

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ANDERSON JOSÉ BARCELLOS LEITE**

**EMPREGO DE MODIFICADORES QUÍMICOS  
PERMANENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CÁDMIO E CHUMBO EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

**PORTO ALEGRE, 2010  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ANDERSON JOSÉ BARCELLOS LEITE**

**EMPREGO DE MODIFICADORES QUÍMICOS  
PERMANENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CÁDMIO E CHUMBO EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado junto à atividade de  
ensino “Projeto Tecnológico” do  
Curso de Química Industrial,  
como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Químico  
Industrial

Profa. Dra. Sandra Maria Maia  
Orientadora

**PORTO ALEGRE, 2010**

## SUMÁRIO

1. Apresentação	03
2. Histórico	05
3. Objetivos	11
4. Proposta tecnológica	12
4.1. Tempo de vida útil do tubo de grafita	12
4.2. Limite de detecção	13
4.3. Temperaturas de pirólise e atomização	13
4.4. Velocidade analítica	13
5. Metodologia	14
5.1. Modificadores permanentes	14
5.2. Modificadores convencionais	15
6. Resultados e discussão	17
6.1. Tempo de vida útil do tubo de grafite	17
6.2. Limite de detecção	19
6.3. Temperaturas de pirólise e atomização	19
6.4. Velocidade analítica	21
6.5. Validação dos resultados	22
6.6. Gastos com modificadores e tubo de grafite	22
6.6.1. Gastos na modificação convencional	22
6.6.2. Gastos na modificação permanente	23
6.6.3. Tubo de grafite	24
7. Conclusão crítica	25
8. Referências bibliográficas	26

## 1. APRESENTAÇÃO

Os modificadores químicos têm grande influência nas análises realizadas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry). São compostos que são introduzidos no tubo de grafite juntamente com a amostra e reduzem significativamente os efeitos da matriz (Tsalev *et al.*, 1992).

O modificador químico converte o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise (etapa na qual ocorre a eliminação da matriz sem vaporizar o elemento a ser analisado), separando o analito dos concomitantes (Moreno *et al.*, 2001).

Os modificadores podem ser pipetados para dentro do tubo de grafite antes de cada ciclo de leitura (modificadores convencionais) ou podem ser depositados termicamente formando uma camada na parede do tubo ou plataforma de grafite (modificadores permanentes), não sendo necessária a sua adição a cada ciclo. Welz *et al.* (1992) propuseram o uso da mistura de Pd com Mg como “modificador universal” devido a sua capacidade de estabilizar a maioria dos elementos determinados por GFAAS, sendo também recomendado por fabricantes de equipamentos (Bodenseewerk Perkin-Elmer, 1984).

O uso de modificadores permanentes foi proposto por Shuttler (citado por Tsalev *et al.*, 2000). O procedimento para a modificação permanente por deposição térmica consiste em introduzir alíquotas da solução do modificador químico na plataforma de grafite e, após, aplicar gradualmente um programa de aquecimento, depositando assim o modificador na superfície da plataforma. Durante este tratamento, as impurezas voláteis da solução do modificador são eliminadas. Os elementos do grupo da platina (com exceção do ósmio) são comumente utilizados como modificadores permanentes.

Com relação ao modificador químico convencional, o permanente apresenta algumas vantagens como (Froes *et al.*, 2006):

- Fácil e rápida obtenção da camada de modificador sobre a plataforma ou paredes do forno de grafite;
- Aumento da velocidade da análise, pois elimina o tempo de secagem do

modificador e a etapa de pipetagem do mesmo;

- Não necessita ser um sal de elevada pureza, pois ocorre limpeza “in situ” durante a obtenção da camada, acarretando em um menor custo da análise;

- Atua como catalisador (para halogenetos, ácidos, alcoóis e outros sais) em matrizes complexas permitindo a análise de algumas matrizes diretamente sem nenhuma ou com mínima digestão prévia;

- Geralmente, aumenta consideravelmente a vida útil do forno.

A análise de amostras de interesse ambiental como solos, carvão, cinzas de carvão e águas, (Lima *et al.*, 2002) requer a utilização de uma técnica sensível como a GFAAS. Alguns elementos presentes nessas amostras são essenciais aos seres vivos, como zinco, manganês, cobre cobalto, molibdênio e boro, pois atuam como cofatores em rotas metabólicas. Outros, como arsênio, mercúrio, cádmio e chumbo não têm função biológica definida e apresentam toxicidade a um grande número de organismos, com comprovada ação mutagênica, carcinogênica ou teratogênica.

Neste trabalho será feita uma comparação entre o uso de modificadores convencionais e permanentes na determinação de Pb e Cd em águas, por GFAAS, para estabelecer as vantagens do emprego dos modificadores permanentes em relação aos convencionais.

## 2. HISTÓRICO

Na GFAAS a amostra a ser analisada é introduzida em um tubo de grafite, o qual sofre aquecimento elétrico. Este aquecimento ocorre em três etapas básicas: a primeira (secagem), onde o tubo é aquecido até uma temperatura em que o solvente seja evaporado. Na segunda etapa (pirólise), o tubo é aquecido a uma temperatura mais elevada para eliminação dos componentes da matriz, porém sem volatilizar o analito. Na terceira etapa (atomização), o tubo é aquecido até uma temperatura onde ocorre a formação de átomos no estado fundamental. Nesta etapa é feita a leitura. Em uma última etapa, temperatura ao redor de 2000 °C, é feita a limpeza do tubo.

A GFAAS está sujeita a interferências porque o analito e os componentes da matriz ficam concentrados no interior do tubo. O aumento da temperatura de aquecimento do tubo, na etapa de pirólise, tem a finalidade de minimizar as interferências.

