

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**IDENTIFICAÇÃO E CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS
NA DETERMINAÇÃO DE Pb EM AMOSTRAS DE PÓ DE ESTRADA
USANDO ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

SUSANE SCHOSLER FICK

Porto Alegre, Agosto/2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SUSANE SCHOSSLER FICK

**IDENTIFICAÇÃO E CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS
NA DETERMINAÇÃO DE Pb EM AMOSTRAS DE PÓ DE ESTRADA
USANDO ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

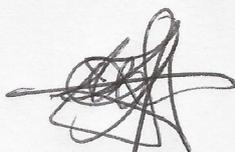
Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora

Porto Alegre, Agosto/2018.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2016 e agosto/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

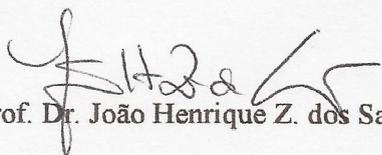
Comissão Examinadora:



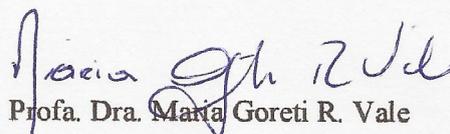
Prof. Dr. Fábio Grandis Lepri



Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

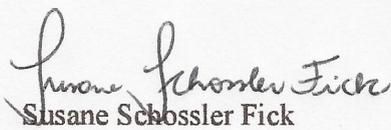


Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos



Prof. Dra. Maria Goreti R. Vale

Orientadora



Susane Schossler Fick

Mestranda

AGRADECIMENTOS

A Deus por me sustentar com seu amor incondicional.

Aos meus pais Milton e Liane, e ao meu irmão Rodrigo, por serem exemplos de vida e amor, pelas palavras de incentivo e ensinamentos.

Ao meu marido e amor da minha vida Tiago, por fazer dos meus sonhos os seus e estar comigo em todos os momentos.

À Profa. Maria Goreti pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela orientação, amizade, carinho, incentivo e confiança demonstrados nestes dois anos de aprendizagem.

Ao Prof. Bernardo Welz por todas as contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, pelo carinho e apoio. Também, pelos dados de MOSES obtidos com o grupo de pesquisa de Helmut Becker-Ross, do ISAS Berlim.

À Profa. Patricia Smichowski pelas amostras de pó de estrada cedidas.

Às Professoras Morgana e Márcia pela amizade e apoio durante o mestrado.

Aos colegas de laboratório: Álvaro, Alex, Eliana, Wiliam, Josi, Leandro, Marianna, Raimundo, Thais, Gabriele, Rafaela, Carla e Natália pelo companheirismo, amizade, apoio e momentos de descontração compartilhados. Em especial à Carol pela participação no desenvolvimento deste trabalho. Grande agradecimento ao amigo Xicó pelas inúmeras discussões científicas, sugestões, por sua imensa prestatividade, apoio, paciência e amizade. À Deninha e à Mari pela amizade e incentivo.

Aos colegas de curso pelo companheirismo e ensinamentos compartilhados, em especial ao Rogério, Juliana e Leandro.

A todos os meus amigos que de alguma forma me incentivaram e me ajudaram ao longo deste período.

Aos professores, funcionários e ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS pela oportunidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. Fick, S.S.; Vale, M.G.R.; Smichowski, P.; Nakadi, F.V.; Fujiwara, F.; Determination of Pb in road dust by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis; **14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Vitória, ES, Brasil, 2017. (Pôster)**

2. Fick, S.S.; Nakadi, F.V.; Smichowski, P.; Fujiwara, F.; Vale, M.G.R.; Investigation of spectral interferences on the determination of Pb in road dust samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry; **Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, Pisa, Itália, 2017. (Pôster)**

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO

1. Fick, S.S.; Nakadi, F.V.; Fujiwara, F.; Smichowski, P.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; de Andrade, J.B. Investigation of spectral interference in the determination of Pb in road dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **2018**, *33*, 593-602.

Este artigo faz parte da coleção temática *Analytical Atomic Spectrometry in South America* (<http://rsc.li/south-america>).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 Tráfego rodoviário e poluição ambiental.....	1
1.2 Determinação elementar em pó de estrada	5
1.3 Espectrometria de absorção atômica	7
1.4 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....	10
1.5 Moléculas diatômicas em HR-CS AAS	15
1.6 Justificativa e objetivos	21
2. Procedimentos experimentais.....	22
2.1 Instrumentação.....	22
2.2 Reagentes e soluções	23
2.3 Amostras e materiais de referência certificados	24
3. Resultados e discussão	28
3.1 Determinação de Pb em amostras de pó de estrada.....	28
3.1.1 Otimização do programa de temperatura e modificador químico.....	28
3.1.2 Identificação e correção de fundo estruturado	30
3.1.2.1 Molécula AlCl.....	32
3.1.2.2 Molécula SiO	33
3.1.2.3 Molécula SiS.....	35
3.1.2.4 Molécula CS	38

3.1.3 Avaliação das asas da linha analítica.....	43
3.1.4 Parâmetros de mérito	49
3.1.5 Análise dos materiais de referência e das amostras	51
4. Conclusões	54
5. Referências bibliográficas	55
ANEXO.....	66
A. Trabalho publicado em periódico oriundo da dissertação	66

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Frota nacional de veículos em circulação por ano. Fonte: Ministério das Cidades, Denatran. 1
- Figura 2.** Representação esquemática das vias de dispersão de poluentes em ambientes adjacentes a estradas. (Adaptado de Werkenthin *et al.*)..... 2
- Figura 3.** Esquema dos componentes principais empregados em um espectrômetro de absorção atômica. 8
- Figura 4.** Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de HR-CS AAS. (Adaptado de Welz *et al.*)..... 10
- Figura 5.** Espectros do material de referência certificado BCR-723, SiS e Pb após correção LSBC usando SiS como referência. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. (Dados obtidos para este trabalho)..... 13
- Figura 6.** Esquema demonstrativo de uma transição eletrônica molecular, com: (A) contribuições vibracionais (linhas contínuas); (B) contribuições rotacionais (linhas tracejadas). E_0 representa o estado fundamental e E_1 o estado excitado. (Adaptado de Struve)..... 16
- Figura 7.** Espectro de absorção de SiS entre 260 e 330 nm, com cabeças de banda indicadas pelo número quântico vibracional correspondente. Linhas atômicas adicionais de Na aparecem em 268,043 nm e 285,29 nm. (Adaptado de Huang *et al.*). 18
- Figura 8.** Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula SiS na região de 261,418 nm, obtido com 0,1 mg de Na_2SO_4 e 2 µg de Si. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. (Dados obtidos para este trabalho)..... 18
- Figura 9.** Espectros de absorção das moléculas SiS (A) e AlCl (B) na região de 261,418 nm, obtidos a partir de soluções de Na_2SO_4 e Si, e de Al em HCl, respectivamente. Os três espectros de cada molécula correspondem ao mesmo sinal usando diferentes modos de correção para estabelecer a linha base: (—) modo dinâmico; (—) IBC; (—) IBC-m. O nível “zero” está indicado pela linha pontilhada..... 20
- Figura 10.** Locais das coletas realizadas na cidade de Porto Alegre. A1 se encontra na Avenida Ipiranga, nas proximidades da PUC/RS, A2 e A3 estão no Campus do Vale da UFRGS, nas proximidades da entrada do campus e do terminal de ônibus, respectivamente..... 26

Figura 11. Locais das coletas realizadas na cidade de Bueno Aires. Z1e Z2 são áreas residenciais, Z3 está localizada no centro geográfico da cidade, perto de um grande parque e Z4 é caracterizada por uma mistura de usos residencial e industrial.	27
Figura 12. Influência da massa de modificador químico Pd/Mg no sinal de absorvância integrada de: (■) 100 ng de Pb em solução aquosa e (○) amostra de pó de estrada (valores de A_{int} normalizados para 0,3 mg de amostra). $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2300\text{ °C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão (n=5).	28
Figura 13. Curva de pirólise ($T_{atom} = 2300\text{ °C}$) e atomização ($T_{pir} = 900\text{ °C}$) para Pb. (■) 100 ng de Pb em solução aquosa e (○) amostra de pó de estrada (valores de A_{int} normalizados para 0,3 mg de amostra). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. As barras de erro correspondem ao desvio padrão (n=5).	29
Figura 14. Espectros de absorção resolvidos temporalmente para Pb na região de 261,418 nm, obtidos com: (A) 0,6 mg do CRM SO-2; (B) 0,3 mg de amostra de pó de estrada (M5-C). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2300\text{ °C}$	30
Figura 15. Espectros de absorção das moléculas AlCl, SiO, SiS, e CS na região de 261,418 nm, obtidos com: (A) 0,4 μg de Al e 0,8 μL de HCl; (B) 0,2 mg de sílica; (C) 0,1 mg de Na ₂ SO ₄ e 2 μg de Si; (D) 0,5 mg de Na ₂ SO ₄ (Triton X-100 como fonte de carbono). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico, com exceção de AlCl. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{vap} = 2300\text{ °C}$. A linha tracejada indica a posição da linha analítica de Pb (CP).....	31
Figura 16. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula AlCl na região de 261,418 nm, obtido com 0,4 μg de Al e 0,8 μL de HCl . $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{vap} = 2300\text{ °C}$	32
Figura 17. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula SiO na região de 261,418 nm, obtido com 0,2 mg de sílica. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{vap} = 2300\text{ °C}$	34
Figura 18. Espectros de absorção resolvidos temporalmente para Pb na região de 261,418 nm após correção LSBC usando os espectros de referência de AlCl e SiO, obtidos com: (A) 0,6 mg do CRM SO-2; (B) 0,3 mg de amostra de pó de estrada (M5-C). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{pir} = 900\text{ °C}$ e $T_{atom} = 2300\text{ °C}$	35

- Figura 19.** Perfis dos picos de absorvância em função do tempo para Pb obtidos com 0,6 mg do CRM SO-2, avaliando-se apenas o *pixel* central, com e sem correção LSBC. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 35
- Figura 20.** Esquema óptico do protótipo construído no ISAS. 1 – Fonte de radiação contínua; 2, 5 e 8 – espelhos elípticos; 3 – atomizador; 4 – divisor de feixe; 6, 9, 11 – espelhos planos; 7 – fenda de entrada DEMON; 10 – fenda de entrada MOSES; 12 – espelho parabólico; 13 – sistema de pré-dispersão da radiação composto por dois prismas Littrow; 14a, 14b – redes de difração *echelle*; 15 – detector CCD. (Adaptado de Huang *et al.* e Geisler *et al.*) 36
- Figura 21.** Comparação dos espectros de absorção da molécula SiS na região de 261,418 nm, obtidos utilizando forno de grafite e: (A) HR-CS AAS com 22 µg de S (Na_2SO_4) e 2 µg de Si; (B) MOSES com 5 µg de S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e 25 µg de Si (dados cedidos pelo ISAS). Uma solução padrão de Si (SiCl_4 em 14% NaOH) foi utilizada em ambos os estudos. Pd/Mg e Zr, respectivamente, como modificador químico. 37
- Figura 22.** Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula CS na região de 261,418 nm, obtido com 0,5 mg de Na_2SO_4 . 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 39
- Figura 23.** Influência da massa de Si na geração das moléculas SiS e CS. Espectros obtidos com 60 µg de S utilizando: (A) Na_2SO_4 ; (B) H_2SO_4 ; (—) sem Si; com (—) 0,25 µg; (—) 1 µg; (—) 2 µg; e (—) 3 µg de Si. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Sinais transientes registrados em 261,439 nm (*pixel* 116). 40
- Figura 24.** Linearidade observada ao monitorar a linha atômica de Pb em 283,306 nm, em função dos *pixels* selecionados. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 44
- Figura 25.** Espectros de absorção obtidos na região de 283,306 nm com 0,4 mg de L-cisteína, para diferentes intervalos de integração do sinal: (A) 0,0 – 1,1 s; (B) 1,1 – 5,0 s. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. A linha tracejada indica a posição da linha analítica (CP). 45
- Figura 26.** Espectros de absorção resolvidos temporalmente para as moléculas CS e SiS na região de 283,306 nm, obtidos com: (A) 1,3 mg de L-cisteína, usando uma plataforma nova; (B) 0,4 mg de L-cisteína, utilizando uma plataforma de grafite após alguns ciclos de

aquecimento. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$	46
Figura 27. Sinal transiente das moléculas CS e SiS em 283,346 nm obtido com uma solução de Na_2SO_4 (10 μg S) e 0,2 μg de Si. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$	46
Figura 28. Comparação dos espectros de absorção da molécula SiS na região de 283,306 nm, obtidos utilizando-se forno de grafite e: (A) HR-CS AAS com 0,1 μg de S (L-cisteína) e 2 μg de Si; (B) MOSES com 5 μg de S $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 25 μg de Si (dados cedidos pelo ISAS Berlin). Uma solução padrão de Si (SiCl_4 em 14% NaOH) foi utilizada em ambos os estudos. Pd/Mg e Zr, respectivamente, como modificador químico.....	47
Figura 29. Espectros de absorção de Pb (zoom) na região de 283,306 nm obtidos com: (A) 0,1 mg do CRM BCR-723; (B) 0,4 mg de L-cisteína; (C) CRM BCR-723 com LSBC usando o espectro de SiS como referência. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom/vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Espectros com 200 <i>pixels</i> de detecção no canto direito. As linhas coloridas indicam a posição de: (—) CP; (—) <i>pixels</i> +4, -4; (—) <i>pixels</i> +5, -5.	48
Figura 30. Perfis dos picos de absorvância em função do tempo para Pb obtidos com 0,1 mg do CRM BCR-723, avaliando-se diferentes <i>pixels</i> : (A) <i>pixels</i> -4 e -5; (B) <i>pixels</i> +4 e +5. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$	49

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Programa de temperatura empregado na determinação de Pb por HR-CS SS-GF AAS.	23
Tabela II. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em amostras de pó de estrada por HR-CS SS-GF AAS. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ °C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ °C}$	50
Tabela III. Determinação de Pb nos CRMs por HR-CS SS-GF AAS, sem correção e com correção LSBC. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ °C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ °C}$. P4 corresponde aos <i>pixels</i> +4, -4 e P5 aos <i>pixels</i> +5, -5. (Média ± desvio padrão, n = 5). 51	51
Tabela IV. Determinação de Pb em amostras de pó de estrada por HR-CS SS-GF AAS, sem correção e com correção LSBC. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ °C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ °C}$. P4 corresponde aos <i>pixels</i> +4, -4 e P5 aos <i>pixels</i> +5, -5. (Média ± desvio padrão, n = 5)	53

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)

ANOVA – Análise de Variância (*analysis of variance*)

CCD – Dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device*)

CP – *pixel* central (*center pixel*)

CRM – Material de referência certificado (*certified reference material*)

HR-CS – Alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source*)

DEMON – Monocromador duplo *echelle* (*double echelle monochromator*)

Denatran – Departamento Nacional de Trânsito

EDS – Espectroscopia de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*)

FAAS – AAS com chama (*flame AAS*)

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler/RS

GF AAS – AAS com forno de grafite (*graphite furnace AAS*)

HCL – Lâmpada de cátodo oco (*hollow cathode lamp*)

IBC – Correção de linha base iterativa (*iterative baseline correction*)

IBC-m – Correção de linha base iterativa para o monitoramento de moléculas (*iterative baseline correction for the monitoring of molecules*)

ICP – Plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma*)

LOD – Limite de detecção (*limit of detection*)

LOQ – Limite de quantificação (*limit of quantification*)

LS – Fonte de linha (*line source*)

LSBC – Correção de fundo por mínimos quadrados (*least-square background correction*)

MAS – Espectrometria de absorção molecular (*molecular absorption spectrometry*)

MOSES – espectrógrafo *echelle* modular simultâneo (tradução livre de *modular simultaneous echelle spectrograph*)

MS – Espectrometria de massa (*mass spectrometry*)

OES – Espectrometria de emissão óptica (*optical emission spectrometry*)

PGE – Elementos do grupo da platina (*platinum group element*)

PM_{2,5} e PM₁₀ – Partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 2,5 e 10 µm, respectivamente

PMT – Tubo fotomultiplicador (*photomultiplier tube*)

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

SEM – Microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*)

S/N – Sinal/ruído (*signal-to-noise*)

SS – Análise direta de sólidos (*solid sampling*)

STPF – Forno com plataforma e temperatura estabilizada (*stabilized temperature platform furnace*)

T_{atom} – Temperatura de atomização

T_{pir} – Temperatura de pirólise

T_{vap} – Temperatura de vaporização

TRE – Elemento relacionado ao tráfego (*traffic-related element*)

XRF – Fluorescência de Raios X (*X-ray fluorescence*)

RESUMO

Neste trabalho a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com análise direta de sólidos foi empregada para identificação e correção de interferências espectrais na determinação de Pb em pó de estrada, uma matriz complexa. Devido à alta concentração de analito nas amostras, as linhas analíticas em 261,418 nm (2,1% de sensibilidade relativa), com avaliação apenas do *pixel* central e em 283,306 nm (42% de sensibilidade relativa), com avaliação das asas da linha analítica, foram utilizadas para as análises. As temperaturas de pirólise e atomização empregadas foram de 900 e 2300 °C, respectivamente, usando uma mistura de Pd e Mg como modificador químico. Quinze amostras e três materiais de referência certificados (CRM) foram avaliados. Um fundo estruturado significativo foi observado sobrepondo as linhas analíticas de Pb avaliadas. As interferências foram atribuídos às moléculas AlCl, SiO e SiS. A correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) foi aplicada e os resultados obtidos para os CRM foram concordantes com os valores certificados. As concentrações de Pb encontradas nas amostras coletadas em Porto Alegre variaram de 32 a 44 mg kg⁻¹ e em Buenos Aires foram de 160 a 575 mg kg⁻¹.

ABSTRACT

In this study high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sample analysis was used for the identification and correction of spectral interferences in the determination of Pb in road dust, a complex matrix. Due to the high analyte content in the samples, the analytical lines at 261.418 nm (2.1% relative sensitivity), with detection of 1 pixel, and at 283.306 nm (42% relative sensitivity), with side pixel evaluation, were used for the analyzes. Pyrolysis and atomization temperatures were 900 and 2300 °C, respectively, using a mixture of Pd and Mg as chemical modifier. Fifteen samples and three certified reference materials (CRMs) were analyzed. Significant structured background has been observed at the optimum atomization temperature, which has overlapped with the analyte atomic absorption wavelength for all samples and CRMs. The interferences were identified as AlCl, SiO and SiS molecules. Least-squares background correction (LSBC) was applied and the results obtained for the CRMs were in agreement with the certified values. The concentration of Pb found in samples collected in Porto Alegre ranged from 32 to 44 mg kg⁻¹ and in Buenos Aires were from 160 to 575 mg kg⁻¹.

1. Introdução

1.1 Tráfego rodoviário e poluição ambiental

A intensificação do tráfego de veículos em todo mundo tem ocasionado o aumento da poluição ambiental, especialmente em áreas urbanas¹. Segundo levantamento do Departamento Nacional de Trânsito (Denatran), o número de veículos automotores no Brasil praticamente dobrou nos últimos 10 anos (Figura 1), sendo mais da metade da frota composta por automóveis. São cerca de 53 milhões de carros, correspondendo a um automóvel para cada quatro habitantes².

Além da liberação de gases pela queima de combustível, o desgaste de componentes do veículo e a abrasão na superfície da estrada são fontes de partículas liberadas para a atmosfera¹. Assim, a determinação dos elementos relacionados ao tráfego (TREs), especialmente metais potencialmente tóxicos, em amostras ambientais cresceu nos últimos anos, principalmente devido à toxicidade e persistência desses elementos no meio ambiente^{1,3}. Vários estudos abordam a presença de TREs em material particulado atmosférico, solo, plantas, pó de estrada, sedimentos fluviais e outras matrizes relacionadas em várias cidades, utilizando diferentes técnicas analíticas e procedimentos de preparo de amostras.

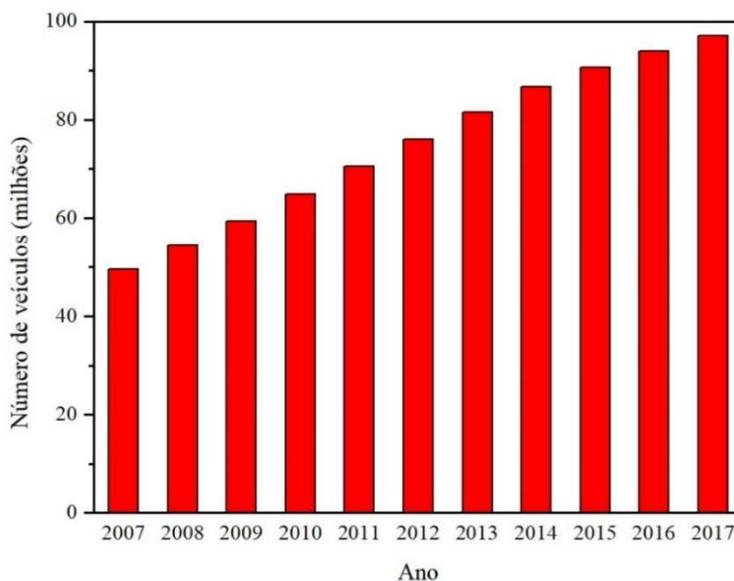


Figura 1. Frota nacional de veículos em circulação por ano. Fonte: Ministério das Cidades, Denatran².

Neste contexto, a Lei Federal nº 8.723 de outubro de 1993 foi criada visando à redução da emissão de poluentes por veículos automotores, e estabelece os limites de emissão de gases de escapamento, incluindo monóxido de carbono, óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, fuligem, material particulado e outros compostos poluentes nos veículos comercializados no país⁴.

Ao contrário das fontes de escape relacionadas com a queima de combustíveis, as fontes não exaustivas não são reguladas por diretivas, embora seu impacto na qualidade do ar urbano seja cada vez mais relevante devido a recentes atualizações tecnológicas nos motores automotivos (elétricos e híbridos), com foco na redução das emissões de gases de escape⁵.

Os TRES são liberados principalmente como partículas em suspensão e a dispersão destes elementos no meio ambiente pode ocorrer através do transporte pelo ar, por escoamento da estrada e/ou aerossol aquoso (Figura 2), sendo influenciada por fatores como direção do vento, quantidade e intensidade de precipitação, declividade do terreno e cobertura vegetal^{1,6}.

