

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

**DESENVOLVIMENTO DE ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS USANDO  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA AVALIAR A  
COMPOSIÇÃO DE COPOS DE LIGA PELTRE E LIXIVIAÇÃO DE  
CÁDMIO, CHUMBO E ANTIMÔNIO**

**MORGANA BAZZAN DESSUY**

Porto Alegre, julho de 2011.

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

MORGANA BAZZAN DESSUY

**DESENVOLVIMENTO DE ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS USANDO  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA AVALIAR A  
COMPOSIÇÃO DE COPOS DE LIGA PELTRE E LIXIVIAÇÃO DE  
CÁDMIO, CHUMBO E ANTIMÔNIO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção  
do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale  
Orientadora

Porto Alegre, julho de 2011.


A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2007 e julho de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria Goreti R. Vale. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**


  
Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

  
Prof. Dra. Denise Bohrer do Nascimento

  
Prof. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

  
Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

  
Prof. Dra. Maria Goreti R. Vale  
Orientadora

  
Morgana Bazzan Dessuy  
Doutoranda

*Aos meus pais,  
que sempre me incentivaram, apoiaram e encorajaram*

*Dedico*

## SINCEROS AGRADECIMENTOS

À meus pais, Luiz e Bete, e meus irmãos, Mônica e Felipe e cunhados, por todo incentivo, apoio e carinho.

À Professora Maria Goreti, pela amizade, valiosa orientação e por seu incentivo para a realização deste trabalho e do estágio *sandwich*.

Ao Professor Dr. Jiří Dědina, por me receber em seu laboratório e por toda ajuda e apoio durante minha estadia em Praga.

À Professora Dra. Márcia Messias da Silva, pela amizade, colaboração e orientação ao longo desses anos.

Ao Professor. Dr. Bernhard Welz, pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Sérgio L. C. Ferreira, pela oportunidade de realização de estágio e troca de experiências em seu laboratório.

Ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS, pela oportunidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS, em especial à professora Dra. Emilse M. A. Martini pela ajuda prestada na interpretação dos diagramas de Pourbaix.

Ao Dr. Jan Kratzer, pela sua valiosa contribuição durante o doutorado *sandwich* e por ceder as figuras do multiatomizador apresentadas neste trabalho.

À Isabel, pelos vários anos de coleguismo, troca de experiências, amizade e por toda ajuda prestada desde meu primeiro dia na UFRGS.

Aos meus amigos do Laboratório de Análise de Traços da UFRGS Alex, Álvaro, Aline, Ariane, Clarice, Emilene, Roger, Matheus, Nédio e Wiliam pela colaboração e amizade.

Aos colegas do Departamento de Elementos Traço da Academia de Ciências da República Tcheca por terem sido tão receptivos e pela colaboração científica e momentos de descontração.

Aos meus amigos Olenca, Ivan, Wanessa, Maura, Jô, Rose e Eliezer pelo incentivo, compreensão, risos e conversas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através das bolsas de doutorado no país e doutorado *sandwich* (Proc. 200388/2009-6), e do projeto Universal Processo 478823/2009-6.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

***Muito obrigada.***

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

### TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. DESSUY, M. B.; JESUS, R. M.; BRANDÃO, G. C., FERREIRA, S. L.C.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Antimony and lead sequential determination in pewter alloys using HR-CS F AAS; In: **XXXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale, 2011, Buzios, Brasil.**
2. DESSUY, M. B.; JESUS, R. M.; BRANDÃO, G. C., FERREIRA, S. L.C.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Sequential determination of antimony and lead in pewter alloys using HR-CS F AAS; In: **IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications, 2011, Chania, Grécia.**
3. DESSUY, M. B., KRATZER, J., VALE, M. G. R., WELZ, B.; Evaluation of antimony migration from pewter cups using a trap-and-atomizer device for hydride generation; In: **11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina.**
4. DEDINA, J., MORAES, D. P., DESSUY, M. B., KRATZER, J., REZACOVA, O., SVOBODA, M., MATOUSEK, T., FLORES, E. M. M., VALE, M. G. R.; Using simple instrumentation to solve complex analytical problems: advanced AAS atomizers for volatile compounds and analyte trapping techniques, 2010. In: **11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina.**
5. DESSUY, M. B., BORGES, A. R., VALE, M. G. R., SILVA, M. M., WELZ, B., MARTELLI, P. B.; Method development by GF AAS for cadmium and lead determination in different beverages after leaching procedure in pewter cups; In: **European Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Wroclaw, Polônia.**
6. BORGES, A. R., DESSUY, M. B., VALE, M. G. R., SILVA, M. M., MARTELLI, P. B., WELZ, B.; Avaliação da lixiviação de chumbo em copos de liga de estanho por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; In: **15º Encontro Nacional de Química Analítica, 2009, Salvador.**
7. DESSUY, M. B., BORGES, A. R., VALE, M. G. R., SILVA, M. M., MARTELLI, P. B., WELZ, B.; Evaluation of lead leaching from pewter cups by graphite furnace atomic absorption spectrometry In: **6th International Conference Instrumental on Methods of Analysis Modern Trends and Applications, 2009, Atenas.**

### Trabalhos premiados em eventos

DESSUY, M. B., KRATZER, J., VALE, M. G. R., WELZ, B.; Evaluation of antimony migration from pewter cups using a trap-and-atomizer device for hydride generation; In: **11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina**

Esse trabalho recebeu um dos 4 prêmios, de melhor pôster, concedidos pela Editora Elsevier no **11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry.**

## ARTIGOS COMPLETOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

1. DESSUY, M. B., VALE, M. G. R., WELZ, B., BORGES, A. R., SILVA, M. M., MARTELLI, P. B.; Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2011**, 85, 681.
2. DESSUY M.B., KRATZER J., VALE M.G.R., WELZ B., DĚDINA J.; Determination of antimony in acetic acid leachates from pewter cups using hydride generation in-atomizer collection atomic absorption spectrometry. **Submetido à Talanta**.
3. DESSUY, M. B.; JESUS, R. M.; BRANDÃO, G. C., FERREIRA, S. L.C.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Sequential determination of antimony and lead in pewter alloys using HR-CS F AAS; sendo redigido.

## DEMAIS TRABALHOS REALIZADOS NO PERÍODO

1. BECKER, E.; RAMPAZZO, R. T.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; DA SILVA, M. M.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A.; Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite. *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, 66, 345.
2. DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry; *Microchem. J.* **2010**, 96, 102.
3. DAMIN, I. C. F.; DESSUY, M. B.; CASTILHOS, T. S.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A.; Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry; *Spectrochim. Acta. Part B* **2009**, 64, 530.
4. FERREIRA, S. L. C.; JESUS, R. M.; MATOS, G. D.; ANDRADE, J. B.; BRUNS, R. E.; SANTOS, W. N. L.; CAVALCANTE, D. D.; VALE, M. G. R.; DESSUY, M. B.; Multivariate optimization of an analytical method for the determination of cadmium in wines employing ET AAS- Quantification of cadmium in Brazilian wines; *JBCS* **2009**, 20, 788.
5. DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; SOUZA A. S.; FERREIRA, S. L. C.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A.; Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers; *Talanta* **2008**, 74,1321.

Índice h = 6

Total de citações = 128

Número de artigos = 13

Data: 15/06/2011

Busca: Dessuy

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO DE UTENSÍLIOS DOMÉSTICOS.....	5
3.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA ATÔMICA .....	8
3.2.1 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente e Espectrometria de Massas por Plasma Acoplado Indutivamente.....	9
3.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica.....	10
3.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.....	14
3.2.2.1.1 Determinação da composição de ligas metálicas usando F AAS .....	15
3.2.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite .....	16
3.2.2.2.1 Determinação de elementos traço em bebidas por GF AAS .....	18
3.2.2.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos .....	19
3.2.2.3.1 Pré-concentração “in situ” de hidreto de antimônio em atomizador de quartzo .	23
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 MATERIAIS E REAGENTES .....	27
4.2 COPOS DE LIGA PELTRE .....	28
4.3 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO E ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE LIGA PELTRE UTILIZANDO HR-CS F AAS .....	29
4.3.1 Equipamentos .....	29
4.3.2 Reagentes e soluções .....	29
4.3.3 Amostras.....	29
4.3.4 Procedimento para as medidas com HR-CS F AAS .....	30
4.3.5 Medidas por ICP OES .....	31
4.4 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE CÁDMIO E CHUMBO EM DIFERENTES LÍQUIDOS USANDO GF AAS E AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DESTES METAIS DE COPOS DE PELTRE.....	31
4.4.1 Equipamentos .....	31
4.4.2 Reagentes e soluções .....	32
4.4.3 Amostras e procedimento de lixiviação .....	33
4.4.4 Procedimento para as medidas com GF AAS .....	33
4.5 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO VIA HG AAS COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO ATOMIZADOR PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO LIXIVIADO DE COPOS DE PELTRE PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO.....	35



4.5.1 Reagentes.....	35
4.5.2 Procedimentos de lixiviação, preparo dos padrões, amostras e amostras sintéticas .....	35
4.5.3 HG AAS e configurações do atomizador .....	36
4.5.4 Procedimento para as medidas com HG AAS.....	38
4.5.4.1 Etapa de pré-concentração.....	39
4.5.4.2 Etapa de volatilização/atomização .....	39
4.5.5 Medidas de estanho por GF AAS .....	39
4.6 PARÂMETROS DE MÉRITO .....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
5.1 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO E ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE LIGA PELTRE UTILIZANDO HR-CS F AAS .....	42
5.1.1 Preparo das amostras .....	42
5.1.2 Escolha do comprimento de onda .....	43
5.1.3 Parâmetros de mérito.....	44
5.1.4 Determinação de chumbo e antimônio nas amostras de peltre .....	45
5.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE CÁDMIO E CHUMBO EM DIFERENTES LÍQUIDOS USANDO GF AAS E AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DESTES METAIS DE COPOS DE PELTRE.....	47
5.2.1 Otimização da quantidade de modificador e curvas de pirólise e atomização.....	47
5.2.1.1 Cádmio .....	47
5.2.1.2 Chumbo .....	53
5.2.2 Parâmetros de mérito.....	57
5.2.3 Determinação de Cd e Pb em amostras antes da lixiviação .....	59
5.2.4 Estudo da influência do tempo de contato no processo de lixiviação em copos de estanho sem solda.....	60
5.2.5 Ensaio de lixiviação por 24 horas em copos de estanho com solda .....	64
5.2.6 Estabilidade do cádmio e chumbo através de diagramas de Pourbaix .....	68
5.3 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO VIA HG AAS COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO ATOMIZADOR PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO LIXIVIADO DE COPOS DE PELTRE PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO.....	73
5.3.1 Otimização da geração de hidretos – efeito do ácido acético.....	75
5.3.2 Interferência de estanho em amostras sintéticas preparadas em HCl diluído .....	77
5.3.3 Mecanismo de interferência do estanho .....	80
5.3.4 Interferência de estanho em amostras sintéticas preparadas em HCl 6 mol L <sup>-1</sup> .....	83
5.3.5 Parâmetros de mérito.....	85
5.3.6 Determinação de antimônio em amostras reais .....	86

5.3.7 Interferências observadas nas amostras.....	88
6 CONCLUSÕES.....	90
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
8 ANEXOS.....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais; (3) atomizador; (4) fenda de entrada do monocromador; (5) espelhos parabólicos; (6) prisma em arranjo Littrow; (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária; (8) rede *echelle*; (9) detector CCD. Adaptado da ref. 43. .... 12
- Figura 2.** Esquema de um multiatomizador de quartzo. Figura cedida por Jan Kratzer. .... 22
- Figura 3.** Esquema do atomizador e pré-concentrador de hidretos. Figura cedida por Jan Kratzer<sup>93</sup>. .... 25
- Figura 4.** Esquema do sistema de geração de hidretos utilizado. Adaptado da ref. 106. .... 37
- Figura 5.** Variação do valor do sinal de absorvância integrada de cádmio com a quantidade de modificador químico (0,05% Pd + 0,03% Mg): (-■-) 100 pg de Cd e (-►-) 20 µL de amostra de vinho tinto após lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Tp 600 °C, Ta 1500 °C. .... 48
- Figura 6.** Perfil do sinal de absorção de cádmio para diferentes quantidades de modificador químico, utilizando 20 µL de amostra de vinho tinto após lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Volume de solução 0,05% Pd + 0,03% Mg: (a) 5 µL, (b) 10 µL e (c) 15 µL. Sinal analítico (-); sinal de fundo (---). Tp 600 °C, Ta 1500 °C. .... 49
- Figura 7.** Curvas de pirólise para solução padrão de cádmio e 20 µL de cada amostra, utilizando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg como modificador químico. (-■-) 100 pg de Cd; (-★-) cerveja; (-●-) vinho branco; (-►-) vinho tinto; (-◄-) cachaça; (-▼-) vinagre tinto; (-▲-) ácido acético 3%. Todas as amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Ta 1500 °C. .... 50
- Figura 8.** Perfis de absorvância para cádmio em diferentes temperaturas de pirólise: **a, b e c** 20 µL de cachaça: (a) Tp 400 °C, (b) Tp 500 °C e (c) Tp 700 °C; **d, e e f** 20 µL de cerveja: (d) Tp 400 °C, (e) Tp 600 °C e (f) Tp 700 °C; **g, h e i** 20 µL de vinho tinto: (g) Tp 400 °C, (h) Tp 600 °C e (i) Tp 700 °C. Todas as amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Modificador químico: 10 µg de Pd + 6 µg de Mg. Sinal analítico (-); sinal de fundo (---). Ta 1500 °C. .... 51
- Figura 9.** Perfis de absorvância para cádmio em diferentes temperaturas de atomização. 50 pg de Cd: (a) Ta 1300 °C e (b) Ta 1400 °C; 20 µL de vinagre tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copo sem solda): (c) Ta 1300 °C e (d) Ta 1400 °C. Tp 700 °C; modificador químico: 10 µg de Pd + 6 µg de Mg. .... 52
- Figura 10.** Variação do valor de absorvância integrada do chumbo com a quantidade de modificador químico (0,05% Pd + 0,03% Mg): (-■-) 1 ng de chumbo e (-►-) 20 µL de amostra de vinho tinto, oriunda da lixiviação por 24 h em copo sem solda. Tp 900 °C, Ta 2000 °C. .... 53
- Figura 11.** Perfil do sinal de absorção de chumbo para diferentes quantidades de modificador químico, utilizando 20 µL de amostra de vinho tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copo

sem solda). Volume de solução 0,05% Pd + 0,03% Mg: (a) 5  $\mu\text{L}$ , (b) 10  $\mu\text{L}$  e (c) 15  $\mu\text{L}$ . Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ , Ta 1500  $^{\circ}\text{C}$ . ..... 54

**Figura 12.** Curvas de pirólise para a solução padrão de chumbo e amostras, utilizando 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg como modificador químico. (-■-) 1, 0 ng de chumbo; (-★-) cerveja; (-●-) vinho branco; (-▶-) vinho tinto; (-◀-) cachaça; (-▼-) vinagre tinto; (-▲-) ácido acético 3%. Todas amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copos da marca C, sem solda. Ta 2000  $^{\circ}\text{C}$ . ..... 55

**Figura 13.** Perfis de absorvância para chumbo em diferentes temperaturas de pirólise: 20  $\mu\text{L}$  de vinagre tinto: (a) Tp 400  $^{\circ}\text{C}$  e (b) Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ ; 20  $\mu\text{L}$  de vinho branco: (c) Tp 400  $^{\circ}\text{C}$  e (d) Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ . Todas amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copos da marca C, sem solda. Modificador químico 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg; Ta 2000  $^{\circ}\text{C}$ . ..... 56

**Figura 14.** Curvas de atomização para (-■-) 1 ng de chumbo (-▶-) 20  $\mu\text{L}$  de amostra de vinho tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copos sem solda da marca C), ambas utilizando 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg como modificador químico. Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ . ..... 57

**Figura 15.** Concentração de cádmio, nos diferentes líquidos, em função do tempo de contato com os copos de estanho, sem solda, de diferentes marcas: (a), (b) e (c) marcas A, B e C, respectivamente. ■ cerveja; ■ cachaça; ■ ácido acético; ■ vinagre tinto; ■ vinho branco e, ■ vinho tinto. .... 61

**Figura 16.** Concentração de chumbo, nos diferentes líquidos, em função do tempo de contato com os copos de estanho, sem solda, de diferentes marcas: (a), (b) e (c) marcas A, B e C, respectivamente. ■ cerveja; ■ cachaça; ■ ácido acético; ■ vinho tinto; ■ vinho branco e, ■ vinagre tinto. .... 63

**Figura 17.** Diagramas de Pourbaix para os sistemas cádmio – água e chumbo – água (retirados do Atlas d'équilibres électrochimiques Ref. 115). ..... 70

**Figura 18.** Potencial de circuito aberto medido para o copo da marca A com os diferentes líquidos em função do tempo. Valores de potencial expressos em função do eletrodo padrão de hidrogênio. .... 71

**Figura 19.** Diagrama de Pourbaix para o sistema estanho – água (retirado do Atlas d'équilibres électrochimiques Ref. 115). ..... 72

**Figura 20.** Perfil de absorvância para a solução padrão de  $2\mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio em HCl  $1\text{ mol L}^{-1}$  utilizando multiatomizador de quartzo: (a) modo de transferência direta; (b) modo de pré-concentração. .... 75

**Figura 21.** Interferência do estanho em amostras sintéticas preparadas em HAc  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,8\text{ mol L}^{-1}$ , para o modo de atomização com transferência direta (-■-) e pré-concentração (-□-). Sensibilidade relacionada ao sinal obtido no modo de atomização por transferência direta para a solução padrão de  $2\mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio em HAc  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,8\text{ mol L}^{-1}$ . .... 79

**Figura 22.** Influência da concentração de HCl na extensão da interferência de  $20\text{ mg L}^{-1}$  de estanho no modo de atomização com transferência direta; Sensibilidade relacionada ao sinal

obtido no modo de atomização por transferência direta para a solução padrão de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio em HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 84

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela I.</b> Valores de pH dos diferentes líquidos utilizados nos ensaios de lixiviação.....	28
<b>Tabela II.</b> Programa de aquecimento utilizado na determinação de cádmio e chumbo.....	32
<b>Tabela III.</b> Parâmetros de mérito para determinação sequencial de chumbo e antimônio por HR-CS F AAS.....	44
<b>Tabela IV.</b> Ensaio de recuperação para chumbo e antimônio, adicionados após o procedimento de dissolução ácida das amostras. Determinação feita por HR-CS F AAS. ....	45
<b>Tabela V.</b> Concentração de chumbo e antimônio nas amostras de peltre em % (m/m) usando HR-CS FAAS e ICP OES. ....	46
<b>Tabela VI.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de cádmio e chumbo. LOD e LOQ foram calculados para 20 µL de amostra. ....	58
<b>Tabela VII.</b> Comparação entre os valores de chumbo e cádmio obtidos por análise direta e após procedimento de digestão ácida das amostras lixiviadas por 24 horas em copos com solda da marca C. Os valores estão em µg L <sup>-1</sup> . ....	59
<b>Tabela VIII.</b> Concentração de cádmio em amostras após lixiviação, por 24 horas, em copos com e sem solda, dos fabricantes A, B e C. Os valores apresentados estão em µg L <sup>-1</sup> .....	65
<b>Tabela IX.</b> Concentração de chumbo em amostras após lixiviação, por 24 horas, em copos com e sem solda, dos fabricantes A, B e C. Os valores apresentados estão em µg L <sup>-1</sup> .....	67
<b>Tabela X.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de antimônio usando HG AAS com pré-concentração <i>in situ</i> no multiatomizador. Soluções do branco e dos padrões foram preparadas em HCl 6 mol L <sup>-1</sup> + HAc 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	86
<b>Tabela XI.</b> Concentração de antimônio e estanho nas amostras após lixiviação em copos com e sem solda, da marca C. Determinação de antimônio por HG AAS utilizando o modo de pré-concentração <i>in situ</i> no multiatomizador. ....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês: Atomic absorption spectrometry).
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry).
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: Graphite furnace AAS).
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: Flame AAS).
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry).
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês: Hydride generation AAS).
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês: Line source AAS).
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (do inglês: High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry).
CCD	Dispositivo de carga acoplada
HR-CS F AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução com chama (do inglês: High-resolution continuum source flame AAS).
QTA	Atomizador de tubo de quartzo
T <sub>p</sub>	Temperatura de pirólise
T <sub>a</sub>	Temperatura de atomização
HAc	Ácido acético

## RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos diferentes métodos analíticos usando espectrometria de absorção atômica (AAS). Primeiramente, foi desenvolvido um método para a determinação sequencial de chumbo e antimônio, em liga peltre, via AAS de alta resolução com fonte contínua por chama. Os resultados demonstraram que as amostras contêm chumbo, o que vai de encontro à informação dos fabricantes de que seus produtos são livres de chumbo. Posteriormente, foram desenvolvidos métodos, via AAS por forno de grafite, para avaliar a lixiviação de cádmio e chumbo de copos de peltre para ácido acético 3%, cachaça, cerveja, vinho branco e tinto e vinagre tinto. Foi possível empregar o mesmo programa de aquecimento e modificador químico para determinação direta de cádmio e chumbo nas diferentes matrizes e, padrões aquosos para calibração. Também foi desenvolvido um método analítico, via AAS por geração de hidretos, para avaliar a lixiviação de antimônio dos copos de peltre para uma solução de ácido acético 3%. O método desenvolvido se mostrou eficiente para a determinação de antimônio em amostras contendo elevadas concentrações de estanho, também formador de hidreto. Os métodos analíticos propostos neste trabalho podem ser utilizados como ferramenta para uma investigação mais detalhada da lixiviação de cádmio, chumbo e antimônio de utensílios domésticos de peltre.



## ABSTRACT

In this work it was developed different analytical methods using atomic absorption spectrometry (AAS). Firstly, it was developed a method for the sequential determination of antimony and lead, in pewter sample, using high resolution continuum source flame AAS. The results showed that samples contain lead. This affirmation goes against manufacturer which says their products are lead free. After, it was developed a method via graphite furnace AAS, to evaluate cadmium and lead leaching from pewter cups to 3% acetic acid, sugar cane spirit, beer, red wine, white wine and vinegar. It was possible to employ the same heating program and chemical modifier for the direct determination of cadmium and lead in the different liquids and, aqueous standards for calibration. It was, also, developed an analytical method, using hydride generation AAS, to evaluate antimony leaching from pewter cups to a 3% acetic acid solution. The developed method was efficient for antimony determination in samples containing high tin concentrations, also hydride forming element. The analytical methods proposed in this work can be used as a tool to a more detailed investigation regarding antimony, cadmium and lead leaching from pewter utensils.

## 1 INTRODUÇÃO

O estanho em estado puro apresenta-se com baixo grau de dureza, sendo muito macio para ser utilizado puro<sup>1,2</sup>. A utilização de estanho na fabricação de diferentes artefatos exige, portanto, a formação de ligas deste elemento com agentes endurecedores, normalmente antimônio, bismuto, chumbo e cobre, o que lhe confere maior dureza e resistência a impactos. A liga composta por no mínimo 90% de estanho com o balanço sendo feito de cobre e antimônio, podendo conter uma pequena quantidade de bismuto, é conhecida como liga peltre. Antigamente, nos séculos XVII e XVIII, o chumbo era utilizado como um agente endurecedor, porém, atualmente, sua adição não é mais permitida, podendo estar presente em uma concentração máxima de 0,5%<sup>1,2</sup>.