Na década de setenta o controle efetivo das interferências era difícil, até que em 1981 *Slavin et al.* introduziram o conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), para estabelecer melhores condições para a técnica que consistem em:

- 1 Proceder a atomização em uma atmosfera isotérmica no tempo e no espaço, o que pode ser conseguido pelo aquecimento rápido do forno no momento da atomização, pelo uso da plataforma de L'vov e, mais recentemente, pelo aquecimento transversal do forno;

- 2 Uso de modificadores químicos, que são agentes que auxiliam na simplificação da matriz previamente à atomização, aumentando a volatilidade da matriz ou, mais freqüentemente, aumentando a estabilidade térmica do analito, permitindo maiores temperaturas de pirólise;

- 3 Uso de correção de fundo mais eficiente, como o corretor Zeeman;

- 4 Integração do sinal de absorção (leitura em área); como se trata de um sinal transiente, a leitura em área evita a influência da cinética de atomização, desde que seja realizada por um sistema de leitura suficientemente rápido (10 a 20 ms);

- 5 Uso do “stop-flow”, isto é, fluxo zero do gás de proteção (geralmente argônio) durante a etapa de atomização, aumentando o tempo de residência do vapor

do analito no caminho ótico, com o aumento conseqüente da sensibilidade e aproxima o forno das condições de isothermicidade;

6 Uso de tubo de grafite recoberto com grafite pirolítico, mais inerte e menos poroso ao vapor atômico.

Todos os itens descritos acima devem ser utilizados em conjunto para que se possam obter as vantagens do conceito STPF, minimizando as interferências.

A proposta de utilizar uma substância química para aumentar a estabilidade térmica do analito ou a volatilidade dos concomitantes da matriz foi feita por Edinger (1975). A partir de então, os modificadores passaram a ser utilizados e se tornaram um dos requisitos das condições STPF e o seu emprego tornou-se uma prática de rotina.

Para ser utilizada como modificador químico, uma substância deve apresentar alguns requisitos:

- Proporcionar, à espécie em estudo, as mais altas temperaturas de pirólise possíveis para permitir a volatilização dos componentes da matriz;
- Ser aplicável a vários elementos, se possível;
- Ser puro, e não conter o analito em concentrações mensuráveis;
- Não conter alta concentração de um elemento que será determinado posteriormente em nível de traço;
- Não reduzir de forma drástica o tempo de vida dos tubos de grafite;
- Não produzir excessiva atenuação de fundo, próximo ao comprimento de onda do analito.

Os modificadores químicos também são utilizados para a determinação de elementos com elevada temperatura de atomização. Nestes casos, a principal função do modificador é aumentar a vida útil do tubo de grafite.

Desde a introdução do conceito STPF, as substâncias com possibilidade de serem empregadas como modificadores químicos têm seu comportamento estudado para um grande número de metais em diferentes matrizes (Silva, B. B. J, 2004).

Existem dois tipos de modificadores químicos: os convencionais e os permanentes.

As principais substâncias utilizadas como modificadores químicos convencionais são: Cu, Ni, Pd,  $Mg(NO_3)_2$ , ácido cítrico, entre outros. Dentre os

modificadores convencionais, a mistura Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ficou conhecida como “modificador universal” (Welz *et al.*, 1992) devido ao fato de apresentar um bom desempenho para a grande maioria dos elementos determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS).

Em relação aos modificadores permanentes, os mais utilizados são o Ir, Ru e Rh (elementos do grupo da platina formadores de óxidos), os elementos formadores de carbetos (Zr, W, Nb, Ta) ou combinações de modificadores que formam carbetos e óxidos como (W-Rh, W-Ir, W-Ru), (Froes *et al.*, 2006). Esses modificadores têm a habilidade de atuar como catalisadores, eliminando os concomitantes da matriz previamente à atomização do analito, minimizando ou eliminando possíveis interferências.

A impregnação da superfície gráfica pode ocorrer de três formas: por embebeção do tubo ou da plataforma com uma solução do modificador durante certo tempo (pouco utilizada devido à baixa eficiência de interação); por eletrodeposição do modificador sobre a superfície do tubo ou da plataforma (apresenta a desvantagem de cobrir totalmente a superfície de grafite impedindo a presença de sítios ativos de carbono) e deposição térmica do metal introduzido no tubo (prática mais utilizada, pois pode ser obtida pelo próprio programa de aquecimento e não recobre totalmente a superfície de grafite). (Froes *et al.*, 2006)

No método térmico é empregado um programa de aquecimento como o apresentado na Tabela 1 (Pereira Filho *et al.*, 2002), adaptado dos trabalhos de Iwamoto e Lima publicados em 1992 e 1998, respectivamente. Primeiramente, foi introduzido 50 µL de uma solução contendo 1 g/L do modificador químico permanente (Zr, Ir, Rh, W) na plataforma e foi iniciado o programa de aquecimento. O tratamento foi repetido cinco vezes, empregando o total de 250 µg de modificador. No caso da plataforma ter sido tratada com dois modificadores, primeiro esta foi tratada com 250 µg de um modificador e posteriormente 250 µg do outro.

A idéia da modificação permanente surgiu como sendo um grande atrativo, considerando algumas limitações da modificação convencional como: efeitos de memória, longos programas de aquecimento e ação corrosiva do grafite entre outras (Froes *et al.*, 2006). Como os modificadores permanentes são depositados na superfície gráfica, diferentemente dos convencionais, não é necessário adicioná-los



a cada leitura da amostra. Se a temperatura de atomização do elemento a ser analisado for menor que a temperatura de vaporização do modificador, uma única deposição no tubo de grafite poderá ser feita para a análise de diversas amostras, sendo possível a realização de vários ciclos de aquecimento (Moreno, 2001).

Tabela 1: Programa para tratamento das plataformas de L'vov \*

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Fluxo de Ar (mL/min)
1	120	5	25	250
2	150	15	10	250
3	1000	20	10	250
4	2000	1	1	250

\* Adaptada de Química Nova, vol. 25, n<sup>o</sup> 2, 246-253, 2002

Para explicar a ação dos modificadores vários mecanismos têm sido propostos. Apenas para os elementos do grupo da platina em 1998 Volynsky (citado por Ortner *et al.*, 2002) publicou uma revisão com 284 citações. Os metais do grupo da platina são muito eficientes e versáteis e suas combinações com outros elementos químicos, compostos orgânicos, etc., são freqüentemente utilizadas. Com base em diversos estudos supõe-se que essas substâncias formam, no tubo de grafite, compostos de baixa volatilidade com os metais do grupo platina. Entretanto, o mecanismo de ação dos modificadores dos metais do grupo da platina ainda não foi devidamente elucidado (Froes *et al.*, 2006).