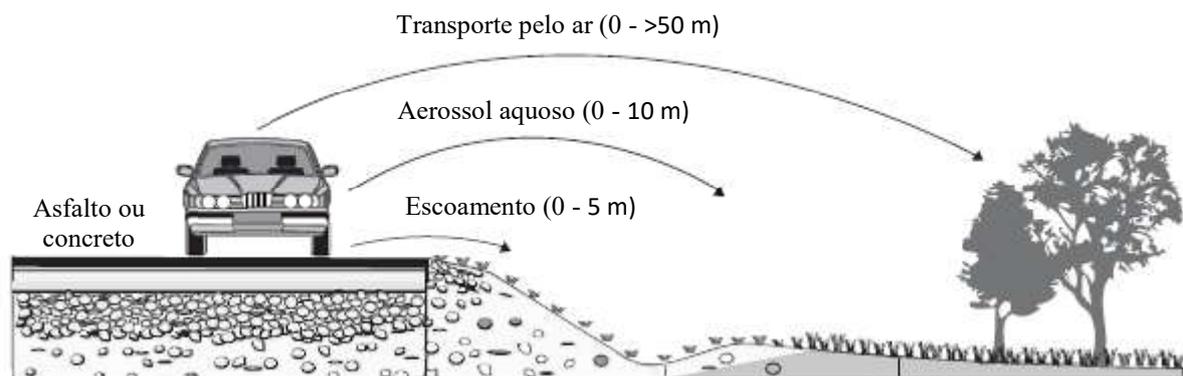


Figura 2. Representação esquemática das vias de dispersão de poluentes em ambientes adjacentes a estradas. (Adaptado de Werkenthin *et al.*⁶)

Shaltout *et al.*⁷ avaliaram as concentrações de Cd, Cu, Ni e Pb em amostras de partículas de aerossóis atmosféricos (PM_{2,5}) coletadas em áreas industriais e urbanas do Cairo, Egito. Os resultados do estudo demonstraram que as concentrações dos elementos avaliados foram maiores nas áreas urbanas do que nas áreas industriais. Atividades antropogênicas, como o tráfego intenso de veículos na área urbana, foram apontadas como uma das razões para a maior concentração destes elementos. Também verificou-se que, nas amostras avaliadas, os elementos

Cd, Cu e Pb apresentaram valores inferiores ao limite do padrão de qualidade do ar da União Européia, com exceção do Ni.

Amostras de partículas com diâmetro inferior a 10 µm (PM₁₀) foram coletadas em pavimentos de estrada de Barcelona, Espanha, e avaliadas por Amato *et al.*⁸ As amostras foram coletadas em diferentes ambientes urbanos, incluindo o centro da cidade, rotatórias, e locais próximos a construções/demolições. Os resultados do estudo demonstraram que o pó de estrada pode ser uma importante fonte de partículas atmosféricas por ressuspensão contendo poluentes relacionados ao tráfego de veículos.

Morcelli *et al.*⁹ avaliaram a presença de platina, paládio e ródio em solos adjacentes à principal rodovia de São Paulo, Brasil. Nas amostras avaliadas, o padrão de distribuição dos elementos do grupo da platina (PGE) foi semelhante ao de outros elementos relacionados ao tráfego, tais como zinco e cobre, caracterizado pela diminuição da concentração com o aumento da distância da rodovia. Os resultados indicaram que as concentrações de PGE em solo de beira de estrada são diretamente influenciadas pelas condições de tráfego e distância, que caracterizam sua origem em catalisadores de veículos.

Amostras de solo também foram estudadas por Zhang *et al.*³ A presença de 11 elementos foi avaliada ao longo da rodovia Qinghai-Tibet. Os resultados demonstraram que As e metais potencialmente tóxicos, tais como Cd, Cr, Cu, Pb e Zn estão relacionados ao tráfego de veículos.

Werkenthin *et al.*⁶ realizaram uma revisão de 27 estudos que avaliaram as concentrações de metais em solos adjacentes a estradas europeias. A pesquisa demonstrou que a construção de estradas e o tráfego rodoviário afetam significativamente os solos circundantes. Os maiores valores médios de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram encontrados na camada superficial do solo, nos primeiros 5 metros ao lado da estrada. Assim, verificou-se que, geralmente, a influência do tráfego na contaminação do solo diminui com o aumento da profundidade do solo e distância da estrada.

O pó depositado em folhas de árvores foi avaliado por Shaltout *et al.*¹⁰ As amostras foram coletadas no Cairo, Egito, sendo realizada a determinação de Sb e Mo. A alta concentração de Sb encontrada nas amostras foi relacionada ao tráfego de veículos, uma vez que pastilhas de freio contém até 7% de Sb₂O₃ e 1% de MoS₂.

Wiseman *et al.*¹¹ investigaram a presença de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de berinjela (*Solanum melongena*) e orégano (*Origanum vulgare*) cultivadas em regiões com

diferentes intensidades de tráfego em Toronto, Canadá. A distribuição de Cr, Cu, Ni e Pb nos tecidos demonstraram variabilidade em função da proximidade do tráfego.

Os efeitos negativos ocasionados pelo pó de estrada no crescimento de mudas de *Sophora japonica L.*, uma espécie arbórea nativa e comum no norte da China, foram avaliados por Bao *et al.*¹² Foram avaliados os impactos da composição (concentrações de Cr, Cu, K, Ni, P, Pb e Zn), da carga (g m^{-2}) e do tamanho de grão (partículas com diâmetro de 53-106 μm e <53 μm) do pó de estrada no desenvolvimento das plantas. Os resultados mostraram a influência negativa principalmente da composição e carga, enquanto o tamanho do grão não afetou as características de crescimento.

Klairy *et al.*¹³ avaliaram as concentrações de 15 elementos em amostras de pó de estrada coletadas na região delta do Egito. As amostras apresentaram altas concentrações de Cd, Pb, Sn e Zn, e moderadas concentrações de As, Ba, Cu e Se, refletindo a influência do tráfego de veículos e de atividades industriais. Os resultados do estudo foram comparados com as concentrações globais de elementos traço em pó de estrada.

Amostras de pó de estrada também foram analisadas por Fujiwara *et al.*¹⁴ para investigar a presença de 15 elementos. As amostras foram coletadas em Buenos Aires, Argentina, em regiões com diferentes características urbanas e perfil de tráfego. Uma análise por agrupamento permitiu diferenciar dois grupos, um composto por elementos de origem geológica e antropogênica (Cu, Fe, Ni e Sn) e outro composto elementos relacionados ao tráfego (Cd, Mn, Pb, S, Sb e Zn).

Yu *et al.*¹⁵ avaliaram a presença de 29 elementos e as razões de isótopos de Pb em amostras de pó urbano e solo superficial rural. As amostras foram coletadas em Beijing, China. Os resultados demonstraram que Cd, Cu, Hg, Pb, Sb e Zn são típicos contaminantes urbanos e são influenciados pelas atividades humanas existentes na região avaliada. Verificou-se, também, que as principais fontes de Pb são a queima de carvão e o escapamento de veículos.

Zannoni *et al.*⁵ estudaram a morfologia e a composição química de partículas de pó de estrada coletadas em estradas urbanas, suburbanas e rurais de Veneza, Itália, para identificar as principais fontes poluidoras que afetam as áreas monitoradas. O desgaste de pastilhas de freio e pneus foram atribuídos como fontes principais de Cr, Cu, Fe, Mn e Zn, enquanto a presença de Ba, Co, Pb e Ti foi atribuída ao desgaste da sinalização pintada nas vias, sendo confirmada pela presença de pérolas de vidro em todas as amostras. Os resultados também demonstraram

que a maioria dos elementos estão mais concentrados na fração fina (tamanho de partícula < 37 µm) do pó de estrada.

Pan *et al.*¹⁶ realizaram uma investigação detalhada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em pó de estrada de quatro regiões de Xi'an, China. A análise estatística multivariada demonstrou que os teores de Co, Cr, Cu, Pb e Zn foram controlados por atividades antropogênicas, enquanto que os níveis de Mn, Ni e V foram associados a fontes naturais. O tráfego de veículos foi a principal origem de metais (53,4%). Fontes naturais contribuíram com 26,5% e outras fontes antropogênicas com 20,1%.

Um modelo empírico para prever as emissões de pó de estrada, considerando características do pavimento e do tráfego, foi proposto por Padoan *et al.*¹⁷, através da investigação de partículas de pó de estrada com diâmetro inferior a 10 µm coletadas em duas cidades com diferentes características climáticas e condições de tráfego (Barcelona e Turim). Os autores avaliaram a variabilidade sazonal de PM₁₀ e a relação entre PM₁₀ e as características do local. Os resultados demonstraram uma relação inversa entre PM₁₀ (mg m⁻²) e a macrotextura do pavimento (quanto maior a porosidade do asfalto, maior a capacidade de inibir a ressuspensão), intensidade de tráfego e distância da zona de frenagem; além de um efeito sazonal nas emissões de pó de estrada, com maiores emissões no verão, provavelmente devido à menor umidade do pavimento.

Pant e Harrison¹⁸ publicaram uma revisão com estimativas da contribuição das emissões de tráfego rodoviário para as concentrações de material particulado das medidas de campo. Neste artigo, foram avaliados a natureza das emissões, incluindo emissões exaustivas e não exaustivas, e os métodos disponíveis para quantificação da contribuição do tráfego rodoviário.

1.2 Determinação elementar em pó de estrada

O pó de estrada pode ser considerado um valioso indicador da poluição ambiental. As substâncias nocivas emitidas pelo desgaste e escape de veículos são depositadas e acumuladas no pó de estrada, juntamente com partículas de diferentes origens, incluindo fontes naturais (transporte de solo ressuspensão) e antropogênicas (demolição, construção e atividades industriais). Este material pode ser considerado um transportador de elementos potencialmente tóxicos, os quais podem ser facilmente ressuspensos para a atmosfera pelo vento e pelo tráfego de veículos. A exposição a estas emissões tem sido associada a efeitos adversos à saúde e ao

aumento do risco de doenças respiratórias, demonstrando a importância de estudar a composição química desta matriz^{5,8,14}.

O acúmulo de chumbo em ambientes de beira de estrada foi uma preocupação particular na década de 70, devido ao uso de combustíveis com chumbo. Após a eliminação progressiva da gasolina com chumbo, o metal continua presente no material particulado atmosférico e no pó de estrada, devido ao desgaste de freios e perda do peso das rodas, considerados a principal fonte de emissão de Pb de veículos em ambiente urbano^{1,3}. As tintas utilizadas na sinalização de estradas também são possíveis fontes de metais potencialmente tóxicos: o Pb está presente na tinta amarela como PbCrO_4 ⁵.

A determinação da concentração total de analito em pó de estrada, uma matriz complexa, geralmente envolve um procedimento de digestão ácida na presença de ácidos nítrico e fluorídrico e, eventualmente, ácido perclórico, peróxido de hidrogênio ou ácido clorídrico; seguido de medidas por técnicas espectrométricas, incluindo espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Bao *et al.*¹² realizaram a digestão de amostras de pó de estrada com HNO_3 e HF, de acordo com o Método USEPA 3052, e determinação elementar por ICP-MS. Zannoni *et al.*⁵ utilizaram uma mistura de HNO_3 , HF e H_2O_2 , e avaliação por ICP OES. Digestões assistidas por radiação micro-ondas foram empregadas nestes dois estudos. Klairy *et al.*¹³ realizaram a digestão em frascos fechados (bombas de PTFE), usando HNO_3 , HF e HClO_4 e aquecimento de 130 °C, para posterior determinação multielementar por F AAS. Fujiwara *et al.*¹⁴ empregaram sistema aberto, usando HNO_3 , HF e HCl e aquecimento de 100 °C, com avaliação por ICP OES. Yu *et al.*¹⁵ usaram HNO_3 , HF e HClO_4 e água régia para digestão e ICP OES e ICP-MS para as determinações.

Os procedimentos de digestão permitem a decomposição da amostra, reduzindo o efeito de matriz durante a análise. Porém, são relativamente demorados e apresentam riscos de contaminação e/ou perda de analito. Neste contexto, a análise direta de amostras sólidas (SS) oferece vantagens importantes em comparação às abordagens químicas úmidas, como o aumento do poder de detecção do analito, pois não há diluição da amostra; a ausência de uma matriz corrosiva e resíduos; e a possibilidade de uso de quantidades mínimas de amostra, geralmente alguns miligramas por replicata¹⁹⁻²¹. A fluorescência de Raios X (XRF) é um exemplo de técnica que emprega a SS e foi utilizada por Pan *et al.*¹⁶ para determinação de

metais em amostras pó de estrada. Neste caso, geralmente é necessário o preparo de pastilhas e existe a dificuldade de obtenção de padrões sólidos para diminuir o efeito de matriz na determinação.

Assim, dentre as técnicas que podem ser usadas para SS, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) apresenta características importantes: permite a análise de uma variedade de matrizes e calibração com soluções padrão aquosas, após otimização do programa de temperatura, o que é incomum para técnicas de SS¹⁹. Apesar dessas vantagens, a técnica tem algumas limitações, tipicamente associadas a interferências espectrais causadas pela matriz da amostra, que não podem ser corrigidas apropriadamente pela instrumentação clássica de fonte de linhas (LS)²². A introdução da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) trouxe a visibilidade da região espectral da linha analítica, em contraste à convencional LS AAS, o que permite um maior controle sobre estas interferências¹⁹, assunto que será detalhado nas próximas Seções.

Neste contexto, há vários artigos na literatura que empregam o conceito de HR-CS SS-GF AAS em determinações elementares em matrizes variadas, e inclusive revisões que tratam sobre o assunto^{19,20,22}. Contudo, não foram encontrados trabalhos abordando o uso desta técnica para análise de pó de estrada.

1.3 Espectrometria de absorção atômica

Os experimentos de Kirchhoff e Bunsen, realizados em meados do século XIX, baseando-se nas informações obtidas por Wollaston e Fraunhofer, avaliaram a emissão e absorção da radiação de elementos. Os resultados permitiram que Kirchhoff, em 1860, postulasse a primeira lei relacionando a emissão e absorção, a qual afirma que uma substância que emite radiação em um comprimento de onda também absorve esta mesma radiação. Esta seria uma antecipação da lei de Planck, que demonstrou matematicamente a existência de uma interação entre a estrutura atômica e a radiação emitida ou absorvida pelos átomos²³. Estas descobertas desencadearam o avanço das técnicas espectroscópicas que abordavam, principalmente, o conceito de emissão, visto que instrumentalmente era mais simples registrar uma radiação em um fundo negro do que uma linha escura em um espectro contínuo. A espectrometria de emissão também foi favorecida pelo emprego de fontes de excitação elétrica, visto que poucos elementos eram excitados por uma chama²⁴ e as fontes de excitação elétrica forneciam energia suficiente para excitar e/ou ionizar os átomos.

As aplicações envolvendo o princípio de absorção atômica ficaram adormecidas até meados do século XX, quando Alan Walsh desenvolveu o primeiro espectrômetro e o princípio da técnica de espectrometria de absorção atômica^{23,25}. As principais contribuições realizadas por Walsh foram com relação ao atomizador, à fonte de radiação, o monocromador e o detector empregados. Walsh propôs a utilização de um queimador de Lundegårdh, o qual consistia em um sistema de nebulização pneumática com posterior mistura do gás de combustão (acetileno), o que possibilitaria injeção de amostras líquidas e em chama de temperaturas próximas a 2000 K, condição ideal para obtenção de átomos no estado fundamental^{24,25}.

Walsh concluiu que para que uma fonte contínua de radiação pudesse ser empregada, seria necessária uma resolução de 2 pm de comprimento de onda, o que estava além da capacidade dos monocromadores disponíveis na época^{23,26}. Assim, outra grande inovação proposta por Walsh foi o uso de lâmpadas de cátodo oco (HCL) como fonte de radiação. Nestas lâmpadas de fonte de linha, gases ionizados positivamente são prontamente atraídos ao cátodo, o que proporciona uma alta transferência de energia por colisão. Se o cátodo fosse composto de um material puro, este poderia ser excitado e, assim, esta lâmpada emitiria a radiação específica deste material^{23,25,26}. Walsh também postulou que a fonte de radiação deveria ser modulada, para evitar que a radiação emitida pela amostra no atomizador fosse registrada como sinal analítico^{23,26}.

Finalmente, para melhor aquisição de informação, o emprego de células fotoelétricas, também conhecidas como tubo fotomultiplicador (PMT)²⁷, juntamente com um osciloscópio, possibilitou o registro de sinais eletrônicos ao invés da impressão fotográfica da radiação empregada anteriormente²³⁻²⁵. Entre o atomizador e o detector, foi colocado um monocromador para que apenas a radiação de interesse chegasse ao PMT. Desse modo, Alan Walsh estabeleceu os componentes principais de um espectrômetro de AAS, observado esquematicamente na Figura 3. Esta configuração básica é utilizada até hoje, demonstrando a robustez da técnica.

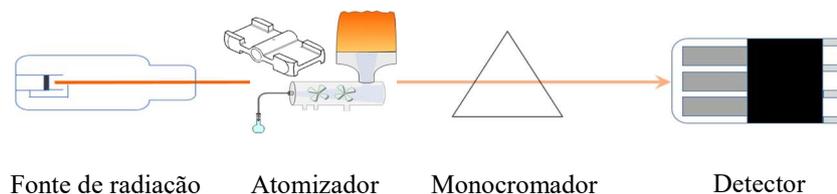


Figura 3. Esquema dos componentes principais empregados em um espectrômetro de absorção atômica.

O princípio de funcionamento da AAS, portanto, está baseado na propriedade que os átomos possuem de absorver radiação de comprimentos de onda específicos. Considerando a potência radiante incidente (P_0) como sendo a radiação emitida pela HCL que chega ao detector, e que parte desta radiação é atenuada (potência radiante transmitida, P_{tr}) pela presença de analito (nuvem de átomos no estado fundamental) no atomizador, é possível se obter a transmitância através da razão entre P_{tr}/P_0 . Aplica-se, então, a função logarítmica do inverso da transmitância, denominada absorvância, a qual possui uma relação linear, porém finita, com a concentração de analito na amostra, cuja equação é dada pela Lei de Lambert-Beer²³.

Com a comercialização dos equipamentos de AAS a partir de 1962 pela empresa Perkin-Elmer, muitos trabalhos foram iniciados para explorar ao máximo o que a técnica proporcionava^{23,26}. Foi observado que ela possuía menos interferências e maior sensibilidade do que a análoga emissão atômica, exceto para os metais alcalinos e alcalinos terrosos²³.

Outro marco desta época foi o trabalho apresentado por Boris L'vov²⁸, ao introduzir um novo atomizador para AAS: um tubo de grafite aquecido eletricamente. Apesar de sua ideia não ter sido prontamente aceita, ela foi a precursora da técnica que hoje chamamos de AAS com atomização eletrotérmica ou com forno de grafite. Posteriormente, um tubo de grafite simplificado foi proposto por Hans Massmann²⁹ e tornou-se o modelo comercial. Então, em 1981, Walter Slavin³⁰, baseado nas observações experimentais de L'vov, propôs o conceito de forno com plataforma e temperatura estabilizada (STPF), o qual estabelece parâmetros para que a análise em GF AAS ocorra com o menor número de interferências possível. Dentre eles, destacam-se: o uso de altas taxas de aquecimento do tubo de grafite na etapa de atomização, interrupção do fluxo de gás interno durante a etapa de atomização e o emprego de modificador químico. Outro avanço para esta técnica foi a utilização do aquecimento transversal do tubo de grafite, diminuindo, assim, os gradientes de temperatura que eram observados dentro do atomizador com aquecimento longitudinal²³.

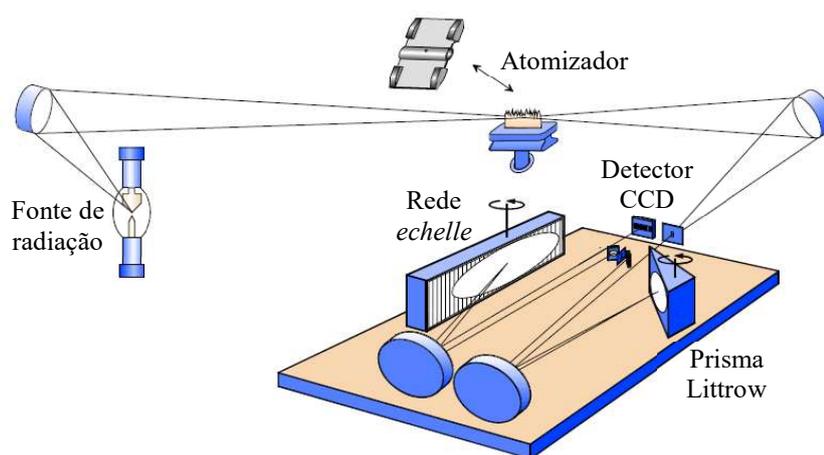
A partir do fim da década de 80, houve uma estagnação no desenvolvimento instrumental, em relação a novas descobertas e aplicações da AAS²⁴. Em 1989, Gary Hieftje³¹ inclusive publicou um artigo questionando o futuro da AAS, caso nenhuma inovação tecnológica fosse desenvolvida neste sentido. Segundo o autor, os novos conceitos deveriam envolver a aplicação de uma CS, de monocromadores com maior resolução e de detectores com maior capacidade de processamento. James Harnly³²⁻³⁹, ao longo de 20 anos de trabalho, foi quem mais se aproximou desta configuração. No entanto, a instrumentação utilizada por Harnly

era uma combinação de componentes comerciais e não estava otimizada para AAS, assim, sua pesquisa não chamou a atenção de fabricantes de equipamentos analíticos²⁶.

Finalmente, em 1996, Becker-Ross *et al.*⁴⁰ determinaram os requisitos necessários para aplicação de CS AAS: a resolução do espectrômetro deveria ser da mesma magnitude da largura metade de uma linha de absorção atômica e o ruído do detector deveria ser negligenciável, ou seja, era necessário utilizar uma fonte de radiação de alta intensidade. Os autores chegaram a estas conclusões através da investigação de diferentes fontes de radiação^{41,42}, do monocromador⁴⁰⁻⁴⁶ e do detector⁴⁰⁻⁴⁶. Desse modo, foi desenvolvido o primeiro protótipo do espectrômetro que originaria a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.

1.4 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

O primeiro espectrômetro comercial de HR-CS AAS, o contrAA 300, foi comercializado em 2004 pela empresa alemã Analytik Jena. Desde o seu desenvolvimento e comercialização, foram publicadas várias revisões abordando a técnica de HR-CS AAS^{19,20,22,26,47-55}, demonstrando a importância da mesma como uma ferramenta analítica. A Figura 4 apresenta um esquema do espectrômetro de HR-CS AAS, com ênfase em seu monocromador. Em comparação com os equipamentos de LS AAS, os atomizadores empregados permaneceram os mesmos.