Objetos feitos de peltre faziam parte da rotina das pessoas até o século XIX. O Peltre era amplamente utilizado na confecção de diversos objetos, abrangendo desde utensílios domésticos até instrumentos cirúrgicos. Depois de um período de ostracismo, o estanho recuperou sua aura de nobreza e perenidade, voltando a ocupar lugar de destaque na produção mundial. No Brasil, a cidade de São João del-Rei consolidou-se como maior centro produtor de artefatos em liga de estanho da América Latina, sendo a produção de peltre uma das principais fontes de renda da cidade. Os produtos vão desde utensílios domésticos, como copos, cálices e baixelas a objetos de decoração<sup>2</sup>.

Dado o aumento do emprego de objetos, de uso doméstico, feitos à base de peltre, em algumas regiões do Brasil, é muito importante conhecer e avaliar os riscos aos quais o usuário está sujeito quando utiliza estes produtos. Como mencionado acima, o peltre é composto por elementos como antimônio, chumbo e estanho (sem falar nos elementos que podem estar presentes na forma de impurezas) que podem oferecer riscos à saúde humana.

A importância da ingestão de elementos metálicos e semi-metálicos por seres vivos é, atualmente, reconhecida tanto pelas propriedades tóxicas de alguns elementos quanto pelos seus efeitos benéficos como participante em reações que ocorrem em nível subcelular<sup>3</sup>. Por outro lado, sabe-se que a ingestão de alimentos contaminados pode originar casos de contaminação aguda. Durante a última década, tornou-se mais evidente que certos contaminantes químicos podem produzir patologias mesmo após anos de latência, porque as substâncias se acumulam no corpo durante um longo período de tempo e podem exercer efeitos adversos somente quando seus níveis, em certos tecidos, atingem valores críticos<sup>4</sup>. Como a contaminação geralmente pode representar um risco à saúde humana, agências

relacionadas ao controle de alimentos e à saúde do consumidor do mundo inteiro criaram uma série de regulamentações, visando minimizar contaminantes em gêneros alimentícios. No Brasil, o órgão responsável por essas regulamentações é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual estipulou que o teor de metais migrantes dos diferentes tipos de embalagens – plástico, vidro, cerâmica e metal- não deve ser superior aos limites estabelecidos para contaminantes em alimentos pelo Decreto nº 55871 <sup>5</sup> e pela Portaria nº 685 <sup>6</sup>. Segundo a ANVISA, por embalagem entende-se qualquer equipamento que entre em contato com o alimento e, por alimento, qualquer substância destinada a ser ingerida pelo homem. Os limites estabelecidos pelo Decreto nº 55871 e pela Portaria nº 685 para contaminantes inorgânicos em alimentos são (em ppb): 100 - 1000 para As, 200 – 1000 para Cd, 100 para Cr, 100 – 30.000 para Cu, 10 – 1000 para Hg, 50 – 2000 para Pb, 200 – 2000 para Sb, 150.000 – 250.000 para Sn e 5.000 – 50.000 para Zn.

Quando peças de peltre entram em contato com alimentos pode ocorrer o processo de lixiviação, ou seja, a liberação de constituintes da liga para o alimento e sua contaminação com elementos tóxicos, oferecendo, dessa maneira, riscos à saúde do consumidor. Portanto, é de grande relevância, para a saúde da população, monitorar e avaliar a lixiviação destes elementos das peças de peltre para bebidas e alimentos, assim como de outras substâncias presentes como impurezas.

Este trabalho de tese visa averiguar se realmente as peças de peltre fabricadas atualmente são livres de chumbo em sua composição e se a lixiviação de elementos da liga para alimentos pode oferecer riscos à saúde dos usuários. Apesar da importância do assunto, a literatura é muito escassa sobre métodos analíticos para avaliar a interação de alimentos e/ou bebidas com utensílios de peltre, assim como para a determinação da composição da liga peltre. Portanto, o desenvolvimento e otimização de métodos analíticos com a finalidade de avaliar a lixiviação de elementos-traço de peltre para bebidas e de determinar a composição da liga, é algo inovador e de grande interesse, não só analítico, como para a saúde da população.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos, via espectrometria de absorção atômica, para avaliar a lixiviação de elementos traço de copos de peltre para bebidas e solução de ácido acético, assim como a composição da liga peltre. Serão investigados copos com e sem solda, de diferentes fabricantes, e a influência do tempo de contato das bebidas e solução de ácido acético com os copos. Em todos os procedimentos a serem otimizados o foco principal será a redução do tratamento das amostras e o emprego de soluções padrão aquosas, a fim de tornar o método mais simples e facilmente aplicável à rotina. O objetivo traçado deverá ser atingido através das metas abaixo listadas.

### **1 – Desenvolvimento de método analítico para a determinação sequencial de chumbo e antimônio em amostras de liga peltre utilizando HR-CS F AAS, através das etapas a seguir:**

- estudo da viabilidade do uso da técnica de HR-CS AAS para a determinação sequencial de chumbo e antimônio;
- desenvolvimento de método de digestão ácida para a dissolução da liga peltre;
- validação do método através da comparação dos resultados com os obtidos por ICP OES e estudos de recuperação;
- determinação de antimônio e chumbo nas diferentes marcas de ligas peltre.

### **2 – Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação direta de cádmio e chumbo em diferentes líquidos usando GF AAS e avaliação da lixiviação destes metais de copos de peltre, seguindo as etapas:**

- estudo da viabilidade do uso do forno de grafite para a análise direta de aguardente de cana, cerveja, vinho branco, vinho tinto, vinagre tinto e solução de ácido acético;
- investigação do uso de modificadores químicos;
- estabelecimento dos programas de aquecimento do forno de grafite para as diferentes amostras;
- otimização e validação dos métodos propostos para determinação de cádmio e chumbo nos diferentes líquidos;
- aplicação dos métodos desenvolvidos na avaliação da lixiviação de cádmio e chumbo dos copos de peltre para os diferentes líquidos.

**3 – Desenvolvimento de método analítico via HG AAS com pré-concentração no atomizador para a determinação de antimônio lixiviado de copos de peltre para solução de ácido acético, através das etapas listadas abaixo:**

- avaliação da viabilidade do emprego de multiatomizador para pré-concentração de hidreto de antimônio;
- otimização da geração de hidreto de antimônio a partir de soluções de ácido acético;
- investigação da interferência de estanho (componente majoritário do peltre) na determinação de antimônio;
- determinação dos parâmetros de mérito e validação do método proposto;
- determinação do teor de antimônio lixiviado dos copos de peltre para a solução de ácido acético.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO DE UTENSÍLIOS DOMÉSTICOS

O único estudo encontrado na literatura sobre os riscos do emprego de utensílios de peltre avalia a lixiviação de elementos traço de cantis de liga peltre. Nesse trabalho, desenvolvido por Krachler e Shotyk<sup>7</sup>, os analisaram 132 amostras de água engarrafada de 28 países e, para complementar o estudo, os autores compararam a lixiviação de elementos traço de diferentes garrafas metálicas reutilizáveis e cantis. Para os ensaios de lixiviação, as garrafas de alumínio e aço e os cantis de peltre e aço foram limpas e depois preenchidas com água de elevada pureza e deixadas em contato por 13 dias. Após este período as amostras de água foram retiradas e analisadas por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). As amostras de água engarrafada também foram analisadas por ICP-MS. Dentre todas as amostras de água analisadas, as amostras dos cantis de peltre foram as únicas que apresentaram níveis de metais e metalóides mais elevados que os permitidos pela legislação, com níveis preocupantes de tálio e antimônio. As concentrações de tálio ( $22 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e antimônio ( $24,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ), lixiviadas do cantil de peltre, excederam os limites máximos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) de 2 e  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  para tálio e antimônio, respectivamente, em água. Os autores advertem que o uso regular desse tipo de garrafa para armazenar água pode representar riscos à saúde aos usuários. Os autores sugerem que bebidas alcoólicas menor pH que a água e com ligantes orgânicos em sua composição poderiam acelerar a lixiviação de antimônio e tálio do peltre.

Devido à falta de dados bibliográficos sobre a lixiviação de substâncias tóxicas da liga peltre para alimentos, para um maior embasamento teórico serão aqui revisados os trabalhos encontrados na literatura referentes a lixiviação de metais de louças de porcelana e cerâmica, e de panelas de alumínio e aço inoxidável durante o processo de cozimento.

Semwal et al.<sup>8</sup> investigaram a lixiviação de alumínio de panelas feitas de alumínio, liga de alumínio, aço inoxidável e alumínio anodizado; o mesmo alimento (pratos da culinária indiana) foi preparado nas diferentes panelas e uma alíquota deles foi analisada por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS). Os alimentos crus também foram analisados, para comparar os teores de alumínio antes e após o cozimento. Os autores avaliaram, ainda, o efeito do pH, “cozinhando” soluções tampão de diferentes pH por 1 hora e retirando alíquotas a cada 15 minutos, para posteriormente serem analisadas por GF

AAS. A lixiviação de alumínio foi maior em pH mais ácido e aumentou com o decorrer do tempo. Os resultados mostraram que o teor de alumínio lixiviado das panelas de aço inoxidável e alumínio anodizado foi insignificante quando comparado à quantidade de alumínio lixiviada de panelas feitas de alumínio e liga de alumínio.

Sheets et al.<sup>9</sup> analisaram a influência do aquecimento em forno de microondas na lixiviação de chumbo, de peças antigas de cerâmica, por soluções de ácido acético e cítrico. Foram feitos experimentos aquecendo-se os pratos, com as soluções de ácido acético ou cítrico, por 2 à 5 minutos e experimentos nos quais as soluções ácidas foram deixadas em contato com os pratos por 24 horas, sem aquecimento. Os resultados demonstraram que a quantidade de chumbo liberada durante o aquecimento pode representar riscos a saúde, pois excedeu o limite recomendado pela FDA (*Food and Drug Administration*)<sup>10</sup> de 3 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, para chumbo e cádmio, respectivamente..

Posteriormente Sheets publicou uma série de trabalhos nos quais avaliou a lixiviação de metais pesados de diferentes utensílios utilizando GF AAS. Em um dos trabalhos Sheets<sup>11</sup> investigou a lixiviação de cádmio, chumbo e zinco de louças de vidro e porcelana. O autor comparou a lixiviação desses metais utilizando diferentes agentes lixiviantes: ácido acético 4%, ácido láctico, ácido cítrico, tripolifosfato de sódio, citrato de sódio, suco de laranja, salmoura de chucrute e leite. A quantidade de cádmio e chumbo lixiviadas pelas soluções básicas, suco, salmoura e leite foram significativas, podendo exceder os limites diários de ingestão desses metais. As quantidades de cádmio e chumbo lixiviadas, mesmo após vários testes consecutivos, com ácido acético 4% excedem os limites máximos estabelecidos pela FDA. Em outro estudo, Sheets<sup>12</sup> avaliou a lixiviação de metais pesados de 46 pratos de porcelana, produzidos até 1975, provenientes de países europeus e asiáticos para tanto, o autor preencheu os pratos com uma solução de ácido acético 4%, deixando em contato por 24 horas. Vinte e três pratos lixiviaram concentrações de chumbo superiores à permitida pela FDA; a concentração máxima encontrada de chumbo dentre estes pratos foi de 778 mg L<sup>-1</sup>. Somente para um prato a concentração de cádmio lixiviada ultrapassou o limite estipulado pela FDA. O autor também observou a lixiviação de outros metais (zinco, cobre, cobalto e cromo) dos pratos, porém, em baixas concentrações; os únicos metais para os quais a FDA estabelece os limites máximos que podem ser extraídos, de louças, são cádmio e chumbo. Sheets<sup>13</sup> também estudou a lixiviação de cádmio e chumbo de pratos, de diferentes materiais, produzidos nos anos 90, usando o mesmo procedimento: solução de ácido acético 4% por 24 horas. Pratos

feitos de plástico não liberaram chumbo nem cádmio, já alguns pratos de cerâmica lixiviaram cádmio e chumbo em concentrações superiores aos limites estabelecidos pela FDA.

Hight<sup>14,15</sup>, Ueda et al.<sup>16</sup> e Jakmunee e Junsomboon<sup>17</sup> desenvolveram diferentes métodos analíticos para a determinação de metais extraídos de cerâmicas. Em todos os casos o procedimento de lixiviação foi feito com uma solução de ácido acético 4%. Hight<sup>14,15</sup> e Ueda et al.<sup>16</sup> utilizaram a técnica de GF AAS, com sucesso, para a determinação de cádmio e chumbo como substituta à Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS), técnica utilizada no método padrão da AOAC para a determinação de cádmio e chumbo em lixiviados de cerâmicas, e realizaram ensaios interlaboratoriais para a validação do método proposto. Jakmunee e Junsomboon<sup>17</sup> desenvolveram um método para determinação de cádmio, chumbo, cobre e zinco utilizando voltametria de redissolução anódica; o método pôde ser aplicado para a determinação simultânea dos quatro elementos em ácido acético, sem qualquer interferência da matriz (ácido acético). A concentração dos metais liberados das cerâmicas estava abaixo dos limites permitidos pela legislação.

Quintaes et al.<sup>18-22</sup> estudaram a lixiviação de metais de diferentes tipos de panelas, entre elas, panelas de pedra-sabão produzidas no estado brasileiro de Minas Gerais. Os metais foram determinados por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). A lixiviação foi avaliada utilizando tanto simulantes de alimentos<sup>18,19</sup> como alimentos em si<sup>20-22</sup>. De maneira geral, a panela de pedra-sabão é a única que, quando utilizada frequentemente para o preparo de alimentos e estocagem, pode oferecer riscos à saúde devido à liberação de quantidades significantes de níquel; nenhuma das panelas avaliadas liberou quantidades detectáveis de cádmio e chumbo<sup>18-20</sup>. Segundo Quintaes et al.<sup>20</sup> os principais fatores que afetam a lixiviação dos metais das panelas, de diferentes materiais, incluem a acidez do alimento, o tempo de contato entre o alimento e o recipiente e o teor de água do alimento. A área de contato, temperatura, agitação, presença de agentes quelantes no alimento e a própria qualidade da liga, são fatores que influenciam em menor escala a dissolução dos minerais contidos nos materiais das panelas. Em um dos trabalhos<sup>22</sup>, os autores propuseram o uso das panelas de ferro para o preparo de alimentos como uma fonte de ferro para vegetarianos; eles observaram um decréscimo no número de indivíduos anêmicos, dentro do grupo estudado. Diferentes autores<sup>23-28</sup> também investigaram o uso das panelas de ferro<sup>23,24,26</sup> e de aço inoxidável<sup>25</sup> como uma maneira de aumentar a ingestão de ferro. Em todos os trabalhos, os autores concluíram que o uso das panelas de ferro para preparo de alimentos é uma maneira alternativa, e de baixo custo, para aumentar a ingestão de ferro. Essa



prática foi reconhecida pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que monitorou, através de exames de sangue, o índice de ferro em indivíduos de comunidades indígenas da África; a OMS observou que a incidência de anemia é menor em comunidades que tem como hábito o uso de panelas de ferro para preparo de alimentos<sup>23</sup>.

Kawamura et al.<sup>29</sup> pesquisaram a lixiviação de ferro, cromo, níquel, chumbo e cádmio de utensílios domésticos feitos de aço inoxidável utilizando água, ácido acético 4% e ácido cítrico 0,5%, em diferentes temperaturas. Os autores concluíram que a lixiviação desses metais é muito baixa e não representa riscos de contaminação do alimento. Flint e Packirisamy<sup>30-31</sup> avaliaram a pureza dos alimentos preparados em panelas de aço inoxidável; eles também concluíram que a liberação de cromo e níquel para os alimentos é insignificante, não representando riscos à saúde.

Dantas et al.<sup>32</sup> avaliaram a lixiviação de alumínio de três tipos de panela (caçarola, de pressão e frigideira), com e sem revestimento, para diferentes tipos de alimentos. A determinação de alumínio, feita por ICP OES, demonstrou que a quantidade de alumínio liberada pelas panelas sem revestimento foi maior que a das panelas revestidas, mesmo assim, a quantidade lixiviada para os alimentos foi desprezível. Os autores afirmam que mesmo preparando duas refeições diárias nestas panelas a quantidade de alumínio ingerida é de apenas 2% do limite de ingestão diária. Gramiccioni et al.<sup>33</sup>, em um estudo similar ao realizado por Dantas<sup>32</sup>, também concluíram que, mesmo que todos os alimentos consumidos diariamente por um indivíduo fossem preparados e armazenados em panelas de alumínio, a ingestão diária estaria abaixo do limite máximo estabelecido pela OMS.

Como vimos nesta revisão, somente uma fonte bibliográfica<sup>7</sup> reporta a avaliação da lixiviação de metais e metalóides de utensílios domésticos feitos de peltre. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos para a avaliação da lixiviação de metais e metalóides de utensílios feitos de liga peltre é algo inovador.

### **3.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA ATÔMICA**

Diversas técnicas podem ser utilizadas na determinação de metais e metalóides tanto em nível de mg L<sup>-1</sup>, µg L<sup>-1</sup> e ng L<sup>-1</sup>. Dentre as mais difundidas estão as técnicas de AAS por forno de grafite (GF AAS), por chama (F AAS) e com geração de hidretos (HG AAS) e as técnicas de ICP-MS e ICP OES. O uso de todas essas técnicas é amplamente citado na

literatura para a determinação de metais em diferentes tipos de amostras, cada uma com suas vantagens e/ou desvantagens de uso. Segue abaixo uma breve descrição dessas técnicas.

### **3.2.1 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente e Espectrometria de Massas por Plasma Acoplado Indutivamente**

Por definição o plasma é um gás altamente energizado. A formação do plasma indutivamente acoplado ocorre pela passagem de argônio através de uma bobina de indução, alimentada por um sistema gerador de radiofrequência. Em suma, o plasma é um fluxo gasoso formado por íons, átomos e seus elétrons em estado altamente energizado, mantido por um fluxo constante de argônio e pelo campo magnético gerado por uma bobina de indução. A amostra deve, inicialmente, ser nebulizada, formando um aerossol, para então ser introduzida no plasma, onde ocorrerão os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, excitação e ionização<sup>34-36</sup>.

O princípio da técnica de ICP OES se baseia na detecção da radiação (fótons) emitida pelos átomos excitados (pelo ICP) ao retornarem ao seu estado fundamental. Na técnica de ICP-MS, íons formados no ICP são introduzidos no analisador de massas, no qual são selecionados de acordo com sua razão massa-carga e detectados.

Os limites de detecção do ICP OES são mais elevados que os da técnica de GF AAS, sendo comparáveis aos da F AAS, já a técnica de ICP-MS possui uma elevada sensibilidade, possibilitando a determinação de vários elementos, simultaneamente, em nível de ultra-traço. Uma desvantagem significativa do ICP é que ele não é muito tolerante a solventes orgânicos. Os depósitos de carbono tendem a se formar no tubo de quartzo, o que leva ao seu entupimento e à contaminação entre amostras sucessivas<sup>34-36</sup>.

Sem dúvida, a grande vantagem das técnicas de ICP OES e ICP-MS, em relação às técnicas de AAS, é a sua capacidade de análise multielementar. Apesar dessa grande vantagem, o custo operacional e de aquisição desses instrumentos ainda são bastante elevados, principalmente a técnica de ICP-MS, que é ainda mais sofisticada, o que a torna inviável à prática rotineira em países em desenvolvimento como o Brasil.

### 3.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica

Embora a espectrometria de absorção atômica, AAS, seja uma técnica monoelementar, ela tem sido amplamente aplicada na determinação de elementos em baixas concentrações em uma variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas ou em suspensão, podendo ser acoplada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação<sup>37</sup>. As vantagens da técnica incluem alta seletividade, exatidão, precisão e, relativa facilidade e baixo custo de operação.

O princípio da técnica se baseia no fenômeno de absorção de radiação de frequência específica por átomos livres (estado gasoso) para medir a concentração de analito em uma dada amostra. Um átomo no estado fundamental absorve quantidades de energia específica, isto é, radiação de frequência definida, emitida por uma fonte de radiação, para ser excitado. A atenuação da intensidade da radiação (emitida pela fonte) é utilizada para quantificar o analito presente na amostra.

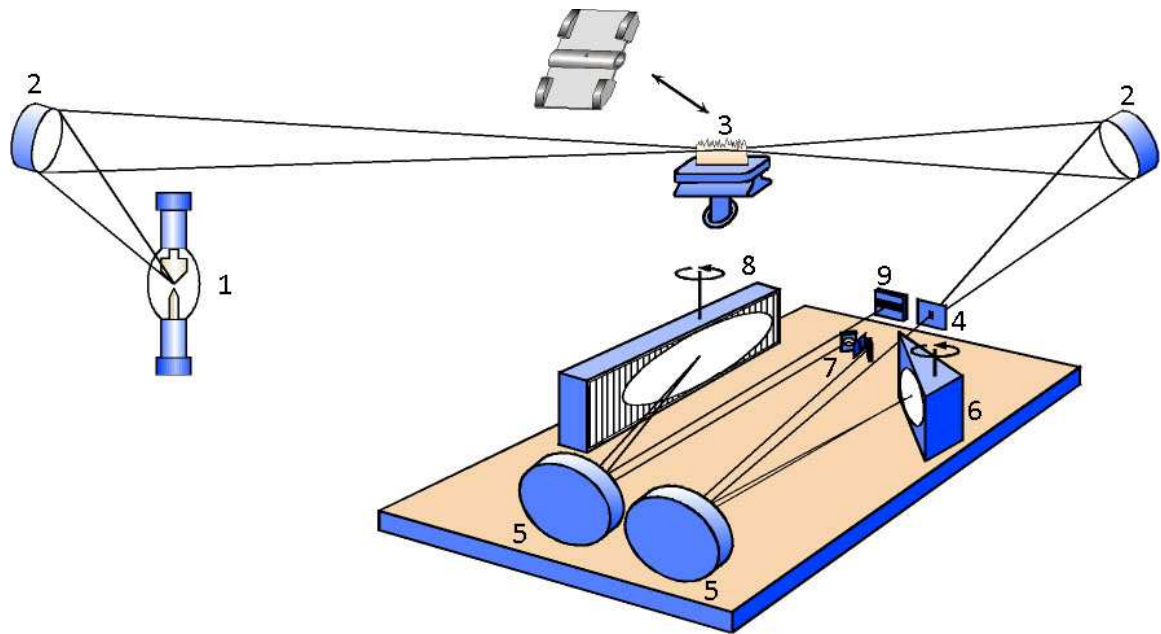
Os primeiros espectrômetros para medida de absorção atômica desenvolvidos em meados do século XIX utilizavam, sem sucesso, uma fonte contínua, uma vez que essa era a única fonte de radiação disponível na época<sup>38</sup>. Em 1952, Alan Walsh, considerado o pai da técnica de AAS, chegou à conclusão que fontes de linhas (LS) que emitissem linhas bastante estreitas seriam necessárias para medidas em AAS, considerando-se que uma resolução de aproximadamente 2 pm seria indispensável para que uma fonte contínua pudesse ser empregada<sup>38</sup>. Entretanto, com os instrumentos e monocromadores disponíveis na época esta resolução não poderia ser alcançada. Assim, instrumentos de AAS com fontes de linha (LS AAS) passaram a ser e são utilizados até hoje<sup>38-40</sup>.

As fontes de emissão de linhas, como o próprio nome sugere, consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir radiação com uma pequena largura (alguns picômetros), específicas para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução<sup>38</sup>. As fontes de radiação mais utilizadas são lâmpadas de cátodo oco. A linha analítica é separada das outras linhas espectrais através de um monocromador, que é constituído de uma fenda de entrada, de um elemento de dispersão (normalmente uma rede de difração), de espelhos para promover a reflexão da radiação e de uma fenda de saída ou fenda geométrica<sup>41</sup>. Após passar pelo monocromador, a radiação chega ao detector, normalmente um tubo fotomultiplicador, no qual é convertida em sinal elétrico, que é amplificado e convertido para fornecer a absorvância<sup>41</sup>.