Para elementos formadores de carbetos, Ortner *et al.*(2002) apresentaram alguns fatos baseados em sua própria investigação e evidências experimentais e propuseram que uma cobertura de carbetos refratários é formada na superfície de grafite. Com a adição da amostra e elementos formadores de oxoânions e a elevação de temperatura, ocorre a formação de uma mistura de óxidos de elevada estabilidade térmica contendo óxido do analito e óxido do metal refratário. A elevação da temperatura na etapa de atomização acarreta na quebra de ligações promovendo a reconversão do óxido do metal refratário em carbetos, evolução de CO e atomização do analito livre

Lima *et al* (2002) avaliaram a atuação de diferentes elementos empregados como modificadores químicos (Rh, Ir Ru, W-Rh, W-Ir, W-Ru) na determinação de

amostras ambientais (solo, sedimento, carvão e água). O uso de tungstênio associado a outro metal nobre apresentou melhores resultados em comparação ao uso apenas do metal sem a mistura.

Os modificadores permanentes podem ser utilizados na determinação de metais em diferentes tipos de amostras. A tabela abaixo mostra algumas aplicações de modificadores permanentes e suas respectivas características analíticas.

Tabela 2: Algumas aplicações de modificadores permanentes \*

Matriz(es)	Analito(s)	Características Principais
Solução aquosa	Sb, As, Bi, Cd, Pb, Te, Tl, Sn e Se	Foram depositados 2 mg de Ir em plataformas tratadas com Zr ou W.
Solução aquosa	As, Se e Si	Plataformas tratadas com Pd ou Rh através de processo eletrolítico. Após tratamento executou-se 80, 160 e 100 ciclos de aquecimento para o As, Se e Si, respectivamente.
Solução aquosa	Cr	Plataformas tratadas com Zr ou W.
Amostras biológicas	Si	Plataformas tratadas com uma mistura de Pd e Rh, para evitar a formação de óxidos e carbretos de Si.
Água, sedimento e plantas	As, Sb, Se <sup>+</sup> , Pb e Sn	Plataformas tratadas com 110 mg de Zr, ou 240 mg de W e 2 mg Ir.
Solução aquosa	Sb, As, Bi e Sn	Plataformas tratadas com 110 mg de Zr e 2 mg de Ir.
Sangue	Cd, Pb e Se	Plataformas tratadas com Ir.
Água	Pb	Plataformas tratadas com Hf, ou Nb, ou W, ou Zr.
Sedimentos	Ag, Pb e Sn	Plataforma modificada com Ru, onde os resultados foram superiores quando comparados com Pd ou Pd mais Mg.
Suspensões de Sedimentos e Solos	As	Plataforma tratada com 250 mg de W + 200 mg de Rh. Limite de detecção de 0,4 mg/g, e RSD igual a 3,8% para um total de 783 determinações
Suspensões de peixe	Cd	Plataforma tratada com 250 mg de W + 200 mg de Rh. A plataforma de grafite manteve-se estável por aproximadamente 300 ciclos
Soluções aquosas	Al, Cd, Mo e Pb	Utilização de Ir, Mo, Pd, Rh, W e Zr como modificadores químicos permanentes.

\* Adaptada de Anais Assoc. Bras. Quím., 51(4), 163-170, 2002

Pereira-Filho *et al.* (2002), determinaram Cd, Pb, Al e Cr em amostras de águas potáveis, avaliando a o desempenho de Ir, Ru, Rh e Zr utilizados como modificadores permanentes. Para o cádmio, o melhor modificador foi o Rh obtendo temperatura de pirólise e atomização de 400 °C e 1100 °C, respectivamente, massa característica de 1,0 pg e limite de detecção de 0,1 µg L<sup>-1</sup>. Para o chumbo, o melhor modificador foi o Zr obtendo temperatura de pirólise e atomização de 700 °C e 2400 °C, massa característica de 30 pg e limite de detecção de 0,5 µg L<sup>-1</sup>.

Froes *et al.* (2006) em uma revisão sobre modificação química permanente relataram o emprego de modificadores como Ru para a determinação seqüencial de Sb e Sn em óleos lubrificantes por ETAAS, em trabalho publicado por Aucélio *et al.*

A amostra foi introduzida no tubo de grafite na forma de micro emulsão de óleo em água para tornar possível a calibração direta com padrões aquosos. O modificador permanente foi necessário devido às altas temperaturas de pirólise requeridas para este tipo de matriz.

Na mesma revisão (Froes *et al.*, 2006) foi citado o trabalho de Reyes *et al.* sobre procedimentos para a determinação de níquel e chumbo em amostras de óleo diesel e gasolina por ETAAS comparando o desempenho da mistura Pd/Mg como modificador universal e Ir como modificador permanente. Microemulsões foram utilizadas para a estabilização dos analitos nas soluções orgânicas. O uso de Ir como modificador permanente apresentou melhores resultados como temperatura de pirólise e atomização de 1700 °C e 2600 °C para o Ni e 1100 °C e 2000 °C para o Pb. Os limites de detecção para Ni e Pb são 4,5 e 3,6 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Magalhães *et al.* (citado por Froes *et al.*, 2006), determinaram Al em soro e urina utilizando rutênio como modificador permanente. O tubo de grafite foi tratado com 500 µg de rutênio e também foi utilizado Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador convencional. A utilização do modificador permanente apresentou melhor desempenho na determinação de Al e o forno de grafite teve um aumento em sua vida útil de 600 ciclos de atomização.

Oliveira *et al.* (citado por Froes *et al.*, 2006) determinaram selênio em suco de frutas e água de côco. A mistura W-Rh foi empregada como modificador permanente, aumentando a vida útil do tubo de grafite para em torno de quinhentas queimas.

O grande número citações feitas por Froes *et al.*(2006), mais de 40, demonstram a versatilidade do uso de modificadores permanentes para determinação de metais em diferentes tipos de amostras (ambientais, fluidos e tecidos biológicos, combustíveis e derivados, alimentos e bebidas).