Monocromador de alta resolução

Figura 4. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de HR-CS AAS. (Adaptado de Welz *et al.*⁵⁴)

A lâmpada de arco curto de xenônio sob alta pressão foi desenvolvida pela companhia alemã GLE (Berlim, Alemanha)⁵⁴. É uma fonte de radiação similar a uma lâmpada convencional de arco-curto de Xe, porém ao invés de possuir um plasma difuso em seu cátodo, um diminuto plasma, com dimensão menor do que 0,2 mm e temperatura de aproximadamente 10 000 K, é estabilizado em sua superfície – esse modo é chamado *hot-spot*. A potência radiante produzida por esta lâmpada alcança intensidade de cerca de duas ordens de grandeza maior do que uma HCL (relativo ao do elemento comparado) em toda faixa espectral de 190 e 900 nm^{50,54}.

O monocromador duplo de alta resolução é composto por um prisma Littrow e uma rede de difração *echelle*. O prisma realiza a pré-dispersão da radiação contínua e assim, apenas a faixa pré-dispersa (entre 0,3 a 3 nm, aproximadamente), é direcionada à rede *echelle*, que a dispersa novamente⁴⁹. Estima-se que o poder de resolução apresentado por este monocromador é de 75 000, o que corresponde a uma largura média de linha entre 2 e 8 pm, dependendo do comprimento de onda de interesse (maior resolução por *pixel* para menores comprimentos de onda)⁵⁴.

Finalmente, essa radiação é encaminhada ao detector, que é constituído por dispositivos de carga acoplada (CCD) combinados em um arranjo linear. Cada região fotossensível do CCD (denominada *pixel*) atua como um detector independente. Nos equipamentos comerciais atuais, sua superfície de detecção é composta por 588 *pixels*, dos quais 200 são aplicados para fins analíticos e o restante é usado para correções internas¹⁹. A óptica de um sistema como este é delicada, e pequenas oscilações (vibração, corrente elétrica, etc.) podem interferir no encaminhamento da radiação do monocromador ao detector. Assim, uma lâmpada de neônio é utilizada para corrigir possíveis flutuações, visto que são conhecidos os comprimentos de onda provenientes do Ne e em qual *pixel* cada um deve ser incidido. Portanto, caso haja alguma flutuação, a linha do Ne também será deslocada, e o espectrômetro estará apto a efetuar a correção do comprimento de onda⁵⁴.

Outro aspecto inovador é o sistema de correção de fundo presente na HR-CS AAS. Em contraste ao feixe duplo empregado na convencional LS AAS (correção sequencial), a correção ocorre de forma simultânea. Desta forma, qualquer flutuação na intensidade da fonte de radiação, absorção de fundo contínuo e emissão proveniente do atomizador podem ser corrigidos^{50,54}. Para correção, o *software* do equipamento seleciona *pixels* aleatórios automaticamente (ou o analista pode selecionar manualmente) nos dois lados da linha analítica,

que não apresentem linhas de absorção. Qualquer aumento ou diminuição da intensidade de radiação que seja o mesmo para todos os *pixels* de correção é interpretado como contínuo, e então convertido à linha base²⁶.

A HR-CS AAS ganha uma nova dimensão, o comprimento de onda, e a possibilidade de se observar com detalhes a região da linha analítica de interesse. Logo, obtém-se um espectro tridimensional, no qual o comprimento de onda é adicionado aos tradicionais absorvância e tempo. Este novo recurso permite, principalmente, a observação e correção de interferências espectrais, o que não era possível com o uso da LS AAS, que possui capacidade limitada de correção de fundo. Há relatos na literatura sobre sobreposição de absorção molecular em linhas atômicas, e alguns raros de sobreposição de linhas atômicas. O espectrômetro possui um sistema para correção de fundo por um algoritmo de mínimos quadrados (LSBC). Este algoritmo baseia-se na obtenção de um espectro de referência para o interferente, sendo possível subtraí-lo do intervalo espectral avaliado, restando apenas o sinal analítico do elemento investigado^{50,54}.

Um exemplo clássico de sobreposição de linhas atômicas ocorre na linha ressonante do Zn em 213,857 nm, por uma linha pouco sensível do Fe em 213,859 nm. Mesmo com a resolução provida por HR-CS AAS, não é o suficiente para resolver os dois picos^{50,54}.

Aplicações envolvendo o uso da correção LSBC têm sido descritas na literatura desde o primeiro artigo publicado por Becker-Ross *et al.*⁵⁶, em 2000, em que duas interferências espectrais (NO e PO) foram identificadas e corrigidas, permitindo a determinação de As e Se em urina humana. Muitos destes estudos foram dedicados ao desenvolvimento de métodos para análise direta⁵⁷⁻⁶¹. Araujo *et al.*⁵⁷ observaram uma absorção de fundo significativa na determinação de antimônio em sedimentos usando análise direta de sólidos, causada pelas moléculas SiO e PO. Destaca-se que quando mais de uma espécie interferente é observada, a correção LSBC deve ser aplicada sequencialmente para cada molécula, a menos que a razão entre as duas moléculas seja conhecida e possa ser simulada no espectro de referência, o que é impossível na análise de amostras reais. Borges *et al.*⁵⁸ investigaram interferências espectrais na determinação de chumbo em fertilizantes e amostras de calcário usando HR-CS GF AAS. A melhor correção foi obtida com um espectro de referência resultante da combinação de soluções de H₂SO₄ + Ca e HNO₃ + Ca em 283,306 nm. Embora a interferência tenha sido completamente corrigida usando LSBC, as moléculas interferentes não foram identificadas: as interferências foram atribuídas a moléculas contendo S e N em suas estruturas.

A Figura 5 exibe um exemplo de interferência espectral na linha alternativa do Pb em 261,418 nm. A molécula SiS igualmente absorve nesta região (transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$)⁶², o que resulta em uma banda estruturada (este efeito será discutido na Seção 1.5). Quando as duas espécies estão presentes, observa-se que há sobreposição das bandas de SiS e do sinal analítico do Pb. Obtendo-se um espectro de referência para SiS, é possível subtraí-lo do intervalo espectral avaliado aplicando-se a correção LSBC, restando apenas o pico de absorvância do Pb, livre de interferência. Ressalta-se que a GF AAS também possibilita (mediante a prévia avaliação dos sinais obtidos) a separação dos sinais transientes do analito e do interferente em relação ao tempo, caso ambos possuam volatilidades significativamente diferentes⁵⁰, o que não foi possível no exemplo apresentado.

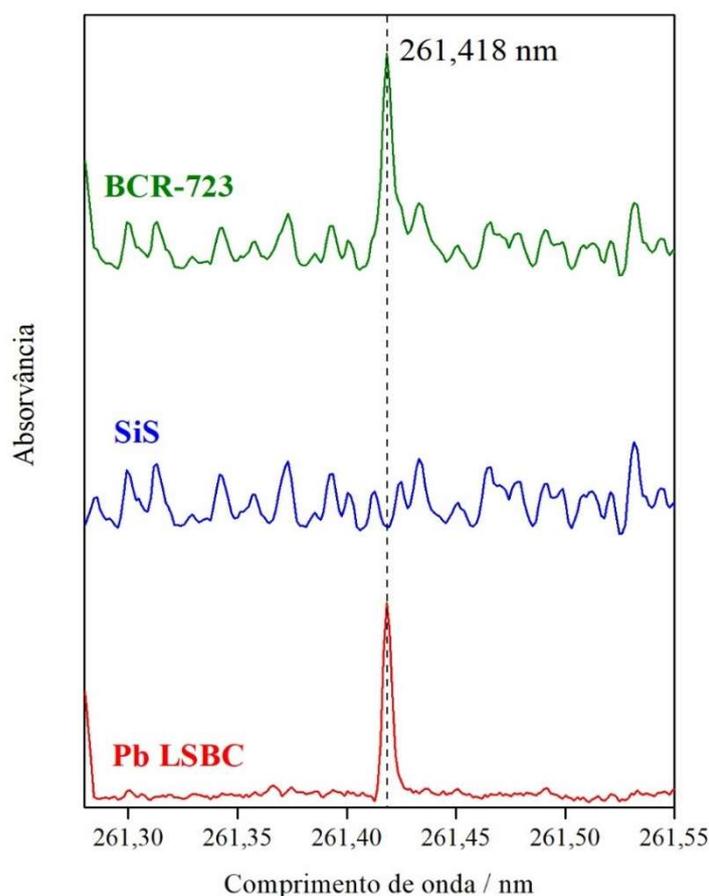


Figura 5. Espectros do material de referência certificado BCR-723, SiS e Pb após correção LSBC usando SiS como referência. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. (Dados obtidos para este trabalho)

A absorção molecular pode ser ocasionada pelos constituintes da matriz ou nas medições realizadas em chama pelos gases empregados, gerando principalmente bandas OH. Tratando-se da matriz, a maior dificuldade é a identificação da origem da interferência para criar o espectro de referência adequado para correção. No entanto, apenas algumas moléculas diatômicas com elevada energia de dissociação são estáveis nas temperaturas utilizadas para atomização, como CS, NO, PO, SiO⁵⁰ ou SiS (como verificado neste trabalho); energias de dissociação de 713, 632, 589, 800 e 617 kJ mol⁻¹, respectivamente⁶³.

Heitmann *et al.*⁶⁴ exploraram a detecção provida pelo CCD como meio para aumentar ou reduzir a sensibilidade analítica, dependendo do número de *pixels* avaliados. Na HR-CS AAS, cada parte da linha de absorção (área do pico) é medida por um *pixel* individual do detector⁵⁰. Assim, o somatório de *pixels*, começando pelo *pixel* central (CP), que corresponde à linha analítica, e somando seus *pixels* adjacentes (denotados como $\pm n$ *pixels*) é utilizado para promover um maior sinal analítico. A melhor razão sinal/ruído (S/N) e, conseqüentemente, os melhores limites de detecção (LOD), geralmente são obtidos com o uso de 3 *pixels* (CP \pm 1)^{19,64}. Por outro lado, como as asas do pico também correspondem à absorção do elemento, estes *pixels* adjacentes podem ser empregados para redução da sensibilidade analítica, permitindo a determinação de elevadas concentrações de analito e o aumento da faixa linear de trabalho⁵⁴.

Como a fonte de radiação utilizada na HR-CS AAS é contínua e de alta intensidade em toda faixa de 190 a 900 nm, linhas analíticas alternativas dos elementos, menos sensíveis, podem ser utilizadas sem perda da precisão. Isto significa que todas as linhas têm praticamente a mesma intensidade^{50,54}.

Outro recurso disponível é a possibilidade de determinação de dois ou mais elementos simultaneamente, contanto que suas linhas de absorção estejam dentro do intervalo espectral coberto pelo detector. No entanto, este potencial é limitado pela estreita região espectral (de 0,2 a 1,0 nm, dependendo do comprimento de onda) que pode ser monitorada com a instrumentação comercialmente disponível¹⁹. Além disso, ressalta-se que para realizar uma análise simultânea, a sensibilidade das linhas analíticas empregadas deve ser compatível com a concentração dos analitos presentes na amostra de interesse⁵⁰. É possível também determinar sequencialmente os analitos, empregando condições otimizadas para cada um independentemente, sendo necessária a troca da linha analítica entre os ciclos de atomização¹⁹. Um artigo de revisão sobre análises multielementares usando HR-CS AAS foi publicado por Resano *et al.*⁵² Recentemente, Ferreira

*et al.*⁶⁵ abordaram os vários estudos realizados ao longo de anos visando o uso da AAS como técnica multielementar.

Como demonstrado pela correção LSBC, esta é uma ferramenta valiosa disponível para eliminação de interferências moleculares. No entanto, estas interferências podem ser observadas, e neste caso, outro conceito pode ser agregado às moléculas. Ao observar as bandas estruturadas da molécula SiS na Figura 5, elas apresentam maiores intensidades quando a concentração de Na₂SO₄ e Si é maior. Logo, sua quantificação é possível se, ao invés de tratá-la como interferente, considerá-la um analito. Quando este comportamento foi observado, deu-se o início da técnica de espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS). A razão oriunda da aplicação de detecção de moléculas por HR-CS MAS é a dificuldade de se obter absorção atômica de não-metals. Estes elementos, como F, Cl, Br, etc., apresentam suas linhas de ressonância abaixo de 200 nm, ou seja, comprimentos de onda inacessíveis com a instrumental convencional^{54,66,67}. Portanto, a possibilidade de se observar moléculas geradas por estes elementos na mesma região utilizada pela AAS permite sua quantificação^{66,67}. Porém, a avaliação molecular, seja como interferência (foco deste trabalho) ou na determinação elementar, difere da atômica pela maior complexidade do espectro e condições de formação das moléculas, como será detalhado a seguir.

1.5 Moléculas diatômicas em HR-CS AAS

Nos átomos, a radiação absorvida está diretamente relacionada à atração eletrostática existente entre seu núcleo com os elétrons, ou seja, a sua energia de transição eletrônica. Ao absorver um fóton, os elétrons do átomo passam a ocupar orbitais de maior energia (menor do que a energia de ionização), atingindo seu estado excitado. Cada transição eletrônica está diretamente relacionada com um determinado comprimento de onda de acordo com a Lei de Planck, sendo que aquela que apresentar maior probabilidade de acontecer é considerada, em AAS, a “linha analítica mais sensível” (linha ressonante). Os outros níveis energéticos são interpretados como “linhas menos sensíveis” (linhas alternativas), porém todos os perfis são similares: um pico estreito e agudo²³.

As moléculas, por outro lado, possuem além da energia de transição eletrônica (E_{el}), energias de transições vibracionais (E_{vib}) e rotacionais (E_{rot}). Assim, diferentemente dos átomos, os elétrons de uma molécula, ao realizarem uma transição, podem ocupar diferentes níveis vibracionais e rotacionais, como mostra a Figura 6. As energias se diferem, em média, em duas

ordens de magnitude ($E_{el} > E_{vib} > E_{rot}$)⁵⁴. Para moléculas, a energia eletrônica é próxima à dos átomos, ou seja, ambos absorvem na mesma região do espectro eletromagnético. Como esta energia é dividida em níveis vibracionais, estes possuem diferenças próximo a 1 nm entre si, devido à diferença de magnitude entre E_{el} e E_{vib} . O mesmo é válido para os níveis rotacionais, que se diferem em dezenas de picômetros. O resultado é que cada transição eletrônica é dividida em uma sequência de várias bandas de energia vibracional; da mesma forma, as bandas de energia vibracional são divididas por transições rotacionais, cujo resultado são vários picos⁶⁷, como pode ser observado no espectro de absorção da molécula diatômica SiS da Figura 5.

No caso de moléculas triatômicas (ou com maior número de átomos), a combinação dos orbitais atômicos que as compõem que resulta em seu orbital molecular, aumenta o número de transições possíveis. Assim, menores variações são esperadas, o que não seria detectado como bandas estruturadas, mas como bandas contínuas⁵⁴.

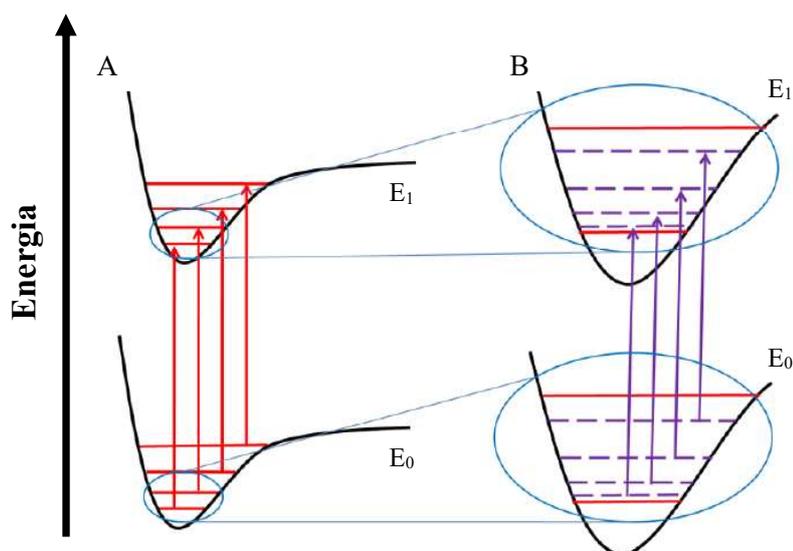


Figura 6. Esquema demonstrativo de uma transição eletrônica molecular, com: (A) contribuições vibracionais (linhas contínuas); (B) contribuições rotacionais (linhas tracejadas). E_0 representa o estado fundamental e E_1 o estado excitado. (Adaptado de Struve⁶⁸)

As transições eletrônicas moleculares possuem uma designação própria, que envolve informações sobre os estados eletrônicos inicial e final, como a ordem energética do estado eletrônico, o *spin* total dos elétrons, o momento angular total dos elétrons em relação ao eixo

molecular, e as propriedades de simetria da função de onda. Para moléculas diatômicas, um estado eletrônico possui a forma geral:

$$X/A/B/... \quad 2S+1 \Lambda_{g/u}^{+/-}$$

Aplica-se a letra ‘X’ para o estado fundamental, e para os estados excitados subsequentes (em ordem crescente de energia), as letras ‘A’, ‘B’, ‘C’, etc. O spin total (0, 1/2, 1, ...) é representado por S; Λ é o momento angular total (se $\Lambda = 1, 2, \dots$, emprega-se Σ, Π, \dots , respectivamente); g/u é aplicado a moléculas diatômicas homonucleares e descreve o comportamento da função de onda eletrônica em relação ao centro de inversão da molécula (com ou sem alterar o seu sinal); e +/- indica se há ou não inversão da função de onda em relação ao reflexo de um plano longitudinal ao eixo molecular (com ou sem alteração do seu sinal)⁵⁴.

A transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$ da molécula SiS, demonstra que o espectro obtido nessa região é proveniente da absorção molecular que ocorreu em uma transição eletrônica entre o estado fundamental e o quarto estado excitado (em ordem de energia), nos orbitais Σ e Π , com spin total igual a 0 e sem inversão da função de onda no orbital Σ . A flecha para o lado direito indica o processo de absorção do estado fundamental ao estado excitado. Estes termos são empregados para elucidar qual é a transição eletrônica observada.

A Figura 7 exhibe as transições vibracionais possíveis dentro da transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$ da molécula SiS. Cada transição vibracional resulta em uma banda estruturada, representada por $v_{(X)} \rightarrow v_{(A)}$ (para uma transição eletrônica de X para A); v é o número quântico vibracional. Cada banda estruturada é composta por um enorme número de finas estruturas rotacionais (picos estreitos e agudos) com largura similar à de uma linha atômica (na ordem de algumas dezenas de picômetros)⁵⁴, conforme demonstrado nas Figuras 5 e 8. Ambas apresentam em detalhes a banda $0 \rightarrow 5$, que é a mais próxima da região de 261,418 nm⁶² exibida pela Figura 5 e, possivelmente, a responsável pela absorção molecular observada. A Figura 8 exhibe o perfil tridimensional da molécula SiS nesta região. Destaca-se que cada molécula possui um perfil próprio de absorção, devido aos seus estados de energia, o que resulta na necessidade de compreensão das bandas de cada molécula independentemente, ao contrário dos átomos que majoritariamente são registrados como picos⁵⁴.

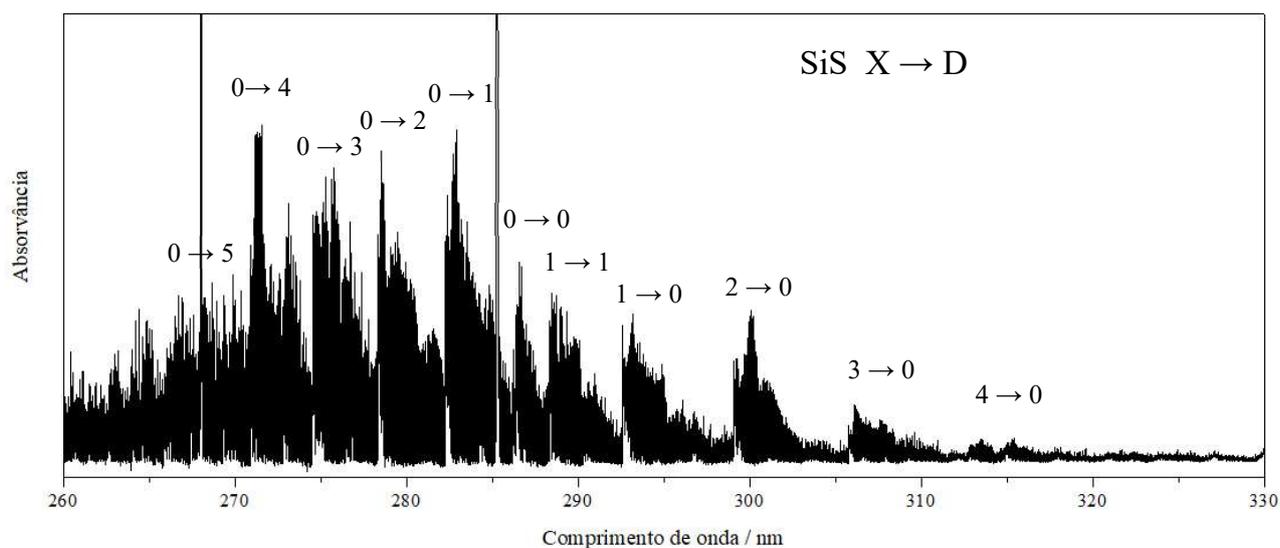


Figura 7. Espectro de absorção de SiS entre 260 e 330 nm, com cabeças de banda indicadas pelo número quântico vibracional correspondente. Linhas atômicas adicionais de Na aparecem em 268,043 nm e 285,29 nm. (Adaptado de Huang *et al.*⁶⁹).

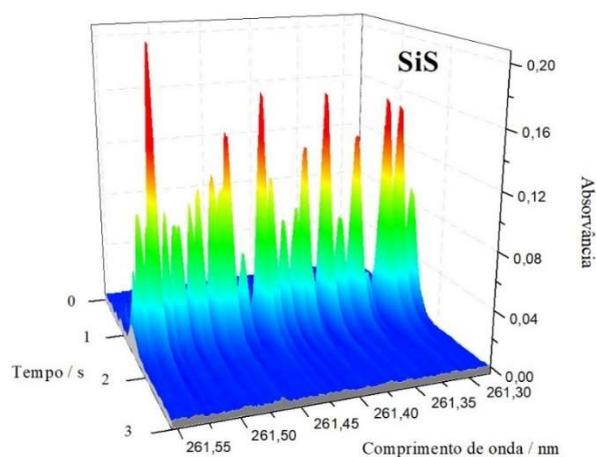


Figura 8. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula SiS na região de 261,418 nm, obtido com 0,1 mg de Na_2SO_4 e 2 μg de Si. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. (Dados obtidos para este trabalho)

Como nos átomos, diferentes moléculas possuem diferentes sensibilidades, porém como regra geral, esta divisão energética inerente das moléculas diminui sua sensibilidade em comparação aos átomos – enquanto para HR-CS F AAS e GF AAS tem-se limites de detecção de mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente; em F MAS e GF MAS obtém-se g L^{-1} e mg L^{-1} (poucas moléculas possuem sensibilidade de $\mu\text{g L}^{-1}$)^{66,67}. Assim, grandes quantidades de moléculas (interferente ou a ser determinada) são necessárias para garantir sua detecção.