A atenuação da radiação pode ser causada não somente por átomos, mas também por moléculas (absorvem radiação) e por partículas (espalham a radiação) provenientes de constituintes da matriz dando origem ao chamado fundo<sup>38</sup>. Com LS AAS só é possível medir a absorção total. O fundo deve ser determinado em uma segunda medida e subtraído da absorção total, para fornecer a absorção atômica<sup>38</sup>. Para minimizar erros provocados por mudanças rápidas do sinal de fundo com o tempo, as duas medidas, total e de fundo, devem ser realizadas em sequência rápida. Com este intuito, foram desenvolvidos vários sistemas para correção de fundo: (a) correção de fundo com fonte contínua; (b) pulso de alta corrente da fonte de emissão; (c) correção de fundo baseada no efeito Zeeman<sup>38,41</sup>.

Mesmo com o estabelecimento da LS AAS, a idéia de usar uma fonte contínua (CS) como fonte de radiação primária nunca foi esquecida<sup>38</sup>. O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foi descrito pelo grupo de Becker-Ross, em 1996<sup>42</sup>. A Figura 1 apresenta um arranjo esquemático de um HR-CS AAS, com a configuração utilizada atualmente.

A lâmpada de arco curto de xenônio (1) de alta pressão (17 bar quando fria) opera em modo *hot spot*, que é caracterizado pelo aparecimento de um plasma extremamente pequeno próximo ao cátodo, e emite radiação numa faixa contínua de 190 a 900 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos com uma distância de 1 mm entre eles. O pequeno tamanho e um típico movimento irregular do plasma requerem um sistema de estabilização rápido do feixe luminoso. Este é realizado por um piezelétrico posicionado atrás do espelho elipsoidal fora do eixo. Este dispositivo tem como objetivo manter o feixe de radiação no centro do volume de absorção<sup>43</sup>.



**Figura 1.** Representação esquemática de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais; (3) atomizador; (4) fenda de entrada do monocromador; (5) espelhos parabólicos; (6) prisma em arranjo Littrow; (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária; (8) rede *echelle*; (9) detector CCD. Adaptado da ref. 43.

A radiação da CS é focada através do atomizador para a fenda de entrada do espectrômetro usando dois espelhos elipsoidais (3) e é, então, dirigida ao monocromador duplo de alta resolução (DEMON), onde incidirá em um prisma (7) e em uma rede de difração *echelle* (9) ambos em arranjo Littrow<sup>38</sup>. O prisma é usado para dispersão da radiação incidente, uma fenda intermediária (8) separa a faixa espectral de interesse que entra no segundo monocromador, a rede de difração *echelle*, que fornece a alta resolução, de aproximadamente 2 pm por *pixel* no ultravioleta. O comprimento de onda de interesse é, desta forma, selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de motores de passo sobre os quais estes componentes estão fixados. A estabilização do comprimento de onda é realizada por uma lâmpada de neônio cujo feixe está posicionado em frente à fenda intermediária. As linhas emitidas pela lâmpada de Ne são resolvidas pela rede *echelle* e incidem sobre determinados *pixels* do detector. O *software* do instrumento confere se a linha está posicionada no *pixel* esperado para o intervalo espectral selecionado.

A radiação, altamente resolvida, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) - identificado na Figura 1 pelo número (10) - com 576 *pixels*, 200 dos quais são utilizados com propósitos analíticos. Todos os 200 *pixels*

são iluminados e lidos simultaneamente e, a intensidade de radiação é convertida em absorvância para cada *pixel* individualmente. Isto significa que todo ambiente espectral a  $\pm 200$  pm em torno da linha analítica na região do ultravioleta e até  $\pm 500$  pm na região visível torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais de AAS<sup>38,39,43</sup>. Enquanto em LS AAS só a absorvância (com chama como atomizador) ou absorvância *versus* tempo (com atomizador eletrotérmico) é medida, o detector com arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD - empregado no HR-CS AAS) acrescenta o comprimento de onda como terceira dimensão.

A intensidade de radiação da CS é cerca de duas ordens de grandeza maior do que a intensidade de uma lâmpada de cátodo oco. Como em AAS o ruído é inversamente proporcional a raiz quadrada da intensidade de radiação, uma melhora na intensidade da radiação emitida resulta em uma correspondente melhora na precisão e no limite de detecção. Como a CS tem a mesma intensidade de emissão em toda a faixa espectral de interesse, linhas secundárias podem ser utilizadas sem problemas ou perda de precisão<sup>39</sup>.

Uma importante característica do *software* é a correção automática para todos os eventos que são contínuos em relação à faixa espectral observada, isto é, eventos que influenciam similarmente todos os *pixels* do detector. Embora todos os *pixels* sejam iluminados pela mesma fonte de radiação e “lidos” simultaneamente, apenas alguns deles, usualmente o *pixel* central (no centro da linha analítica) e os *pixels* +1 e -1 (*pixels* laterais) são utilizados para medir a absorção atômica. Entretanto, mais *pixels* podem ser utilizados para as medidas (*pixels* +2 e -2, +3 e -3, +4 e -4) e, neste caso pode-se obter um considerável aumento na sensibilidade. Por outro lado, usando-se somente *pixels* laterais para avaliação sinal há um decréscimo na sensibilidade e aumento da faixa linear da curva analítica, possibilitando a determinação de amostras com elevadas concentrações do analito. Os demais *pixels* podem ser utilizados para corrigir variações na intensidade de emissão da CS bem como absorção contínua de fundo. Uma vez que todos os *pixels* são iluminados e “lidos” simultaneamente, mesmo as mudanças mais rápidas na intensidade de emissão serão perfeitamente corrigidas. O software também possibilita a correção de qualquer absorção molecular com estrutura fina rotacional, mesmo se houver uma sobreposição espectral e temporal com o sinal do analito. A correção deste tipo de fundo é feita pela subtração de um espectro de referência utilizando um algoritmo de mínimos quadrados<sup>43</sup>.

A técnica de AAS pode ser subdividida de acordo com o tipo de atomizador utilizado e a forma de introdução de amostra da seguinte maneira: AAS por chama, AAS por forno de

grafite e AAS por geração de hidretos. A geração de hidretos é uma forma de introdução da amostra em um atomizador, o qual pode ser tubo de quartzo, forno de grafite entre outros que serão discutidos mais adiante. Estas técnicas podem ser utilizadas tanto com espectrômetros de fonte de linha como com espectrômetros com fonte contínua; os princípios, processos, reações e características dos atomizadores são exatamente iguais nos dois tipos de instrumentos. Segue abaixo uma breve descrição de cada uma das técnicas.

### 3.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

A técnica de chama é a mais antiga das técnicas de AAS. Devido a sua simplicidade e baixo custo, ela é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de elementos traço e também para determinação de elementos essenciais, por isso é difícil imaginar laboratórios de análises de rotina sem esta técnica. Contudo, a técnica apresenta baixos limites de detecção e problemas de interferência de matriz, o que leva a combinação da técnica com algum procedimento de preparo de amostra e/ou métodos de pré-concentração, que normalmente tem a finalidade não só de melhorar os limites de detecção, mas também de separar o analito da matriz, minimizando os problemas de interferência<sup>37,41</sup>.

Na atomização por chama, a solução da amostra é convertida em um aerosol em um nebulizador e transportada para a chama. A chama deve ter energia suficiente para não só vaporizar como também atomizar a amostra. Atualmente queimadores com pré-mistura e chamas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno são geralmente empregadas.

A HR-CS AAS, em combinação com a técnica de chama (HR-CS FAAS), se torna ainda mais vantajosa, possibilitando a determinação sequencial de vários elementos. Diferentemente dos fornos de grafite, que apresentam limitações devido ao comportamento termoquímico bastante distinto entre os elementos, a técnica de chama pode ser utilizada na determinação sequencial, uma vez que não tem esse tipo de limitação<sup>37</sup>. Com a HR-CS F AAS o comprimento de onda desejado é selecionado de forma rápida pelo sistema do monocromador, além disso, outras condições de operação, como a estequiometria da chama e a altura do queimador, podem ser selecionadas de forma independente para cada elemento. Como comentado acima, na Seção 3.2.2, a lâmpada de arco curto de xenônio emite radiação em um espectro contínuo de 189 a 900 nm com a mesma intensidade, o que permite a utilização de linhas secundárias sem nenhum comprometimento da razão sinal/ruído. Com isso, analitos presentes em faixas de concentrações diferentes podem ser determinados,

sequencialmente, a partir de uma mesma solução, eliminando a etapa de diluição da amostra<sup>37,41,43,44</sup>.

### 3.2.2.1.1 Determinação da composição de ligas metálicas usando F AAS

A técnica de F AAS é simples, barata, de fácil operação e amplamente disponível, tornando-a atrativa para a determinação da composição de ligas metálicas. A análise de ligas metálicas, por F AAS, requer uma etapa de preparo da amostra para a dissolução do analito em soluções aquosas; geralmente etapas de dissolução ácida são empregadas. Na literatura, diferentes métodos de preparo e pré-concentração de amostras são propostos para a determinação de elementos presentes em menores concentrações nas ligas metálicas, geralmente como contaminantes<sup>45-55</sup>. Entretanto, o maior problema é a sua baixa sensibilidade para a análise de traços. A fim de superar esta limitação, vários pesquisadores propõem o uso de etapas de pré-concentração usando como fase sólida os mais diversos materiais<sup>45-55</sup>.

O uso da técnica de F AAS para determinação da composição de ligas metálicas, ou seja, para a determinação de elementos presentes em concentrações mais elevadas,  $\text{g kg}^{-1}$ , não é reportado na literatura. Neste trabalho o uso da HR-CS F AAS é proposto para a determinação sequencial de chumbo e antimônio em amostras de liga peltre, após dissolução ácida, sem o emprego de etapas de pré-concentração.

Alguns autores reportaram, com sucesso, o emprego da HR-CS F AAS para a determinação sequencial de vários analitos em diferentes matrizes. Gomes Neto e colaboradores reportaram com sucesso o emprego da HR-CS F AAS para a determinação multielementar, de elementos majoritários e minoritários em amostras de tecidos de plantas<sup>44,56</sup>, em óleos lubrificantes<sup>57,58</sup> e em extratos de solo<sup>59</sup>. Os autores concluíram que a técnica foi eficiente para a determinação multielementar sequencial e, que o emprego de linhas secundárias e *pixels* laterais para avaliação do sinal, permitiram a determinação de elementos majoritários e minoritários em uma mesma amostra, sem a necessidade de diluição da mesma. Nunes et al.<sup>60</sup> utilizaram a técnica de HR-CS AAS para a determinação multielementar de cobre, ferro, níquel e zinco em óleos vegetais, utilizando microemulsões como método de preparo das amostras. Os resultados foram concordantes com os obtidos por ICP OES.

No caso do peltre, sabemos que o estanho é o constituinte majoritário da liga, estando presente em concentrações de 90%, já o antimônio pode estar presente em uma faixa de 4% e



o chumbo, segundo a legislação, não pode exceder a concentração de 0,5%. Ou seja, a concentração de estanho é cerca de 200 vezes maior que a de chumbo e, a de antimônio, é pelo menos 10 vezes maior que a de chumbo. O emprego da determinação sequencial por HR-CS F AAS, neste caso, possibilita, como observado pelos autores citados acima, o uso de linhas secundárias e *pixels* laterais para a avaliação do sinal, eliminando eventuais dificuldades relacionadas à presença de analitos em faixas de concentrações tão distintas. Além disso, a técnica é mais simples que a LS F AAS e evita o uso de várias lâmpadas de cátodo oco. Vale salientar também, que a literatura não reporta nenhum estudo sobre análise de ligas metálicas por HR-CS AAS. Portanto, neste trabalho a técnica será aplicada para a determinação sequencial de chumbo e antimônio em amostras de ligas peltre.

### 3.2.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite

A técnica de GF AAS foi desenvolvida por L'vov em 1959. Nesta técnica, o forno de grafite é aquecido por resistência a passagem de uma alta corrente elétrica a baixa voltagem através do forno<sup>41</sup>. Para a medida em forno de grafite, um volume conhecido de amostra, usualmente entre 10 e 40  $\mu\text{L}$ , é dispensado dentro do forno e a temperatura é aumentada gradativamente para remover o solvente e os concomitantes, tanto quanto possível, antes da etapa de atomização ser alcançada<sup>41</sup>. Uma vez que toda a alíquota de amostra introduzida no forno é atomizada em um curto intervalo de tempo (tipicamente em 1 s), um sinal em forma de pico e em função do tempo, é gerado<sup>41</sup>. A área deste sinal, absorvância integrada, é proporcional a massa de analito inserida no forno. Programas típicos de temperatura incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza do forno<sup>61</sup>.

A introdução do conceito Forno-Plataforma de Temperatura Estabilizada (STPF) por Slavin et al.<sup>62</sup> tornou a técnica de GF AAS altamente sensível, versátil e confiável para a determinação de traço e ultra traço em uma ampla variedade de matrizes. As condições STPF podem ser assim resumidas:

- a) atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do forno;
- b) uso de fornos de grafite recobertos piroliticamente;
- c) medida de absorvância integrada;
- d) uso de forno aquecido transversalmente;
- e) aquecimento rápido durante a atomização;
- f) uso de modificador químico;

- g) correção de fundo eficiente e,
- h) eletrônica rápida.

Na GF AAS, o programa de temperatura é utilizado para fazer uma separação “*in situ*” do analito e dos contaminantes antes da atomização. Elevadas temperaturas de pirólise são requeridas para separar efetivamente os contaminantes. Entretanto, para que o analito não seja volatilizado durante a etapa de pirólise, existe uma temperatura máxima que pode ser aplicada e, para determiná-la, são feitas curvas de pirólise. Os elementos químicos podem estar presentes nas amostras em diferentes formas químicas, as quais podem diferir substancialmente em suas propriedades físicas e, assim, em suas volatilidades. Portanto, a curva de pirólise depende da matriz e da espécie do elemento presente na amostra, geralmente desconhecida. A fim de tornar as propriedades químicas e físicas do analito nos padrões de calibração e nas amostras o mais próximas possível, são empregados modificadores químicos. A função do modificador é estabilizar termicamente os compostos do analito e/ou atuar na matriz da amostra, minimizando interferências espectrais e não espectrais<sup>41</sup>. A mistura de nitratos de paládio e magnésio (Pd-Mg), proposta por Schlemmer e Welz<sup>63</sup>, é conhecida como modificador universal. Outros modificadores químicos como a mistura de nitrato de magnésio e fosfato de amônio e fosfato, sozinho ou em combinação com outros modificadores, tem sido bastante utilizados<sup>41</sup>.

A técnica de GF AAS tem sido bastante empregada na determinação de metais em diversos tipos de matrizes devido a sua excelente sensibilidade, permitir o emprego de amostras com elevado teor de matéria orgânica e viscosidade e, por permitir, em muitos casos, a calibração contra padrões aquosos<sup>41</sup>. Além disso, permite a análise direta de amostras sólidas, dispensando etapas de pré-tratamento da amostra como a dissolução ou a decomposição da amostra, o que demanda muito tempo, envolvendo longo tempo de preparo, com riscos de perda de analito por volatilização ou contaminação e necessidade de grandes quantidades de reagentes, principalmente ácidos concentrados, tornando-se uma etapa crítica<sup>64</sup>.

A técnica de GF AAS oferece limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza melhores que a F AAS. Esses menores limites de detecção devem-se ao maior tempo de permanência do analito no atomizador e maior percentagem de atomização da amostra introduzida, virtualmente 100% para GF AAS, enquanto para a F AAS apenas 5% da solução aspirada chega à chama<sup>61</sup>.

### 3.2.2.2.1 Determinação de elementos traço em bebidas por GF AAS

De modo geral a técnica de GF AAS é bastante empregada na determinação de metais nos mais variados tipos de matrizes por sua sensibilidade e reduzida suscetibilidade à interferências, características que à tornariam vantajosa para a determinação direta de elementos-traço em bebidas e vinagre tinto. Porém, a literatura é escassa no que concerne a determinação de metais em bebidas por GF AAS.

A maioria das publicações sobre a determinação de metais em vinhos envolve algum procedimento de preparo de amostras. Mihaela et al.<sup>65</sup> determinaram chumbo por GF AAS após mineralização das amostras em forno de microondas; os autores obtiveram uma recuperação (do analito adicionado a amostra) média de 67%, indicando a perda de parte do analito durante a etapa de mineralização ou alguma interferência durante a etapa de determinação. Jos et al.<sup>66</sup> determinaram diferentes elementos em vinhos espumantes, empregando uma etapa de degaseificação e digestão com  $H_2O_2$  e  $H_2SO_4$ . Moreno et al.<sup>67</sup> determinaram níquel, cádmio e chumbo em amostras de vinho após redução das amostras à cinzas, à 450 °C, e diluição com  $HNO_3$ . Outros autores<sup>68-71</sup> usaram, simplesmente, uma diluição das amostras com  $HNO_3$ , como etapa de preparo da amostra. Capelo et al.<sup>72</sup> desenvolveram um procedimento para a extração de metais do mosto, usando ultrassom e uma mistura de  $HNO_3$  e  $H_2O_2$ ; os autores observaram que empregando este método de extração a etapa de digestão ácida da amostra em forno de microondas não era necessária. Mais recentemente, algumas publicações reportaram a determinação direta de cádmio<sup>73</sup>, chumbo<sup>74</sup> e determinação simultânea de arsênio, cádmio, chumbo e cobre<sup>75</sup> em amostras de vinho usando paládio ou a mistura de nitrato de paládio e magnésio (Pd–Mg) como modificador químico. Todos os autores encontraram uma boa correlação entre os valores obtidos por análise direta e por digestão ácida.

Husáková et al.<sup>76</sup> determinaram arsênio em cerveja por GF AAS e amostragem direta usando padrões aquosos para a calibração e lâmpada de deutério como corretor de fundo. Os resultados obtidos foram comparados com os das amostras digeridas em forno de microondas e posterior determinação por ICP-MS. Caldas et al.<sup>77-79</sup> publicaram diferentes trabalhos sobre a determinação simultânea de arsênio, cobre e chumbo em cachaça, sem nenhum pré-tratamento das amostras, utilizando a GF AAS. Os resultados obtidos por GF AAS foram comparados com os obtidos por ICP-MS.

Ndung'u et al.<sup>80</sup> observaram que a precisão na determinação de chumbo em amostras de vinagre tinto, usando GF AAS, melhorou quando digestão ácida foi utilizada ao invés de amostragem direta. Os autores constataram a presença de compostos orgânicos voláteis de chumbo nas amostras e recomendam a otimização do programa de temperatura do forno de grafite, para evitar perdas de analito. Cocchi et al.<sup>81</sup> compararam diferentes tratamentos de amostra para a determinação de metais em *aceto balsâmico* por GF AAS; os ensaios de recuperação, utilizando etapa de mineralização das amostras, apresentaram baixos valores de recuperação, 55 e 67%, para cádmio e chumbo, respectivamente. Oliveira et al.<sup>82,83</sup> determinaram chumbo em amostras de vinagre tinto, diretamente, por GF AAS, usando uma combinação de modificadores permanentes e a mistura de Pd–Mg como modificador convencional. Resultados comparativos e os valores obtidos nos testes de recuperação demonstraram que o prévio tratamento das amostras não é necessário para a determinação precisa de chumbo em amostras de vinagre tinto por GF AAS.

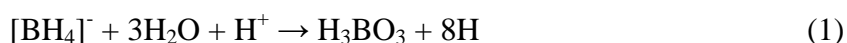
Neste trabalho a viabilidade, desenvolvimento e otimização de métodos envolvendo a GF AAS serão foco de investigação para a determinação direta de cádmio e chumbo em amostras de cachaça, cerveja, vinagre tinto e vinhos tinto e branco. Como já discutido acima, a análise direta das amostras tem inúmeras vantagens, sendo ideal para aplicação rotineira. No intuito de agilizar ainda mais os procedimentos de rotina, a possibilidade de utilizar um único método para a determinação de um dado analito em diferentes matrizes será avaliada.

### 3.2.2.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

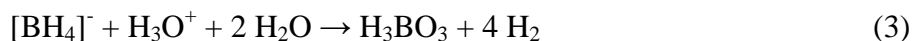
A técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) baseia-se na conversão do analito, da fase líquida, à seu hidreto volátil gasoso para sua introdução no atomizador. A conversão desses elementos à uma espécie volátil gasosa tem duas vantagens – primeiramente, o analito é separado da matriz e segundo, o analito pode ser pré-concentrado a partir da fase gasosa, o que resulta em maior sensibilidade e uma supressão das interferências na fase de atomização. A técnica de HG AAS é uma das favoritas para a determinação de traços de analitos importantes como arsênio, antimônio, bismuto, chumbo, estanho e selênio devido a sua simplicidade, seletividade e sensibilidade. O processo de determinação de elementos formadores de compostos voláteis por AAS envolve três etapas independentes: (1) preparo da amostra; (2) geração do composto volátil, e (3) atomização e detecção<sup>84-86</sup>.

Os hidretos podem ser gerados através de três modos diferentes: fluxo contínuo, injeção em fluxo e batelada. A geração de hidretos (HG) consiste na liberação do hidreto a partir da solução da amostra, isto é, conversão do analito presente na amostra à hidreto e sua transferência para a fase gasosa e transporte do hidreto, por um fluxo de gás de arraste, para o atomizador/detector<sup>87</sup>. É importante que o analito presente na amostra esteja no estado de oxidação ótimo para a HG. No caso do antimônio, arsênio, selênio e telúrio, que normalmente estão presentes em maiores estados de oxidação, é necessária uma etapa de pré-redução uma vez que analitos em maiores estados de oxidação não são convertidos a hidretos ou sua conversão é menos eficiente. Diferentes procedimentos para pré-redução são descritos na literatura. Em essência, os procedimentos para pré-redução de As<sup>+5</sup> e Sb<sup>+5</sup> são similares; a maioria dos procedimentos emprega iodeto de potássio e/ou ácido ascórbico e, mais recentemente, L-cisteína. Normalmente a pré-redução de Se<sup>+4</sup> e Te<sup>+4</sup> consiste em aquecer as amostras com HCl por 25-30 minutos à 95-100 °C<sup>87</sup>.

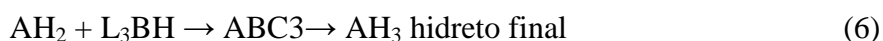
Várias reações químicas tem sido usadas para converter o analito, presente em uma amostra, a hidreto. A redução do analito pelo tetrahidroborato em meio ácido (geralmente HCl) é geralmente empregada para HG. O mecanismo da reação de redução do analito pelo tetrahidroborato tem sido bastante discutido<sup>87</sup>. Até pouco tempo o mecanismo mais aceito era o do “hidrogênio nascente”, pelo qual o BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, em meio ácido, era decomposto rapidamente em ácido bórico e hidrogênio nascente através da reação:



o analito (A) seria reduzido a hidreto pelo hidrogênio nascente resultante da reação (1)<sup>87</sup>. Porém, recentemente em duas revisões extensas da literatura<sup>88,89</sup>, após uma crítica discussão sobre os mecanismos envolvidos nas reações de formação de hidretos voláteis, os autores rejeitaram definitivamente a hipótese do hidrogênio nascente e propuseram um novo mecanismo baseado na transferência direta do hidrogênio do átomo de boro para o átomo do analito, através de um complexo do tipo analito-hidreto de boro. Nesse caso, o BH<sub>4</sub><sup>-</sup> é hidrolisado, formando uma série de intermediários do tipo [L<sub>x</sub> BH<sub>4-x</sub>]<sup>n</sup>, (L = H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, etc, x é a carga), e ácido bórico e H<sub>2</sub> como produtos finais. A representação estequiométrica da reação é:



A sequência de reações abaixo mostra como ocorre a formação do hidreto (neste caso de hidretos de arsênio, bismuto e antimônio, que são do tipo  $\text{AH}_3$ ) baseado no mecanismo da transferência direta do hidreto do boro para o analito:



onde ABC representa o complexo do analito-boro e  $\text{L}=\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.<sup>88</sup>. Os átomos de hidrogênio do hidreto procedem de moléculas diferentes de borano<sup>88</sup>.

