **2000**, 412, 121-130.
46. Miller-Ihli, N. J.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **1993**, 345, 482-489.
47. Ebdon, L.; Parry, H. G. M.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1988**, 3, 131-134.
48. Liao, H.; Jiang, S.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **1999**, 54, 1233-1242.
49. Bulska, E.; Liebert-Ilkowska, K.; Hulanicki, A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1998**, 53, 1057-1062.
50. Schlemmer, G.; Welz, B.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1986**, 41, 1157-1271.
51. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi, J.R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1992**, 7, 1257-1271.
52. Volynsky, A. B.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1998**, 53, 509-535.
53. Tsalev, D. L.; Slaveykova, V. I.; Lampugnani, L. A. D'Ulivo; Georgieva, R.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2000**, 55, 473-490.
54. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtius, A. J.; *Microchemical Journal*. **1998**, 60, 249-257.
55. Tsalev, D. L.; Slaveykova, V. I.; *Spectrosc. Lett.* **1992**, 25, 221-238.
56. Tsalev, D. L.; D'Ulivo, A.; Lampugnani, A.; Di Marco, M.; Zamboni, R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1995**, 10, 1003-1009.
57. Volynski, A. B.; Krivan, V.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1997**, 12, 333-340.
58. Volynski, A. B.; Tikhomirov, S.V.; *Journal of Analytical Chemistry*. **1998**, 53, 718-721.

59. Lima, E. C.; Krug, F. J.; Ferreira, A. T.; Barbosa Jr, F.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 269-274.
60. Volynsky, A. B.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2000**, 55, 103-150.
61. Pereira, L. A.; Amorin, I. G.; Silva, J. B. B.; *Talanta*. **2004**, 64, 395-400.
62. Lima, E. C.; Barbosa, R.V.; Brasil, J. L.; Santos, A. H. P.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2002**, 17, 1523-1529.
63. Lima, E. C.; Barbosa, R.V.; Vagheti, C.P.; Ferreira, L. S.; *Atomic Spectroscopy*. **2002**, 23, 135-142.
64. Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2005**, v. 381, 69-71.
65. Ortner, H. M.; Bulska, E.; Rhor, U.; Schlemmer, G.; Weinbruch, S.; Welz, B.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2002**, 57, 1835-1853.
66. Heitmann, U.; Schütz, M.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **1996**, 51, 1095-1105.
67. Welz, B.; Becker-Ross,H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M. G. R. *Journal Brazilian Chemical Society*. **2003**, Vol. 14, No. 2, 220-229.
68. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-resolution Continuum Source AAS*; Wiley-VCH, Weinheim, Nova Iorque, 2005.
69. Welz, B.; Borges, D. G. L.; Heitmann, U.; Florek, S.; Huang, M. D. in Food Analysis, S. Caroli (ed) in press, 2005.
70. Borges, D. G. L.; Curtius, A.; Welz, B.; Heitmann, U. *Revista Analytica*, 18, Agosto / setembro **2005**.
71. Welz, B., Vale, M. G. R.; *Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques*, em J. Cazes (ed.), Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, Marcel Dekker, new York, 2004.
72. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Silva, M. M.; Becker-Ross, H.; Huang, M.D.; Florek, S.; Heitmann, U.; *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **2002**, 57, 1043-1055.
73. Silva, A. F.; Borges, D.L.G; Welz, B.; Vale, M.G. R.; Silva, M.M.; Klassen, A.; Heitmann, U.; *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2004**, 59, 841-850.
74. Vale, M. G. R.; Damin, I. C. F.; Klassen, A.; Silva, M. M.; Welz, B.; Silva, A. F.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Heitmann, U.; *Microchemical Journal*, **2004**, 77, 131-140.
75. Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2005**, 60, 693-698.



## **7 TRABALHOS FUTUROS**

A determinação de cádmio em amostras de carvão na forma de suspensões aliada ao emprego de modificadores permanentes apresenta vantagens operacionais significativas. Assim sendo, novos estudos com relação à composição do diluente, na busca de uma combinação que promova uma boa extração do analito para a fase líquida e resulte em uma suspensão estável sem que o poder de estabilização do modificador seja afetado, podem trazer uma contribuição importante para determinações de rotina.

## 8 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### 8.1 RESUMOS DE TRABALHOS EM EVENTOS

#### 1 - 7<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry

**Título:** Investigation of chemical modifiers for the determination of thalium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry

**Autoria:** Maria Goreti R. Vale; Márcia M. Silva; Bernhard Welz; Liane Bianchin; Aline Klassen; Isabel C. S. Ferreira.

**Sessão:** Poster

**Local:** Florianópolis, SC - Brasil

**Data:** 07 a 12 de abril de 2002

#### 2 - XVI Salão de Iniciação Científica

**Título:** Estudo da viabilidade do uso de Ru-W como modificadores químicos permanentes na determinação de cádmio em amostras de carvão por GF AAS.

**Autoria:** Daniela Nadvorny; Morgana B. Dessuy; Felipe Antônio L Sanchez; Liane Bianchin; Márcia M. Silva; Maria Goreti R. Vale.

**Sessão:** Poster

**Local:** UFRGS, Porto Alegre, RS - Brsail

**Data:** 25 – 29 de outubro de 2004

#### 3 - 8<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry

**Título:** Feasibility study or using ruthenium and tungsten as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal by slurry sampling GF AAS with line source and continuum source AAS

**Autoria:** Liane Bianchin; Felipe L. Sanchez; Morgana B. Dessuy; Maria Goreti R. Vale; Walter N. L. dos Santos; Sergio L. C. Ferreira; Bernhard Welz.

**Sessão:** Poster

**Local:** Paraty, RJ - Brasil

**Data:** 01 a 06 de agosto de 2004

**4 - 13º Encontro Nacional de Química Analítica**

**Título:** Determinação de cádmio em carvão por GF AAS: Avaliação do uso de Ir e Ru como modificadores permanentes.

**Autoria:** Liane Bianchin; Daniela Nadvorny; Maria Goreti R. Vale; Márcia M. Silva.

**Sessão:** Poster

**Local:** Niterói, RJ - Brasil

**Data:** 12 a 16 de setembro de 2005

**5 - XVII Salão de Iniciação Científica**

**Título:** Uso de modificadores permanentes e amostragem por suspensão para a determinação de metais em carvão.

**Autoria:** Daniela Nadvorny; Camila L. Zardo; Liane Bianchin; Márcia M. Silva; Maria Goreti R. Vale.

**Sessão:** Poster

**Local:** UFRGS, Porto Alegre, RS - Brasil

**Data:** 17 – 21 de outubro de 2005.

**6- XIII Encontro de Química da Região Sul**

**Título:** Avaliação comparativa do uso de modificadores permanentes na determinação de cádmio em amostras de carvão em suspensão por GF AAS.

**Autoria:** Daniela Nadvorny; Liane Bianchin; Márcia M. Silva; Maria Goreti R. Vale.

**Sessão:** Poster

**Local:** UFSC, Florianópolis, SC - Brasil

**Data:** 17 – 21 de outubro de 2005.

## 8.2 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

### 1 – Artigo submetido

#### **Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry**

Autoria: Liane Bianchin; Daniela Nadvorny; Alessandra Furtado da Silva; Maria Goreti Rodrigues Vale; Márcia Messias da Silva; Walter N.L. dos Santos; Sérgio L. C. Ferreira; Bernhard Welz; and Uwe Heitmann.

*Microchemical Journal*

Data da submissão: 12 de setembro de 2005