As temperaturas aplicadas pelos atomizadores em AAS são capazes de romper as ligações das moléculas e gerar átomos livres no estado fundamental. Poucas moléculas diatômicas mantêm sua ligação a tais temperaturas, e justamente em função desta propriedade conferem a classificação de interferentes a estas moléculas (além de sua possível aplicação para determinação). Portanto, a quantidade de moléculas que podem ser observadas é limitada pela temperatura do atomizador (como refere-se à formação de moléculas e não de átomos, definiu-se substituir o termo “atomização” por “vaporização”).

A energia de dissociação das moléculas diatômicas, que pode ser obtida na literatura⁶³ (exemplos mencionados na Seção 1.4), também é um parâmetro a ser avaliado. Presume-se que quanto maior for a força de ligação, maior será a probabilidade da molécula ser formada e permanecer estável sob altas temperaturas. Estima-se que uma molécula que apresentar energia de dissociação superior a 500 kJ mol^{-1} , terá sua estabilidade térmica garantida⁶⁶.

O espectrômetro de alta resolução com fonte contínua possui, além dos modos de correção de linha base automático e manual (explicados na Seção 1.4), dois outros modos baseados em algoritmos de correção. Estes são chamados IBC (correção iterativa de linha base) e IBC-m, este último mais adequado para o monitoramento de moléculas. Os detalhes exatos de como estes algoritmos funcionam não foram divulgados, mas a sua aplicação ajuda a estabelecer uma linha base mais correta^{19,70,71}, como pode ser observado nos espectros da Figura 9.

Os três espectros correspondem à mesma determinação, obtidos na detecção de SiS (Figura 9A) e AlCl (Figura 9B), porém com sistemas de correção de fundo distintos. O espectro em azul foi obtido com o modo de correção de fundo automático (também denominado modo dinâmico) do espectrômetro. Ao estabelecer aleatoriamente *pixels* de referência para corrigir a variação de fundo contínuo, os picos das bandas de SiS foram selecionados e assim, não foi estabelecida uma boa linha base, pois algumas regiões estão abaixo da absorvância “zero” (também para AlCl), a qual seria o ideal. Portanto, os modos de correção IBC e IBC-m foram

aplicados, obtendo-se os espectros em vermelho e preto, respectivamente. Para a molécula SiS, pouca diferença é observada entre os dois modos, mas para AlCl a diferença é grande. Com o modo de correção IBC, dois picos são formados, o que não corresponde ao pico real de AlCl. Portanto, o modo de correção IBC-m apresenta-se mais adequado para medidas envolvendo absorção molecular.

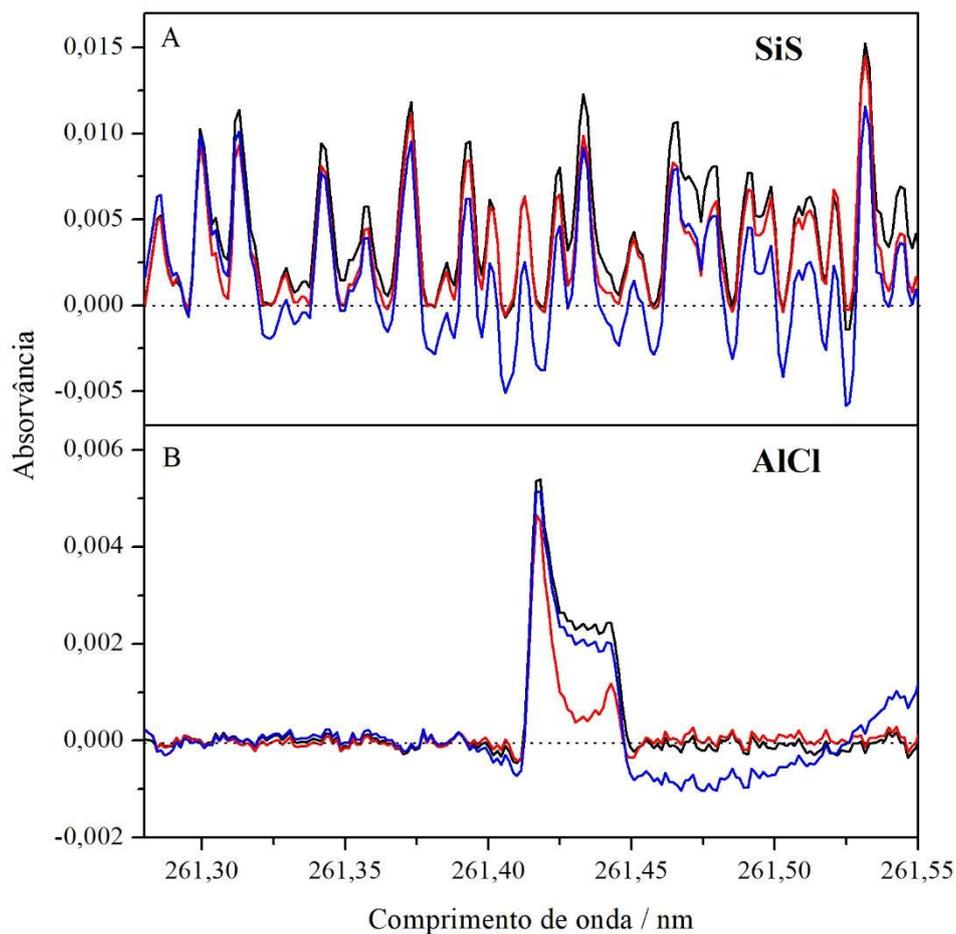


Figura 9. Espectros de absorção das moléculas SiS (A) e AlCl (B) na região de 261,418 nm, obtidos a partir de soluções de Na_2SO_4 e Si, e de Al em HCl, respectivamente. Os três espectros de cada molécula correspondem ao mesmo sinal usando diferentes modos de correção para estabelecer a linha base: (—) modo dinâmico; (—) IBC; (—) IBC-m. O nível “zero” está indicado pela linha pontilhada.

1.6 Justificativa e objetivos

O desenvolvimento de métodos analíticos alternativos, para analisar amostras complexas, pode trazer ganhos fundamentais em termos de tempo de análise, custos, geração de resíduos, etc. É neste sentido que o emprego da técnica de HR-CS AAS apresenta destaque, como no caso da análise direta de sólidos, pela possibilidade de observar e eliminar interferências. Ao observar os espectros de moléculas diatômicas, aumenta-se o grau de complexidade de interpretação dos dados, o que deve ser contornado através de uma sólida metodologia para que possa ser empregada por qualquer analista.

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar as potencialidades da técnica de HR-CS GF AAS, através da identificação e correção de interferências espectrais, observadas no desenvolvimento de um método analítico para determinação de chumbo em amostras de pó de estrada, empregando a análise direta de sólidos. A visibilidade da região espectral em alta resolução foi utilizada como ferramenta para investigar e identificar as interferências espectrais.

2. Procedimentos experimentais

2.1 Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), equipado com atomizadores de chama e forno de grafite aquecido transversalmente, sendo o GF utilizado para as análises. O sistema óptico consiste em uma lâmpada de arco curto de Xe sob alta pressão com operação em modo *hot-spot* a uma potência nominal de 300 W como fonte contínua de radiação; um monocromador duplo com prisma para pré-dispersão da radiação e uma rede de difração *echelle*; e um arranjo linear de CCD como detector com 588 *pixels*, dos quais 200 são utilizados para fins analíticos.

Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite com recobrimento pirolítico para amostragem de sólidos sem o orifício de injeção (Analytik Jena, Part N° 407-A81.303) e as amostras foram inseridas no tubo de grafite em plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena, Part N°. 407-152.023), utilizando um par de pinças pré-ajustado, que é parte do acessório SSA 6 para introdução manual de sólidos (Analytik Jena AG). As amostras sólidas foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha), com precisão de 0,001 mg. Soluções aquosas de calibração e soluções de modificador foram pipetadas manualmente na plataforma SS.

Devido à alta concentração de chumbo nas amostras avaliadas, foram estudadas duas diferentes abordagens para ajustar a sensibilidade ao intervalo linear: uma linha alternativa em 261,418 nm e as asas da linha analítica em 283,306 nm. Estas linhas de Pb têm 2,1% e 42% de sensibilidade relativa, respectivamente, em comparação com a linha mais sensível em 217,001 nm. Os valores de absorvância integrada (A_{int}) foram obtidos através da avaliação apenas do *pixel* central em 261,418 nm e em 283,306 nm foram utilizadas as asas da linha analítica, correspondendo aos *pixels* mais afastados do *pixel* central: os *pixels* +4, -4 e +5, -5 foram escolhidos para quantificação. O modo de correção de fundo IBC-m foi empregado para correção de linha base. A otimização do programa de temperatura e do modificador químico foram realizadas usando a linha analítica em 261,418 nm e as condições otimizadas foram também empregadas nas medidas em 283,306 nm. Uma amostra de pó de estrada (M112-C) e uma solução padrão de 10 mg L⁻¹ de Pb foram utilizadas em todos as etapas de otimização do método. Como a massa de amostra pesada varia de uma medida para outra, a absorvância

integrada obtida em cada medida foi normalizada para uma massa de amostra apropriada para comparação.

Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga e proteção, com um fluxo de 2 L min^{-1} durante todas etapas, exceto durante a etapa de atomização, quando o fluxo interno de Ar foi interrompido para a determinação do analito. O programa de temperatura do forno de grafite utilizado neste estudo encontra-se na Tabela I.

Tabela I. Programa de temperatura empregado na determinação de Pb por HR-CS SS-GF AAS.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Ar / L min⁻¹
Secagem	90	10	20	2
Secagem	130	10	40	2
Pirólise	900	300	30	2
Atomização	2300	3000	5	0
Limpeza	2450	500	5	2

2.2 Reagentes e soluções

Água deionizada com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ foi obtida através de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) e foi aplicada para o preparo de soluções, diluições e limpeza dos materiais empregados. Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Ácido nítrico 65% m m^{-1} (Anidrol, São Paulo, Brasil) foi purificado por dupla destilação abaixo da temperatura de ebulição em um destilador de quartzo (Marconi, Piracicaba, Brasil). Uma solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Pb (SpecSol, São Paulo, Brasil) foi empregada para preparo das soluções de calibração. Os padrões foram preparados por diluição em HNO_3 14 mmol L^{-1} . Como modificador químico, foi empregada uma solução de 0,1% m v^{-1} de Pd + 0,06% m v^{-1} de Mg + 0,05% m v^{-1} de Triton X-100 (Pd e Mg, ambos 10 g L^{-1} , como nitratos da Merck, Darmstadt, Alemanha; e Triton X-100 da Union Carbide, Houston, EUA). Os reagentes empregados na geração das moléculas avaliadas neste estudo foram: solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Al em HCl (SpecSol, São Paulo, Brasil) para AlCl; sílica (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) para SiO; solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Si em NaOH e Na_2SO_4 (ambos da Merck, Darmstadt, Alemanha) para SiS; e este último também para

geração de CS. Nos demais testes: solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de Si em HNO₃ e HF (SpecSol, São Paulo, Brasil), L-cisteína, Na₂S (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), ácido sulfâmico (Acros Organics, New Jersey, EUA), MnSO₄, tioureia e H₂SO₄ (Merck, Darmstadt, Alemanha).

2.3 Amostras e materiais de referência certificados

Amostras de pó de estrada foram coletadas na cidade de Porto Alegre, capital do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. A cidade possui uma área de cerca de 500 km² e uma população de aproximadamente 1,5 milhões de pessoas, o que resulta em uma densidade populacional média de 2.990 hab km⁻². Sua frota de veículos é composta por cerca de 605 mil automóveis (um carro para cada 2,5 habitantes)^{2,72}. As amostras foram coletadas em diferentes áreas (A1, A2 e A3), durante dois meses (maio e junho de 2017), totalizando seis amostras em cada área. A amostragem foi realizada a partir das bordas do pavimento, onde há a maior deposição do pó de estrada, em áreas com dimensões de 2 x 2 metros, usando uma escova e uma pá coletora de plástico. A quantidade média de amostra coletada em cada ponto variou consideravelmente: 150 g em A1, 75 g em A2 e 400 g em A3. Teve-se o cuidado de não realizar coletas após precipitações (2 dias no mínimo) e após limpeza da via, pois estes eventos removem o pó de estrada das mesmas. Localização das áreas de coleta: A1 (30°03'22.37"S, 51°10'19.47"O) se encontra na Avenida Ipiranga, via com intenso tráfego de veículos, nas proximidades da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC/RS; A2 (30°04'18.76"S, 51°07'20.31"O) e A3 (30°04'24.14"S, 51°07'06.71"O) estão no *Campus* do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, nas proximidades da entrada do *campus* e do terminal de ônibus, respectivamente, conforme indicado na Figura 10. Destaca-se que todas as áreas possuem tráfego intenso de automóveis e ônibus.

As amostras foram colocadas em sacos de plástico e transportadas para o laboratório. Inicialmente, folhas, gravetos, pedras e outros detritos foram removidos. Então, as amostras foram levadas à estufa por 24 h a 100 °C e peneiradas em uma malha de poliéster de 45 µm. Partículas menores, para análises ambientais, são de maior interesse por causa da ressuspensão e seu possível impacto na saúde⁵. Por fim, as amostras coletadas em cada área foram combinadas, obtendo-se três amostras compostas de seis amostras simples, e armazenadas em frascos de plástico.

Doze amostras de pó de estrada foram coletadas na cidade de Buenos Aires, capital e maior cidade da Argentina. A cidade possui um território de cerca de 200 km² e uma população de aproximadamente 3 milhões de pessoas, atingindo a maior densidade populacional média do país (15.076 hab km⁻²). Sua frota veicular abrange cerca de 1,5 milhões de automóveis (um carro para cada dois habitantes) e 10% da frota nacional⁷³. As amostras foram coletadas em áreas com diferentes características urbanas e perfis de tráfego (Z1, Z2, Z3 e Z4), durante dois meses. Descrição das áreas de coleta: Z1 é uma área residencial com baixa densidade de tráfego, composto principalmente por automóveis; Z2 é semelhante a Z1, com exceção de uma estrada arterial principal com alta densidade de tráfego, formado sobretudo por automóveis; Z3 está localizada no centro geográfico da cidade, perto de um grande parque que é cercado por ruas e avenidas com tráfego intenso composto por carros e ônibus; uma mistura de usos residencial e industrial caracteriza Z4, que exibe a maior variabilidade no padrão de tráfego (Figura 11). A amostragem e o preparo de amostra foram realizados de forma similar às amostras coletadas em Porto Alegre. O tamanho de partícula avaliado neste estudo foi de 37 a 50 µm¹⁴.

Dois materiais de referência certificados (CRM) de solo, NIST 2586 *Trace Elements in Soil Containing Lead from Paint* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA) e SO-2 *Soil* (Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canadá); e um de pó de estrada, BCR-723 *Road Dust* (European Commission Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Bélgica) foram utilizados para avaliar a exatidão do método.

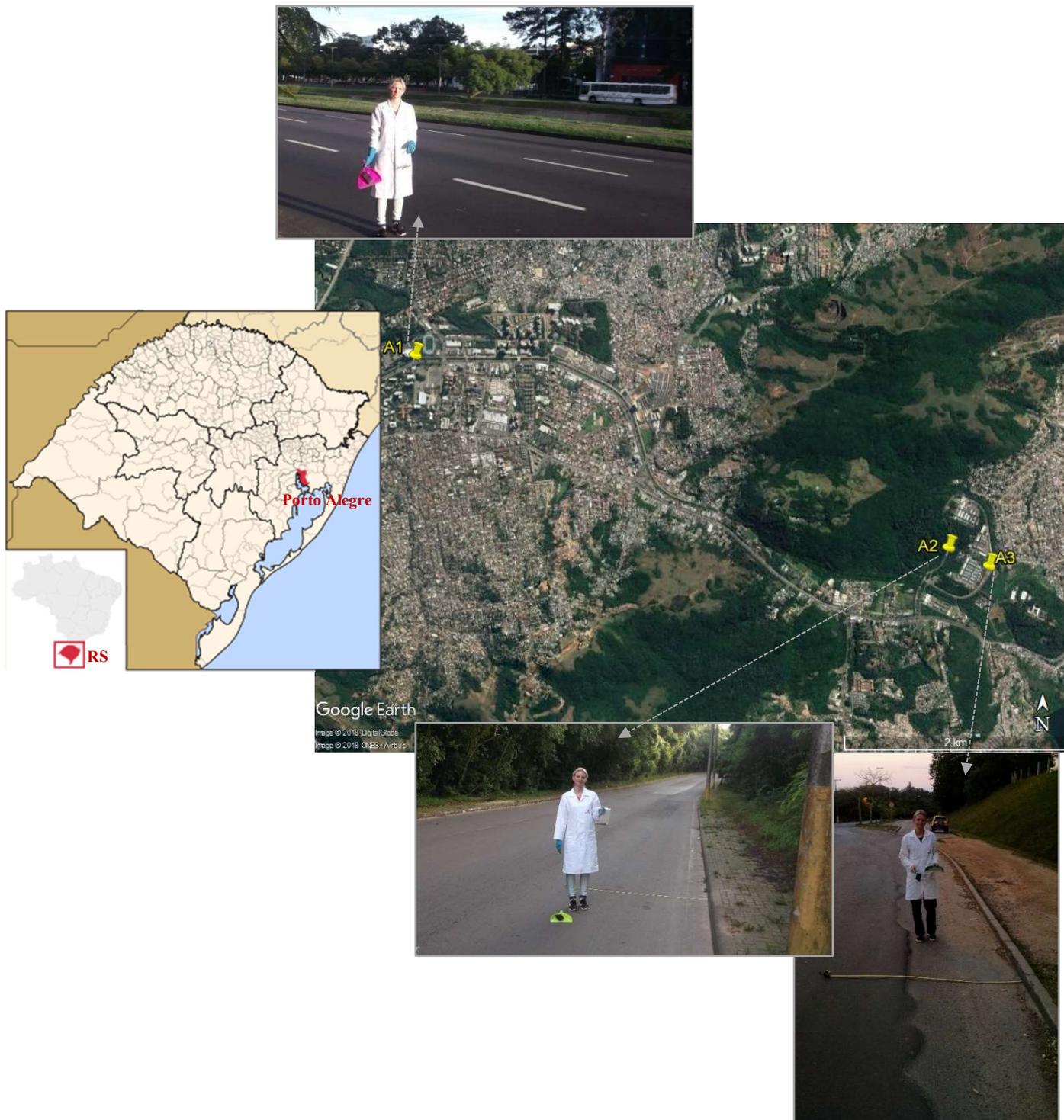


Figura 10. Locais das coletas realizadas na cidade de Porto Alegre. A1 se encontra na Avenida Ipiranga, nas proximidades da PUC/RS, A2 e A3 estão no Campus do Vale da UFRGS, nas proximidades da entrada do campus e do terminal de ônibus, respectivamente.



Figura 11. Locais das coletas realizadas na cidade de Bueno Aires. Z1 e Z2 são áreas residenciais, Z3 está localizada no centro geográfico da cidade, perto de um grande parque e Z4 é caracterizada por uma mistura de usos residencial e industrial.

3. Resultados e discussão

3.1 Determinação de Pb em amostras de pó de estrada

3.1.1 Otimização do programa de temperatura e modificador químico

Houve um intenso estudo de interferências espectrais, as quais serão abordados em seguida e após sua correção foram realizadas as otimizações do método.

Devido à baixa estabilidade térmica do Pb, o uso de modificador químico é frequentemente relatado na literatura, permitindo assim o emprego de maiores temperaturas de pirólise. O uso de paládio e magnésio (Pd/Mg), ambos na forma de nitratos, como modificador químico para GF AAS é relatado para a determinação de Pb em diferentes matrizes^{74,75}. Neste estudo, o uso de Pd/Mg foi investigado utilizando diferentes volumes de uma solução de 0,1% m v⁻¹ de Pd + 0,06% m v⁻¹ de Mg + 0,05% v v⁻¹ de Triton X-100, correspondendo a massas entre 5 e 25 µg de Pd, e 3 e 15 µg de Mg (Figura 12).

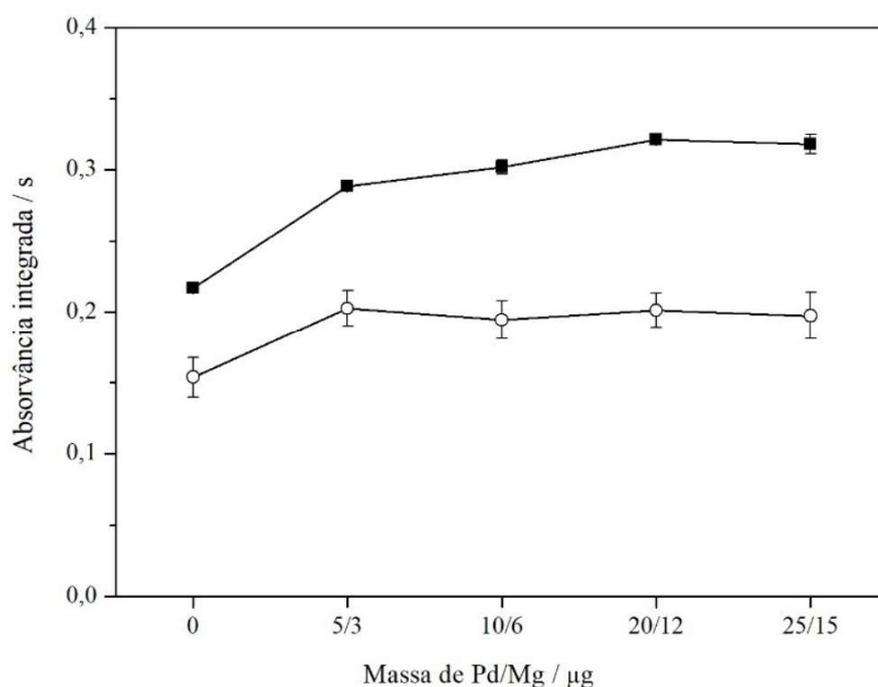


Figura 12. Influência da massa de modificador químico Pd/Mg no sinal de absorvância integrada de: (■) 100 ng de Pb em solução aquosa e (○) amostra de pó de estrada (valores de A_{int} normalizados para 0,3 mg de amostra). $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{atom} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n=5$).