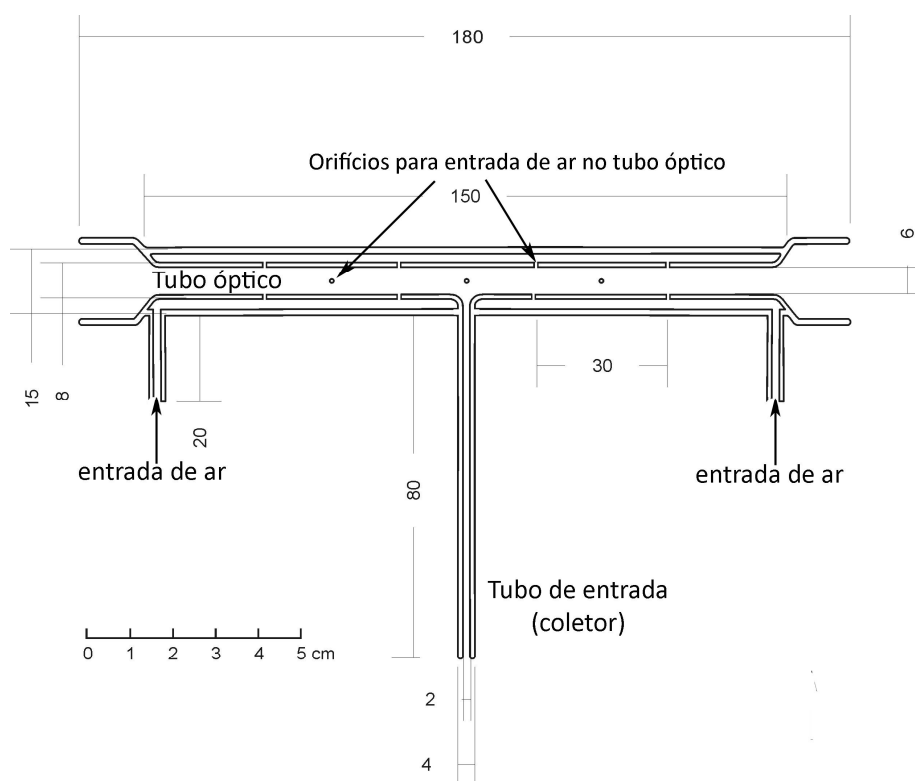
Em HG, sempre se trabalha com excesso de várias ordens de grandeza de redutor em relação ao analito, conseqüentemente, há geração de grande quantidade de hidrogênio, o qual desloca o hidreto formado da mistura reacional para a fase gasosa. Muitas vezes, um gás de purga é misturado aos reagentes antes deles entrarem no separador gás-líquido ou é borbulhado no próprio separador, para auxiliar a liberação dos hidretos da solução, diminuindo a demanda de redutor<sup>87</sup>.

O hidreto, após gerado, é carregado, com o auxílio do gás de purga, ao atomizador. A atomização pode ser feita em vários tipos de atomizadores: tubo de quartzo (QTA), chama difusa, forno de grafite, atomizadores metálicos, chama com gás de proteção, entre outros dispositivos menos utilizados. Dentre os atomizadores citados, sem dúvida, os mais empregados são o tubo de quartzo e forno de grafite<sup>84</sup>.

A principal vantagem do uso de atomizadores de tubo de quartzo (QTA), em relação aos fornos de grafite, é que eles possibilitam maior tempo de permanência dos átomos livres no caminho óptico, resultando em maior sensibilidade, além disso, o ruído do sinal de fundo é baixo e com isso há um ganho no limites de detecção. As principais desvantagens do QTA são a baixa resistência a interferências na etapa de atomização e, geralmente, baixa linearidade nas curvas de calibração. As dificuldades inerentes ao QTA estão relacionadas ao fato dos átomos livres, após deixarem a nuvem atômica, poderem sofrer reações químicas. Essas dificuldades podem ser eliminadas se o analito for mantido no estado de átomo livre, o que pode ser alcançado através da reatomização do analito por radicais de hidrogênio. Como

comentado acima, o hidrogênio é um sub-produto da reação de HG e, quando reage com o oxigênio, produz radicais hidrogênio<sup>86,90,91</sup>.

Visando superar as dificuldades associadas ao uso do QTA, Dědina e Matoušek<sup>90,91</sup> desenvolveram um multiatomizador, do inglês “*multiatomizer - multiple microflame quartz tube atomizer*”, mostrado na Figura 2. O multiatomizador é um QTA modificado, composto por um tubo óptico com dois tubos concêntricos, o tubo interno que possui pequenos orifícios que permitem a passagem de gases (ar ou mistura de oxigênio e argônio) e um tubo externo fechado, com configuração similar a de um QTA convencional. O multiatomizador é aquecido eletrotermicamente. A cavidade entre os dois tubos é usada para carrear oxigênio (através da inserção de ar ou uma mistura de oxigênio e argônio) para o tubo interno, através dos orifícios distribuídos ao longo do tubo óptico. Quando o oxigênio entra em contato com o hidrogênio do tubo óptico (oriundo da HG) formam-se microchamas nos orifícios, as quais geram radicais hidrogênio, que estabilizam a nuvem atômica ao longo do tubo óptico. Isto é refletido no aumento da linearidade da curva analítica e em uma melhora de uma a duas ordens de grandeza na resistência a interferentes, comparado ao QTA convencional.



**Figura 2.** Esquema de um multiatomizador de quartzo. Figura cedida por Jan Kratzer.

Os hidretos gerados podem sofrer dois procedimentos distintos: (i) serem diretamente transportados para o atomizador e atomizados, procedimento denominado método de transferência direta ou atomização *on-line*; (ii) ou podem ser pré-concentrados (do inglês “*trapping*”), onde eles são primeiramente coletados e depois atomizados<sup>87</sup>. A pré-concentração pode ser feita em um dispositivo especial, usualmente um coletor criogênico ou diretamente no atomizador, neste último caso chamado de pré-concentração “*in situ*”. Como consequência, baixos limites de detecção podem ser obtidos usando-se um sistema simples de HG AAS, uma boa alternativa aos sofisticados e caros instrumentos de ICP-MS<sup>84,92,93</sup>.

A pré-concentração no atomizador pode ser feita tanto em fornos de grafite, atomizador bem estabelecido<sup>87,94,95</sup>, assim como em QTA, que envolve equipamentos mais simples e de menor custo<sup>86</sup> e em atomizadores metálicos<sup>86,87,96-100</sup>. O procedimento de pré-concentração consiste em duas etapas: (i) coleta e (ii) volatilização/ atomização. Na primeira etapa, o analito, na forma de hidreto, é carregado do gerador até o coletor, onde é retido e, na segunda etapa, o analito retido é volatilizado e atomizado. A eficiência do coletor será maior quanto maior for a fração de hidreto nele retida. Para o ótimo desempenho do método é desejável que o hidreto gerado seja completamente retido no coletor. A eficiência de volatilização é definida pela fração do analito coletado que é volatilizado. A eficiência de pré-concentração, definida como a eficiência global da etapa de coleta, volatilização e atomização, é calculada pela razão da área do pico obtida no modo de pré-concentração e no modo atomização com transferência direta. O sinal obtido pelo modo de transferência direta é utilizado como referência.

### **3.2.2.3.1 Pré-concentração “*in situ*” de hidreto de antimônio em atomizador de quartzo**

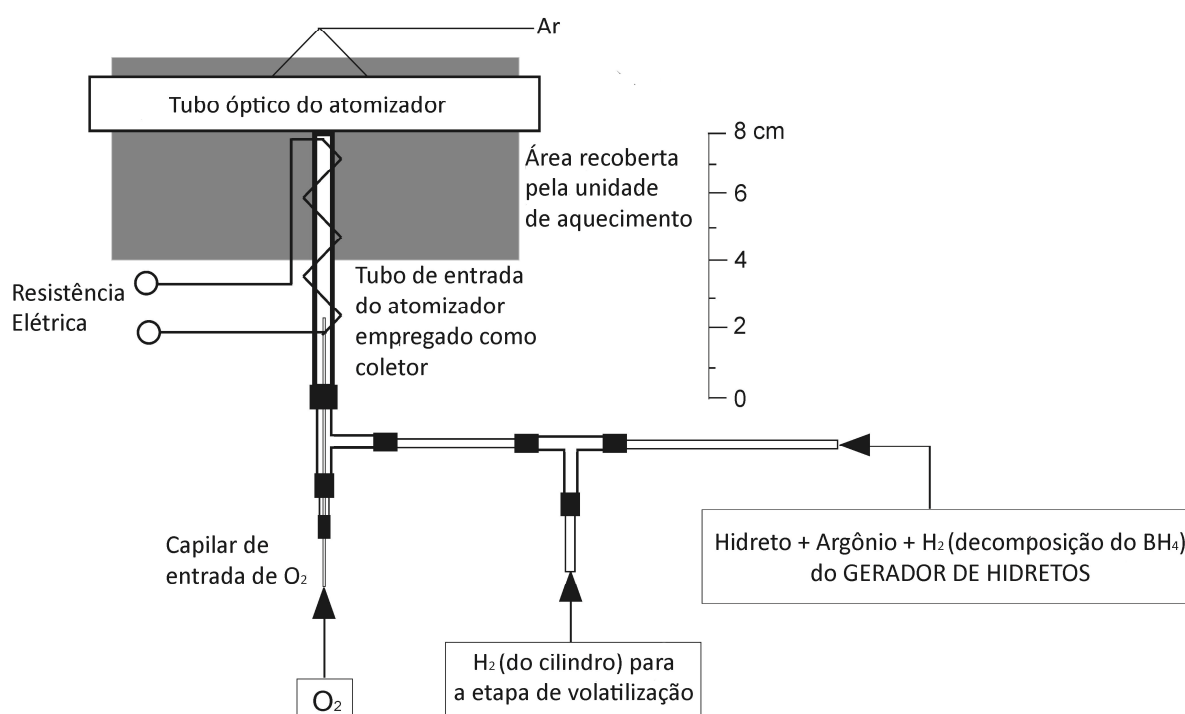
Korkmaz et al.<sup>101</sup> propuseram o uso de um pequeno tubo de quartzo como coletor de hidreto de antimônio (estibina,  $\text{SbH}_3$ ), e subsequente atomização em um multiatomizador. O tubo de quartzo era conectado ao atomizador através de um tubo Tygon e aquecido eletrotermicamente, de forma independente do multiatomizador. A eficiência de pré-concentração/volatilização desse sistema foi de 65%. Segundo os autores, a razão mais séria para a baixa eficiência de pré-concentração/volatilização era o gradiente de temperatura entre o coletor e o atomizador, portanto, para melhorar o desempenho do sistema seria necessário integrar o multiatomizador e o coletor, evitando zonas de conexão, com temperaturas inferiores. Experimentos posteriores<sup>102</sup> indicaram que o principal motivo da incompleta pré-



concentração/volatilização eram as perdas de analito durante a etapa de pré-concentração, devido a presença de hidrogênio proveniente do HG. A maneira mais simples de remover o hidrogênio era queimando-o com excesso de oxigênio. Kratzer e Dědina propuseram, então, o uso do QTA convencional externamente aquecido, para a coleta de antimônio<sup>102</sup> e bismuto<sup>103</sup>. A única diferença em relação ao sistema usado normalmente para atomização em QTA, é que um fluxo de oxigênio (em excesso estequiométrico em relação ao hidrogênio proveniente do HG) foi introduzido através do canal de entrada do atomizador. Todo hidrogênio liberado na reação de decomposição do  $\text{BH}_4^-$  era queimado em uma chama, localizada bem próxima a junção entre o tubo de entrada e o tubo óptico. Na chama, o hidreto do analito, provavelmente, é convertido à óxidos, os quais são retidos na superfície do atomizador devido à interação com o quartzo. As espécies do analito só podem ser volatilizadas sob excesso de hidrogênio e à elevadas temperaturas. A volatilização do analito retido foi feita somente pela interrupção do fluxo de oxigênio, a bomba peristáltica foi mantida ligada, produzindo hidrogênio a partir da decomposição do  $\text{BH}_4^-$ , o qual foi suficiente para a liberação do analito. Com essas modificações, a eficiência de pré-concentração foi de 100% para antimônio e de 70% para bismuto<sup>102</sup>. No caso do bismuto, a eficiência de pré-concentração aumentou para 100% quando fluxos maiores de hidrogênio foram introduzidos na etapa de volatilização, para tanto, foi necessário empregar um canal adicional de hidrogênio diretamente de um cilindro<sup>103</sup>. Entretanto, esse sistema não foi eficiente para outros elementos formadores de hidretos.

Posteriormente, Kratzer e Dědina<sup>93</sup> propuseram um novo sistema para a pré-concentração de hidreto de arsênio e selênio. O sistema desenvolvido por Kratzer e Dědina<sup>93</sup>, mostrado na Figura 3, é um multiatomizador de quartzo com o tubo de entrada modificado para ser usado como coletor de hidreto e acomodar um canal de oxigênio, utilizado para queimar o hidrogênio durante a etapa de coleta. O capilar de entrada de oxigênio, fixado a 5 cm do tubo óptico, permite que a chama  $\text{H}_2/\text{O}_2$  queime constantemente durante toda a etapa de pré-concentração. A chama é acesa no momento em que o canal de oxigênio é aberto, dessa maneira 5 cm do tubo de entrada, entre a chama e o tubo óptico, formam uma atmosfera livre de hidrogênio. Uma resistência elétrica com 6 cm de extensão, reveste externamente o tubo de entrada, cobrindo toda a extensão do coletor. Essa resistência é conectada a uma fonte de energia e, através da aplicação de diferentes correntes elétricas, pode-se variar a temperatura do coletor, independentemente do aquecimento do tubo óptico. Esta seção do tubo de entrada serve então como um eficiente coletor, onde sob excesso de oxigênio, o

hidreto do analito é, provavelmente, convertido a óxidos e retido na superfície de quartzo. Para a volatilização e atomização das espécies de analito retidas, o braço de entrada é aquecido à temperatura de volatilização (se a mesma for diferente da temperatura de coleta), quando a temperatura é atingida, a entrada de oxigênio é interrompida e substituída pelo hidrogênio. Sob excesso de hidrogênio e elevadas temperaturas, a interação entre o analito e a superfície de quartzo provavelmente são enfraquecidas e o óxido no analito é reduzido pelo hidrogênio. O analito é então volatilizado e transportado para o tubo óptico do multiatomizador (idêntico ao mostrado na Figura 2), onde é atomizado<sup>86,93</sup>.



**Figura 3.** Esquema do atomizador e pré-concentrador de hidretos. Figura cedida por Jan Kratzer<sup>93</sup>.

Dědina et al.<sup>93,104</sup> propuseram o uso do multiatomizador para a pré-concentração de hidretos de antimônio, arsênio, bismuto e selênio. A eficiência de pré-concentração para antimônio, arsênio, bismuto e selênio, respectivamente, foi de 100%, 50%, 100% e 70%<sup>93,104</sup>. Os limites de detecção empregando a pré-concentração de hidreto de antimônio e bismuto no multiatomizador foram na faixa de  $\text{pg mL}^{-1}$ . Os processos descritos acima são chamados de “pré-concentração no atomizador”, do inglês “*in atomizer collection*”, uma vez que a retenção do hidreto é feita no tubo de entrada, que faz parte do atomizador.

Esses resultados preliminares demonstram que a técnica de HG AAS com pré-concentração “in situ” em multiatomizador é muito promissora e atrativa para a análise de ultra traços, além disso, ela requer instrumento simples e barato, disponível comercialmente e, com baixo custo de operação. Considerando-se todas essas vantagens da técnica, a viabilidade do emprego do método de pré-concentração em multiatomizador para a determinação de antimônio em amostras lixiviadas de copos de peltre será investigada.

Conforme exposto nesta revisão, a literatura é bastante escassa quando se trata da avaliação da lixiviação de metais e metalóides de utensílios domésticos feitos de peltre e da determinação da composição da liga peltre. Portanto, este trabalho deverá contribuir para o desenvolvimento científico pois, através dele, novos métodos analíticos serão propostos para avaliar a composição da liga peltre e a lixiviação de metais para diferentes bebidas. Ainda, diagramas de Pourbaix serão utilizados com o intuito de interpretar os resultados obtidos nos estudos de lixiviação. Vale ressaltar também, que os métodos propostos para a determinação de cádmio e chumbo em diferentes bebidas e vinagre podem ser aplicados não só para avaliar a lixiviação de copos de peltre, mas também para controlar a qualidade das bebidas e vinagre.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho pode ser dividido em três grandes partes, cada uma delas realizada em uma instituição distinta:

**1ª Parte** - Laboratório de Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia: *desenvolvimento de método analítico para a determinação sequencial de chumbo e antimônio em amostras de liga peltre utilizando HR-CS F AAS.*

**2ª Parte** - Laboratório de Análise de Traços do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: *desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação direta de cádmio e chumbo em diferentes líquidos usando GF AAS e avaliação da lixiviação destes metais de copos de peltre;*

**3ª Parte** - Laboratório de Análise de Traços do Instituto de Química Analítica da Academia de Ciências da República Tcheca: *desenvolvimento de método analítico via HG AAS com pré-concentração no atomizador, para a determinação de antimônio lixiviado de copos de peltre para solução de ácido acético;*

Independentemente do local onde os experimentos foram realizados, os mesmos procedimentos relativos à limpeza do material, pureza dos reagentes e ensaios de lixiviação foram adotados e, com o intuito de simplificar o texto, esses procedimentos serão descritos de maneira genérica. Após, cada uma das partes experimentais, citadas acima, serão descritas, em detalhes, em sessões distintas.

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os frascos utilizados para armazenar as amostras, soluções padrão e de modificador, assim como toda vidraria utilizada para a preparação das soluções, foram lavados e descontaminados através da imersão destes em um banho de 10% (v/v) de ácido nítrico em água ultra pura, por pelo menos 24 horas. Após, os frascos foram enxaguados com água ultra pura em excesso.

Reagentes de grau analítico foram usados exclusivamente. Todas as soluções foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), resultando em uma água com uma resistividade de 18 M $\Omega$ cm a 25 °C.

## 4.2 COPOS DE LIGA PELTRE

Os copos de peltre foram adquiridos na cidade de São João del Rei, em Minas Gerais, provenientes de três fabricantes diferentes, aqui nomeados como A, B e C. A fim de investigar a influência da solda na lixiviação de metais, foram investigados copos com e sem solda, com um volume máximo de 300 e 30 mL, respectivamente. Os copos foram identificados com números de 1 a 6 da seguinte forma: A1,..., A6; B1,..., B6 e C1,..., C6:

- copos A1, B1 e C1: solução de ácido acético 3%;
- copos A2, B2 e C2: cerveja;
- copos A3, B3 e C3: cachaça;
- copos A4, B4 e C4: vinho branco;
- copos A5, B5 e C5: vinho tinto;
- copos A6, B6 e C6: vinagre tinto.

Os copos com e sem solda foram identificados apenas pela presença ou não da solda. Após, os copos foram lavados com água ultra pura, para então, serem utilizados nos ensaios de lixiviação. A Tabela I apresenta os valores de pH para os diferentes líquidos utilizados nos ensaios de lixiviação. É importante ressaltar que as bebidas aqui estudadas possuem diferentes teores alcoólicos e, conseqüentemente, diferentes teores de água. O teor de água nos líquidos, apresentados na Tabela I, variou de 60% para a cachaça a 97% para a solução de ácido acético. Mesmo com essa variação na percentagem de água, o pH, que é uma medida definida para meio aquoso, foi utilizado como medida da acidez dos diferentes líquidos.

**Tabela I.** Valores de pH dos diferentes líquidos utilizados nos ensaios de lixiviação.

Bebidas	pH
Ácido acético 3%	2,58
Cerveja	4,00
Cachaça	6,41
Vinho branco	3,20
Vinho tinto	3,54
Vinagre tinto	2,61

### **4.3 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO E ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE LIGA PELTRE UTILIZANDO HR-CS F AAS**

#### **4.3.1 Equipamentos**

A determinação sequencial de chumbo e antimônio foi feita em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Alemanha), equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo *hot-spot*. Uma chama de ar-acetileno, com queimador de 50 mm, com altura de 7 e 6 mm, para antimônio e chumbo, respectivamente e, com vazão de acetileno de 60 L h<sup>-1</sup> para antimônio e de 65 para chumbo foi empregada. A vazão de ar foi de 508 L h<sup>-1</sup>, para ambos analitos. A avaliação do sinal foi feita nos comprimentos de onda de 212,7390 e 217,0005 nm para antimônio e chumbo, respectivamente, utilizando-se 3 pixels (central e  $\pm 1$ ). Um bloco digestor (sistema aberto) modelo 324 A 242 (Quimis, Brasil) foi usado para dissolução das amostras de peltre.

#### **4.3.2 Reagentes e soluções**

As soluções de trabalho de antimônio e chumbo foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque 1 mg mL<sup>-1</sup> Specsol (Quimlab, Brasil) de cada elemento. Todas as soluções padrões e do branco foram preparadas em HCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. No procedimento de digestão das amostras foram utilizados H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% P.A. (Merck, Alemanha) e HCl P.A. 36% (Merck, Alemanha).

#### **4.3.3 Amostras**

Três copos sem solda, idênticos aos utilizados para os ensaios de lixiviação, um de cada uma das marcas (A, B e C) foram utilizados para este estudo. As amostras foram retiradas da borda superior dos copos, com a ajuda de um alicate de corte, o qual foi lavado abundantemente com água ultrapura para evitar contaminação das amostras. Os pequenos pedaços de liga, cortados dos copos, foram lavados com água ultra pura em abundância e deixados secar a temperatura ambiente. Após, as amostras foram pesadas (0,5 g) em vidro

relógio e transferidas para os tubos do bloco digestor. O HCl, 5 mL, foi adicionado lentamente sobre as amostras. Após, sobre os tubos das amostras, foram colocados os dedos frio<sup>105</sup>, e deixado reagir durante a noite, sem aquecimento. Na manhã seguinte foi adicionado 600 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e deixado reagir por cerca de 30 minutos, até eliminar todos os resíduos pretos existentes nos tubos. As amostras foram transferidas para frascos volumétricos e avolumadas para 30 mL. Todas as amostras e soluções dos brancos foram preparadas em triplicata. As amostras dissolvidas, foram diluídas 3 vezes antes das medidas.