### **3. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi apresentar um estudo comparativo entre modificadores permanentes e convencionais para estabelecer as vantagens da utilização de modificadores permanentes frente aos convencionais na determinação de Cd e Pb em amostras de águas.

Para os modificadores convencionais foi realizado um estudo baseado em dados experimentais, enquanto que para os permanentes os dados foram teóricos.

Parâmetros como tempo de vida útil do tubo de grafite, aumento da velocidade analítica, limites de detecção, e temperaturas de pirólise e atomização foram avaliados para estabelecer as vantagens do modificador permanente em relação ao convencional na determinação de Cd e Pb em amostras de água.

## 4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este trabalho apresenta como proposta tecnológica o uso de modificadores permanentes na determinação de cádmio e chumbo em amostras de águas, em substituição aos modificadores convencionais, para avaliar as vantagens da utilização desses modificadores quanto a: tempo de vida útil do tubo de grafite, aumento da velocidade analítica, limites de detecção (LD) e temperaturas de pirólise e atomização.

Os dados relativos à utilização dos modificadores convencionais,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  para Cd e  $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  para Pb, foram obtidos a partir de análises de águas de rios realizadas no laboratório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler - FEPAM.

Em relação aos modificadores permanentes o estudo foi baseado no trabalho de Lima *et al.* (2002), que utilizou W, Rh, Ir, Ru, W+Rh, W+Ir e W+Ru, como modificadores para os dois metais, na análise de diferentes amostras de água.

A presente proposta tem como prioridade aperfeiçoar as análises realizadas no laboratório, visto que, são muitas as amostras a serem determinadas e também devido ao tempo demasiadamente longo necessário para a leitura das mesmas.

O uso dos modificadores permanentes poderá trazer uma melhoria significativa nas análises.

Os parâmetros investigados estão descritos abaixo.

### 4.1. Tempo de vida útil do tubo de grafite

É baseada no tempo em que o tubo de grafite pode ser utilizado em análises, ou seja, o número de queimas sem que seu sinal sofra alterações, nem perca estabilidade; estudos relatam que o sinal de absorvância não deve cair mais que 20% (Pereira *et al.*, 2004). O uso de modificadores permanentes aumenta a vida útil do tubo, devido ao fato destes atuarem como catalisadores das reações de redução de óxidos dos analitos formados no interior do forno. Os modificadores diminuem a temperatura destas reações que ocorrem na superfície do tubo, causando menos corrosão.

## **4.2. Limite de detecção**

É a mínima concentração que pode ser determinada como sendo diferente do branco com um dado grau de confiança, geralmente 99% (Standard Methods, 2005).

O limite de detecção do laboratório foi calculado a partir de 10 leituras consecutivas do branco.

O limite de detecção, de acordo com a IUPAC (citado por *Lima et al.*, 2002), foi calculado a partir de vinte medidas consecutivas do branco.

## **4.3. Temperaturas de pirólise e atomização**

Temperatura de pirólise: temperatura na qual ocorre a eliminação dos componentes da matriz sem que ocorra a volatilização do analito.

Temperatura de atomização: temperatura na qual ocorre a formação de átomos livres do analito no estado de vapor. Nessa etapa é feita a leitura do sinal de absorvância.

Na GFAAS, para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, é comum inicialmente fixar a temperatura de atomização e variar a temperatura de pirólise até encontrar a melhor temperatura de pirólise. Após, a temperatura de pirólise é fixada e a de atomização é variada. (Pereira-Filho, 2002).

## **4.4 . Velocidade analítica**

A velocidade analítica pode ser definida como o tempo necessário para realizar a análise.

Em GFAAS, quando se utiliza o modificador convencional a solução do mesmo deve ser pipetada a cada ciclo, enquanto que para o modificador permanente isto não se faz necessário.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Modificadores permanentes

A investigação do tempo de vida útil do tubo de grafite, limite de detecção, temperaturas de pirólise e atomização e velocidade analítica, para os modificadores permanentes, foram baseados no trabalho de Lima *et al.* (2002). Neste trabalho Cd e Pb foram determinados em amostras de água.

Soluções de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de modificadores permanentes foram preparados a partir das soluções de  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os modificadores utilizados foram: W (250  $\mu\text{g}$ ), Rh (200  $\mu\text{g}$ ), Ir (200  $\mu\text{g}$ ), Ru (200  $\mu\text{g}$ ), W+Rh (250  $\mu\text{g}$  W + 200  $\mu\text{g}$  Rh), W+Ir (250  $\mu\text{g}$  W + 200  $\mu\text{g}$  Ir) e W+Ru (250  $\mu\text{g}$  W + 200  $\mu\text{g}$  Ru).

O recobrimento do tubo (Lima *et al.*, 1998) foi realizado seguindo o procedimento abaixo:

(a) Tratamento do tungstênio:

1. Pipetar 50  $\mu\text{L}$  da solução de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  de W na plataforma.
2. Fazer o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência) para secagem e pirólise: 120  $^{\circ}\text{C}$  (5 e 25 s), 150  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 60 s), 600  $^{\circ}\text{C}$  (20 e 15 s) e 1000  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 15 s).
3. Repetir os passos 1 e 2 por mais três vezes.
4. Repetir o passo 1 e fazer o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência): 120  $^{\circ}\text{C}$  (5 e 25 s), 150  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 60 s), 600  $^{\circ}\text{C}$  (20 e 15 s), 1000  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 15 s), 1400  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 5s) e 2000  $^{\circ}\text{C}$  (3 e 2 s).
5. Fazer quatro vezes o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência) para condicionar o tungstênio em condições amenas de temperatura: 150  $^{\circ}\text{C}$  (1 e 10s), 600  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 15s), 1100  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 5s) e 1400  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 10s).
6. Fazer quatro vezes o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência) para condicionar o tungstênio a altas temperaturas: 150  $^{\circ}\text{C}$  (1 e 10 s), 600  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 15 s), 1100  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 5 s), 1400  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 10 s), 1500 $^{\circ}\text{C}$  (3 e 5 s), 1600 $^{\circ}\text{C}$  (1 e 1 s), 1700 $^{\circ}\text{C}$  (1 e 1s), 1800 $^{\circ}\text{C}$  (1 e 1s), 1900 $^{\circ}\text{C}$  (1 e 1s) e 2000 $^{\circ}\text{C}$  (1 e 1s).