O uso de modificador químico resultou em um aumento de cerca de 30% nos valores de absorvância integrada em comparação com a ausência deste, demonstrando a eficiência do modificador na estabilização térmica do analito. No entanto, nenhuma variação significativa foi observada entre as diferentes massas avaliadas. Assim, a mistura de 10 μg de Pd / 6 μg de Mg foi escolhida para a realização das análises posteriores.

A Figura 13 exibe a otimização da temperatura de pirólise e atomização obtida para a determinação de Pb. Temperaturas máximas de pirólise para amostra e para solução padrão de 900 $^{\circ}\text{C}$ e 1300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, puderam ser utilizadas sem perda de analito. A estabilidade adicional propiciada em solução aquosa quando comparada à amostra pode ser explicada pela interação mais efetiva entre o analito e o modificador Pd/Mg, quando o analito está em meio aquoso. Assim, a temperatura de pirólise de 900 $^{\circ}\text{C}$ foi selecionada, visando a máxima eliminação da matriz antes da etapa de atomização.

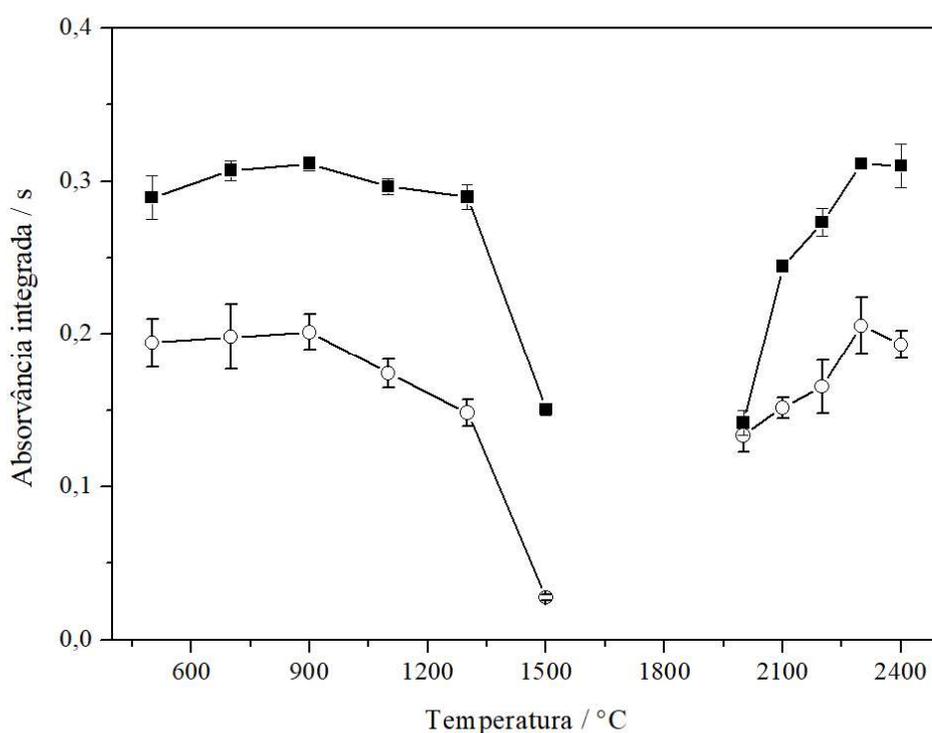


Figura 13. Curva de pirólise ($T_{\text{atom}} = 2300$ $^{\circ}\text{C}$) e atomização ($T_{\text{pir}} = 900$ $^{\circ}\text{C}$) para Pb. (■) 100 ng de Pb em solução aquosa e (○) amostra de pó de estrada (valores de A_{int} normalizados para 0,3 mg de amostra). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. As barras de erro correspondem ao desvio padrão ($n=5$).

Na otimização da temperatura de atomização, os maiores valores de absorvância integrada e melhores perfis de pico (mais simétricos) foram obtidos a 2300 e 2400 °C, tanto para a amostra como para a solução padrão (Figura 13). Desta forma, a temperatura empregada no decorrer do estudo foi de 2300 °C, visando o aumento do tempo de vida do tubo e da plataforma de grafite.

Para analisar a influência da massa de amostra pesada na plataforma SS na linearidade de resposta do sinal analítico, foram realizadas medidas variando-se a massa de amostra de pó de estrada 0,05 a 1 mg. O coeficiente de correlação (R) obtido foi de 0,9848. Assim, a massa máxima de amostra utilizada neste estudo foi limitada a 1 mg.

3.1.2 Identificação e correção de fundo estruturado

A Figura 14 exhibe os espectros de absorção obtidos para o CRM SO-2 e uma das amostras de pó de estrada (M5-C), nas proximidades da linha analítica em 261,418 nm. O sinal analítico de Pb está indicado com uma flecha e todos os demais picos referem-se à absorção por moléculas diatômicas. Observa-se que houve sobreposição das bandas moleculares com a linha analítica de Pb, afetando o valor de absorvância integrada. A separação temporal dos sinais, através da otimização do programa de temperatura, não foi possível, pois as moléculas identificadas, a seguir descritas, possuem volatilidades semelhantes à do Pb.

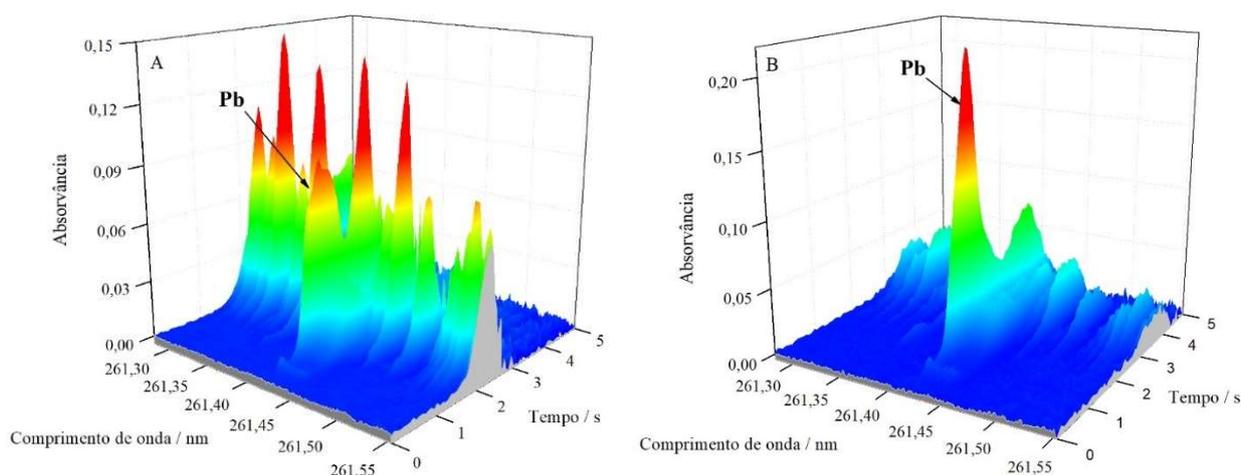


Figura 14. Espectros de absorção resolvidos temporalmente para Pb na região de 261,418 nm, obtidos com: (A) 0,6 mg do CRM SO-2; (B) 0,3 mg de amostra de pó de estrada (M5-C). 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ °C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ °C}$.

Diferentes perfis de absorção molecular foram observados nos espectros das amostras e CRM, através da avaliação por comprimento de onda dos espectros obtidos entre os tempos 0,0 e 5,0 s, indicando a presença de mais de uma molécula diatômica interferente, sendo o grau de interferência dependente da molécula (Figura 15). A identificação das moléculas interferentes baseou-se em: (i) dados moleculares listados por Pearse e Gaydon⁶², como a presença de transições eletrônicas na proximidade da linha analítica de Pb; (ii) informações sobre a composição da matriz¹⁴; (iii) banco de dados do *software* do espectrômetro (ASpect CS); e (iv) dados da literatura sobre a HR-CS MAS^{69,76-85}. Todos os espectros foram obtidos usando o programa de temperatura descrito na Tabela I.

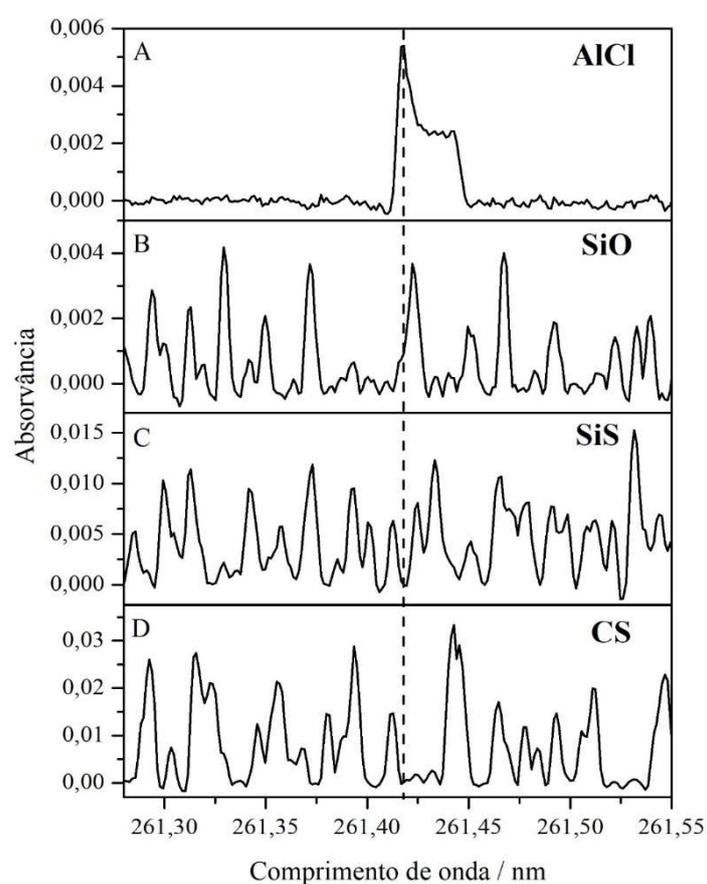


Figura 15. Espectros de absorção das moléculas AlCl, SiO, SiS, e CS na região de 261,418 nm, obtidos com: (A) 0,4 μg de Al e 0,8 μL de HCl; (B) 0,2 mg de sílica; (C) 0,1 mg de Na_2SO_4 e 2 μg de Si; (D) 0,5 mg de Na_2SO_4 (Triton X-100 como fonte de carbono). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico, com exceção de AlCl. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. A linha tracejada indica a posição da linha analítica de Pb (CP).

3.1.2.1 Molécula AlCl

A molécula AlCl foi identificada usando o banco de dados do *software* do equipamento e confirmada pela avaliação do espectro de uma solução padrão aquosa de Al em HCl (10 mg L⁻¹ de Al em HCl 0,02% v v⁻¹), apresentado na Figura 15A. O modificador químico Pd/Mg não foi utilizado na geração do espectro de referência, pois sua adição levou à formação de um segundo pico no espectro, o qual não foi observado nas amostras e CRM avaliados, podendo portanto, ocasionar problemas de correção.

Esta molécula possui uma banda de absorção nas proximidades de 261,44 nm, a qual corresponde à transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi (0 \rightarrow 0)$ ⁶². AlCl exibe bandas estreitas e muito próximas, que são em parte devido a um desdobramento isotópico de ²⁷Al³⁵Cl e ²⁷Al³⁷Cl, e que não podem ser resolvidas pelo equipamento HR-CS AAS nesta região do espectro, de modo que uma única banda larga é observada no espectro⁷⁶ (Figura 16).

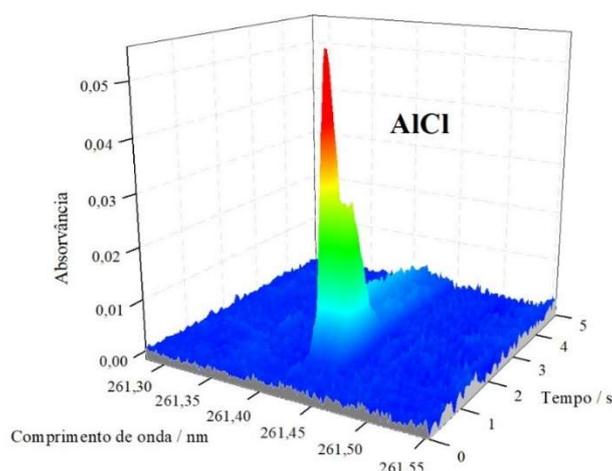


Figura 16. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula AlCl na região de 261,418 nm, obtido com 0,4 µg de Al e 0,8 µL de HCl. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

A aplicação de moléculas diatômicas para determinação de não-metals (assunto abordado na Seção 1.4), como os halogênios, foi proposta originalmente na década de 1970, utilizando equipamentos convencionais de AAS. A determinação de cloro *via* absorção molecular de AlCl em 261,418 nm, que corresponde à linha analítica de Pb avaliada neste estudo, foi abordada em vários artigos. Dittrich *et al.* foram pioneiros no uso de MAS com forno de grafite como atomizador⁶⁷ e utilizaram uma lâmpada de cátodo oco de H₂ como fonte

contínua de radiação para determinação^{77,78}. Parvinen e Lajunen⁷⁹ utilizaram uma lâmpada de cátodo oco de chumbo, que apresenta uma linha de emissão em 261,418 nm. Esta fonte de radiação também foi utilizada por Shepard e Butcher⁸⁰. No entanto, apenas dois artigos^{81,82} reportam a determinação de cloro através da molécula AlCl por HR-CS GF MAS. Em ambos estudos, a temperatura de vaporização utilizada para as medidas foi de 2200 °C, próxima à temperatura de atomização otimizada para determinação de Pb neste estudo (2300 °C). Esta mesma temperatura foi utilizada por Nakadi *et al.*⁷⁶ na determinação de isótopos de cloro através do monitoramento da molécula AlCl, demonstrando a volatilidade semelhante à do Pb.

Outra evidência da formação da molécula AlCl é a alta concentração de Al nos CRM avaliados (entre 3,75 e 8,07% m m⁻¹). Ainda, a molécula possui elevada energia de dissociação (502 kJ mol⁻¹)⁶³.

Após a identificação da molécula AlCl, obteve-se o espectro de referência e a correção LSBC foi aplicada. Observa-se na Figura 15, que exibe os fundos estruturados identificados neste estudo e que serão detalhados nesta Seção, que a molécula AlCl é a principal interferente na linha analítica de Pb, levando a um aumento entre 10 e 50% da absorvância integrada, dependendo da concentração de Pb e AlCl.

3.1.2.2 Molécula SiO

A composição mineral das amostras de pó de estrada coletadas na Argentina, avaliadas neste estudo, foi investigada por Fujiwara *et al.*¹⁴ usando difração de Raios X, sendo identificados quartzo, agregados de argila, albita e anortita (pertencentes à família dos feldspatos), calcita, gesso, ferro e óxido de titânio. Os autores também avaliaram a composição majoritária elementar de regiões distintas das amostras por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (SEM-EDS), verificando que o enxofre tende a residir na superfície da partícula, enquanto Al, Ca, Mg, K, Fe e Si estão ligados à rede.

Visto que o pó de estrada é uma matriz rica em silicatos (quartzo), a molécula SiO foi investigada. SiO tem uma banda de absorção em 261,13 nm, que corresponde à transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi (5 \rightarrow 2)$ ⁶². A Figura 15B exibe o espectro de absorção da molécula SiO, que foi confirmada como uma das moléculas interferentes analisando o espectro de sílica pura. A alta concentração de Si nos CRM avaliados (entre 24,99 e 29,15% m m⁻¹) é outra evidência

da formação desta molécula. Também, a força de ligação entre os átomos de Si e O é alta (energia de dissociação da ligação SiO = 800 kJ mol^{-1})⁶³, garantindo estabilidade térmica à molécula na temperatura de atomização empregada neste estudo. O espectro de absorção resolvido temporalmente para SiO está demonstrado na Figura 17.

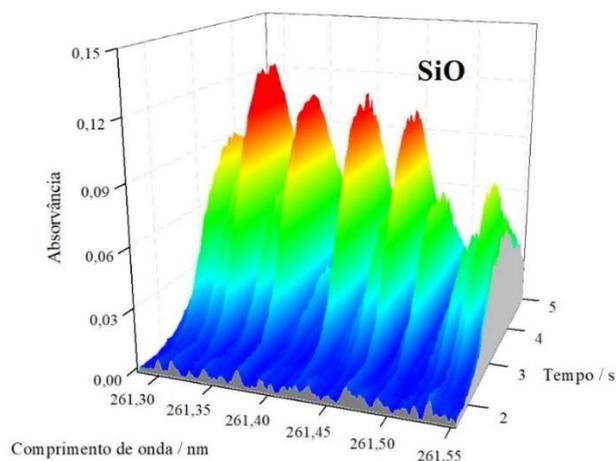


Figura 17. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula SiO na região de 261,418 nm, obtido com 0,2 mg de sílica. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Praticamente todas as amostras e CRM apresentaram interferência de AlCl e SiO, com exceção de BCR-723 (apenas AlCl). O uso da correção LSBC permitiu a eliminação da interferência espectral através da subtração sequencial de cada uma das moléculas, possibilitando a determinação de Pb. A molécula SiO apresentou menor influência na linha analítica de Pb em comparação com AlCl (Figura 15), resultando em um aumento entre 1 e 10% de absorvância integrada, dependendo da concentração de Pb e SiO.

A Figura 18 exibe os espectros de absorção do CRM SO-2 e de uma das amostras de pó de estrada (M5-C), após a correção LSBC. No espectro do CRM (Figura 18A), observa-se além do sinal analítico de Pb, a absorção atômica de Fe e a absorção ocasionada por um fundo estruturado que não foi identificado, mas que não está sobrepondo o *pixel* utilizado para análise (CP), o que fica comprovado pelo perfil de absorção apresentado na Figura 19. No espectro da amostra (Figura 18B), observa-se apenas o sinal analítico de Pb, livre de interferências.

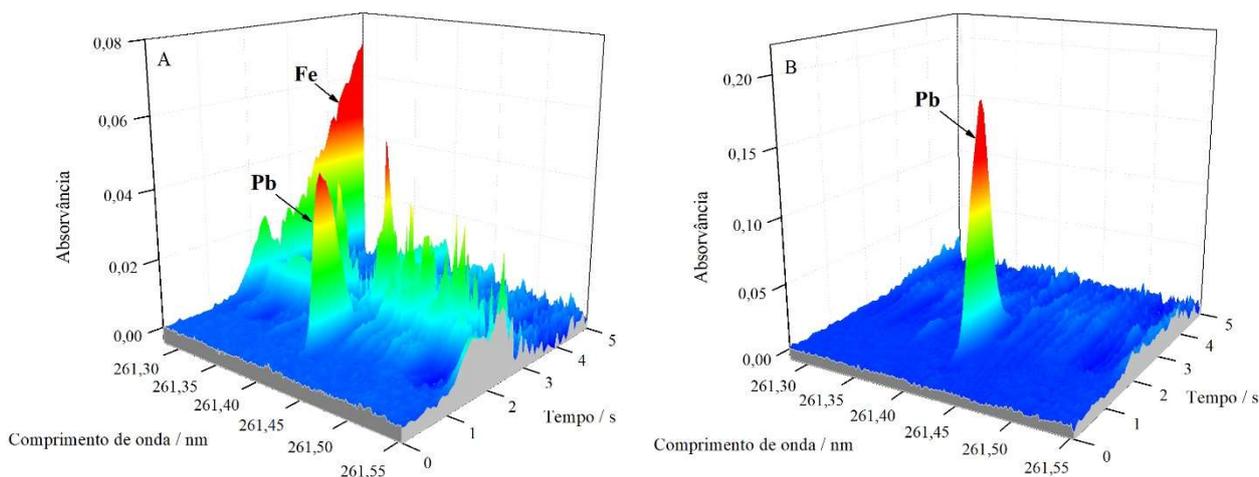


Figura 18. Espectros de absorção resolvidos temporalmente para Pb na região de 261,418 nm após correção LSBC usando os espectros de referência de AlCl e SiO, obtidos com: (A) 0,6 mg do CRM SO-2; (B) 0,3 mg de amostra de pó de estrada (M5-C). 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

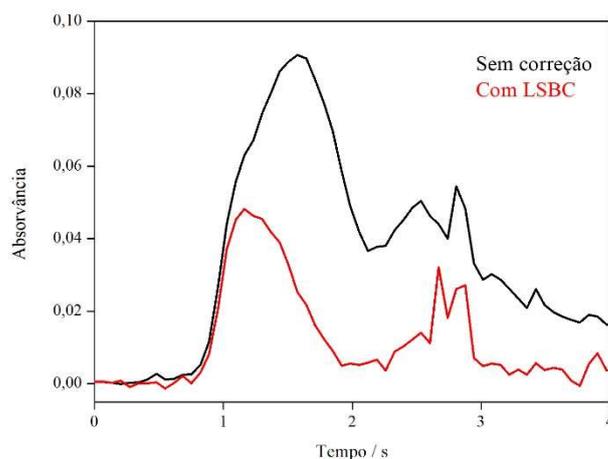


Figura 19. Perfis dos picos de absorvância em função do tempo para Pb obtidos com 0,6 mg do CRM SO-2, avaliando-se apenas o *pixel* central, com e sem correção LSBC. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.3 Molécula SiS

A presença de outra molécula diatômica foi observada durante a análise do CRM BCR-723, com um perfil diferente em relação às moléculas AlCl e SiO (Figura 15C). Este espectro foi identificado como sendo da molécula SiS. A Figura 8 (exibida na Seção 1.5) apresenta o

espectro tridimensional obtido da molécula SiS. Assim como as demais moléculas avaliadas, SiS possui elevada energia de dissociação (617 kJ mol^{-1})⁶³.

Recentemente, Huang *et al.*⁶⁹ publicaram um estudo sobre a determinação de enxofre através da absorção molecular de SiS usando um protótipo construído no *Institute for Analytical Sciences* (ISAS), localizado em Berlim, Alemanha. O protótipo é baseado na combinação de um espectrômetro contraAA 700 comercial e um espectrógrafo *echelle* modular simultâneo (tradução livre de *modular simultaneous echelle spectrograph* - MOSES), que permite registrar sub-intervalos de espectros em uma faixa de comprimento de onda de 190 a 735 nm. Os detalhes da configuração estão demonstrados na Figura 20. O espectro de absorção de SiS foi investigado pelos autores em uma ampla faixa de comprimento de onda entre 200 e 735 nm. Os autores observaram uma forte absorção molecular na região de 200 e 320 nm, que foi atribuída à absorção de duas moléculas diatômicas, SiO entre 200 e 260 nm, e SiS entre 260 e 320 nm. A temperatura de vaporização utilizada foi de 2200 °C, similar à temperatura de atomização utilizada para o Pb.