Para os ensaios de recuperação, a adição dos analitos foi feita de duas maneiras distintas. Em um primeiro ensaio, os analitos foram adicionados às amostras já dissolvidas, antes da diluição das mesmas para as medidas, resultando em uma concentração final de 50 mg L<sup>-1</sup> de antimônio e 1 mg L<sup>-1</sup> de chumbo. Para o outro ensaio de recuperação, foi feito um novo procedimento de dissolução da amostra C, com a adição de 4,5 mL e de 90 µL da solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de antimônio e chumbo, respectivamente, antes da dissolução. As amostras, após dissolvidas, foram transferidas para frascos volumétricos e o volume foi completado a 30 mL, resultando em concentrações finais de 150 e 3 mg L<sup>-1</sup> de antimônio e chumbo, respectivamente. No momento das medidas, as amostras foram diluídas 3 vezes, dessa forma, as concentrações finais de antimônio e chumbo foram as mesmas do outro ensaio de recuperação: 50 mg L<sup>-1</sup> de antimônio e 1 mg L<sup>-1</sup> de chumbo.

#### **4.3.4 Procedimento para as medidas com HR-CS F AAS**

As medidas de cada padrão e amostra seguiram sempre a mesma ordem, primeiro a medida para o antimônio e após a medida para chumbo. As condições de chama foram selecionadas automaticamente pelo *software* para cada analito.

A otimização dos parâmetros da chama foi feita, separadamente para cada analito, com uma solução padrão, multielementar, contendo 5 mg L<sup>-1</sup> de chumbo e 125 mg L<sup>-1</sup> de antimônio, seguindo as variações automáticas de altura do queimador e fluxo de acetileno do *software* do instrumento. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões multielementares de chumbo e antimônio, com as seguintes concentrações 0, 50, 150, 300, 450 e 600 mg L<sup>-1</sup> de antimônio e 0, 1, 4, 8, 16 e 20 mg L<sup>-1</sup> de chumbo.

### 4.3.5 Medidas por ICP OES

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Varian Vista PRO (Varian, Austrália) com configuração axial, equipado com um detector simultâneo de estado sólido com dispositivo de carga acoplada (CCD) foi empregado para a determinação de chumbo e antimônio. Os parâmetros instrumentais empregados foram: potência RF de 1 KW, gás do plasma 15 mL min<sup>-1</sup>; gás auxiliar 1,5 mL min<sup>-1</sup>; tempo de leitura de cada replicata 1 s; bomba 15 rpm. Para a introdução da amostra foi utilizado um nebulizador V-Groove, com câmara de nebulização Sturmam- Master. Os comprimentos de onda de 187,052 nm, 206,834 nm, 217,582 e 231,146 nm foram usados para o antimônio e de 182,143 e 220,353 nm para o chumbo. As amostras foram lidas em triplicata.

A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões multielementares de chumbo e antimônio, com as seguintes concentrações de antimônio 0, 1, 5, 25, 50, 100, 200, 400, 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> e de chumbo 0, 1, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 e 32 mg L<sup>-1</sup>. As amostras, as mesmas utilizadas para a determinação por HR-CS AAS, foram medidas sem nenhuma diluição, portanto, a concentração final de HCl nas amostras foi de aproximadamente 2 mol L<sup>-1</sup>. Os padrões foram preparados em HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, concentração de ácido correspondente às das amostras.

## 4.4 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE CÁDMIO E CHUMBO EM DIFERENTES LÍQUIDOS USANDO GF AAS E AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DESTES METAIS DE COPOS DE PELTRE

### 4.4.1 Equipamentos

A determinação de cádmio e chumbo nas amostras foi feita utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica AAS 5 EA (Analytik Jena AG, Alemanha) com lâmpada de deutério como corretor de fundo. Para as medidas dos sinais de absorvância foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de cádmio e chumbo (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha) operando a uma corrente de 3,5 mA e fenda de 0,8 nm para ambos elementos e, comprimento de onda de 228,8 e 283,3 nm, respectivamente, para Cd e Pb. As amostras, soluções padrões e de modificador foram introduzidas no forno através de um amostrador automático MPE 5



(Analytik Jena). O programa de temperatura do forno de grafite usado para a determinação de Cd e Pb é dado na Tabela II. Os experimentos foram feitos utilizando fornos de grafite piroliticamente recobertos, com aquecimento transversal e plataforma PIN. Argônio, com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil), foi usado como gás de purga.

**Tabela II.** Programa de aquecimento utilizado na determinação de cádmio e chumbo.

Etapa <sup>a</sup>	Cádmio (°C / °C.s <sup>-1</sup> / s)	Chumbo (°C / °C.s <sup>-1</sup> / s)
Secagem 1	100 / 15 / 40	100 / 15 / 40
Secagem 2	120 / 5 / 40	120 / 5 / 40
Pirólise	700 / 50 / 30	900 / 50 / 30
Atomização	1300 / 3000 / 6	2000 / 2000 / 6
Limpeza	2300 / 1000 / 4	2300 / 1000 / 4

<sup>a</sup> Fluxo de gás de 2 L min<sup>-1</sup>, exceto na atomização.

Um bloco digestor (sistema aberto) modelo 324 A 242, Quimis, Brasil, operando a uma frequência de 60 Hz com uma potência de 2000 W, foi usado para digestão das amostras após lixiviação. Um destilador de quartzo (Kurner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) foi utilizado para destilação do ácido nítrico.

#### 4.4.2 Reagentes e soluções

As soluções de trabalho, de cádmio e chumbo, foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque 1 mg mL<sup>-1</sup> Titrisol (Merck, Alemanha) de cada elemento em HNO<sub>3</sub> 0,014 mol L<sup>-1</sup>. A solução de modificador, uma mistura de 0,06% de magnésio e 0,1% de paládio, foi preparada por diluição de soluções comerciais 10,0 ± 0,2 g L<sup>-1</sup> de Mg e de Pd, ambas na forma de nitrato em 15% v/v de HNO<sub>3</sub> (Merck, Alemanha). A solução de ácido acético (aqui abreviado para HAc) para os ensaios de lixiviação foi preparada a partir de ácido acético glacial PA 99% (F. Maia, Brasil). No procedimento de digestão das amostras foram utilizados H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% P.A. (Merck, Alemanha) e HNO<sub>3</sub> P.A. 65% (Merck, Alemanha) bidestilado.

#### 4.4.3 Amostras e procedimento de lixiviação

Com o objetivo de estudar a lixiviação de cádmio e chumbo de copos feitos de ligas de estanho, diferentes líquidos foram colocados em contato com esses copos: cachaça, cerveja, vinagre tinto, vinho branco e tinto e uma solução de HAc 3%. As amostras de bebidas e vinagre tinto foram adquiridas em supermercados de Porto Alegre. Todos os ensaios de lixiviação foram feitos sem agitação das soluções em contato com os copos.

Em um primeiro estudo, os líquidos foram deixados dentro dos copos: 250 mL nos copos com solda e 10 mL nos copos sem solda. Depois de completadas as 24 horas, as amostras foram retiradas dos copos de estanho, transferidas para frascos de polietileno e armazenadas na geladeira até o momento da análise. Em seguida, os copos foram lavados, novamente somente com água ultra pura em abundância e deixados secar à temperatura ambiente.

Em um segundo momento foi feito um ensaio de lixiviação em função do tempo de contato, para tanto, 10 mL de cada solução (HAc, vinagre tinto e bebidas) foram colocados nos copos, sem solda, de tal maneira que cada copo recebeu a mesma solução que no ensaio de 24 horas, por exemplo, o A1, B1 e C1 receberam novamente uma solução de ácido acético. Nesse ensaio, as soluções foram deixadas em contato com os copos por um período de tempo de 30 minutos, 1, 2 e 3 horas. Alíquotas de 2 mL foram retiradas em cada um desses tempos e armazenadas da mesma forma, como citado anteriormente, para o ensaio de 24 horas.

Para a validação dos métodos propostos, uma alíquota das soluções retiradas dos copos da marca C, com exceção da solução de HAc, foi submetida a um procedimento de abertura por digestão ácida<sup>73</sup>. Para tanto, foi utilizado um bloco digestor com frascos abertos de 50 mL. Foram pipetados 5 mL de cada amostra diretamente nos frascos de digestão; 10 gotas de HNO<sub>3</sub> e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados as amostras. A mistura foi aquecida à 150 °C por 2 horas sob refluxo usando um sistema de digestão com “dedo frio”<sup>73,105</sup>. Após, a solução resultante da digestão foi diluída à 10 mL com água ultra pura e analisada por GF AAS. Todas as amostras foram digeridas em triplicata.

#### 4.4.4 Procedimento para as medidas com GF AAS

Para as medidas, 20 µL da solução do branco, padrão ou amostra foram inseridos dentro do forno juntamente com 10 µL da solução de modificador, 0,06% de magnésio e 0,1%

de paládio (Pd–Mg), e submetidas ao programa de aquecimento descrito na Tabela II. Soluções padrão de cádmio e chumbo, preparadas em  $\text{HNO}_3$   $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ , foram utilizadas para a otimização da quantidade de modificador, temperaturas de pirólise e atomização e para a construção das curvas de calibração. As curvas de calibração foram feitas utilizando-se padrões aquosos de cádmio na faixa de  $1,25$  à  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , correspondendo à massas de  $0,025$  à  $0,1 \text{ ng}$ , e para o chumbo de  $10$  à  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , faixa de massa de  $0,2$  à  $2 \text{ ng}$ , todos dentro da faixa de linearidade da curva analítica.

Primeiramente, foi feito um estudo da quantidade de modificador necessária para estabilizar o cádmio e o chumbo em um padrão aquoso e em uma amostra de vinho tinto, a mesma utilizada, posteriormente, para os estudos de lixiviação. Esses estudos foram feitos empregando-se temperatura de pirólise e atomização, respectivamente, de  $600$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  para o cádmio e de  $900$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para o chumbo. Após, foram construídas as curvas de pirólise para padrões e amostras oriundas de lixiviação por 24 horas em copos da marca C, sem solda. A temperatura de atomização foi fixada em  $1500$  e  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , para o cádmio e o chumbo, respectivamente, e a temperatura de pirólise foi variada de forma aleatória. No caso das curvas de atomização, foram fixadas a temperatura de pirólise,  $700$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , para cádmio e chumbo, respectivamente e variaram-se as temperaturas de atomização.

Para a otimização da quantidade de modificador, temperatura de pirólise e de atomização foi empregado um padrão de cádmio de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e de chumbo de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , resultando em uma massa de  $0,1 \text{ ng}$  e  $1 \text{ ng}$ , para cádmio e chumbo, respectivamente.

#### **4.4.5 Medidas de potencial de circuito aberto**

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em copos de peltre com solda da marca A. Cada um dos líquidos (ácido acético 3%, cachaça, cerveja, vinho branco, vinho tinto e vinagre tinto) foi colocado em um copo e o valor do potencial de circuito aberto ( $E_{\text{pca}}$ ) foi monitorado em função do tempo. A diferença de potencial entre o líquido e o copo foi medida através do multímetro digital (ALDA, Japão). Um eletrodo de calomelano, utilizado como eletrodo de referência, foi imerso no líquido e conectado ao multímetro. Os copos foram também foram conectados ao mesmo multímetro.

## **4.5 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO VIA HG AAS COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO ATOMIZADOR PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO LIXIVIADO DE COPOS DE PELTRE PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO**

### **4.5.1 Reagentes**

Soluções padrão de antimônio foram preparadas a partir de uma solução estoque de antimônio  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  (BDH, Reino Unido) por diluição em HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl (Merck). Como solução redutora foi utilizada uma mistura de  $\text{NaBH}_4$  (Sigma, Estado Unidos) 0,5% (m/v) em KOH (Merck, Alemanha) 0,4% (m/v), filtrada após preparo e mantida congelada até o uso. Ácido ascórbico (Riedel-deHaën, Alemanha) 0,5% (m/v) e iodeto de potássio (KI) (Riedel-deHaën, Alemanha) 8,0% (m/v) foram utilizados como pré-redutores. Os padrões de estanho foram preparados a partir de uma solução estoque de Sn (II)  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  (BDH, Reino Unido). Ácido acético glacial 99% (p.a., Lachema Brno, República Tcheca) foi utilizado para preparar a solução de ácido acético (HAc) 3% (v/v) para os procedimentos de lixiviação. Ácido fluorídrico (38%, p.a., Spolchemie, Ústí nad Labem, República Tcheca) foi utilizado para limpar o pré-concentrador e atomizador de quartzo. A solução de modificador, 0,01% de Pd, foi preparada a partir de uma solução estoque de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$   $10 \text{ g L}^{-1}$  em 15%  $\text{HNO}_3$  (Merck, Alemanha).

### **4.5.2 Procedimentos de lixiviação, preparo dos padrões, amostras e amostras sintéticas**

Uma solução contendo HAc 3% foi utilizada como solução lixiviadora para dois copos de peltre, ambos da marca C, um com e outro sem solda. Os copos foram preenchidos com a solução de HAc e alíquotas de 7,5 e 75 mL foram retiradas depois de 1, 3, 12 e 24 horas, para copos sem e com solda, respectivamente. As soluções foram transferidas para frascos de polietileno e mantidas na geladeira até a análise.

As soluções de amostras, para as análises, foram preparadas pela diluição, de 5 vezes (1+4), das amostras lixiviadas em HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  e pré-reduzidas 30 min antes das análises pela adição de KI e ácido ascórbico, resultando em uma concentração final de 8% e 0,5% (m/v), respectivamente. Na técnica de adição de analito, uma quantidade apropriada do padrão de antimônio (em HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionada à amostra antes da diluição. A quantidade de

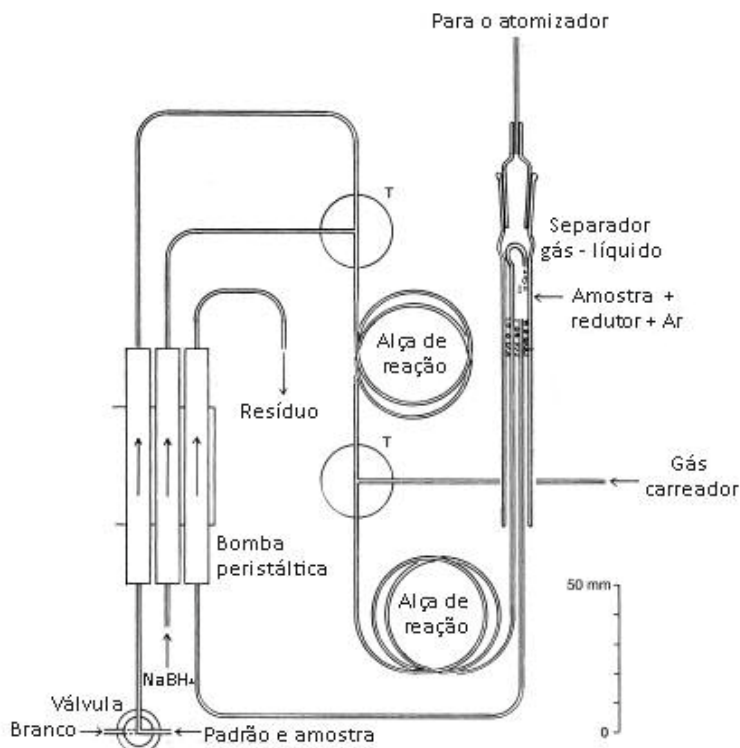
padrão adicionado variou conforme a concentração de antimônio presente nas amostras - para assegurar que as curvas de adição padrão ficassem dentro da faixa linear.

As soluções dos padrões de antimônio, contendo, 1 ou 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb, foram preparadas tanto em (i) HCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$  ou na (ii) mistura de HAc 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  ou na (iii) mistura de HAc 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 6 mol  $\text{L}^{-1}$ . A concentração de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de HAc corresponde a concentração de HAc na amostra diluída 5 vezes. A solução do branco foi preparada da mesma maneira como os padrões, sem a adição de Sb. Amostras sintéticas, usadas nos estudos de interferentes, foram preparadas da mesma maneira que as soluções dos padrões e brancos, porém, contendo entre 0,002 e 40 mg  $\text{L}^{-1}$  de estanho. As amostras sintéticas, quando indicado, foram preparadas em diferentes concentrações de HCl. Soluções padrões, brancos e amostras sintéticas também foram pré-reduzidas com KI e ácido ascórbico, seguindo o mesmo procedimento que o descrito acima para as amostras diluídas.

#### 4.5.3 HG AAS e configurações do atomizador

Para a determinação de antimônio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectrAA300/400 (Varian, Austrália), sem corretor de fundo, equipado com uma lâmpada de cátodo oco operando no comprimento de onda de 217,6 nm, com uma corrente de 10 mA e fenda de 0,2 nm. Um sistema compacto de geração de hidretos com fluxo contínuo, desenvolvido no próprio laboratório, descrito na Ref. 106, foi empregado (Figura 4). O separador gás-líquido foi feito a partir de um tubo aberto de quartzo, com um volume interno de 3 mL, terminando com uma conexão e tampa de quartzo com a saída de gás direcionada para o atomizador. Uma fita de Teflon foi colocada na parte superior do separador gás-líquido, entre a conexão e a tampa de quartzo, para reduzir a entrada de spray, proveniente da reação de decomposição do boroidreto de sódio, no atomizador. A parte inferior do separador gás-líquido foi feita de uma membrana de borracha, através da qual passava um tubo de politetrafluoretileno (PTFE) vindo da alça de reação e um segundo tubo de PTFE de saída do separador, para remoção do resíduo líquido. Na alça de reação ocorre a mistura da amostra com o redutor. Entre a alça de reação e o separador gás-líquido, há uma segunda alça de reação, na qual a mistura do redutor e da amostra (proveniente da primeira alça) é misturada ao gás carreador, após passar pela segunda alça, a mistura chega ao separador gás-líquido. Os fluxos da bomba peristáltica (Ismatec) foram de 4,0 mL  $\text{min}^{-1}$  para amostra e padrões, 1,2 mL  $\text{min}^{-1}$  para a solução redutora e 6,0 mL  $\text{min}^{-1}$  para o resíduo. Um

mesmo canal da bomba foi empregado para a injeção de amostras, soluções padrões e branco; a intercalação entre solução branco e solução padrão ou amostra foi feito através de uma válvula. Argônio, com um fluxo de  $75 \text{ mL min}^{-1}$ , foi utilizado como gás carreador.



**Figura 4.** Esquema do sistema de geração de hidretos utilizado. Adaptado da ref. 106.

O atomizador utilizado neste trabalho, apresentado na Figura 3, na seção 3.2.2.3.1, é um multiatomizador com o tubo de entrada modificado para ser empregado como coletor de hidretos, o mesmo que o descrito na Ref. 93. O tubo horizontal é constituído por dois tubos concêntricos. O tubo interno (óptico) possui 14 orifícios, distribuídos, aos pares, simetricamente ao longo do tubo óptico. Um fluxo de  $25 \text{ mL min}^{-1}$  de ar foi empregado, fluindo na cavidade entre os dois tubos, através dos orifícios para o tubo óptico, continuamente durante todo o ciclo analítico. Para o aquecimento do tubo óptico foi empregado um sistema comercial de aquecimento, com controle de temperatura (RMI, Lázně Bohdaneč, República Tcheca); o tubo óptico foi mantido aquecido à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo o procedimento. O tubo de entrada do atomizador (coletor), tem 8 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno e 4 mm de diâmetro externo. O tubo óptico e o coletor são aquecidos de forma independente. Apesar de uma faixa de 4 cm do coletor, desde a junção com o tubo óptico, ser coberta pelo sistema de aquecimento do tubo óptico, o aquecimento do tubo de entrada era feito por meio de uma resistência elétrica. A resistência elétrica, feita de fio de

kanthal, com 6 cm de extensão, envolve o tubo de entrada, externamente, a partir da junção com o tubo óptico. O controle de temperatura da resistência foi feito pelo ajuste de corrente, através de uma fonte de alimentação. A temperatura no interior do tubo, aquecido pela aplicação de corrente, foi determinada pelo uso de um termopar (Cole Parmer). Uma corrente de 0-8 A resulta em uma temperatura na faixa de 125 - 970 °C.

Um tubo capilar de sílica (Supelco) com diâmetro interno de 0,53 mm, centralizado no coletor, foi utilizado para inserir o oxigênio, responsável pela queima do hidrogênio proveniente da reação de geração dos hidretos. A extremidade do capilar foi posicionada a aproximadamente 5 cm da junção do tubo de entrada e do tubo óptico. O capilar de entrada de oxigênio foi fixado ao tubo de entrada do atomizador por meio de uma conexão T de polietileno, à qual foi conectada a um tubo de Teflon, ligado ao cilindro de oxigênio. A outra entrada do conector T foi utilizada para introduzir os gases do separador gás-líquido ao coletor/atomizador, através de tubos de Teflon. Todos os ajustes de conexões foram feitos com fita de Teflon. Outra conexão T foi inserida na linha de gases, entre o separador gás-líquido e o conector T da linha de oxigênio, para introdução de hidrogênio do cilindro. Tubos de Teflon foram utilizados para conectar a peça T ao canal de hidrogênio do cilindro.

Controladores de fluxo de gases (série FMA-2600, Omega Engineering, EUA) foram utilizados para regular os fluxos de ar, argônio, hidrogênio e oxigênio. Quando observado significativa perda de sensibilidade o atomizador foi limpo por imersão em uma solução de HNO<sub>3</sub> e HF (7+3) por 10 minutos e lavado com água ultra pura e deixado secar.

#### **4.5.4 Procedimento para as medidas com HG AAS**

A geração de hidretos foi feita utilizando o modo de transferência direta, isto é, os hidretos liberados das amostras foram diretamente transportados para o atomizador/coletor. O sistema foi operado tanto no modo de atomização on-line ou no modo de pré-concentração no atomizador.

No modo de atomização on-line, o hidreto foi transportado para o atomizador, sem aquecimento do coletor, o canal de entrada do hidrogênio foi mantido aberto, com um fluxo de 75 mL min<sup>-1</sup>, e sem fluxo de oxigênio. Neste caso, com exceção do fluxo de hidrogênio adicional, o atomizador e coletor operou da mesma maneira que um multiatomizador convencional, e o sinal de antimônio foi monitorado continuamente.

O modo de pré-concentração consiste de duas etapas: pré-concentração na qual o analito foi retido no tubo de entrada (coletor) do atomizador e volatilização/atomização, na qual o analito retido é liberado e transferido para o tubo óptico. O coletor foi mantido aquecido a uma temperatura de 900 °C durante todo o procedimento.

#### **4.5.4.1 Etapa de pré-concentração**

O canal do oxigênio foi aberto para liberar um fluxo de 10 mL min<sup>-1</sup> através do capilar e a bomba peristáltica foi ligada, para a geração do hidreto. O tempo de introdução, isto é, o tempo de injeção da solução de medida (branco, padrão ou amostra) através do canal de amostra foi de 30 s, correspondendo à introdução de 2 mL da solução de medida no gerador de hidreto. Em alguns casos, quando especificado, o tempo de injeção foi de 300 s, correspondendo à introdução de um volume de 20 mL de solução. Completados os 30 s, a solução de medida foi substituída pela solução de branco por 30 s, para lavar o sistema. A introdução de oxigênio, em excesso estequiométrico, sobre a quantidade de hidrogênio liberado da decomposição do NaBH<sub>4</sub> (cerca de 15 mL min<sup>-1</sup>) resultou na ignição de uma chama, queimando na ponta do capilar de entrada de oxigênio. No final da etapa de pré-concentração, a bomba foi parada e o canal de oxigênio fechado.

#### **4.5.4.2 Etapa de volatilização/atomização**

O fluxo de oxigênio foi mantido desligado e o canal de entrada de hidrogênio foi aberto, com uma vazão de 75 mL min<sup>-1</sup>. Simultaneamente com a abertura do canal de hidrogênio, o sinal do analito volatilizado e atomizado, no tubo óptico, foi registrado e integrado por 10 s.