(b) Tratamento do metal nobre:

7. Pipetar 50  $\mu\text{L}$  da solução de 1,00  $\text{g L}^{-1}$  de metal nobre na plataforma.
8. Fazer o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência) para secagem e pirólise: 120  $^{\circ}\text{C}$  (1-e 10-25 s), 150  $^{\circ}\text{C}$  (5 e 30-60 s), 1000  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 10 s) e 1400  $^{\circ}\text{C}$  (1 e 5 s).
9. Repetir os passos 7 e 8 três vezes.
10. Repetir o passo 7 e fazer o programa de aquecimento (rampa e tempo de permanência): 120  $^{\circ}\text{C}$  (1 e 25s), 150  $^{\circ}\text{C}$  (5 e 60s), 1000  $^{\circ}\text{C}$  (10 e 10s), 1400  $^{\circ}\text{C}$  (1 e 5s) e 2000  $^{\circ}\text{C}$  ( 1 e 3 s ).

As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluição apropriada de soluções estoque de Cd e Pb (1  $\text{g L}^{-1}$ ), no intervalo de concentração de 0,75 a 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd e 25 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Pb.

Para validação da metodologia foram empregados os seguintes materiais de referência certificados: traços de elementos em águas (*trace elements in water*) (NIST-SRM-1643d), traços de elementos em águas naturais (*trace elements in natural waters*) (NIST-SEM-1640), água de beber (*drinking water*) (SCP-EP-1), águas subterrâneas (*ground water*) (SCP-ES-H1) e (SCP-ES-L1), águas residuárias (*waste water*)(SCP-EU-H1) e (SCP-EU-H1).

Aliquotas de 20  $\mu\text{L}$  dos materiais de águas de referência foram introduzidas diretamente dentro de tubos de grafite com plataforma recoberta com grafite pirolítico.

Neste trabalho, as amostras de água não sofreram digestão.

Todas as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica, modelo AAS 5 EA, da Analytik Jena.

## 5.2. Modificadores convencionais

No caso dos modificadores convencionais, foram feitos procedimentos experimentais no laboratório da FEPAM para que se fosse possível encontrar os resultados obtidos. As amostras de rios, procedentes de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul, foram submetidas a um processo de digestão, diferentemente do trabalho de Lima *et al.* (2002).

A digestão das amostras foi realizada da seguinte maneira:



É feita a homogeneização das amostras.

Com o auxílio de uma proveta graduada, transfere-se 75 mL da amostra para um copo de b quer de 250 mL.

Adiciona-se 10% de HNO<sub>3</sub> e os béqueres são levados   chapa de aquecimento.

Os béqueres são cobertos com vidro de relógio para que ocorra refluxo da amostra (Standard Methods, 2005)

Após esfriar, a amostra   transferida para um balão volumétrico de 25 mL e completa-se o volume com água destilada e deionizada. Na digestão, são feitos três brancos e estes têm seus valores descontados dos encontrados para as amostras que são feitas em duplicata.

No procedimento experimental foram empregados os modificadores convencionais: nitrato de paládio Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , dihidrogenofosfato de am nio NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e nitrato de magnésio Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Na determina o de Pb, são empregados os modificadores Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. As solu es estoque têm concentra o de 10,0 g L<sup>-1</sup> para ambos modificadores e são diluídas a 1,00 g L<sup>-1</sup> e adicionadas no copo do amostrador automático para as introdu es no tubo de grafite. Em cada leitura, são pipetados 3  L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 5  L de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Standard Methods, 2005), sendo assim adicionados 3  g e 5  g de Mg e Pd, respectivamente, em cada leitura.

Na determina o de Cd, os modificadores empregados são: NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A soluço estoque de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10,0 g L<sup>-1</sup>,   diluída a 1,00 g L<sup>-1</sup> como as solu es descritas anteriormente. As quantidades utilizadas em cada leitura são: 3  L de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 50  L de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (Standard Methods, 2005), assim são adicionados 3  g e 50  g, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente, em cada leitura.

As solu es de calibra o foram preparadas a partir dilui o apropriada de solu es estoque de Cd e Pb (1 g L<sup>-1</sup>), no intervalo de concentra o de 0,25 a 2,0  g L<sup>-1</sup> para Cd e 1,0 a 50  g L<sup>-1</sup> para Pb.

Todas as medidas foram feitas utilizando um espectrômetro de absor o atômica, modelo SIMA 6000, da PerkinElmer. Alíquotas de 20  L das amostras foram introduzidas em tubos de grafite com plataforma recoberta com grafite pirolítico.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Tempo de vida útil do tubo de grafite

Para os modificadores convencionais, estudos baseados em dados experimentais realizados no laboratório da FEPAM mostraram que os tubos de grafite sofreram 250 queimas até que seu sinal perdesse estabilidade (diminuição do sinal de absorvância em 20%) e não pudessem mais ser utilizados. Esses dados foram obtidos tanto para cádmio quanto para chumbo.

Para os modificadores permanentes, no estudo feito por Lima *et al.* (2002), observou-se que foi possível realizar até 350 queimas com os tubos recobertos com os modificadores permanentes W+Rh, W+Ir e W+Ru e após esse número de queimas, foram feitos novos recobrimentos, utilizando o mesmo tubo.

Em trabalho anterior (Lima *et al.*, 1998), os autores relataram que a vida útil do tubo de grafite teve um aumento de 50 a 100% quando foi realizado o tratamento com W-Rh, quando comparado com tubos onde foram empregados modificadores convencionais,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Os modificadores permanentes tungstênio-metal nobre apresentaram um aumento na vida útil do tubo de 10% quando comparados com um modificador permanente utilizado sozinho, sugerindo que o aumento na vida útil do tubo depende do depósito de tungstênio na superfície da plataforma (Lima *et al.*, 2002)

A figura 1 apresenta as curvas de estabilidade dos sinais de absorvância em função do número de queimas para a plataforma recoberta com W+Rh e para a plataforma onde foi pipetado os modificadores  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . A análise da figura mostra que um maior número de queimas pode ser obtido para o tubo tratado com W+Rh em comparação ao modificador convencional, demonstrando um tempo de vida útil mais longo para o tubo recoberto. As setas que aparecem na figura mostram que após 350 queimas o sinal sofria uma diminuição, sendo necessário novo recobrimento, e que foram possíveis até 1400 queimas utilizando um mesmo tubo. Cabe salientar que para o modificador convencional, o número de queimas para o mesmo tubo foi bem inferior, ao redor de 700. Também pode ser visto que as variações de sensibilidade são menores para o modificador permanente quando

comparado com o convencional. Desse modo, haverá uma necessidade menor de recalibrações durante a análise de rotina de um grande número de amostras, em comparação com o emprego de modificador convencional.