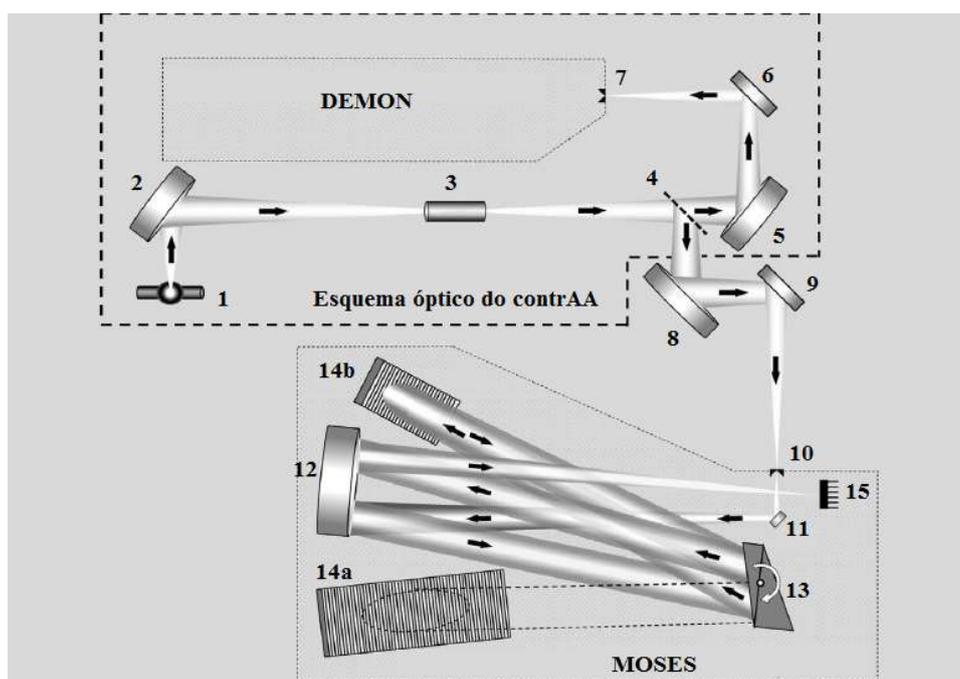


Figura 20. Esquema óptico do protótipo construído no ISAS. 1 – Fonte de radiação contínua; 2, 5 e 8 – espelhos elípticos; 3 – atomizador; 4 – divisor de feixe; 6, 9, 11 – espelhos planos; 7 – fenda de entrada DEMON; 10 – fenda de entrada MOSES; 12 – espelho parabólico; 13 – sistema de pré-dispersão da radiação composto por dois prismas Littrow; 14a, 14b – redes de difração *echelle*; 15 – detector CCD. (Adaptado de Huang *et al.*⁶⁹ e Geisler *et al.*⁸³)

A identidade da molécula interferente foi confirmada através da comparação dos espectros de absorção da molécula SiS na vizinhança da linha analítica em 261,418 nm, obtidos aplicando o método proposto com HR-CS AAS (Figura 21A) e usando MOSES (Figura 21B), segundo dados fornecidos pelo ISAS. Observa-se na Figura 21 que ambos os espectros são similares, apresentando a mesma razão de intensidade entre os picos de absorção.

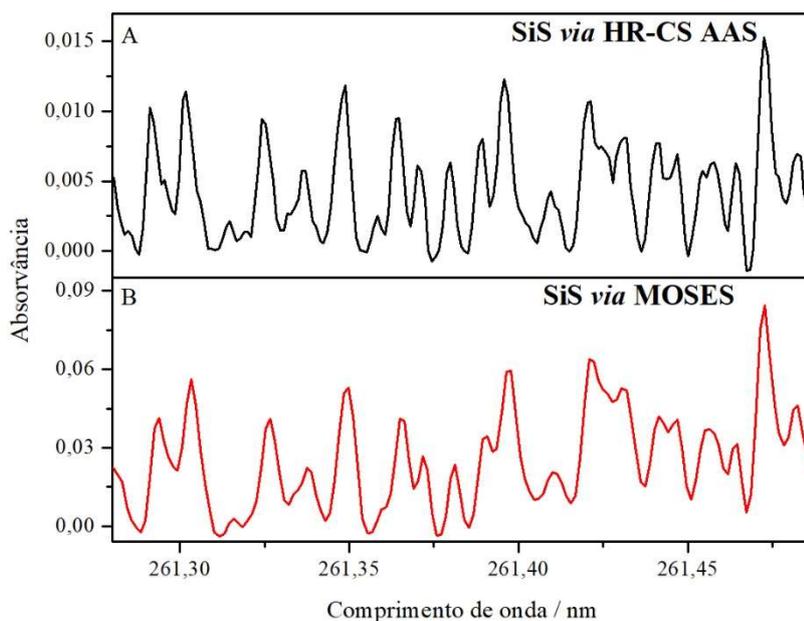


Figura 21. Comparação dos espectros de absorção da molécula SiS na região de 261,418 nm, obtidos utilizando forno de grafite e: (A) HR-CS AAS com 22 μg de S (Na_2SO_4) e 2 μg de Si; (B) MOSES com 5 μg de S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e 25 μg de Si (dados cedidos pelo ISAS). Uma solução padrão de Si (SiCl_4 em 14% NaOH) foi utilizada em ambos os estudos. Pd/Mg e Zr, respectivamente, como modificador químico.

A molécula SiS não interferiu significativamente na linha analítica de Pb (Figura 15): sua contribuição para a A_{int} de Pb no BCR-723 foi de, aproximadamente 0,05%, o que poderia ser desconsiderado como interferência. No entanto, o conhecimento de uma espécie interferente é importante porque a magnitude da interferência depende da concentração de ambos, analito e interferente.

Huang *et al.*⁶⁹ também avaliaram a determinação de enxofre através das moléculas GeS, SnS e PbS, além de SiS. Destaca-se que PbS apresentou a menor sensibilidade analítica dentre

as moléculas avaliadas, além de possuir baixa energia de dissociação (398 kJ mol^{-1})⁶³, portanto, não recomendada pelos autores para a determinação de S. Este resultado é importante para o presente estudo, pois a geração de PbS poderia acarretar em erros nas determinações de Pb por perda de analito. Fica, ainda, evidente pela T_{vap} empregada nas determinações ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$), que PbS não apresenta estabilidade a altas temperaturas. Logo, o rompimento da ligação da molécula e geração de átomos livres no estado fundamental para que possam ser determinados é garantida (T_{atom} empregada foi de $2300 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.1.2.4 Molécula CS

Durante a geração do espectro de referência de SiS, a formação de outra molécula diatômica foi observada (Figura 15D). Apesar da possibilidade de moléculas diatômicas distintas absorverem nesta região, foi identificado que esta molécula possuía S em sua estrutura, e por isso as moléculas CS, SO e S_2 foram investigadas.

Katskov *et al.*⁸⁴ investigaram a formação destas três moléculas na faixa de 187 a 380 nm através da vaporização de enxofre, ácido sulfúrico e compostos de enxofre (sulfatos e sulfetos) utilizando um espectrômetro UV com detector CCD, lâmpada de deutério e tubo de grafite. Os autores observaram dois espectros distintos, um estruturado e outro difuso, atribuídos a S_2 e SO, respectivamente. O espectro de S_2 foi caracterizado por um único sistema dominante, composto por bandas difusas sobrepostas com linhas finas e cabeça de banda em aproximadamente 275 nm. O espectro de absorção de SO consistiu em duas bandas difusas, com máximos em cerca de 218 e 290 nm. O espectro em 250 - 270 nm foi correlacionado com a molécula CS. Em outro estudo⁸⁵, os autores investigaram sulfatos e sulfetos de metais alcalinos utilizando a mesma técnica e observaram três sistemas de banda discreta com um máximo dominante em 258,8 nm, atribuído à molécula CS.

Uma solução de Na_2SO_4 foi avaliada em diferentes comprimentos de onda com o intuito de identificar a molécula diatômica gerada: 275 nm para S_2 , 218 e 290 nm para SO e 258,8 nm para CS (Triton X-100, presente na solução de modificador químico, utilizado para prover o carbono necessário para a formação da molécula). Somente foi observada absorção molecular em 258,8 nm, sendo portanto, a molécula identificada como CS. Esta molécula possui alta estabilidade térmica (energia de dissociação da ligação CS = 713 kJ mol^{-1})⁶³, o que faz com que sua formação seja favorecida em um forno de grafite, onde o carbono está altamente disponível.

Assim, há vários artigos que reportam a determinação de enxofre através da molécula CS usando HR-CS GF MAS, sendo a temperatura de vaporização utilizada na maioria das vezes de 2400 °C⁸⁶.

A Figura 22 exhibe o espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula na região de 261,418 nm. CS possui bandas de absorção em 260,59 (2→2) e 262,16 (3→3) nm, que correspondem à transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ ⁶². Como ambas estão próximas da região de 261,418 nm exibida pela Figura 22, não é possível afirmar qual delas é responsável pela absorção molecular observada.

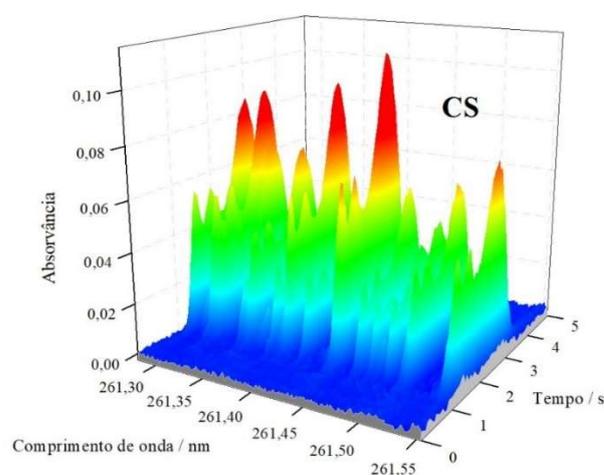


Figura 22. Espectro de absorção resolvido temporalmente para molécula CS na região de 261,418 nm, obtido com 0,5 mg de Na₂SO₄. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900$ °C e $T_{\text{vap}} = 2300$ °C.

A absorção molecular de CS observada em 258,8 nm também corresponde à transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, porém referente às contribuições vibracionais 1→1 (258,96 nm)⁶².

Também foi realizada uma medida da solução de Na₂SO₄ em 257,958 nm (transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (0→0)⁶²), comprimento de onda utilizado por Resano e Flórez⁸⁷ para determinação de enxofre *via* absorção molecular de CS usando HR-CS GF MAS. Os espectros de absorvância resolvidos em comprimento de onda apresentaram o mesmo perfil, reforçando a identidade da molécula.

Estudos adicionais foram realizados para avaliar as condições de geração de SiS e CS, como a influência da massa de Si na geração das moléculas (Figura 23). Foram analisadas soluções de sulfato de sódio (Figura 23A) e ácido sulfúrico (Figura 23B), correspondendo a 60 μg de S e massas entre 0,25 e 3 μg de Si. O perfil de ambas as moléculas por comprimento de onda é distinto e a Figura 21 exibe os sinais transientes em relação ao tempo (de 1,1 a 3,9 s) dessas moléculas, registrados em 261,439 nm. Este comprimento de onda foi escolhido por permitir a melhor visualização dos picos de ambas moléculas. Destaca-se que até 1 s da etapa de atomização, houve espalhamento de radiação por partículas oriundas da matriz, que resultou em um espectro anômalo, sem informações de moléculas e portanto não apresentado.

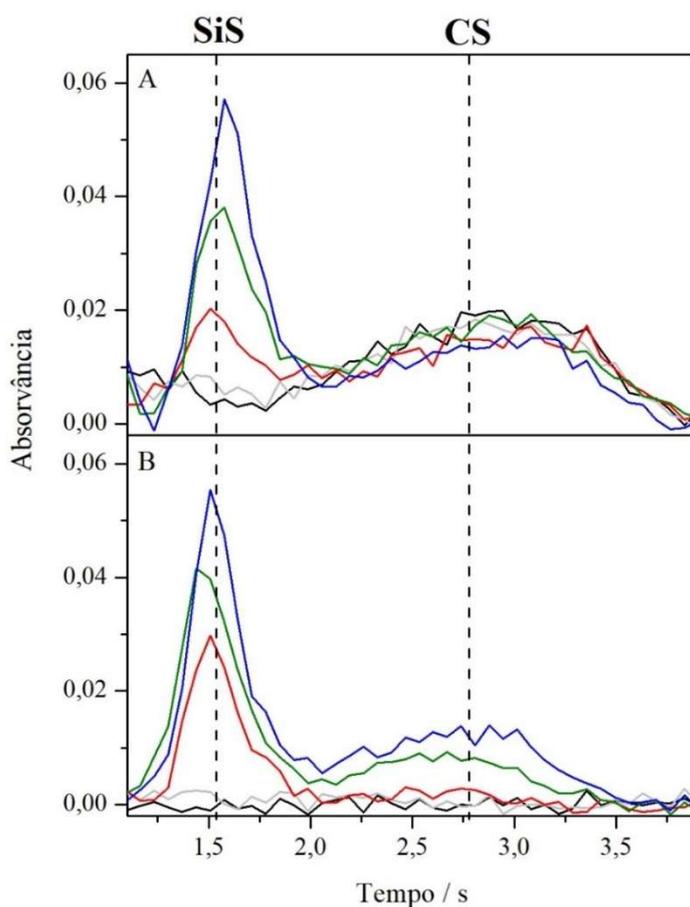


Figura 23. Influência da massa de Si na geração das moléculas SiS e CS. Espectros obtidos com 60 μg de S utilizando: (A) Na_2SO_4 ; (B) H_2SO_4 ; (—) sem Si; com (—) 0,25 μg ; (—) 1 μg ; (—) 2 μg ; e (—) 3 μg de Si. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^\circ\text{C}$. Sinais transientes registrados em 261,439 nm (*pixel* 116).

Observa-se que SiS foi vaporizada/formada primeiro e depois ocorreu a formação de CS. A geração de SiS, nas duas situações, foi condicionada à adição de Si, obtendo-se maiores valores de absorvância conforme a adição crescente de massas de Si. Já a geração de CS apresentou comportamentos distintos para as duas espécies de enxofre avaliadas. Na avaliação da solução de sulfato de sódio, a molécula foi gerada sem e com adição de Si, e a absorvância permaneceu constante para as diferentes massas de Si avaliadas. Na avaliação da solução de ácido sulfúrico, a formação da molécula foi condicionada à adição de Si. O Si pode ter auxiliado na estabilização térmica da molécula, demonstrando sua atuação como modificador químico ou pode ter exercido efeito catalítico; entretanto, esta investigação está além do objetivo do presente trabalho e as discussões ficarão restritas à geração da molécula. Mas, ao mesmo tempo, o Si compete pelo S para formar SiS, o que poderia ser um possível interferente de CS. Destaca-se que a separação entre os picos das duas moléculas somente foi observada com o uso de uma plataforma de grafite após cerca de 100 ciclos de aquecimento. Quando uma plataforma nova foi utilizada, ocorreu sobreposição dos picos de SiS e CS.

Estes comportamentos distintos observados na geração de CS foram avaliados detalhadamente através da análise de diferentes espécies de enxofre, contemplando compostos inorgânicos (MnSO_4 , Na_2SO_4 e Na_2S), orgânicos (L-cisteína e tioureia) e ácidos inorgânicos (ácido sulfâmico e H_2SO_4). Assim, foram registrados os sinais de CS obtidos sob as condições otimizadas. A geração de CS foi observada apenas para as soluções de MnSO_4 , Na_2SO_4 e Na_2S . Isto ocorre devido à diferença na estabilidade térmica dos compostos. Avaliando-se, por exemplo, os pontos de fusão (PF), verifica-se que estes diferem significativamente e, conseqüentemente, diferentes comportamentos térmicos são esperados. As espécies inorgânicas apresentam temperaturas de fusão maiores - Na_2S (PF 1172 °C), Na_2SO_4 (PF 884 °C) e MnSO_4 (PF 700 °C)⁶³ - e são, portanto, mais estáveis. As espécies orgânicas, por outro lado, apresentam temperaturas de fusão inferiores - tioureia (PF 178 °C) e L-cisteína (decompõe a 240 °C)⁶³ - e menor estabilidade térmica, assim como os ácidos sulfâmico (decompõe a ≈ 205 °C) e sulfúrico (PF 10,31 °C)⁶³.

Mior *et al.*⁸⁸ investigaram a determinação de enxofre em carvão por análise direta de sólidos *via* molécula de CS em 258,033 nm usando calibração externa com padrão aquoso. Os autores investigaram MgSO_4 e L-cisteína como possíveis padrões, usando Ru como modificador químico permanente, e observaram comportamentos térmicos e sensibilidades significativamente diferentes. A solução de sulfato de magnésio apresentou alta estabilidade

térmica, enquanto que a solução de L-cisteína mostrou sensibilidade decrescente com o aumento da temperatura de pirólise, comportamento semelhante ao das amostras de carvão. O padrão orgânico foi utilizado para construção da curva de calibração por apresentar os melhores resultados.

Com a adição de uma mistura de Pd/Mg (10/6 μg), modificador químico utilizado neste estudo, a geração de CS foi observada para todos os compostos de enxofre avaliados. Estudos demonstram uma forte tendência de ligação do Pd com o enxofre, favorecendo a quebra de ligações originais e uma alta estabilização do enxofre na plataforma de grafite, inclusive a altas temperaturas^{70,87}. No entanto, diferentes sensibilidades foram obtidas, monitorando-se o *pixel* 119 ($\lambda = 261,443 \text{ nm}$), que apresentou a maior intensidade de sinal, para uma massa de 20 μg de S: $\text{Na}_2\text{S} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{L-cisteína} > \text{MnSO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{tioureia} > \text{ácido sulfâmico}$. A diferença na absorvância integrada entre o mais sensível (Na_2S) e o menos sensível (ácido sulfâmico) foi de aproximadamente 13 vezes, demonstrando a importância da escolha adequada da espécie de enxofre para a calibração.

Os resultados demonstram que o modificador estabilizou melhor as espécies inorgânicas e não apresentou o mesmo desempenho para as espécies orgânicas e ácidos inorgânicos. O comportamento da L-cisteína está possivelmente relacionado à disponibilidade do átomo de S na estrutura deste composto, permitindo uma melhor interação com o modificador químico e a geração de CS. O átomo de S tem apenas ligações simples (σ) neste composto, enquanto que na tioureia, ácido sulfâmico e ácido sulfúrico, apresenta ligações duplas (σ e π), com maior força de ligação⁸⁹.

Outra condição avaliada para a geração de SiS e CS foi o meio, ácido ou básico, do padrão de Si. Ressalta-se que nos testes anteriormente descritos, foi utilizado o padrão em meio básico. Foram avaliadas soluções de sulfato de sódio e ácido sulfúrico: 60 μg S e entre 1 e 20 μg de Si. As soluções de Si foram preparadas pela diluição de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Si em HNO_3 e HF, e outra em NaOH.

Na avaliação da solução de sulfato de sódio, observou-se a geração de ambas as moléculas, independente do meio do padrão. No entanto, a geração de SiS é favorecida com o uso do padrão em meio básico.

Já na avaliação da solução de ácido sulfúrico, ambas as moléculas foram geradas com a adição do padrão de Si em NaOH. Porém, com a adição de 1 e 2 μg do padrão de Si em meio ácido, a geração das moléculas não foi observada: apenas com a adição de massas entre 3 e 20

μg foi possível observar a geração de CS. Ressalta-se que nenhuma outra fonte de C foi adicionada, portanto, novamente verifica-se o efeito produzido pelo Si na formação de CS.

A molécula de SiS foi gerada apenas com a adição do padrão de Si em meio básico. Isto possivelmente se deve à reação entre o H_2SO_4 e o NaOH, levando à formação de Na_2SO_4 , que é mais estável termicamente em comparação ao H_2SO_4 . A adição de 6,8 μg de KOH, juntamente com o padrão de Si em meio ácido, apresentou o mesmo comportamento observado pela avaliação da solução de Si em meio básico.

3.1.3 Avaliação das asas da linha analítica

Para fins de comparação, foram realizadas medidas da concentração de Pb em 283,306 nm, com avaliação das asas da linha analítica, resultando em redução da sensibilidade e aumento da linearidade da curva de calibração, sem a necessidade de fazer medidas ou diluições adicionais^{64,90-92}. Heitmann *et al.*⁶⁴ avaliaram dois elementos com diferentes perfis de picos de absorvância, prata (pico estreito) e índio (pico largo), para demonstrar a viabilidade de uso das asas do pico para aumentar a faixa linear de calibração. A mesma conclusão foi possível na determinação de Zn em *Daphnia magna* usando HR-CS SS-GF AAS por Briceño *et al.*⁹⁰ A Figura 24 exhibe as curvas de calibração obtidas com diferentes modos de avaliação do sinal. O *pixel* central é indicado como CP e os picos adjacentes (asas de linha) com o número que indica sua distância de CP.

O uso de um fluxo de Ar no estágio de atomização, reduzindo, assim, o tempo de residência dos átomos no caminho óptico, é outra alternativa usada para diminuir a sensibilidade¹⁹. Neste estudo, um fluxo de gás de 0,1 L min^{-1} foi utilizado na etapa de atomização, com avaliação do *pixel* central. No entanto, um dos CRM apresentou uma concentração inferior ao valor certificado (BCR-723 teve recuperação de 88%), tornando inviável o emprego desta opção.