#### **4.5.5 Medidas de estanho por GF AAS**

As medidas por GF AAS foram feitas em um instrumento Varian 30 (Varian, Austrália), equipado com corretor de fundo de efeito Zeeman, e um sistema DS15 foi usado para controle do forno e medidas. Uma lâmpada de cátodo oco de estanho, operando a 286,3 nm, fenda de 0,5 nm e corrente de 7 mA, foi usada como fonte de radiação. Forno de grafite com aquecimento longitudinal sem plataforma foi usado para as medidas. Uma solução de



0,01% de Pd foi usada como modificador químico; 5 µL foram adicionados à cada replicata. Um volume de 10 µL de cada amostra ou padrões, todos preparados em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, foi injetados no forno de grafite. A inclinação das curvas de calibração, com padrões preparados em HNO<sub>3</sub> 0,1% ou em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, não foram significativamente diferentes, então padrões preparados em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram utilizados para o preparo dos padrões e amostras. O programa de aquecimento utilizado foi idêntico ao sugerido pelo fabricante, com uma temperatura de pirólise e atomização de 500 e 2600 °C, respectivamente. Fluxo de argônio de 3 L min<sup>-1</sup> foi empregado, exceto na etapa de atomização, quando foi interrompido.

#### 4.6 PARÂMETROS DE MÉRITO

Área do pico dos sinais de absorção atômica foi sempre empregada para a quantificação do sinal analítico (transiente) nas técnicas de GF AAS e HG AAS, no caso da F AAS altura do sinal contínuo foi utilizada para quantificar o sinal. Sensibilidade, quando mencionada, se refere à área do pico relacionada à massa de analito usada na medida. Sensibilidade relativa se refere à razão entre a sensibilidade da amostra ou da amostra sintética e a da solução padrão, preparadas na mesma mistura de ácidos. Médias, de ao menos 3 replicatas, são apresentadas nas tabelas e figuras. A incerteza é apresentada como ± desvio padrão.

O limite de detecção é a quantidade mínima detectável, com uma dada certeza analítica. É uma medida da concentração ou massa do analito que, quando excedida, permite o reconhecimento, com uma dada certeza estatística, que a quantidade de analito na amostra é maior que a do branco da mesma. O limite de detecção, LOD, é, normalmente, determinado através de 10 medidas do branco da amostra (mesmo branco da curva de calibração) pela Equação 1:

$$LOD = 3\sigma / s \qquad \text{Equação 1}$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas do branco e o  $s$  é o coeficiente angular da curva de calibração, também conhecido como sensibilidade<sup>41,107</sup>.

O limite de quantificação (LOQ) pode ser definido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente, com um risco de erro menor que 5%. É calculado pela Equação 2, através da multiplicação do desvio padrão das

dez medidas da solução do branco (as mesmas utilizadas para o cálculo do LOD) por um fator de 10, dividido pela sensibilidade da curva.

$$LOQ = 10\sigma / s \qquad \text{Equação 2}$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão da resposta (medidas da solução do branco) e  $s$  é o coeficiente angular da curva analítica de calibração<sup>41,107</sup>.

A massa característica,  $m_0$ , é definida como a massa de analito necessária para dar um sinal de absorvância integrada de 0,0044 s e, a concentração característica,  $c_0$ , é a concentração de analito necessária para gerar uma absorvância de 0,0044<sup>107</sup>. A  $m_0$  e a  $c_0$  foram calculadas por regra de três utilizando um dos padrões da curva analítica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CHUMBO E ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE LIGA PELTRE UTILIZANDO HR-CS F AAS

Os efeitos da altura do queimador e estequiometria da chama foram otimizados automaticamente pelo software do instrumento. As condições selecionadas para os experimentos futuros foram as que apresentaram os valores máximos de absorvância para os analitos: altura do queimador de 7 e 6 mm, para antimônio e chumbo, respectivamente e vazão de acetileno de  $60 \text{ L h}^{-1}$  para antimônio e de 65 para chumbo. A vazão de ar foi de  $508 \text{ L h}^{-1}$ , para ambos analitos.

#### 5.1.1 Preparo das amostras

Diferentes procedimentos foram testados para a dissolução das amostras. Inicialmente foram feitos dois testes, um com HCl e outro com HNO<sub>3</sub>, ambos concentrados. Quando o HNO<sub>3</sub> foi adicionado à amostra, a reação entre ambos foi lenta, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo claro. Foram realizados testes de solubilização do precipitado com HCl concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nenhum dos reagentes foi capaz de solubilizar o precipitado, portanto o uso do HNO<sub>3</sub> para a dissolução das amostras foi desconsiderado.

Ao contrário do observado com HNO<sub>3</sub>, quando o HCl (3 mL) foi adicionado à amostra, a reação foi rápida, com a liberação de H<sub>2</sub> e de calor. Após 30 min, a evolução de hidrogênio diminuiu consideravelmente. Após 2 horas, como a reação continuava lenta e a amostra ainda não estava totalmente dissolvida foram adicionados mais 2 ml de HCl e novamente observou-se a evolução de grande quantidade de hidrogênio, que rapidamente cessou. Doze horas depois a amostra havia se desintegrado totalmente, com a formação de um precipitado preto. A amostra foi dividida em dois frascos, à um deles foi adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em alíquotas 100 µL, e a outro mais 500 µL de HCl. O peróxido dissolveu o precipitado rapidamente, no entanto foram necessários 600 µL para que ocorresse a dissolução total da liga. Já a adição de HCl não provocou nenhuma reação no precipitado da amostra. Dessa maneira, a dissolução das amostras foi feita com HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme descrito na seção 4.3.3. O sistema de refluxo, chamado de dedo frio<sup>105</sup>, foi utilizado para evitar a perda dos

analitos por volatilização devido ao aquecimento do sistema resultante da reação violenta entre o HCl e as amostras.

### 5.1.2 Escolha do comprimento de onda

Na técnica de LS F AAS, quando se deseja determinar mais de um elemento em uma mesma amostra, é necessário fazer a determinação de cada analito separadamente e, entre as medidas, deve-se fazer a troca dos parâmetros operacionais, além da troca e condicionamento da lâmpada, o que demanda tempo. Com o advento da técnica de HR-CS AAS esses procedimentos são feitos com maior facilidade, pois a lâmpada é a mesma para todos os elementos e o *software* possibilita a determinação sequencial de diferentes elementos, trocando rapidamente os parâmetros instrumentais de um analito para outro. Além disso, como explicado anteriormente na seção 2.2.2, a HR-CS AAS possibilita o uso de linhas analíticas menos sensíveis sem que haja prejuízo na razão sinal/ruído. Neste trabalho a possibilidade do emprego de uma linha analítica de menor sensibilidade para o antimônio e a viabilidade da determinação sequencial de antimônio e chumbo foram avaliadas.

O comprimento de onda mais sensível do chumbo, 217,0005 nm, foi escolhido para as medidas baseando-se no fato de que, segundo os fabricantes dos copos, todas as amostras seriam livres de chumbo. No caso do antimônio, o comprimento de onda de 212,7390 nm, com 4% de sensibilidade, foi escolhido após um rápido teste com a amostra em diferentes comprimentos de onda. Se comprimentos de onda de maior sensibilidade fossem escolhidos para o antimônio, as amostras teriam que ser diluídas várias vezes para que o valor de absorvância ficasse dentro da faixa linear da curva, comprometendo a detecção do chumbo.

Caso, por alguma razão, o comprimento de onda de 212,7390 nm não pudesse ser empregado, poder-se-ia aumentar o número de *pixels* utilizados na avaliação no sinal do chumbo com a finalidade de aumentar a sensibilidade das medidas. No entanto, este recurso não foi utilizado, pois não havia nenhuma restrição no emprego da linha de 212,7390 nm para a determinação de antimônio. Assim, os comprimentos de onda de 212,7390 e 217,0005 nm foram utilizados para a determinação de antimônio e chumbo, respectivamente.

### 5.1.3 Parâmetros de mérito

Após os comprimentos de onda e as condições da chama terem sido estabelecidos, partiu-se para a construção das curvas de calibração. As curvas analíticas foram lineares até  $450 \text{ mg L}^{-1}$  para antimônio (correspondendo a uma absorvância de 0,21) e  $16 \text{ mg L}^{-1}$  para o chumbo (absorvância de 0,41). Os parâmetros de mérito são apresentados na Tabela III. O limite de detecção do chumbo é concordante com o reportado por Raposo e et al.<sup>109</sup> de  $18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando HR-CS F AAS e  $\text{CP}\pm 1$ . Apesar dos excelentes LOD e LOQ, a determinação de baixas concentrações de chumbo fica limitada à concentração de chumbo na solução do branco, de  $214 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Esta elevada concentração de chumbo na solução do branco pode ser atribuída ao HCl utilizado, que não foi destilado. Os valores obtidos de concentração característica,  $c_0$ , para o antimônio e o chumbo, são concordantes com os indicadas pelos fabricantes, de  $5,3 \text{ mg L}^{-1}$  para o antimônio e de  $153 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para o chumbo. A literatura não reporta o uso do comprimento de onda de  $212,7390 \text{ nm}$  para a determinação de antimônio por chama.

**Tabela III.** Parâmetros de mérito para determinação sequencial de chumbo e antimônio por HR-CS F AAS.

	Pb	Sb
Equação da Reta	$\text{Abs} = 0,0058 + 0,0271c \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{Abs} = 0,0002 + 0,0005c \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
R	0,9976	0,9989
LOD	$24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$5,7 \text{ mg L}^{-1}$
LOQ	$81 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$19 \text{ mg L}^{-1}$
Concentração característica	$147 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	$8,9 \text{ mg L}^{-1}$

O teste de recuperação foi utilizado para a validação do método proposto. Dois testes distintos foram realizados. Primeiramente, foi feita a adição dos analitos, através de padrões aquosos, nas três amostras dissolvidas, antes da leitura. Os resultados obtidos para o antimônio e chumbo, mostrados na Tabela IV, foram bastante satisfatórios, indicando não haver nenhuma interferência dos componentes da amostra no processo de nebulização e atomização dos analitos.

**Tabela IV.** Ensaio de recuperação para chumbo e antimônio, adicionados após o procedimento de dissolução ácida das amostras. Determinação feita por HR-CS F AAS.

Amostra	Recuperação (%)	
	Pb	Sb
A	97 ± 0,07	97 ± 1,9
B	101 ± 1,9	97 ± 4,8
C	96 ± 0,6	92 ± 1,5

O outro ensaio de recuperação foi feito com uma única amostra, a C, em replicata, pela adição dos padrões na amostra antes do procedimento de digestão da mesma, conforme descrito na seção 4.3.3. A recuperação foi de 105 ± 1,8% para o chumbo e 100 ± 2,6% para o antimônio, indicando não haver perda de analito durante o processo de preparo das amostras.

Ainda para validação do método proposto, as mesmas amostras de peltre foram analisadas por ICP OES. Os resultados são apresentados na Tabela V, Seção 5.1.4, eles não diferem significativamente dos obtidos por HR-CS F AAS, de acordo com o teste *t* pareado para um nível de confiança de 95% ( $t = 0,85$  para antimônio e  $0,37$  para chumbo). Uma demonstração de que o método proposto, embora bastante simples e que utiliza padrões aquosos para a calibração, fornece resultados precisos e exatos.

#### 5.1.4 Determinação de chumbo e antimônio nas amostras de peltre

Quando as amostras dissolvidas foram medidas nos comprimentos de onda selecionados, observou-se que os valores de absorvância das mesmas estavam acima da faixa linear da curva analítica, dessa maneira, as amostras foram diluídas 3 vezes, resultando em uma concentração final de HCl de aproximadamente 0,6 mol L<sup>-1</sup>. Depois de diluídas, as amostras foram analisadas por HR-CS F AAS. Os resultados obtidos para as três amostras de peltre analisadas são mostradas na Tabela V, expressos em percentagem.

Os teores de antimônio e chumbo nas amostras são concordantes com os valores estabelecidos pelos padrões internacionais para a composição do peltre, que são de até 7% de antimônio e de 0,5% para o chumbo<sup>1</sup>. Fazendo-se uma comparação dos teores de antimônio encontrados nas amostras e os reportados pelos fabricantes (ANEXO I), a concentração na amostra C está acima do teor informado de 3,5%. A concentração de antimônio na amostra B é concordante com os valores de 3,5 à 5%, indicados pelo fabricante e, na amostra A está abaixo do valor reportado pelo fabricante, de 5%.

Segundo os fabricantes das três marcas de copos analisadas, seus produtos são livres de chumbo, entretanto, ainda que em baixa concentração, o metal está presente nos produtos. Os consumidores deveriam ser alertados sobre a presença do metal nos produtos e do possível risco de contaminação das bebidas quando armazenadas por período prolongado nas peças de peltre.

**Tabela V.** Concentração de chumbo e antimônio nas amostras de peltre em % (m/m) usando HR-CS FAAS e ICP OES.

Amostra	Antimônio		Chumbo	
	HR-CS FAAS	ICP OES	HR-CS FAAS	ICP OES
A	4,1 ± 4,0	4,3 ± 3,3	0,11 ± 4,1	0,11 ± 4,4
B	4,0 ± 0,5	4,4 ± 0,5	0,097 ± 6,3	0,10 ± 1,3
C	4,6 ± 0,7	4,6 ± 0,9	0,11 ± 2,1	0,12 ± 2,6

Finalmente, vale ressaltar que não foi possível determinar a concentração de cádmio nas amostras de ligas por estarem abaixo dos limites de detecção das técnicas de HR-CS F AAS e ICP OES. Essas amostras poderiam ser analisadas por GF AAS que, como citado na seção 3.2.2.2, possui maior sensibilidade que as técnicas de F AAS e ICP-OES. Entretanto, isto iria requerer o desenvolvimento e otimização de um novo método analítico, com uma investigação minuciosa sobre modificadores químicos capazes de evitar as interferências, principalmente supressão de sinal<sup>41</sup>, ocasionadas pelos íons cloreto presentes em grandes quantidades nas amostras dissolvidas com HCl.

## **5.2 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE CÁDMIO E CHUMBO EM DIFERENTES LÍQUIDOS USANDO GF AAS E AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DESTES METAIS DE COPOS DE PELTRE**

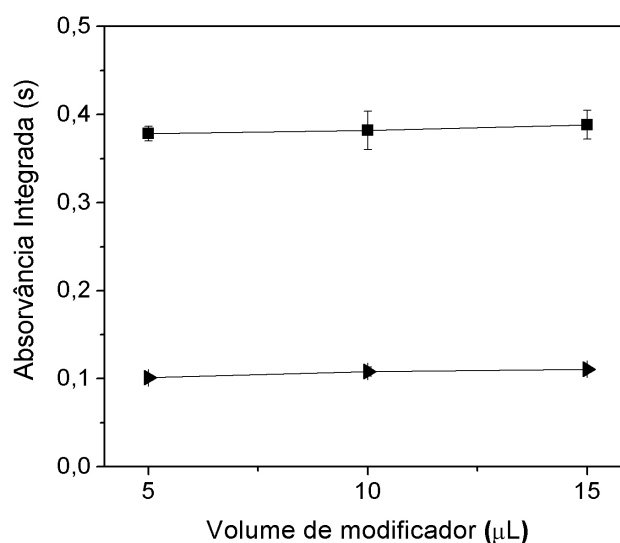
### **5.2.1 Otimização da quantidade de modificador e curvas de pirólise e atomização**

Cádmio e chumbo são elementos voláteis, os quais requerem o uso de modificador químico. Portanto, nenhuma investigação sem o emprego de modificadores químicos foi feita. Em trabalhos recentes de nosso grupo, sobre a investigação de modificadores químicos para a determinação direta de chumbo<sup>74</sup> e cádmio<sup>109</sup> em vinho, o uso de modificadores convencionais e permanentes foi investigado. Nesses trabalhos ficou demonstrado, através de curvas de pirólise com amostras de vinho tinto, que modificadores permanentes não são eficazes na estabilização de cádmio e chumbo em amostras de vinho; as curvas de pirólise, tanto para solução padrão como amostra, não apresentaram um patamar. Além disso, quando irídio foi utilizado como modificador permanente observou-se a formação de um pico duplo para o chumbo nas amostras de vinho, similar ao sinal obtido para o vinho na ausência de modificador, o que sugere problemas de estabilização por parte desse modificador. Portanto, o uso de modificadores permanentes não foi aqui considerado. Nesse trabalho o uso da mistura de Pd-Mg como modificador foi investigado.

#### **5.2.1.1 Cádmio**

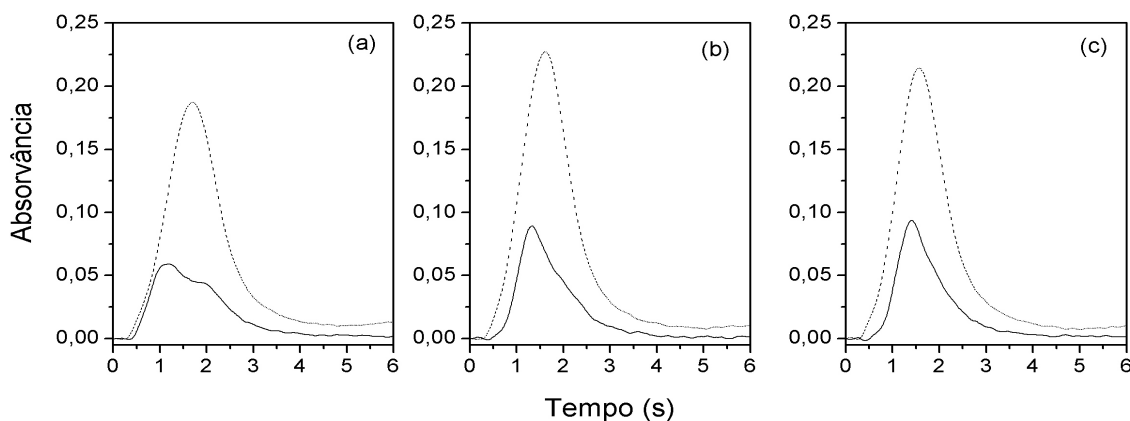
Os resultados para a otimização da quantidade de modificador químico, feita com uma solução padrão de cádmio, correspondendo a uma massa de 100 pg, e 20 µL de uma amostra de vinho tinto, são apresentados na Figura 5. Observa-se que não há nenhuma mudança de sensibilidade para a curva da solução padrão de Cd. No caso da amostra de vinho, ocorreu um aumento desprezível no valor de absorvância com o aumento do volume da solução 0,05% Pd + 0,03% Mg de 5 para 10 ou 15 µL.





**Figura 5.** Variação do valor do sinal de absorvância integrada de cádmio com a quantidade de modificador químico (0,05% Pd + 0,03% Mg): (-■-) 100 pg de Cd e (-▶-) 20 µL de amostra de vinho tinto após lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Tp 600 °C, Ta 1500 °C.

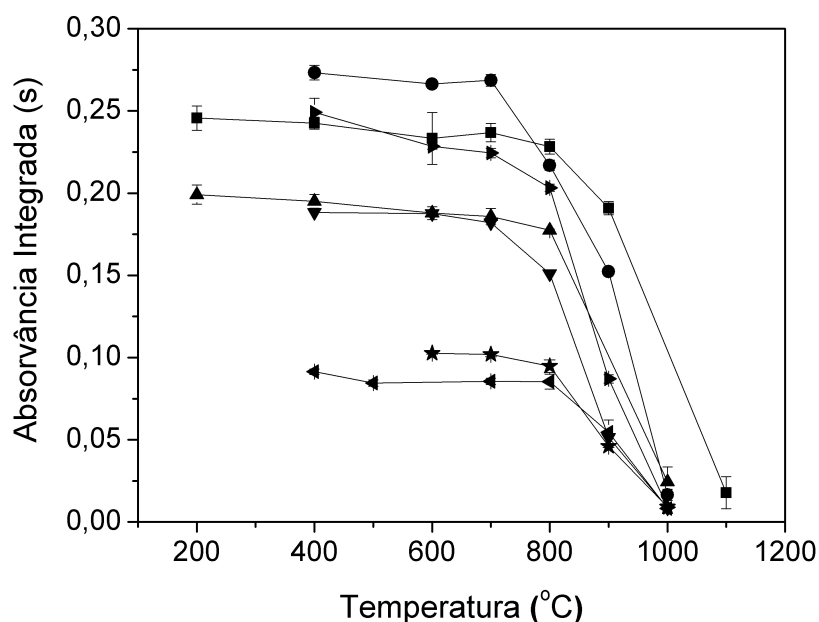
Os perfis de absorvância para a amostra, com 5, 10 e 15 µL da solução de 0,05% Pd + 0,03% Mg, são mostrados na Figura 6. O sinal de absorção atômica (AA) da Figura 6 (a), 5 µL de Pd-Mg, é bastante achatado e tem uma espécie de um ombro, porém com o aumento do volume de modificador para 10 ou 15 µL o formato do pico de AA melhora significativamente, com a diminuição do ombro. Os sinais obtidos com 10 e 15 µL são bastante parecidos, portanto decidiu-se trabalhar com 10 µL de modificador, correspondente a uma massa de 10 µg de Pd e 6 µg de Mg.



**Figura 6.** Perfil do sinal de absorção de cádmio para diferentes quantidades de modificador químico, utilizando 20  $\mu\text{L}$  de amostra de vinho tinto após lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Volume de solução 0,05% Pd + 0,03% Mg: (a) 5  $\mu\text{L}$ , (b) 10  $\mu\text{L}$  e (c) 15  $\mu\text{L}$ . Sinal analítico (—); sinal de fundo (---).  $T_p$  600  $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_a$  1500  $^{\circ}\text{C}$ .

As curvas de pirólise de cada amostra e solução padrão, com a adição de Pd-Mg como modificador químico, são mostradas na Figura 7. Pode-se observar que todas as soluções apresentam um patamar de absorvância até 700  $^{\circ}\text{C}$  e, a partir de 700  $^{\circ}\text{C}$  ocorre perda de sensibilidade de cerca de 7 a 20% nos valores de absorvância. Para temperaturas acima de 800  $^{\circ}\text{C}$ , os valores de absorvância diminuem rapidamente.