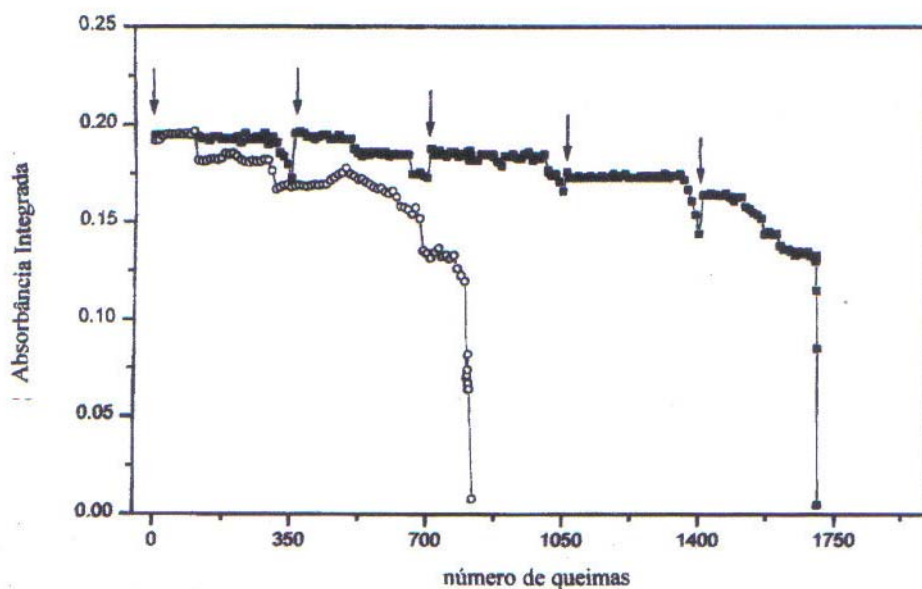


Figura 1: Curvas de estabilidade térmica para plataforma de carbono pirolítico e plataforma tratada com W-Rh. ○- plataforma de carbono pirolítico; 3  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  + 50  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . ■- modificador permanente 250  $\mu\text{g}$  W + 200  $\mu\text{g}$  Rh.

A tabela 3 apresenta o número de queimas obtidas para a determinação de Cd e Pb utilizando diferentes modificadores. A tabela mostra que as misturas W+Rh, W+Ir e W+Ru, prolongam a vida útil do tubo.

Tabela 3: Vida útil do tubo para Cd e Pb com diferentes modificadores permanentes.

Vida útil do tubo de grafite (queimas analíticas)							
	W	Rh	Ir	Ru	W-Rh	W-Ir	W-Ru
Cd	1400	1300	1290	1270	1450	1410	1400
Pb	1360	1250	1230	1220	1400	1380	1380

## 6.2. Limite de detecção

Os limites de detecção encontrados foram de 0,05 ng mL<sup>-1</sup> para cádmio e 0,85 ng mL<sup>-1</sup> para o chumbo, para o procedimento experimental no qual se utilizou os modificadores convencionais.

Com os modificadores permanentes, os valores obtidos estão na tabela abaixo:

Tabela 4: limites de detecção para Cd e Pb com diferentes modificadores permanentes.

LD, ng mL <sup>-1</sup>							
	W	Rh	Ir	Ru	W-Rh	W-Ir	W-Ru
Cd	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Pb	0,71	0,68	0,68	0,69	0,61	0,61	0,62

Pela análise da tabela 4 pode ser observado que os limites de detecção foram mais baixos quando o tubo foi recoberto com modificadores permanentes, porque durante o tratamento do tubo de grafite, as impurezas presentes nas soluções dos modificadores são eliminadas devido ao aquecimento. Isto leva a valores de brancos mais baixos, diminuindo, conseqüentemente, o limite de detecção.

## 6.3. Temperaturas de pirólise e atomização

Nas análises realizadas no laboratório, as temperaturas de pirólise e atomização obtidas foram de 700 °C e 1400 °C para o cádmio e 850 °C e 1500 °C para o chumbo respectivamente.

De acordo com a metodologia utilizada na literatura (Lima *et al.*, 2002), foram encontrados valores de temperaturas de pirólise e atomização, que estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Temperaturas de pirólise e atomização para Cd e Pb com a utilização dos modificadores permanentes W, Rh, Ir, Ru, W-Rh, W-Ir, W-Ru

	Cd	Pb
T pirólise	700 °C	1100 °C
T atomização	1200 °C	1700 °C
T limpeza	2200 °C	2200 °C

De acordo com a tabela, valores de temperatura de pirólise mais elevadas são obtidos para o Pb, quando se empregam os modificadores permanentes W, Rh, Ir, Ru, W+Rh, W+Ir e W+Ru, demonstrando que esses modificadores tornam o Pb menos volátil, permitindo uma maior eliminação da matriz, durante essa etapa. Entretanto, para o Cd, a temperatura de pirólise foi a mesma, independente do modificador empregado. Os valores de temperatura de limpeza utilizados não são muito elevados para minimizar o desgaste do recobrimento.

Na figura 3 estão apresentadas as curvas de temperatura de pirólise para Cd e Pb com diferentes modificadores e quantidades dos mesmos (Lima *et al.*, 1998)

Pela análise da figura 3, observa-se que a mistura 250 µg W + 200 µg Rh garante uma maior estabilização do Pb em comparação com a mistura 5 µg Pd + 3 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (modificador universal), permitindo o uso de uma temperatura de pirólise de até 1200 °C, uma vez que nesta temperatura a perda de sinal é de apenas 10%. Para o Cd, embora uma temperatura de pirólise um pouco mais elevada pode ser utilizada com a mistura 3 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 µg NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, quando se emprega a mistura 250 µg W + 200 µg Rh, observa-se um aumento no sinal de absorvância.