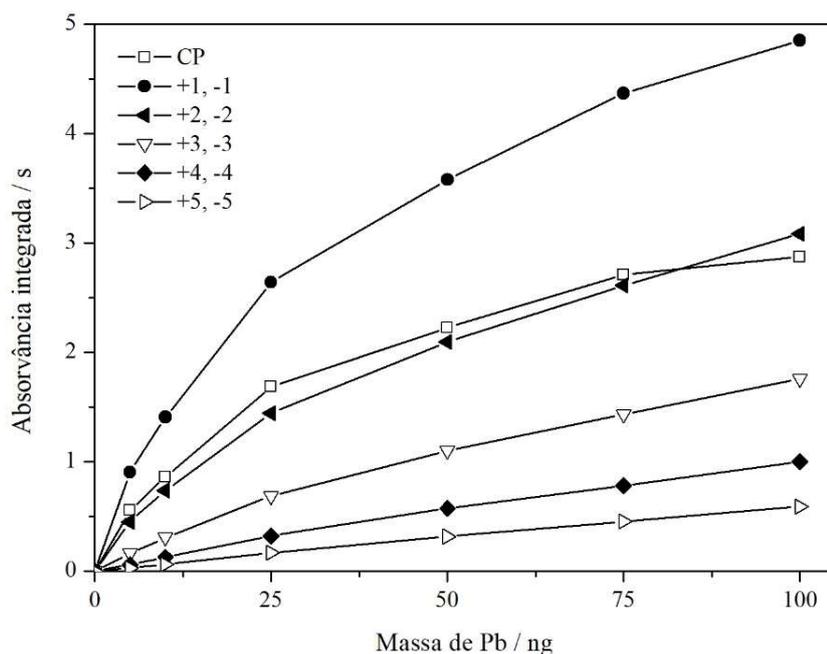


Figura 24. Linearidade observada ao monitorar a linha atômica de Pb em 283,306 nm, em função dos *pixels* selecionados. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Assim como nas medidas realizadas em 261,418 nm, novamente foi observado um fundo estruturado nas amostras e CRM avaliados, exceto para o NIST 2586, com sobreposição das bandas moleculares e do pico de Pb. Para identificação da molécula interferente, avaliou-se inicialmente L-cisteína (fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$). Esta escolha está atrelada ao fundo observado no BCR-723 em 261,418 nm, ocasionado pela molécula SiS, o que indica que o enxofre está presente em altas concentrações neste material.

A Figura 25 exibe os espectros de absorção obtidos com L-cisteína e Pd/Mg, em relação ao tempo de integração do sinal: de 0 a 1,1 s (Figura 25A) e de 1,1 a 5,0 s (Figura 25B). Verifica-se a geração de duas moléculas distintas. Destaca-se que este resultado foi obtido utilizando-se uma plataforma de grafite após cerca de 100 ciclos de aquecimento. Com o uso de uma plataforma nova, apenas o espectro observado na Figura 25A foi observado e sem a adição de Pd/Mg como modificador químico, nenhuma das moléculas foi estabilizada.

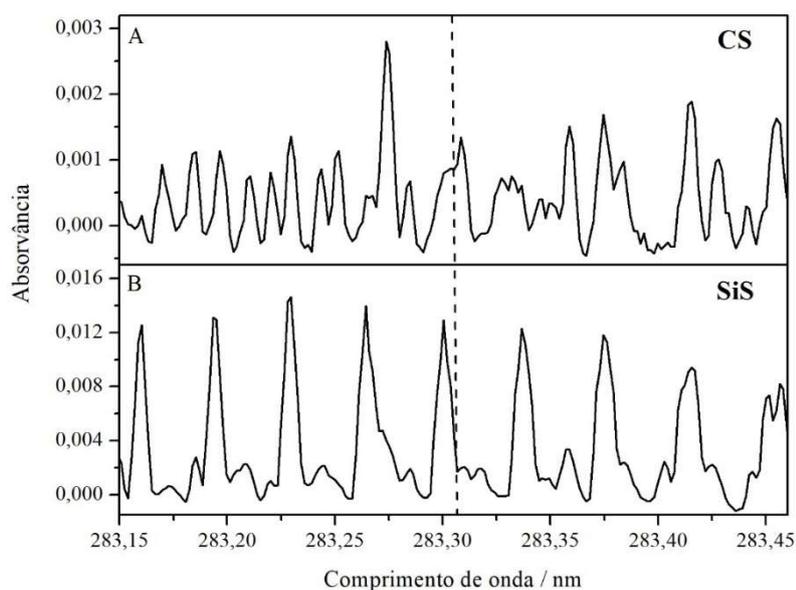


Figura 25. Espectros de absorção obtidos na região de 283,306 nm com 0,4 mg de L-cisteína, para diferentes intervalos de integração do sinal: (A) 0,0 – 1,1 s; (B) 1,1 – 5,0 s. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A linha tracejada indica a posição da linha analítica (CP).

As moléculas geradas foram identificadas como CS (Figura 25A) e SiS (Figura 25B), sendo esta última a responsável pela interferência observada. Para confirmação da identidade das moléculas, avaliou-se também uma solução de Na_2SO_4 , com e sem a adição de uma solução padrão de Si. As duas moléculas foram geradas com a adição de Si, porém, sem sua adição, apenas o espectro da Figura 25A foi obtido. A geração de SiS usando apenas L-cisteína e Pd/Mg possivelmente tenha ocorrido devido à deposição de Si na plataforma, pois trata-se de um elemento refratário.

A Figura 26 exibe os espectros tridimensionais de CS e SiS. Deve-se observar que os espectros são distintos dos obtidos na região de 261,418 nm (Figuras 8 e 22), o que era esperado, uma vez que se referem a diferentes transições vibracionais dentro de uma mesma transição eletrônica. A molécula CS tem uma banda de absorção em 283,680 nm, que corresponde à transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi (7 \rightarrow 5)^{62}$. SiS possui uma banda de absorção em 282,27 nm, correspondente a transição vibrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi (0 \rightarrow 1)^{62}$, como pode ser observado na Figura 7.

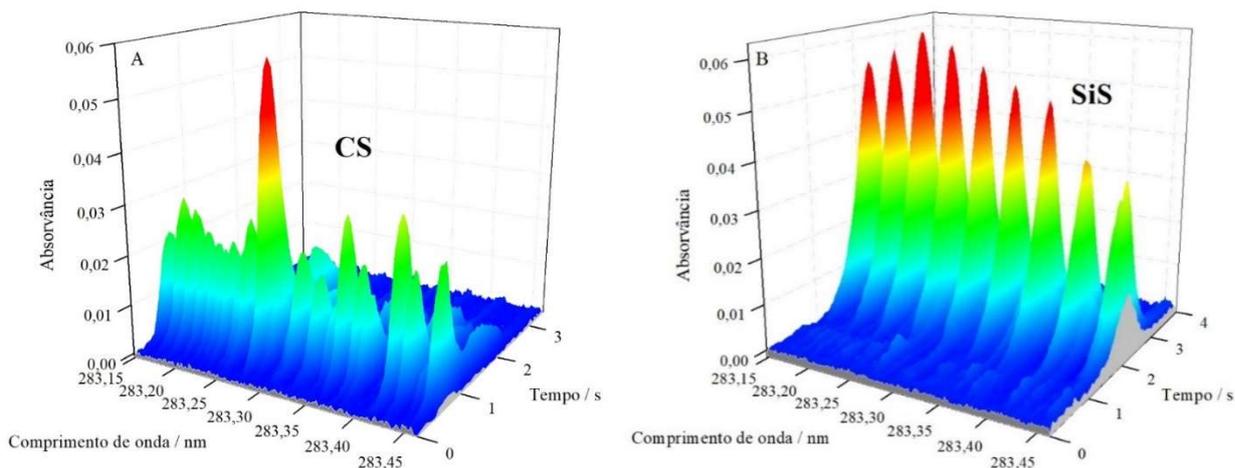


Figura 26. Espectros de absorção resolvidos temporalmente para as moléculas CS e SiS na região de 283,306 nm, obtidos com: (A) 1,3 mg de L-cisteína, usando uma plataforma nova; (B) 0,4 mg de L-cisteína, utilizando uma plataforma de grafite após alguns ciclos de aquecimento. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O perfil de ambas as moléculas por comprimento de onda é distinto e a Figura 27 exhibe os sinais transientes em relação ao tempo (de 0 a 2,5 s) dessas moléculas, registrados em 283,346 nm. Novamente, a separação entre os picos das duas moléculas somente foi observada com o uso de uma plataforma de grafite após cerca de 100 ciclos de aquecimento. Quando uma plataforma nova foi utilizada, observou-se a sobreposição dos picos de CS e SiS.

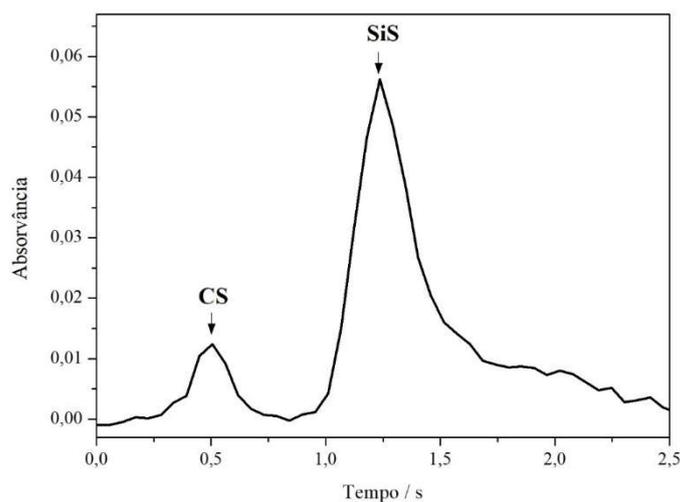


Figura 27. Sinal transiente das moléculas CS e SiS em 283,346 nm obtido com uma solução de Na_2SO_4 (10 μg S) e 0,2 μg de Si. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 28 compara o espectro de absorção da molécula SiS na vizinhança da linha analítica em 283,306 nm obtido aplicando o método proposto com HR-CS AAS (Figura 28A) com o obtido usando MOSES (Figura 28B), segundo dados fornecidos pelo ISAS, confirmando a identidade da molécula interferente.

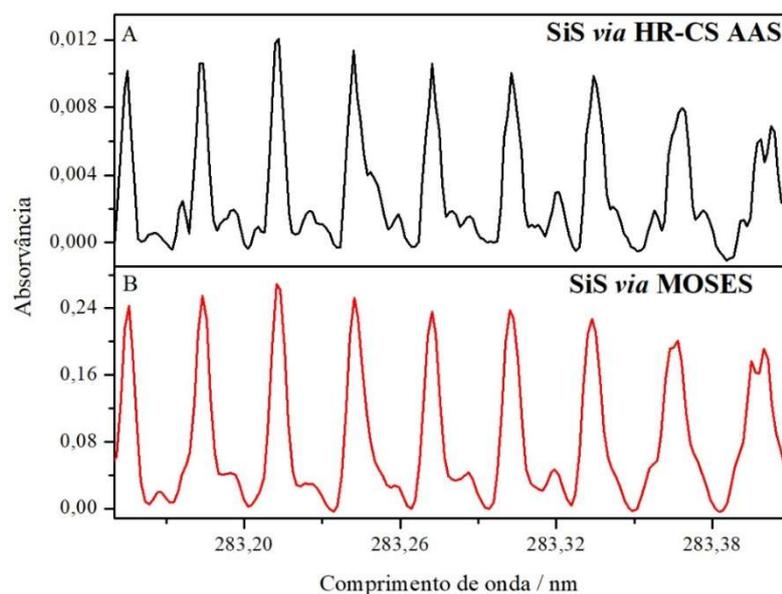


Figura 28. Comparação dos espectros de absorção da molécula SiS na região de 283,306 nm, obtidos utilizando-se forno de grafite e: (A) HR-CS AAS com 0,1 μg S (L-cisteína) e 2 μg de Si; (B) MOSES com 5 μg de S ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e 25 μg de Si (dados cedidos pelo ISAS Berlin). Uma solução padrão de Si (SiCl_4 em 14% NaOH) foi utilizada em ambos os estudos. Pd/Mg e Zr, respectivamente, como modificador químico.

Depois da identificação da interferência espectral, o espectro de referência de SiS e a correção LSBC foram aplicados para os CRM e amostras, com exceção do NIST 2586, que não apresentou esta interferência. Apesar da elevada concentração de Si neste CRM, a geração de SiS não ocorreu provavelmente devido a sua baixa concentração de enxofre.

A Figura 29 apresenta a correção para o CRM BCR-723. Pode-se observar que a absorvância máxima de SiS coincide com os *pixels* +4 e +5, escolhidos para a determinação de Pb, resultando em um aumento entre 2 e 35% da absorvância integrada, dependendo da concentração de Pb e SiS e do *pixel* avaliado. O perfil de absorção destes *pixels* (Figura 30A) evidencia a sobreposição da linha atômica de Pb, o que não ocorre nos *pixels* -4 e -5 (Figura 30B).

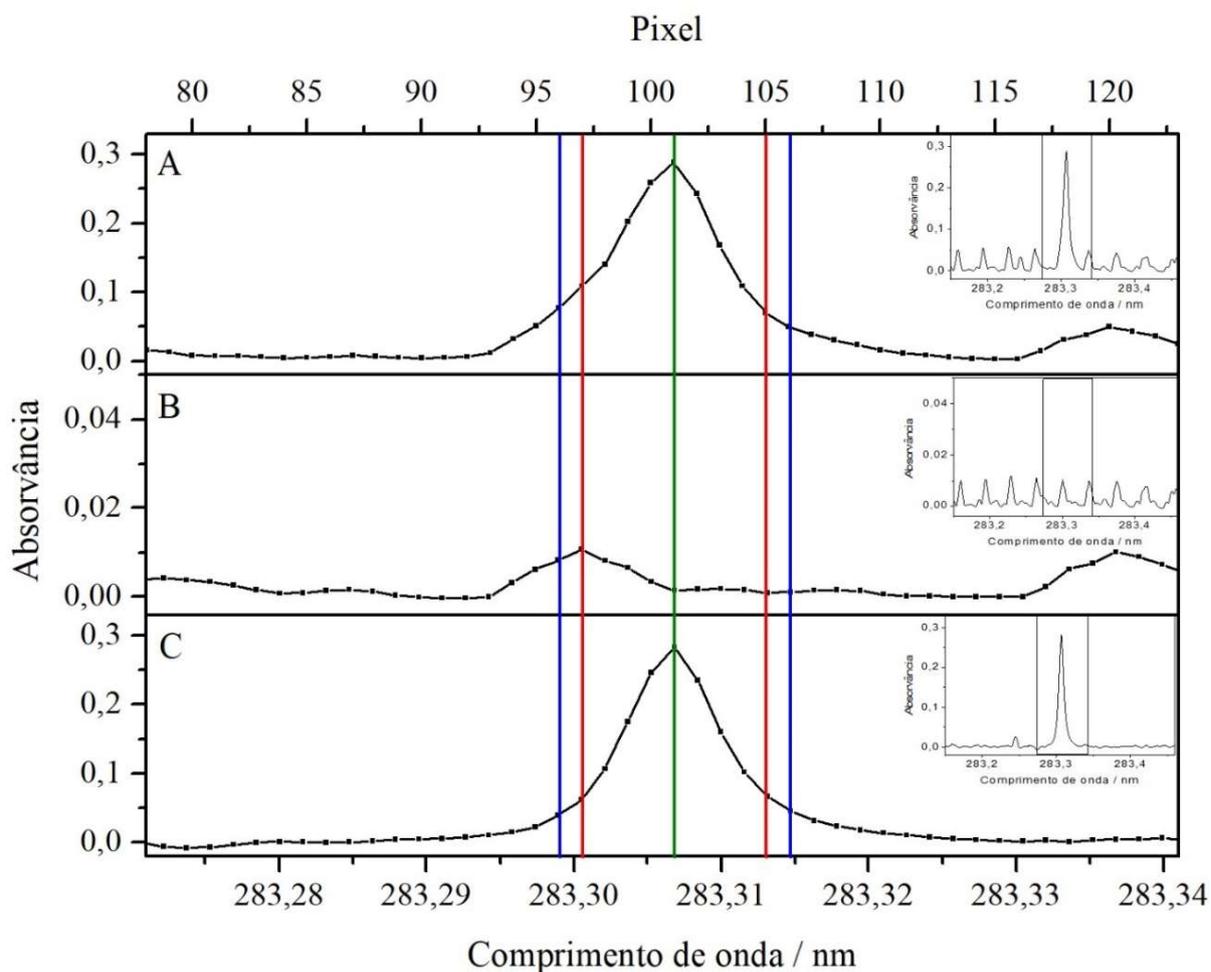


Figura 29. Espectros de absorção de Pb (zoom) na região de 283,306 nm obtidos com: (A) 0,1 mg do CRM BCR-723; (B) 0,4 mg de L-cisteína; (C) CRM BCR-723 com LSBC usando o espectro de SiS como referência. 10 μg Pd / 6 μg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom/vap}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Espectros com 200 *pixels* de detecção no canto direito. As linhas coloridas indicam a posição de: (—) CP; (—) *pixels* +4, -4; (—) *pixels* +5, -5.

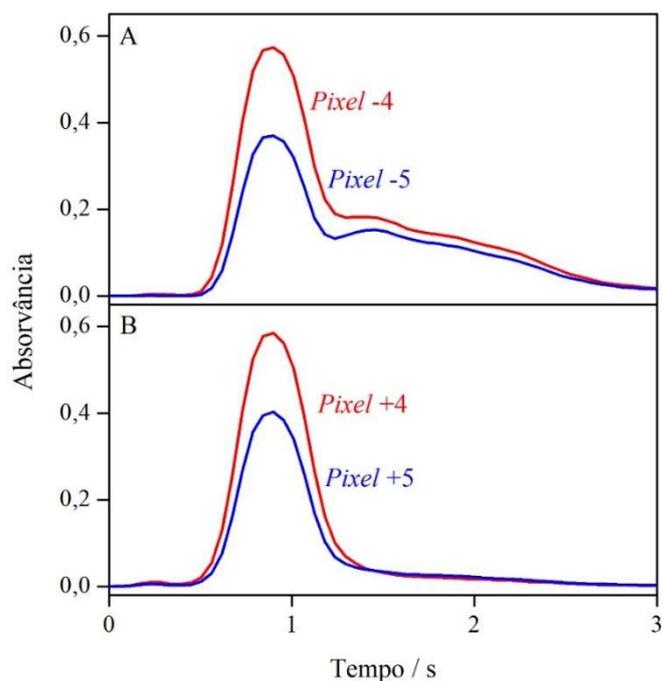


Figura 30. Perfis dos picos de absorvância em função do tempo para Pb obtidos com 0,1 mg do CRM BCR-723, avaliando-se diferentes pixels: (A) *pixels* -4 e -5; (B) *pixels* +4 e +5. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.4 Parâmetros de mérito

A curva de calibração foi construída com seis padrões de Pb em um intervalo de 0,5 a 10 mg L⁻¹ (5 - 100 ng), para as duas linhas analíticas avaliadas. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) deste método foram calculados por, respectivamente, três e dez vezes o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva de calibração (sensibilidade). As medidas do branco foram realizadas de acordo com o princípio da "resposta de massa zero"²¹, utilizando apenas o modificador na plataforma SS. A massa característica (m_0) é a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s (1% de absorção). A m_0 foi calculada proporcionalmente, utilizando-se um dos padrões da curva de calibração.

Os parâmetros de mérito do método desenvolvido estão apresentadas na Tabela II. A curva de calibração utilizando padrões aquosos resultou em uma sensibilidade de $3,3 \times 10^{-3}$ s ng⁻¹, com um coeficiente de correlação linear de 0,9965 em 261,428 nm. Para a linha analítica

de Pb em 283,306 nm, o desempenho analítico foi avaliado em função do número e localização dos *pixels* selecionados para quantificação. Como pode ser visto, o aumento da distância do *pixel* central resulta em uma redução significativa da sensibilidade e em um aumento da linearidade. Assim, os *pixels* +4, -4 e +5, -5 foram escolhidos para quantificação, pois apresentaram a melhor linearidade para o intervalo de concentração avaliado.

Tabela II. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em amostras de pó de estrada por HR-CS SS-GF AAS. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comprimento de onda / nm	<i>Pixel</i> monitorado	Sensibilidade / s ng ⁻¹	<i>R</i>	<i>m</i> ₀ / ng	LOD ^a / mg kg ⁻¹	LOQ ^a / mg kg ⁻¹
261,418	CP	3,3 x 10 ⁻³	0,9965	1,2	0,65	2,2
	CP	2,7 x 10 ⁻²	0,9335	0,10	0,03	0,11
283,306	+1, -1	4,6 x 10 ⁻²	0,9482	0,06	0,02	0,07
	+2, -2	2,9 x 10 ⁻²	0,9713	0,10	0,03	0,11
	+3, -3	1,7 x 10 ⁻²	0,9873	0,20	0,05	0,18
	+4, -4	1,0 x 10 ⁻²	0,9960	0,38	0,09	0,31
	+5, -5	5,9 x 10 ⁻³	0,9988	0,69	0,16	0,52

^aLOD e LOQ calculados para 1 mg de amostra.

A massa característica foi determinada como 1,2 ng em 261,428 nm, sendo coerente com o valor relatado na literatura: Welz e Sperling²³ relataram uma *m*₀ de 1,0 ng usando GF AAS com correção de fundo de efeito Zeeman e sem modificador químico. Em 283,306 nm, verifica-se que o aumento da distância dos *pixels* selecionados de CP resultou em um aumento da massa característica.

O LOD e LOQ apresentados neste estudo foram calculados para a massa máxima da amostra pesada na plataforma SS, ou seja, 1 mg, e não podem ser comparados diretamente com os relatados na literatura, uma vez que foram tomadas medidas para reduzir a sensibilidade da medida devido ao alto teor de Pb presente nas amostras de pó de estrada, como o uso da linha secundária de Pb em 261,418 nm e a utilização das asas da linha analítica em 283,306 nm; no entanto, foram adequados para quantificação das amostras.

3.1.5 Análise dos materiais de referência e das amostras

Dois materiais de referência certificados de solo, NIST 2586 *Trace Elements in Soil Containing Lead from Paint* e SO-2 *Soil*; e um de pó de estrada, BCR-723 *Road Dust* foram utilizados para avaliar a exatidão do método. A Tabela III apresenta as concentrações de chumbo obtidas para os CRM quando aplicado o método proposto. Os valores encontrados após correção LSBC foram concordantes com os valores certificados, ao nível de confiança de 95%, através do teste *t-Student* ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$; $t_{\text{crit}} = 2,8$), confirmando a exatidão do método. Apenas para o NIST 2586 foi avaliado o valor encontrado sem correção em 283,306 nm, pois não foi observada interferência, e o valor encontrado estava de acordo com aquele certificado. Somente o CRM SO-2 apresentou $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$, usando os *pixels* +5, -5 para quantificação. A precisão do método, avaliada como o RSD, obtida para cinco réplicas de uma amostra, foi de aproximadamente 10%, o que indica uma boa repetitividade do método, considerando tratar-se de análise direta de sólidos.