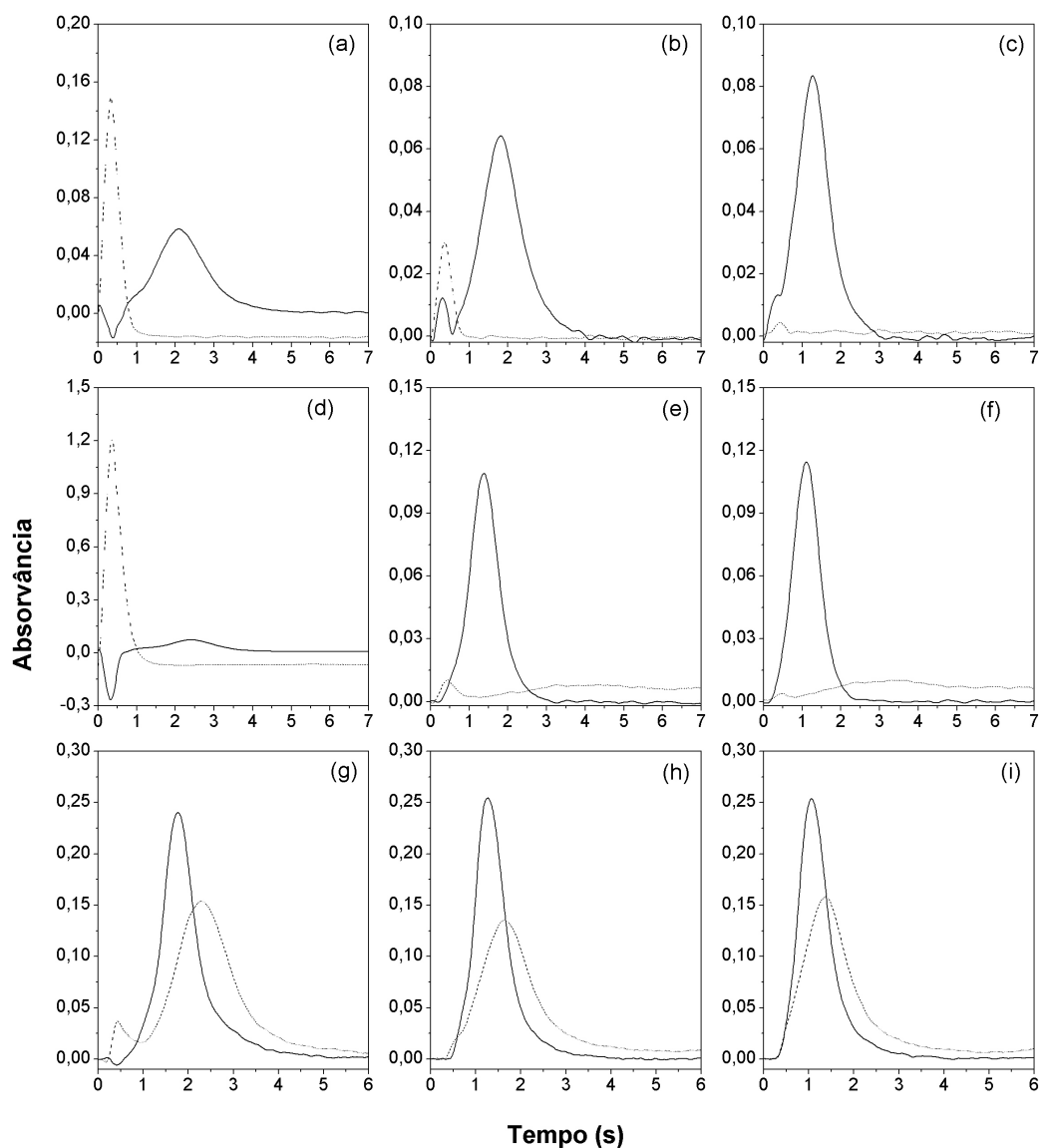
Para a solução padrão e de a amostra de HAc não houve problemas de correção de fundo, sendo possível avaliar o sinal de absorvância a partir de 200  $^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, para as amostras de vinho tinto e branco, cachaça e vinagre tinto devido aos erros de correção do sinal de fundo (BG), só foi possível medir a absorvância quando temperaturas de pirólise de 400  $^{\circ}\text{C}$ , ou superiores, foram empregadas.



**Figura 7.** Curvas de pirólise para solução padrão de cádmio e 20  $\mu\text{L}$  de cada amostra, utilizando 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg como modificador químico. (-■-) 100 pg de Cd; (-★-) cerveja; (-●-) vinho branco; (-▶-) vinho tinto; (-◀-) cachaça; (-▼-) vinagre tinto; (-▲-) ácido acético 3%. Todas as amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Ta 1500 °C.

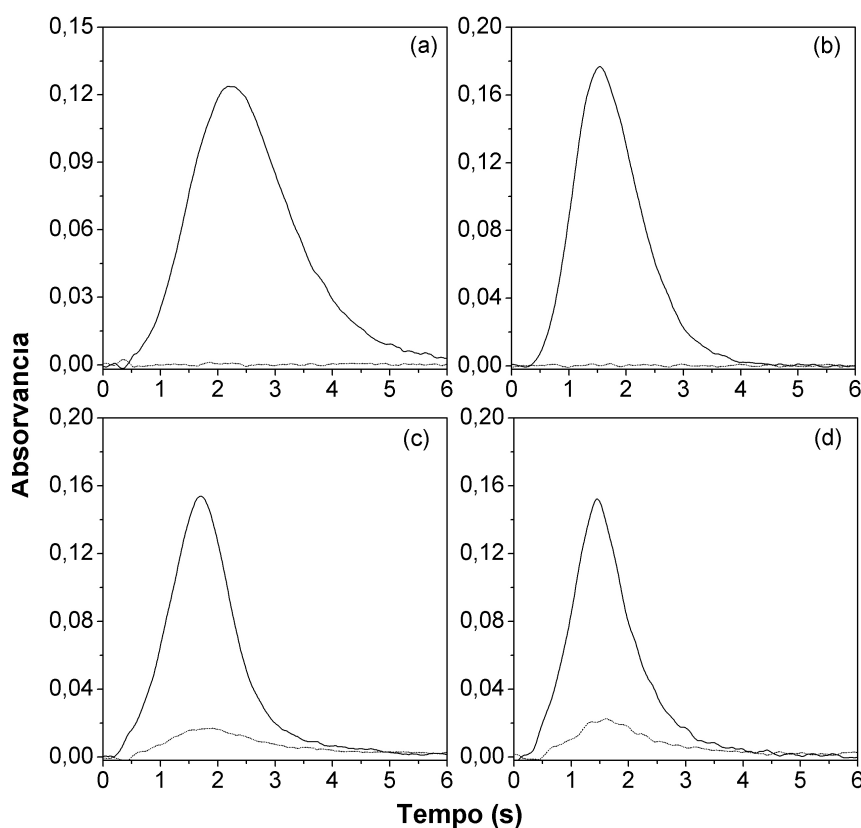
A Figura 8 apresenta os perfis de absorvância para algumas amostras em diferentes temperaturas de pirólise. Pode-se observar, pelo perfil de absorvância para a cachaça numa temperatura de pirólise de 400 °C, Figura 8 (a), que há uma pequena sobrecorreção do sinal, mas mesmo assim foi possível medir o sinal de absorvância. Quando temperaturas maiores foram usadas, Figura 8 (b) e (c), o BG diminuiu e o perfil do sinal de absorção atômica (AA) melhorou. No caso da amostra de cerveja, Figura 8 (d), (e) e (f), foi necessário o emprego temperaturas de pirólise mais altas para que o sinal pudesse ser medido, pois a 400 °C, pico da Figura 8 (d), não foi possível medir o sinal pois ocorreu um erro de leitura, provavelmente provocado pela presença de muita fumaça no atomizador na etapa de atomização e leitura. Os perfis de absorvância para temperaturas de pirólise de 600 e 700 °C, Figura 8 (e) e (f) são bem similares, com o BG bastante baixo e sem erro de correção. As Figura 8 (g), (h) e (i) mostram os perfis de absorvância para a amostra de vinho tinto; os perfis de AA são bastante parecidos nas três temperaturas, o que muda é o BG, que diminui com o aumento da temperatura de

pirólise. Baseado em todas essas observações, o valor de 700 °C foi definido como temperatura de pirólise para os demais experimentos com cádmio.



**Figura 8.** Perfis de absorvância para cádmio em diferentes temperaturas de pirólise: **a**, **b** e **c** 20  $\mu\text{L}$  de cachaça: **(a)** Tp 400 °C, **(b)** Tp 500 °C e **(c)** Tp 700 °C; **d**, **e** e **f** 20  $\mu\text{L}$  de cerveja: **(d)** Tp 400 °C, **(e)** Tp 600 °C e **(f)** Tp 700 °C; **g**, **h** e **i** 20  $\mu\text{L}$  de vinho tinto: **(g)** Tp 400 °C, **(h)** Tp 600 °C e **(i)** Tp 700 °C. Todas as amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copo marca C, sem solda. Modificador químico: 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg. Sinal analítico (—); sinal de fundo (---). Ta 1500 °C.

Depois de fixada a quantidade de modificador e a temperatura de pirólise, partiu-se para a otimização da temperatura de atomização. Para tanto, foram feitas curvas de atomização com a solução padrão de cádmio e a amostra de vinagre tinto. Tanto para a solução padrão como para a amostra, a temperatura de atomização de 1300 °C apresentou os maiores valores de absorvância. Os perfis analíticos para a solução padrão e amostra de vinagre tinto, são mostrados na Figura 9 em diferentes temperaturas de atomização: 1300 e 1400 °C. Pode-se observar que todos os sinais analíticos têm um perfil bastante simétrico e bem resolvido. Pelo fato da temperatura de atomização de 1300 °C ter apresentado maior sensibilidade, essa temperatura foi utilizada nos experimentos futuros.

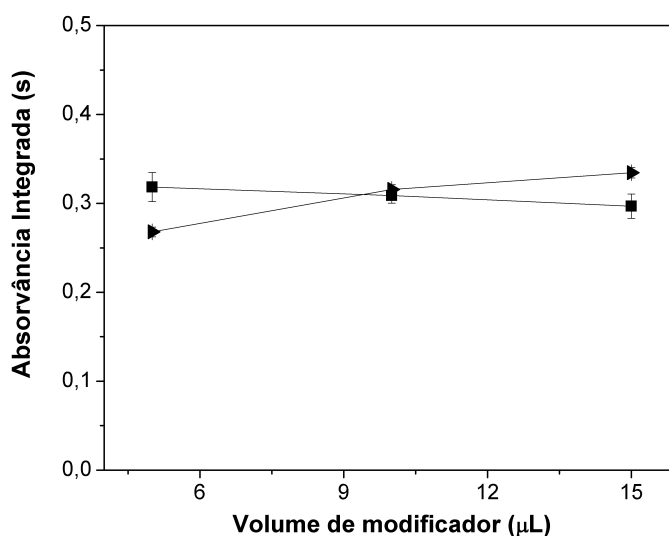


**Figura 9.** Perfis de absorvância para cádmio em diferentes temperaturas de atomização. 50 pg de Cd: **(a)** Ta 1300 °C e **(b)** Ta 1400 °C; 20 µL de vinagre tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copo sem solda): **(c)** Ta 1300 °C e **(d)** Ta 1400 °C. Tp 700 °C; modificador químico: 10 µg de Pd + 6 µg de Mg.

### 5.2.1.2 Chumbo

Embora a linha analítica de maior sensibilidade do chumbo seja a de 217,0 nm, a linha analítica de 283,3 nm foi escolhida para a realização desse trabalho, como recomendado por Welz e Sperling<sup>41</sup>. A linha de 283,3 nm possui melhor razão sinal/ruído e menor risco de interferências moleculares. Assim, definida a linha analítica, partiu-se para o estudo da quantidade de modificador.

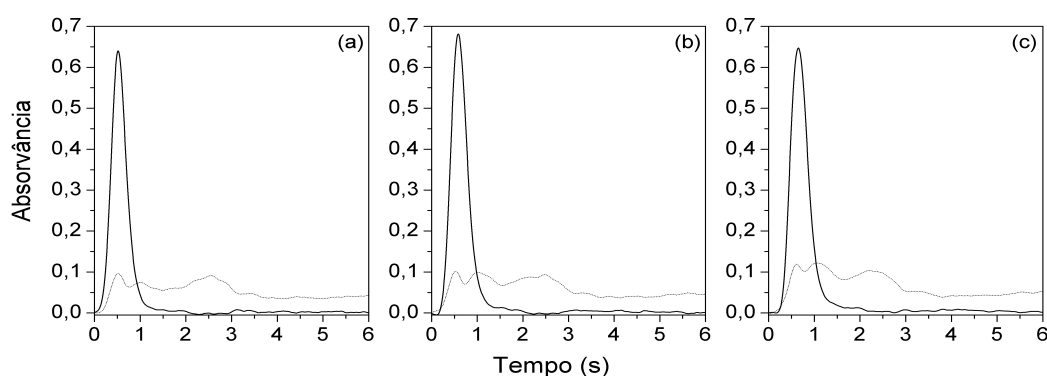
A otimização do modificador químico foi feita com uma solução padrão de chumbo e uma amostra de vinho tinto, antes do processo de lixiviação, empregando-se uma temperatura de pirólise e de atomização de 900 °C e 2000 °C, respectivamente. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 10. Pode-se observar que os valores de absorvância do padrão de chumbo permaneceram praticamente estáveis com o aumento da quantidade de modificador. A amostra de vinho apresentou um ligeiro aumento de sensibilidade quando o volume da solução de 0,05% Pd + 0,03% Mg aumentou de 5 para 10 ou 15 µL.



**Figura 10.** Variação do valor de absorvância integrada do chumbo com a quantidade de modificador químico (0,05% Pd + 0,03% Mg): (■) 1 ng de chumbo e, (►) 20 µL de amostra de vinho tinto, oriunda da lixiviação por 24 h em copo sem solda.  $T_p$  900 °C,  $T_a$  2000 °C.

A Figura 11 mostra os sinais analíticos para a amostra de vinho com diferentes volumes de modificador; observa-se que os perfis são bastante semelhantes. Na Figura 11(c), referente à amostra com 15 µL de modificador, nota-se a existência de uma cauda discreta, a

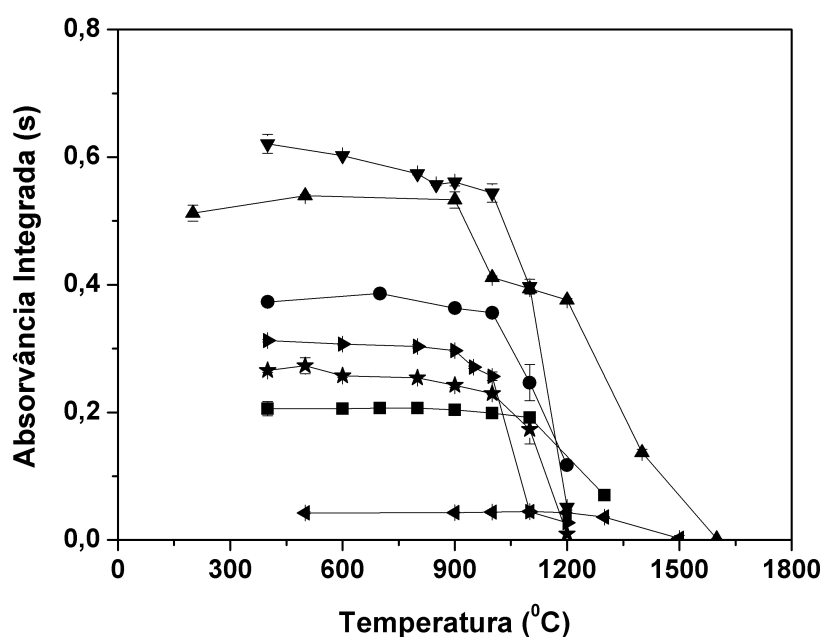
qual pode ser responsável pelo pequeno aumento nos valores de absorvância quando essa quantidade de modificador foi empregada. Devido à presença da cauda no sinal da amostra com 15  $\mu\text{L}$  de modificador e a diferença de sensibilidade não ter sido muito significativa quando aumentou-se o volume de modificador, decidiu-se trabalhar com 10  $\mu\text{L}$  de Pd–Mg, correspondente a uma massa de 10  $\mu\text{g}$  de Pd e 6  $\mu\text{g}$  de Mg, quantidade de modificador suficiente para garantir que todo chumbo presente nas diferentes amostras fosse estabilizado.



**Figura 11.** Perfil do sinal de absorção de chumbo para diferentes quantidades de modificador químico, utilizando 20  $\mu\text{L}$  de amostra de vinho tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copo sem solda). Volume de solução 0,05% Pd + 0,03% Mg: (a) 5  $\mu\text{L}$ , (b) 10  $\mu\text{L}$  e (c) 15  $\mu\text{L}$ . Tp 900 °C, Ta 1500 °C.

Depois de estabelecida a quantidade de modificador, foram construídas curvas de pirólise de cada amostra e da solução padrão de chumbo, empregando 10  $\mu\text{L}$  de Pd–Mg como modificador químico. As curvas foram feitas utilizando-se 2000 °C como temperatura de atomização. A amostra de HAC foi diluída 10 vezes para que fosse possível medi-la.

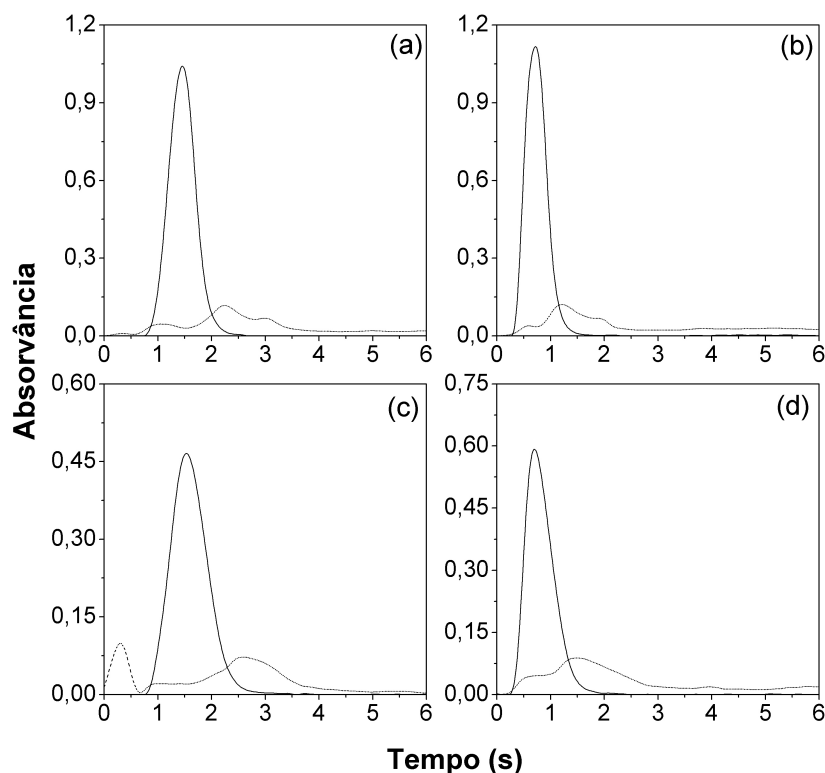
As curvas de pirólise são mostradas na Figura 12. Os valores de absorvância integrada da solução padrão de chumbo e da amostra de cachaça são estáveis até 1100 °C, os demais líquidos apresentam um patamar até 900 °C, com exceção da amostra de vinagre tinto, para a qual não foi obtido um patamar. Neste caso, o sinal diminuiu lentamente com o aumento da temperatura. A diferença de sensibilidade observada na curva do vinagre tinto, entre a temperatura de pirólise de 400 e 900 °C, foi de aproximadamente 8%. Esta curva de pirólise foi refeita e novamente o mesmo comportamento foi observado. Para as demais amostras a sensibilidade diminuiu consideravelmente quando temperaturas de pirólise superiores a 900 °C foram aplicadas.



**Figura 12.** Curvas de pirólise para a solução padrão de chumbo e amostras, utilizando  $10 \mu\text{g}$  de Pd +  $6 \mu\text{g}$  de Mg como modificador químico. (-■-) 1, 0 ng de chumbo; (-★-) cerveja; (-●-) vinho branco; (-▶-) vinho tinto; (-◀-) cachaça; (-▼-) vinagre tinto; (-▲-) ácido acético 3%. Todas amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copos da marca C, sem solda. Ta  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

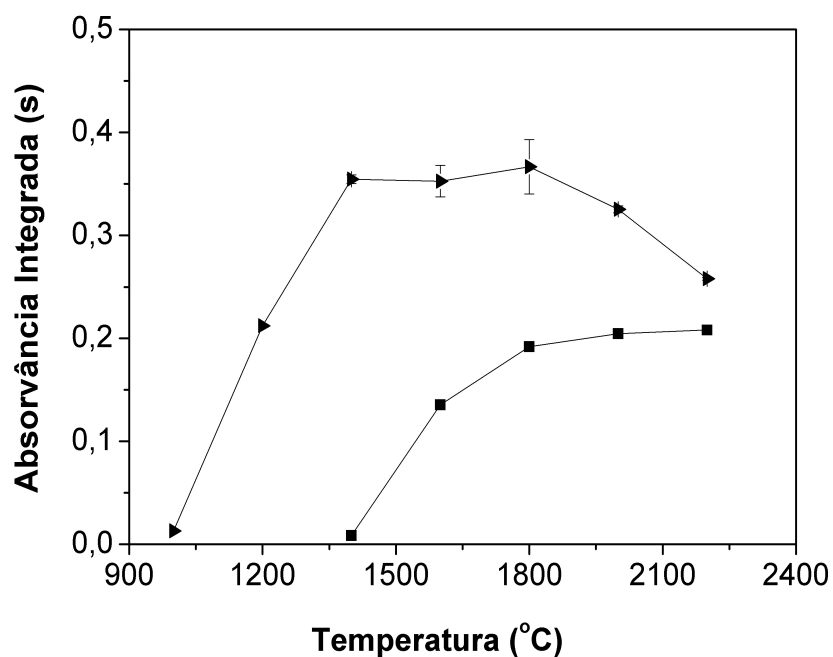
A Figura 13 apresenta alguns perfis de absorvância para o chumbo em amostras de vinagre tinto e vinho branco em diferentes temperaturas de pirólise. Pode-se observar que o perfil do sinal praticamente não muda com o aumento da temperatura, tanto a AA como o BG permaneceram praticamente iguais. A principal diferença, a qual não é muito acentuada, é que os picos na temperatura de pirólise de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 13 (b) e (d), são mais estreitos e altos que os picos da temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 13 (a) e (c). Isto não é problema na técnica de GF AAS, pois a medida do sinal é feita pela integração da área do pico. A fim de padronizar as condições para a determinação de chumbo nas amostras e como a diferença de sensibilidade para o vinagre tinto não foi muito significativa, a temperatura de pirólise de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  foi adotada para os ensaios subsequentes.





**Figura 13.** Perfis de absorvância para chumbo em diferentes temperaturas de pirólise: 20  $\mu\text{L}$  de vinagre tinto: **(a)** Tp 400  $^{\circ}\text{C}$  e **(b)** Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ ; 20  $\mu\text{L}$  de vinho branco: **(c)** Tp 400  $^{\circ}\text{C}$  e **(d)** Tp 900  $^{\circ}\text{C}$ . Todas amostras oriundas da lixiviação por 24 h em copos da marca C, sem solda. Modificador químico 10  $\mu\text{g}$  de Pd + 6  $\mu\text{g}$  de Mg; Ta 2000  $^{\circ}\text{C}$ .

Estabelecidas a quantidade de modificador e a temperatura de pirólise, partiu-se para a otimização da temperatura de atomização. As curvas são mostradas na Figura 14. Pode ser observado que o chumbo em solução aquosa se comporta de maneira diferente do chumbo na amostra de vinho. Para a solução padrão de chumbo, a absorvância aumenta com a temperatura, atingindo um valor máximo em 2000  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto para o chumbo no vinho, em contraste, essencialmente o mesmo valor de absorvância foi obtido para temperaturas de atomização entre 1400 e 2000  $^{\circ}\text{C}$ . A explicação mais provável para esse fenômeno é que o chumbo está presente no vinho em uma forma química diferente e, que este composto é estabilizado por um mecanismo diferente o que torna possível a sua atomização quantitativa em temperaturas mais baixas. Como o chumbo da solução padrão não atomiza em temperaturas tão baixas e de modo a padronizar as condições para o padrão e amostras, a temperatura de atomização utilizada nos demais experimentos, com chumbo, foi a de 2000  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 14.** Curvas de atomização para (-■-) 1 ng de chumbo (-▶-) 20 µL de amostra de vinho tinto (oriunda da lixiviação por 24 h em copos sem solda da marca C), ambas utilizando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg como modificador químico.  $T_p$  900 °C.