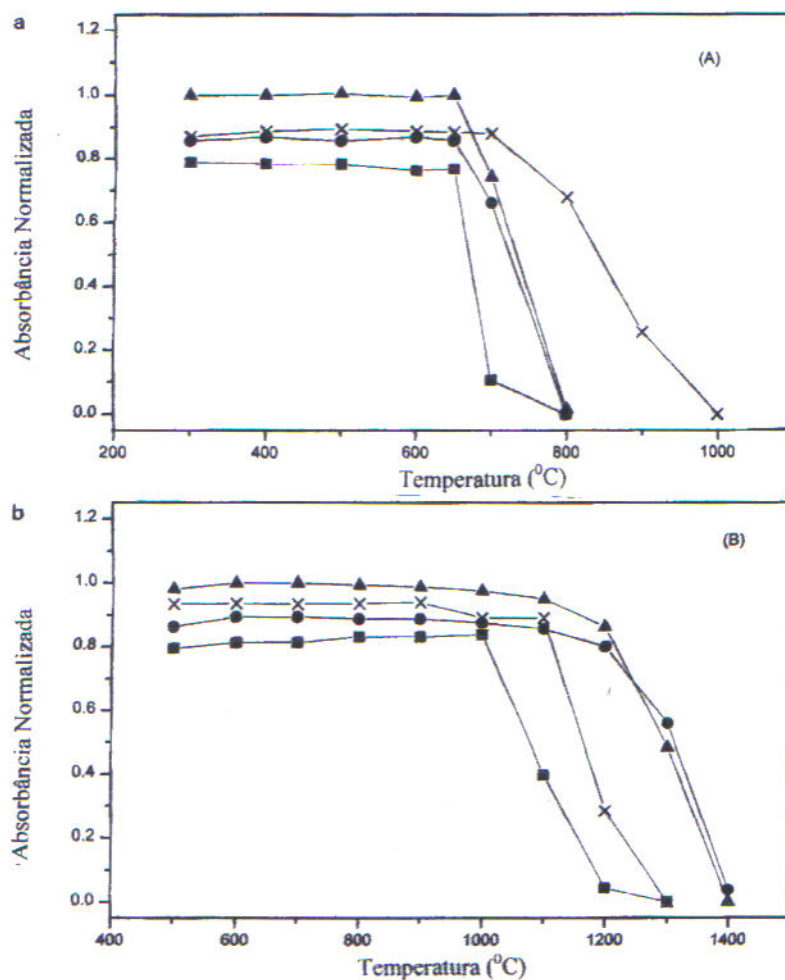


Figura 3: Curvas de pirólise para (A) 50 pg de Cd; (B) 1 ng de Pb; ■- modificador permanente, 250 µg W; ●- modificador permanente, 250 µg W + 6 µg Rh; ▲- modificador permanente, 250 µg W + 200 µg Rh; X – plataforma de carbono pirolítico com modificador convencional (para cádmio: 3 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 µg NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; para chumbo 5 µg Pd + 3 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### 6.4. Velocidade analítica

De acordo com Lima *et al.*(1998), o tempo necessário para que se faça o recobrimento é de 40 a 45 minutos (o mesmo tempo que leva a lâmpada de EDL para aquecer), por isso o tempo gasto para recobrir o tubo não aumenta o tempo de análise. Além disso, o número de recalibrações menor, obtido com o uso dos modificadores permanentes, conforme discutido anteriormente (Figura 1) aumenta a velocidade analítica.

## 6.5. Validação dos resultados

Os valores de concentração obtidos para Cd e Pb nas análises de águas de rios realizadas na FEPAM empregando os modificadores convencionais estão abaixo dos valores permitidos pela legislação CONAMA para águas doces – Classe 1. De acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357 de 2005 os limites de emissão para a classe 1- águas doces para os metais cádmio e chumbo são:

Cádmio: 0,001 mg/L Cd

Chumbo: 0,01mg/L Pb

A FEPAM realiza ensaios interlaboratoriais para a validação da metodologia.

De acordo com *Lima et al.* (2002) os valores de concentração obtidos para Cd e Pb nas análises de diferentes amostras de água certificadas, utilizando os modificadores permanentes, foram concordantes com os valores certificados demonstrando que a metodologia foi adequada para as análises.

## 6.6. Gastos com modificadores e tubos de grafite

Nessa parte do trabalho, serão comparadas as despesas envolvidas com os modificadores e com os tubos de grafite para que se possa saber o valor a ser gasto com cada tipo de modificador e qual dos dois métodos possa ser mais vantajoso, visto que o fator financeiro tem muita importância.

### 6.6.1. Gastos na modificação convencional

Para a determinação de Cd, como citado anteriormente, são utilizados 3  $\mu\text{L}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Com base no orçamento feito junto a distribuidores de reagentes, foi possível a obtenção dos valores dos modificadores utilizados.

A solução estoque de nitrato de magnésio  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  com volume de 100 mL custa R\$ 307,07. Essa solução é diluída a  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  em balão de 10 mL, utilizando 1 mL da solução estoque e podendo-se fazer até cem diluições com um único frasco da

solução estoque. Utiliza-se 3  $\mu\text{L}$  da solução diluída nas determinações em forno de grafite.

Através do valor da solução estoque e da quantidade necessária para cada diluição, pode-se calcular que em cada diluição é gasto R\$ 3,07.

A solução estoque de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  10,0  $\text{g L}^{-1}$  com volume de 50 mL custa R\$ 255,69. Em cada diluição é gasto um valor de R\$ 5,11.

A solução estoque  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  10,0  $\text{g L}^{-1}$  com volume de 50 mL custa R\$ 1.089,97. O valor gasto em cada diluição é de R\$ 21,79.