Tabela III. Determinação de Pb nos CRM por HR-CS SS-GF AAS, sem correção e com correção LSBC. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900$ °C e $T_{\text{atom}} = 2300$ °C. P4 corresponde aos *pixels* +4, -4 e P5 aos *pixels* +5, -5. (Média ± desvio padrão, n = 5)

CRM	Valor certificado / mg kg ⁻¹	261,418 nm		283,306 nm		
		Valor encontrado / mg kg ⁻¹		Valor encontrado / mg kg ⁻¹		
		Sem correção	LSBC	Sem correção	LSBC	
NIST 2586	432 ± 17	500 ± 37	435 ± 33	P4	431 ± 38	-
				P5	426 ± 33	
SO-2	21 ± 4	95 ± 12	24 ± 3	P4	24 ± 1	22 ± 1
				P5		23 ± 1
BCR-723	866 ± 16 ^a	955 ± 54	860 ± 38	P4	1.228 ± 69	887 ± 61
				P5	1.267 ± 78	867 ± 48

^a Valor informativo

Foram analisadas quinze amostras de pó de estrada, coletadas em diferentes regiões, utilizando a introdução direta de amostras sólidas (Tabela IV). As amostras coletadas em Porto Alegre apresentaram concentrações de Pb variando entre 32 e 44 mg kg⁻¹ nas diferentes áreas

amostradas. Como a origem deste metal no pó de estrada pode ser oriunda de fontes naturais, como o transporte de solo ressuspensão, buscou-se na legislação valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Conforme a Portaria FEPAM nº 85/2014⁹³, que estabelece valores de referência de qualidade (VRQ) para nove elementos químicos, dentre eles o Pb, naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do estado do RS, os locais onde as amostras foram coletadas pertencem ao grupo de solos 4 (rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica) que apresenta VRQ de 16 mg kg⁻¹ para Pb. Como as concentrações encontradas nas amostras foram cerca de duas vezes maiores do que o VRQ, conclui-se que o Pb encontrado é decorrente de atividades antropogênicas, destacando-se o tráfego de veículos em áreas urbanas. As amostras coletadas em Buenos Aires apresentaram concentrações superiores, variação entre 160 e 575 mg kg⁻¹, provavelmente devido à maior concentração de automóveis nesta cidade (cerca de 6 vezes mais veículos km⁻² do que em Porto Alegre). As concentrações máximas encontradas em cada área foram concordantes com as características urbanas e perfis de tráfego, conforme descrito na Seção 2.3: Z4 > Z3 > Z2 > Z1, em que Z4 é caracterizada por uma mistura de usos residencial e industrial, Z3 está localizada no centro geográfico da cidade, Z1 e Z2 são áreas residenciais.

Verifica-se que altas concentrações de Pb foram encontradas nas amostras, o que é preocupante, devido às possíveis consequências para a saúde da população e o meio ambiente. Um estudo realizado por Khairy *et al.*¹³ apresentou as concentrações globais de metais traço (mg kg⁻¹) em pó de estrada e para Pb foram encontrados valores de até 4.443 mg kg⁻¹ (Shanghai, China).

As concentrações de Pb encontradas nas amostras após correção LSBC, em 261,418 e 283,306 nm, foram concordantes ao nível de confiança de 95%, através da Análise de Variância (ANOVA) de fator único ($F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$; $F_{\text{crit}} = 3,89$). Estes resultados confirmam a exatidão dos métodos e corroboram a possibilidade de usar padrões aquosos para calibração. Destaca-se que a linha analítica em 283 nm foi menos sujeita a ação das interferências na avaliação das amostras.

Tabela IV. Determinação de Pb em amostras de pó de estrada por HR-CS SS-GF AAS, sem correção e com correção LSBC. 10 µg Pd / 6 µg Mg como modificador químico. $T_{\text{pir}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{atom}} = 2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. P4 corresponde aos *pixels* +4, -4 e P5 aos *pixels* +5, -5. (Média ± desvio padrão, n = 5)

Amostra	Local de coleta	261,418 nm		283,306 nm			
		Concentração de Pb / mg kg ⁻¹		Concentração de Pb / mg kg ⁻¹			
		Sem correção	LSBC		Sem correção	LSBC	
A1	Porto Alegre, RS, Brasil	122 ± 12	41 ± 3	P4	49 ± 4	43 ± 3	
				P5	50 ± 4	44 ± 2	
A2		82 ± 6	32 ± 4	P4	37 ± 3	33 ± 3	
				P5			
A3		85 ± 10	37 ± 3	P4	41 ± 5	35 ± 2	
				P5	40 ± 1	36 ± 1	
M5-C		Buenos Aires, Argentina	354 ± 40	179 ± 19	P4	175 ± 15	162 ± 16
P5					180 ± 14	166 ± 15	
M38-B			Z1	396 ± 33	260 ± 13	P4	289 ± 17
	P5					292 ± 16	285 ± 17
M174-B			375 ± 32	225 ± 17	P4	218 ± 8	209 ± 8
					P5	220 ± 6	213 ± 5
M90-B			418 ± 33	182 ± 21	P4	196 ± 17	179 ± 18
					P5	194 ± 16	181 ± 17
M110-B	Z2		485 ± 46	293 ± 38	P4	346 ± 32	335 ± 33
					P5	354 ± 32	345 ± 34
M112-C			425 ± 48	231 ± 24	P4	256 ± 26	245 ± 24
					P5	259 ± 28	252 ± 25
M10-B			325 ± 32	172 ± 20	P4	167 ± 11	160 ± 9
					P5	170 ± 11	166 ± 8
M11-B			444 ± 47	273 ± 33	P4	262 ± 26	256 ± 25
					P5	262 ± 24	258 ± 24
M12-B	Z3		543 ± 66	341 ± 37	P4	333 ± 28	317 ± 29
					P5	330 ± 27	314 ± 30
M42-B		687 ± 74	442 ± 29	P4	478 ± 60	451 ± 57	
				P5	491 ± 60	466 ± 58	
M94-B		409 ± 45	176 ± 21	P4	184 ± 24	175 ± 24	
				P5	181 ± 21	175 ± 20	
M156-B	Z4	742 ± 76	528 ± 60	P4	582 ± 55	575 ± 56	
				P5	571 ± 33	566 ± 34	

4. Conclusões

Interferências espectrais foram identificadas e corrigidas na análise direta de amostras de pó de estrada por HR-CS GF AAS, permitindo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Pb nesta matriz. Devido à alta concentração de Pb nas amostras, foi necessário utilizar uma linha analítica alternativa em 261,418 nm, com 2,1% de sensibilidade relativa; e avaliaram-se também as asas da linha em 283,306 nm, com 42% de sensibilidade relativa. A visibilidade da região espectral em alta resolução foi utilizada como ferramenta para investigar e identificar as interferências espectrais. Diferentes perfis de absorção molecular foram observados, indicando a presença de mais de uma molécula diatômica interferente, sendo abordadas as diferentes alternativas empregadas para identificação de AlCl, SiO, SiS e CS. Estas interferências espectrais foram corrigidas usando LSBC, possibilitando a determinação exata de Pb em uma matriz complexa, como o pó de estrada.

5. Referências bibliográficas

1. Smichowski, P.; Gómez, D.; Frazzoli, C.; Caroli, S. Traffic-related elements in airborne particulate matter. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2008**, *43*, 23-49.
2. <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/237-frota-veiculos>, acessado em junho/2018.
3. Zhang, H.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Ding, M.; Li, L. Identification of traffic-related metals and the effects of different environments on their enrichment in roadside soils along the Qinghai-Tibet highway. *Sci. Total Environ.* **2015**, *521-522*, 160-172.
4. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8723.htm. Acessado em junho/2018.
5. Zannoni, D.; Valotto, G.; Visin, F.; Rampazzo, G. Sources and distribution of tracer elements in road dust: The Venice mainland case of study. *J. Geochem. Explor.* **2016**, *166*, 64-72.
6. Werkenthin, M.; Kluge, B.; Wessolek, G. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environ. Pollut.* **2014**, *189*, 98-110.
7. Shaltout, A.A.; Boman, J.; Welz, B.; Castilho, I.N.B.; Ashkar, E.A.A.; Gaita, S.M. Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM_{2.5} particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* **2014**, *113*, 4-9.
8. Amato, F.; Pandolfi, M.; Viana, M.; Querol, X.; Alastuey, A.; Moreno, T. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 1650-1659.
9. Morcelli, C.P.R.; Figueiredo, A.M.G.; Sarkis, J.E.S.; Enzweiler, J.; Kakazu, M.; Sigolo, J.B. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Sci. Total Environ.* **2005**, *345*, 81-91.

10. Shaltout, A.A; Welz, B.; Castilho, I.N.B. Determinations of Sb and Mo in Cairo's dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Atmos. Environ.* **2013**, *81*, 18-24.
11. Wiseman, C.L.S.; Zereini, F.; Püttmann, W. Metal translocation patterns in *Solanum melongena* grown in close proximity to traffic. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 1572-1581.
12. Bao, L.; Qu, L.; Ma, K.; Lin, L. Effects of road dust on the growth characteristics of *Sophora japonica* L. seedlings. *J. Environ. Sci.* **2016**, *46*, 147-155.
13. Khairy, M.A.; Barakat, A.O.; Mostafa, A.R.; Wade, T.L. Multielement determination by flame atomic absorption of road dust samples in Delta Region, Egypt. *Microchem. J.* **2011**, *97*, 234-242.
14. Fujiwara, F.; Rebagliati, R.J.; Dawidowski, L.; Gómez, D.; Polla, G.; Pereyra, V.; Smichowski, P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 1497-1505.
15. Yu, Y.; Li, Y.; Li, B.; Shen, Z.; Stenstrom, M.K. Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil. *Environ. Pollut.* **2016**, *216*, 764-772.
16. Pan, H.; Lu, X.; Lei, K. A comprehensive analysis of heavy metals in urban road dust of Xi'an, China: contamination, source apportionment and spatial distribution. *Sci. Total Environ.* **2017**, *609*, 1361-1369.
17. Padoan, E.; Ajmone-Marsan, F.; Querol, X.; Amato, F. An empirical model to predict road dust emissions based on pavement and traffic characteristics. *Environ. Pollut.* **2018**, *237*, 713-720.
18. Pant, P.; Harrison, R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmos. Environ.* **2013**, *77*, 78-97.

19. Resano, M.; Aramendía, M.; Belarra, M.A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29*, 2229-2250.
20. Vale, M.G.R.; Oleszczuk, N.; dos Santos, W.N.L. Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry - A critical review of the development between 1995 and 2005. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, *41*, 377-400.
21. Kurfürst, U.; *Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling using GFAAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag: Berlin, 1998.
22. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Borges, D.L.G.; Heitmann, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 2085-2095.
23. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
24. Koirtzohann, S.R. A history of atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* **1980**, *35B*, 663-670.
25. Walsh, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta Part B* **1955**, *7*, 108-117.
26. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Pereira, É.R.; Castilho, I.N.B.; Dessuy, M.B. Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects - a critical review. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 799-821.
27. Iams, H.; Salzberg, B. The secondary emission phototube. *Proc. IRE.* **1935**, *23*, 55-64.
28. L'vov, B.V. The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta Part B* **1961**, *17*, 761-770.
29. Massmann, H. Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette. *Spectrochim. Acta* **1968**, *23B*, 215-226.

30. Slavin, W.; Manning, D.C.; Carnrick, G.R. The stabilized temperature platform furnace. *At. Spectrosc.* **1981**, *2*, 137-145.
31. Hieftje, G. M. Atomic absorption spectrometry – Has it gone or where is it going? *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 117-122.
32. Harnly, J.M.; O’Haver, T.C.; Golden, B.; Wolf, W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2007-2014.
33. Miller-Ihli, N.J.; O’Haver, T.C.; Harnly, J.M. Staircase modulation wave form for continuum source atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 176-181.
34. Lewis, S.A.; O’Haver, T.C.; Harnly, J.M. Analysis of blood serum for essential metals by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with flame atomization. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1066-1070.
35. Harnly, J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 933A-943A.
36. Lundberg, E.; Frech, W.; Harnly, J.M. Simultaneous multi-element analysis by continuum source atomic absorption spectrometry with a spatially and temporally isothermal graphite furnace. *Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 1115-1119.
37. Harnly, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 137-146.
38. Schuetz, M.; Murphy, J.; Fields, R.E.; Harnly, J.M. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. *Spectrochim. Acta Part B* **2000**, *55*, 1895-1912.
39. Harnly, J. M.; Gilmudinov, A.; Schütz, M.; Murphy, J. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 1241-1252.

40. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Weisse, R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. *Anal. Bioanal. Chem.* **1996**, *355*, 300-303.
41. Schmidt, K.P.; Becker-Ross, H.; Florek, S. A combination of a pulsed continuum light source, a high-resolution spectrometer, and a charge coupled device detector for multielement atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **1990**, *45*, 1203-1210.
42. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Tischendorf, R.; Schmecher, G.R. Flashlamp continuum AAS: time resolved spectra. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 61-64.
43. Florek, S.; Becker-Ross, H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 145-147.
44. Florek, S.; Becker-Ross, H.; Florek, T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector. *Anal. Bioanal. Chem.* **1996**, *355*, 269-271.
45. Becker-Ross, H.; Florek, S.V. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, *52*, 1367-1375.
46. Heitmann, U.; Schütz, M.; Becker-Ross, H.; Florek, S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochim. Acta Part B* **1996**, *51*, 1095-1105.
47. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M.G.R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 220-229.
48. Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Analytica* **2005**, *18*, 58-67.
49. Welz, B.; Borges, D.L.G.; Lepri, F.G.; Vale, M.G.R.; Heitmann, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62*, 873-883.

50. Welz, B.; Morés, S.; Carasek, E.; Vale, M.G.R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry - a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2010**, *45*, 327-354.
51. Resano, M.; García-Ruiz, E. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Is it as good as it sounds? A critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 323-330.
52. Resano, M.; Flórez, M.R.; García-Ruiz, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochim. Acta Part B* **2013**, *88*, 85-97.
53. Resano, M.; Flórez, M.R.; García-Ruiz, E. Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 2239-2259.
54. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
55. Resano, M.; Vanhaecke, F.; Loos-Vollebregt, M.T.C. de Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry - a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1450-1475.
56. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS - determination of selenium and arsenic in human urine. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 137-141.
57. Araujo, R.G.O.; Welz, B.; Vignola, F.; Becker-Ross, H. Correction of structured molecular background by means of high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - determination of antimony in sediment reference materials using direct solid sampling. *Talanta* **2009**, *80*, 846-852.
58. Borges, A.R.; Becker, E.M.; François, L.L.; de Jesus, A.; Vale, M.G.R.; Welz, B.; Dessuy, M.B.; de Andrade, J.B. Investigation of spectral interferences in the determination of lead in

fertilizers and limestone samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* **2014**, *101*, 213-219.

59. Lepri, F.G.; Borges, D.L.G.; Araujo, R.G.O.; Welz, B.; Wendler, F.; Krieg, M.; Becker-Ross, H. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* **2010**, *81*, 980-987.

60. Borges, D.L.G.; da Silva, A.F.; Welz, B.; Curtius, A.J.; Heitmann, U. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 763-769.

61. Resano, M.; Mozas, E.; Crespo, C.; Briceño, J.; Menoyo, J. del C.; Belarra, M.A. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry to monitor the biodistribution of gold nanoparticles in mice tissue after intravenous administration. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 1864-1873.

62. Pearse, R.W.B.; Gaydon, A.G.; *The identification of molecular spectra*, Chapman and Hall: London, 1976.

63. D.R. Lide (ed.); *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed., Taylor and Francis: Boca Raton, 2009.

64. Heitmann, U.; Welz, B.; Borges, D.L.G.; Lepri, F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 1222-1230.

65. Ferreira, S.L.C.; Bezerra, M.A.; Santos, A.S.; dos Santos, W.N.L.; Novaes, C.G.; de Oliveira, O.M.C.; Oliveira, M.L.; Garcia, R.L. Atomic absorption spectrometry - A multi element technique. *Trends Anal. Chem.* **2018**, *100*, 1-6.

66. Welz, B.; Lepri, F.G.; Araujo, R.G.O.; Ferreira, S.L.C.; Huang, M.-D.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature

molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - a review. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *647*, 137-148.

67. Butcher, D.J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: a review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *804*, 1-15.

68. Struve, W.S.; *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1989.

69. Huang, M.D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Abad, C.; Okruss, M. Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2017**, *135*, 15-21.

70. Kowalewska, Z. Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. *Spectrochim. Acta, Part B* **2011**, *66*, 546-556.

71. Nakadi, F.V.; da Veiga, M.A.M.S.; Aramendia, M.; Garcia-Ruiza, E.; Resano, M. Br isotope determination *via* the monitoring of CaBr transitions using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. Potential for direct determination of Br in solid samples using isotope dilution. *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, *31*, 1381-1390.

72. <http://www.ibge.gov.br>, acessado em junho/2018.

73. http://www.estadisticaciudad.gob.ar/eyc/?page_id=35782, acessado em junho/2018.

74. Schlemmer, G.; Welz, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta* **1986**, *41B*, 1157-1165.

75. Borges, A.R.; Becker, E.M.; Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Welz, B. Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling. *Spectrochim. Acta, Part B* **2014**, *92*, 1-8.

76. Nakadi, F.V.; da Veiga, M.A.M.S.; Aramendia, M.; Garcia-Ruiz, E.; Resano, M. Chlorine isotope determination *via* the monitoring of the AlCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry – a case study. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 1531-1540.
77. Dittrich, K.; Spivakov, B.Y.; Shkinev, V.M.; Vorob'eva, G.A. Molecular absorption spectrometry by electrothermal evaporation in the graphite furnace – X. Determination of chloride traces by AlCl MA in graphite cuvettes after liquid-liquid extraction of chloride with triphenyltin hydroxide. *Talanta* **1984**, *31*, 341-345.
78. Dittrich, K.; Vorberg, B.; Funk, J.; Beyer, V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B* **39** **1984**, *39*, 349-363.
79. Parvinen, P.; Lajunen, L.H.J. Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Talanta* **1999**, *50*, 67-71.
80. Shepard, M.R.; Butcher, D.J. Determination of chloride by flame molecular absorption spectrometry with continuum source and self-reversal background correction. *Spectrosc. Lett.* **1997**, *30*, 1405-1416.
81. Heitmann, U.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Huang, M.D.; Okruss, M. Determination of non-metals *via* molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 1314-1320.
82. Fechetia, M.; Tognon, A.L.; da Veiga, M.A.M.S. Determination of chlorine in food samples *via* the AlCl molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B* **2012**, *71-72*, 98-101.
83. Geisler, S.; Okruss, M.; Becker-Ross, H.; Huang, M.D.; Esser, N.; Florek, S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* **2015**, *107*, 11-16.

84. Katskov, D.A.; Lemme, M.; Tittarelli, P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in graphite furnace. Part 6: sulfur. *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 101-114.
85. Lemme, M.; Katskov, D.A.; Tittarelli, P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in graphite furnace. Part 7: alkaline metal sulfates and sulfides. *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 115-124.
86. Ozbek, N.; Baysal, A. Determination of sulfur by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry: Review of studies over the last 10 years. *Trends Anal. Chem.* **2017**, *88*, 62-76.
87. Resano, M.; Flórez, M.R. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, *27*, 401-412.
88. Mior, R.; Morés, S.; Welz, B.; Carasek, E.; de Andrade, J.B. Determination of sulfur in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of the CS molecule in a graphite furnace. *Talanta* **2013**, *106*, 368-374.
89. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2012.
90. Briceño, J.; Belarra, M.A.; de Schamphelaere, K.A.C.; Vanblaere, S.; Janssen, C.R.; Vanhaecke, F.; Resano, M. Direct determination of Zn in individual *Daphnia magna* specimens by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 503-510.
91. Dittert, I.M.; Silva, J.S.A.; Araujo, R.G.O.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Becker-Ross, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 590-595.
92. Resano, M.; Lapeña, A.C.; Belarra, M.A. Potential of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry to monitor the Ag body

burden in individual *Daphnia magna* specimens exposed to Ag nanoparticles. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 1130-1139.

93. <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>, acessado em maio/2018.

ANEXO

A. Trabalho publicado em periódico oriundo da dissertação

A1. doi: 10.1039/c7ja00405b

JAAS



PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, **33**, 593

Investigation of spectral interference in the determination of Pb in road dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis†

Susane Schossler Fick,^a Flávio Venâncio Nakadi,^a Fabian Fujiwara,^b Patricia Smichowski,^b Maria Goreti R. Vale,^c Bernhard Welz^{cd} and Jailson B. de Andrade^c

Direct solid sample analysis using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) is an attractive alternative because no sample pretreatment is necessary. However, the major obstacles of this technique are spectral interference and the limited background correction capability of conventional line source AAS instruments. The introduction of high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) has brought about a significant change in this direction due to its superior background correction capabilities. In this study, a method has been developed for the determination of Pb in road dust using HR-CS GF AAS and direct solid sample analysis. The analytical lines at 261.418 nm (2.1% relative sensitivity), with detection of 1 pixel, and at 283.306 nm (42% relative sensitivity), with side pixel evaluation, were used for Pb determination. Pyrolysis and atomization temperatures were 900 °C and 2300 °C, respectively, using a mixture of Pd and Mg as the chemical modifier. Twelve samples and three certified reference materials (CRMs) have been analyzed. A significant structured background has been observed at the optimum atomization temperature, which overlapped with the analyte atomic absorption wavelength. The background has been identified as AlCl, SiO and SiS molecules at 261.418 nm, and SiS at 283.306 nm. Least-squares background correction (LSBC) has been applied after the identification of the diatomic molecules and the results obtained for the CRMs were in agreement with the certified ones. The use of this correction technique allowed the elimination of spectral interference in the determination of Pb in road dust.

Received 11th December 2017
Accepted 16th February 2018

DOI: 10.1039/c7ja00405b

rsc.li/jaas

1. Introduction

The ever-increasing vehicle traffic circulation around the world has caused an increase in environmental pollution. Thus, the determination of traffic-related elements (TREs), especially potentially toxic metals, in environmental samples has grown in recent years, mainly due to the toxicity and persistence of these elements in the environment.^{1,2} Many studies have detected the presence of TREs in airborne particulate matter, road dust, soil,

plants, river sediments and other related matrices in several cities, using different analytical techniques and sample preparation procedures.³⁻⁶

Road dust can be considered a valuable indicator of environmental pollution. Harmful substances emitted by wear and exhaust from vehicles are deposited and accumulated in road dust, together with primary and secondary particles from other anthropogenic (demolition, construction, and industrial stacks) and natural sources (transport of resuspended soil). It can be considered a hazardous carrier of toxic metals, metalloids, and organic compounds that can be easily resuspended back into the atmosphere. Exposure to these emissions has been associated with adverse health effects and an increased risk of respiratory illnesses, demonstrating the importance of studying the chemical composition of this matrix.^{3,7}

The enrichment of lead in roadside environments was a special concern in the 1970s due to the use of leaded fuels. After phasing out leaded gasoline, Pb was still present in airborne particulate matter and road dust due to its loss from

^aInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: mgrvale@ufrgs.br

^bComisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Gerencia Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (CONICET), Buenos Aires, Argentina

^cInstituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq-INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brazil

^dDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7ja00405b