Para a determinação de Pb, utiliza-se 3  $\mu\text{L}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Para essa solução também é feita uma diluição de 10,0  $\text{g L}^{-1}$  para 1,00  $\text{g L}^{-1}$  assim como nas soluções de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Para cada diluição o valor gasto é de R\$ 21,79.

Como em cada análise são gastos  $\mu\text{L}$  de solução de modificador e cada solução diluída possui 10 mL, com cada solução pode-se realizar ao redor de 3300 medidas.

### **6.6.2. Gastos na modificação permanente**

Assim como na modificação convencional, na permanente as soluções foram diluídas a 1,00  $\text{g L}^{-1}$  (Lima, 1998).

A solução estoque de tungstênio 1,00  $\text{g L}^{-1}$  com volume de 125 mL custa R\$ 105,71. Como a solução já é obtida na concentração desejada, não é necessário fazer diluições e pode-se ter o valor para cada recobrimento do tubo de grafite. A quantidade de tungstênio pipetada para recobrir o tubo é de 250  $\mu\text{L}$ , sendo assim cada recobrimento com tungstênio terá o valor de R\$ 0,21.

A solução estoque de irídio 1,00  $\text{g L}^{-1}$  com volume de 125 mL custa R\$ 475,83. A quantidade de irídio adicionada ao tubo é de 200  $\mu\text{L}$ , então cada tratamento do tubo com irídio irá custar R\$ 0,76.

A solução estoque de rutênio 1,00  $\text{g L}^{-1}$  com volume de 125 mL custa R\$ 218,72. A quantidade de rutênio adicionada ao tubo é de 200  $\mu\text{L}$ , então cada tratamento com rutênio irá custar R\$ 0,35.

Para a mistura de W-Ir, com 250  $\mu\text{g}$  de W e 200  $\mu\text{g}$  de Ir, o gasto é de R\$



0,97 para cada recobrimento.

Para a mistura de W-Ru, com 250  $\mu\text{g}$  de W e 200  $\mu\text{g}$  de Ru, o gasto é de R\$ 1,01 para cada recobrimento.

Não foi obtido o valor da solução estoque de ródio, não sendo possível realizar os cálculos para todos os modificadores permanentes empregados no estudo feito por Lima *et al.*, 2002.

### **6.6.3. Tubo de grafite**

Em orçamento realizado com os mesmos distribuidores, obteve-se o valor de uma caixa com 25 tubos de grafite com plataforma recoberta piroliticamente no valor de R\$ 18.000,00, com um valor R\$ 720,00 para cada tubo.

Com a utilização de modificadores convencionais, tendo-se 250 queimas para cada tubo, tem - se um total de 6250 queimas.

Com a utilização de modificadores permanentes (como visto anteriormente na tabela 3), observa-se um número muito maior de queimas como no caso de cádmio e chumbo tratados com W-Rh onde podem chegar a até 1400 queimas (para Cd e Pb), para cada tubo.

Com os modificadores permanentes, pode-se chegar a um total de 35000 queimas, pois os tubos sofrem recobrimento.

Empregando-se modificadores convencionais, para se obter 35000 queimas deve-se utilizar quase 6 caixas a mais, tendo um gasto total de mais de R\$ 90000.

## 7. CONCLUSÃO CRÍTICA

A proposta tecnológica teve como principal meta fazer um estudo comparativo, de modo a se poder determinar que tipo de modificador químico atribui mais vantagens e melhores resultados na técnica de GFAAS, para a determinação de Cd e Pb em amostras de águas.

Os modificadores permanentes apresentam valores de limites de detecção mais baixos, aumento da velocidade analítica, um número menor de recalibrações, maior vida útil do tubo de grafite, enfim apresenta muitas vantagens com relação aos modificadores convencionais.

Por outro lado, mesmo apresentando algumas desvantagens com relação aos modificadores permanentes, os convencionais apresentam resultados confiáveis, valores por ensaios interlaboratoriais, o que mostra também sua eficiência.

Um fator determinante na escolha do tipo de modificador a ser utilizado é o tempo de vida útil do tubo de grafite. Com modificadores permanentes, foi visto que o tubo pode realizar um número muito maior de queimas apresentando bons resultados, sendo assim a proposta mostra-se viável tanto para os resultados como economicamente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TSALEV, DIMITER L.; SLAVEYKOVA VERA I.. Chemical modification in electro thermal atomic absorption spectrometry. Organization and classification of data by multivariate methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* vol. 7 p.147-153, 1992.

MORENO RUBEN G. M.; OLIVEIRA E.; OLIVEIRA V. P.; Uma célula eletroquímica para modificação permanente de tubo de grafite empregado em absorção atômica. *Química Nova* v.24 n° 3, 404-407, 2001.

WELZ, B., SCHELEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1992, 7/8, 499.

*BODENSEWERK PERKIN-ELMER, ÜBERLINGEN, Analytical Techniques for Graphite furnace AAS*, 1984. Part No. B010-0180 (B332/E).

TSALEV, L.D.; SLAVEYKOVA. I. V.; LAMPUGANNI L., Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 473-490

FROES, S.E.R.; CARVALHINHO C.; WINDMÖLLER; SILVA B.B.J., *Revista Analytica – Junho/ Julho*, n° 3, 2006.

LIMA, E. C.; BARBOSA, V. R., BRASIL; SANTOS, P. D. H. A., Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic, cadmium and lead in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J.Anal. At. Spectrom* vol 17, 1523-1529, 2002.

EDINGER, R. D., Atomic absorption analysis with graphite furnace using matrix modification. *At. Absorp. Newsletter* 14, 127-130, 1975.

SILVA, B. B. J., Comportamento da atomização eletrotérmica de ouro, prata, bismuto, cádmio, chumbo e estanho em soluções aquosas e em etanol, a partir de diferentes superfícies atomizadoras. *Química Nova* v.27 n° 4, 528-535, 2004.

PEREIRA FILHO, P. R. E.; POPPI J. R.; ARRUDA, Z. A., Emprego do planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. *Química Nova* v.25, 246-253, 2002.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. New York: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

LIMA, E. C.; KRUG, J. F.; JACKSON, W. K., Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 53, 1791-1804, 1998.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n<sup>o</sup> 357 de 17 de março de 2005.