### 5.2.2 Parâmetros de mérito

Após todas as condições do programa de temperatura terem sido otimizadas, as mesmas foram adotadas para a construção das curvas de calibração. As equações de regressão linear, o coeficiente de correlação (R), a  $m_0$ , LOD e LOQ obtidos para cádmio e chumbo são apresentados na Tabela VI. Como as curvas de calibração foram construídas em massa de analito, o  $s$  está em unidade de massa, o LOD e o LOQ também foram calculados em massa de analito. Para expressar o LOD e o LOQ em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a massa de analito foi considerada estar em um volume de 20 µL, volume de amostra injetado no forno de grafite.

**Tabela VI.** Parâmetros de mérito para a determinação de cádmio e chumbo. LOD e LOQ foram calculados para 20 µL de amostra.

	Cádmio	Chumbo
Equação da Reta	$A_{\text{int}} = 0,0291 + 3,774m$ (ng)	$A_{\text{int}} = 0,0271 + 0,1968m$ (ng)
R	0,9988	0,9987
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,05	1,35
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,18	4,50
$m_0$ (pg)	1,0	19

O valor de LOD obtido para o cádmio está dentro do valor encontrado na literatura, o qual foi reportado ser de  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>75</sup>. A massa característica ficou um pouco acima do valor reportado pelo fabricante, que é de 0,6 pg, mesmo assim, é satisfatória uma vez que o método apresenta uma sensibilidade bastante elevada tendo em vista os limites de Cd estabelecidos pela legislação, como será citado abaixo.

No caso do chumbo, a  $m_0$  obtida está de acordo com a indicada pelo fabricante de 22 pg. O LOD do chumbo ficou próximo ao encontrado na literatura<sup>73</sup> para a determinação de chumbo em vinho: de  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ . É importante salientar que os valores de LODs e de LOQs obtidos, são bem menores que os níveis máximos de cádmio e chumbo permitidos pela legislação brasileira (Decreto nº 55871, de 1965)<sup>110</sup>. O limite de cádmio em bebidas alcoólicas é de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , e de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  para bebidas fermento-destiladas. Para o chumbo, o limite é de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , a legislação não diferencia os tipos de bebidas alcoólicas.

Devido à falta de material certificado para vinho, cerveja, cachaça e vinagre tinto ou alguma matriz semelhante, a validação dos métodos propostos foi feita através de um procedimento de digestão ácida das amostras de cerveja, cachaça, vinhos e vinagre tinto lixiviadas, por 24 horas, em copos com solda da marca C. A solução de HAc 3% não foi digerida por já se encontrar em meio aquoso. Os resultados da validação são mostrados na Tabela VII.

Todos os valores, para cada analito, obtidos por análise direta e após digestão, foram comparados usando teste  $t$  de Student pareado e os resultados ( $t = 0,7116$  para cádmio e  $t = 0,0067$  para chumbo) não foram significativamente diferentes em um nível de confiança de 95%. O teste  $t$  pareado foi aplicado por ser considerado o mais indicado para a comparação de

valores obtidos por métodos analíticos diferentes (análise direta e digestão). Comparando os resultados individualmente, para cada amostra e analito, os resultados obtidos para cádmio em vinho tinto e para chumbo em cerveja, por ambos os métodos, foram significativamente diferentes. Entretanto, essa diferença não foi considerada importante, uma vez que os valores estão bem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. Isto mostra que o método proposto gera resultados precisos e exatos para cádmio e chumbo, embora seja bastante simples e utilize padrões aquosos para calibração.

**Tabela VII.** Comparação entre os valores de chumbo e cádmio obtidos por análise direta e após procedimento de digestão ácida das amostras lixiviadas por 24 horas em copos com solda da marca C. Os valores estão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Amostra	Cádmio		Chumbo	
	Análise direta	Amostras digeridas	Análise direta	Amostras digeridas
Ácido acético 3%	$2,23 \pm 0,05$	-	$53,9 \pm 0,5$	-
Cerveja	<LOQ	<LOQ	$52,4 \pm 0,5$	$67,3 \pm 2,8$
Cachaça	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Vinho branco	$1,32 \pm 0,05$	$1,53 \pm 0,11$	$160 \pm 2,0$	$151 \pm 1,4$
Vinho tinto	$2,63 \pm 0,09$	$1,99 \pm 0,06$	$114 \pm 2,6$	$113 \pm 13$
Vinagre tinto	$1,20 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$	$336 \pm 4,2$	$344 \pm 2,9$

### 5.2.3 Determinação de Cd e Pb em amostras antes da lixiviação

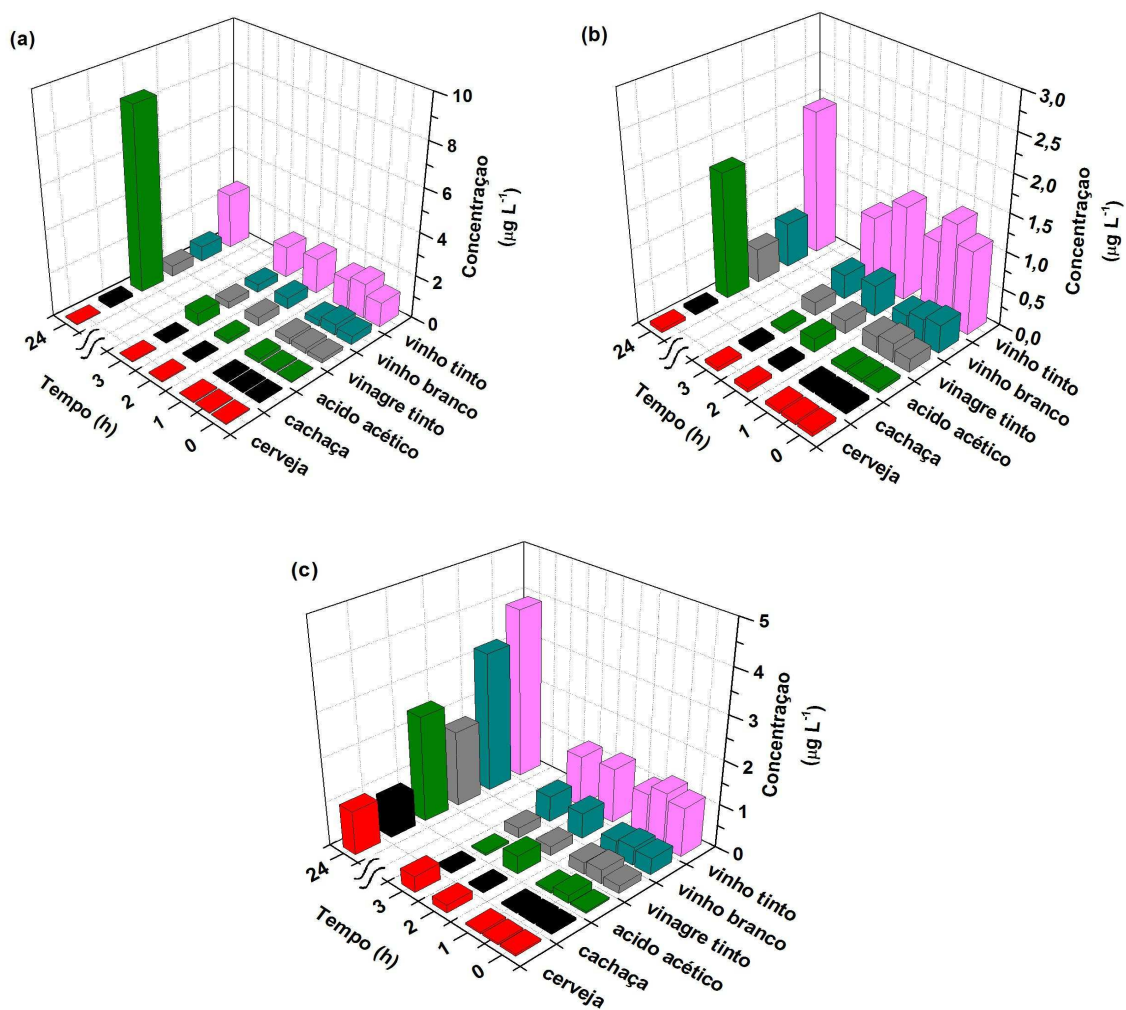
Antes dos ensaios de lixiviação foram avaliados os teores de cádmio e chumbo na solução de HAc 3%, cerveja, cachaça, vinho branco e tinto e, no vinagre tinto. O HAc, a cerveja e a cachaça apresentaram valores de cádmio e chumbo abaixo dos limites de quantificação. O teor de cádmio encontrado no vinho branco foi de  $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ , no vinho tinto

de  $1,12 \mu\text{g L}^{-1}$  e no vinagre tinto ficou abaixo do limite de quantificação. O vinho branco foi a bebida que apresentou maior concentração de chumbo, antes da lixiviação:  $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores de chumbo para o vinho tinto e o vinagre tinto foram de  $8,04$  e  $7,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

#### **5.2.4 Estudo da influência do tempo de contato no processo de lixiviação em copos de estanho sem solda**

Para avaliar lixiviação de cádmio e chumbo dos copos de estanho, em função do tempo de contato, foi realizado um estudo no qual foram retiradas alíquotas das soluções dos copos em diferentes tempos: 30 minutos, 1, 2, 3 e 24 horas. Esse estudo foi realizado nas três marcas de copos de estanho sem solda: A, B e C. As Figura 15 e 16 apresentam os resultados encontrados para cádmio e chumbo, respectivamente, nas três marcas de copos de estanho. Todos os valores do estudo são mostrados também, em forma de tabela, nos Anexos II e III. As Figuras 15 e 16 apresentam ainda os teores de cádmio e chumbo nos líquidos antes do processo de lixiviação, aqui denominado tempo zero.

A Figura 15 compara o teor de cádmio lixiviado nos diferentes tempos, nas três diferentes marcas de copos de estanho estudadas, (a) marca A, (b) marca B e (c) marca C, com as diferentes bebidas. A bebida que mais lixiviou cádmio, por um período de 24 horas, foi a solução de HAc 3% deixada em contato com o copo da marca A:  $8,62 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio migraram do copo para a solução. Para os copos das marcas B e C, o vinho tinto foi a bebida que lixiviou maiores concentrações de cádmio. Considerando os valores de 24 horas de lixiviação, pode-se observar que, com exceção da solução de HAc, os maiores valores de cádmio foram encontrados nas bebidas que ficaram em contato com os copos da marca C.



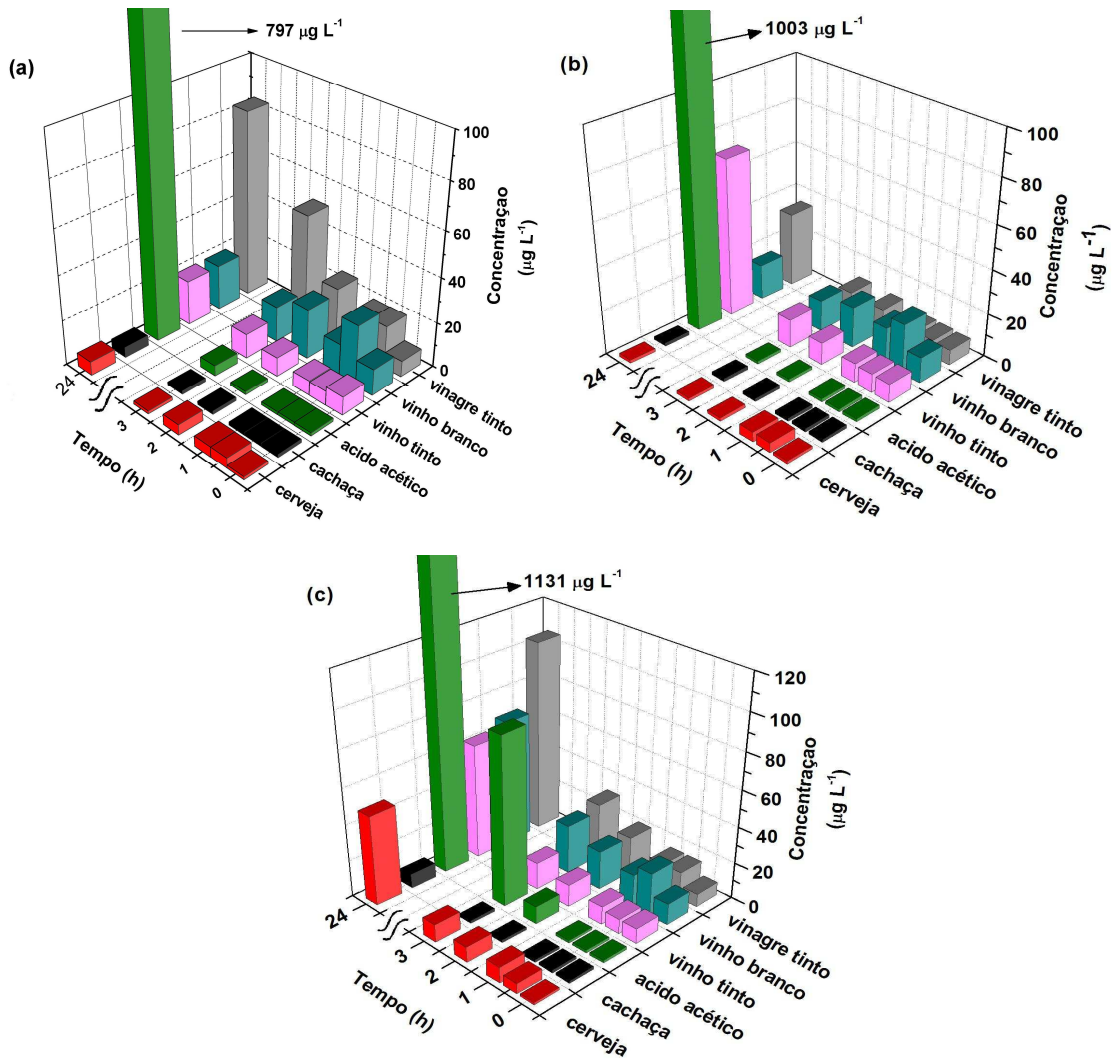
**Figura 15.** Concentração de cádmio, nos diferentes líquidos, em função do tempo de contato com os copos de estanho, sem solda, de diferentes marcas: (a), (b) e (c) marcas A, B e C, respectivamente. ■ cerveja; ■ cachaça; ■ ácido acético; ■ vinagre tinto; ■ vinho branco e, ■ vinho tinto.

De maneira geral, a cerveja e a cachaça foram as bebidas que lixiviaram menores quantidades de cádmio. Para os copos das marcas A e B, os valores de cádmio lixiviados pela cerveja, em todos os tempos, ficaram abaixo do LOD e, para o copo da marca C, a concentração de cádmio foi de  $0,37$  e  $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$  para os tempos de 3 e 24 horas, respectivamente. Para a cachaça, todas as marcas de copos apresentaram teores de cádmio menores que o LOD até o tempo de 3 horas. Para o tempo de 24 horas os valores ficaram abaixo do LOQ para os copos das marcas A e B e, para o copo da marca C, o valor lixiviado pela cachaça foi de  $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para o vinho branco, vinho tinto e vinagre tinto os teores de cádmio oscilaram em torno de um valor médio para tempos menores de lixiviação. Entretanto,

com o avanço do tempo de lixiviação esses valores tendem a aumentar. Essa tendência é também observada para os demais líquidos, isto é, há um aumento na concentração de cádmio, com o decorrer do tempo. Todos os líquidos investigados parecem precisar de um tempo de contato maior com os copos para que o processo de lixiviação comece a ocorrer.

A Figura 16 (a), (b) e (c) apresenta os valores encontrados para o chumbo no estudo cinético, nos copos de estanho sem solda das diferentes marcas: Figura 16 (a) marca A, (b) marca B e (c) marca C. A maior lixiviação de chumbo, para as três marcas de copos, ocorreu no tempo de 24 horas para a solução de HAc 3%, os valores ficaram entre 796 e 1131  $\mu\text{g L}^{-1}$ , todos acima do permitido pela legislação: 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  para bebidas alcoólicas, de 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  para sucos e de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  para refrigerantes<sup>110</sup>. Para as demais amostras, as concentrações de chumbo ficaram abaixo de 110  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

O copo da marca C, Figura 16 (c), foi o único que lixiviou chumbo para a solução de HAc em concentrações mais elevadas que o LOQ para tempos inferiores à 24 horas. Entre duas e três horas de lixiviação, a concentração de chumbo aumentou cerca de dez vezes. De maneira geral, a cachaça e a cerveja foram as bebidas que lixiviam menores quantidades de chumbo, com exceção da cerveja em contato com o copo da marca C, para a qual a quantidade de chumbo liberada do copo foi relativamente alta. Para os copos das marcas A e C, os valores lixiviados pela cachaça foram, respectivamente, 6,07 e 7,65  $\mu\text{g L}^{-1}$  de chumbo no tempo de 24 horas, para os demais tempos os valores ficaram abaixo do LOD. Para o copo da marca B, os teores de chumbo migrados para cerveja e cachaça ficaram abaixo do LOD, em todos os tempos. Para a cerveja em contato com o copo da marca A, o valor de chumbo ficou abaixo do LOQ no tempo de 24 horas e abaixo do LOD para os outros tempos. A cerveja deixada em contato com o copo da marca C foi a que apresentou maior lixiviação de chumbo, com valores crescentes com o avanço do tempo: 5,66  $\mu\text{g L}^{-1}$  para 30 minutos até 49,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para 24 horas. De maneira geral, o processo de lixiviação de chumbo dos copos para essas bebidas foi muito similar ao observado para o cádmio.



**Figura 16.** Concentração de chumbo, nos diferentes líquidos, em função do tempo de contato com os copos de estanho, sem solda, de diferentes marcas: (a), (b) e (c) marcas A, B e C, respectivamente. ■ cerveja; ■ cachaça; ■ ácido acético; ■ vinho tinto; ■ vinho branco e, ■ vinagre tinto.

A lixiviação de chumbo para o vinho e o vinagre tinto apresentou o mesmo comportamento nos copos das marcas A, B e C: concentração de chumbo crescente com o tempo de lixiviação. A quantidade de chumbo lixiviada pelo vinho branco, nas três marcas de copos, A, B e C, variou aleatoriamente com o avanço do tempo, sendo que as concentrações de chumbo no tempo de 30 minutos para os copos das marcas A e B foram maiores que as do tempo de 24 horas, Figura 16 (a) e (b).



### **5.2.5 Ensaio de lixiviação por 24 horas em copos de estanho com solda**

A fim de avaliar a influência da solda na lixiviação de metais para a solução, foi feito um ensaio de lixiviação, por 24 horas, em copos com solda de todas as marcas. As Tabelas VIII e IX apresentam os resultados para cádmio e chumbo, respectivamente, lixiviados dos copos com e sem solda. Os resultados dos copos sem solda são os mesmos já apresentados acima, nas Figuras 15 e 16 e, os resultados dos copos com solda, da marca C, são os mesmos da Tabela VII. Entretanto, esses dados são novamente apresentados nas Tabelas VIII e IX com a finalidade de facilitar a comparação do teor de cádmio e chumbo lixiviados de copos com e sem solda.

**Tabela VIII.** Concentração de cádmio em amostras após lixiviação, por 24 horas, em copos com e sem solda, dos fabricantes A, B e C. Os valores apresentados estão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Fabricante	Antes da lixiviação	Copos sem solda			Copos com solda		
		A	B	C	A	B	C
Ácido acético 3%	<LOQ	$8,62 \pm 0,23$	$1,70 \pm 0,06$	$2,43 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,001$	$0,23 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,05$
Cerveja	<LOQ	<LOQ	<LOQ	$1,00 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,002$	<LOQ	<LOQ
Cachaça	<LOQ	<LOQ	<LOQ	$0,87 \pm 0,01$	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Vinho branco	$0,38 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,03$	$3,22 \pm 0,11$	$1,00 \pm 0,006$	$0,95 \pm 0,03$	$1,32 \pm 0,05$
Vinho tinto	$1,12 \pm 0,05$	$2,59 \pm 0,09$	$1,96 \pm 0,06$	$3,91 \pm 0,12$	$0,17 \pm 0,007$	$2,33 \pm 0,08$	$2,63 \pm 0,09$
Vinagre tinto	<LOQ	$0,50 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,01$

Comparando-se os resultados, a cerveja e a cachaça foram as bebidas que lixiviaram menores quantidades de cádmio e chumbo, com algumas exceções, para as quais os valores lixiviados são maiores que os encontrados para os demais líquidos. Para os vinhos branco e tinto, não foi observado uma diferença significativa de cádmio lixiviado dos copos com ou sem solda, por outro lado, no caso do chumbo, a quantidade extraída foi maior nos copos com solda. Outra comparação interessante é entre HAc 3% e vinagre tinto; com uma exceção, a extração de cádmio e chumbo foi muito maior para o HAc do que para o vinagre tinto, embora o teor de ácido dos dois líquidos seja bem parecido. Como comentado acima, a quantidade de chumbo lixiviada pela solução de HAc 3% é maior que o limite estabelecido pela legislação brasileira.

**Tabela IX.** Concentração de chumbo em amostras após lixiviação, por 24 horas, em copos com e sem solda, dos fabricantes A, B e C. Os valores apresentados estão em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

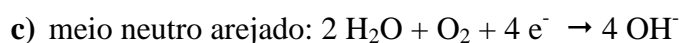
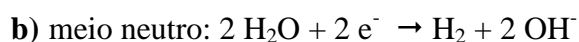
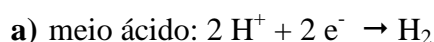
Fabricante	Antes da lixiviação	Copos sem solda			Copos com solda		
		A	B	C	A	B	C
Ácido acético 3%	<LOQ	$797 \pm 14,0$	$1003 \pm 1,28$	$1131 \pm 15,0$	$342 \pm 4,71$	$344 \pm 0,41$	$53,9 \pm 0,46$
Cerveja	<LOQ	<LOQ	<LOQ	$49,5 \pm 1,63$	$24,8 \pm 0,12$	$5,39 \pm 0,46$	$52,4 \pm 0,53$
Cachaça	<LOQ	$6,07 \pm 0,37$	<LOQ	$7,65 \pm 0,12$	$24,8 \pm 0,44$	<LOQ	<LOQ
Vinho branco	$11,7 \pm 0,45$	$19,9 \pm 0,56$	$16,2 \pm 0,42$	$68,7 \pm 2,91$	$94,2 \pm 3,42$	$115 \pm 1,11$	$160 \pm 2,03$
Vinho tinto	$8,04 \pm 0,26$	$19,9 \pm 0,28$	$72,3 \pm 2,05$	$63,3 \pm 0,62$	$25,9 \pm 0,90$	$281 \pm 3,62$	$114 \pm 2,60$
Vinagre tinto	$7,09 \pm 0,19$	$83,1 \pm 0,94$	$34,3 \pm 0,89$	$105 \pm 0,49$	$8,66 \pm 0,30$	$292 \pm 3,07$	$336 \pm 4,21$

### 5.2.6 Estabilidade do cádmio e chumbo através de diagramas de Pourbaix

Fazendo-se um comparativo entre os resultados encontrados para cádmio e chumbo liberados dos copos para as diferentes bebidas, vinagre tinto e HAc, observa-se que os teores de metais lixiviados pela cachaça foram bastante baixos, independente da marca do copo. De maneira geral, os vinhos tinto e branco e o vinagre tinto foram os líquidos que mais lixiviaram metais com o tempo. Essa lixiviação dos metais para a solução se caracteriza em um *processo corrosivo*, que nada mais é que a oxidação do metal a sua forma catiônica e sua dissolução em solução<sup>111</sup>. A reação de oxidação do metal é descrita abaixo:



onde M é o metal e z a carga. A oxidação do metal ocorre sempre frente a uma reação de redução. As reações mais comuns, em meio aquoso, são:

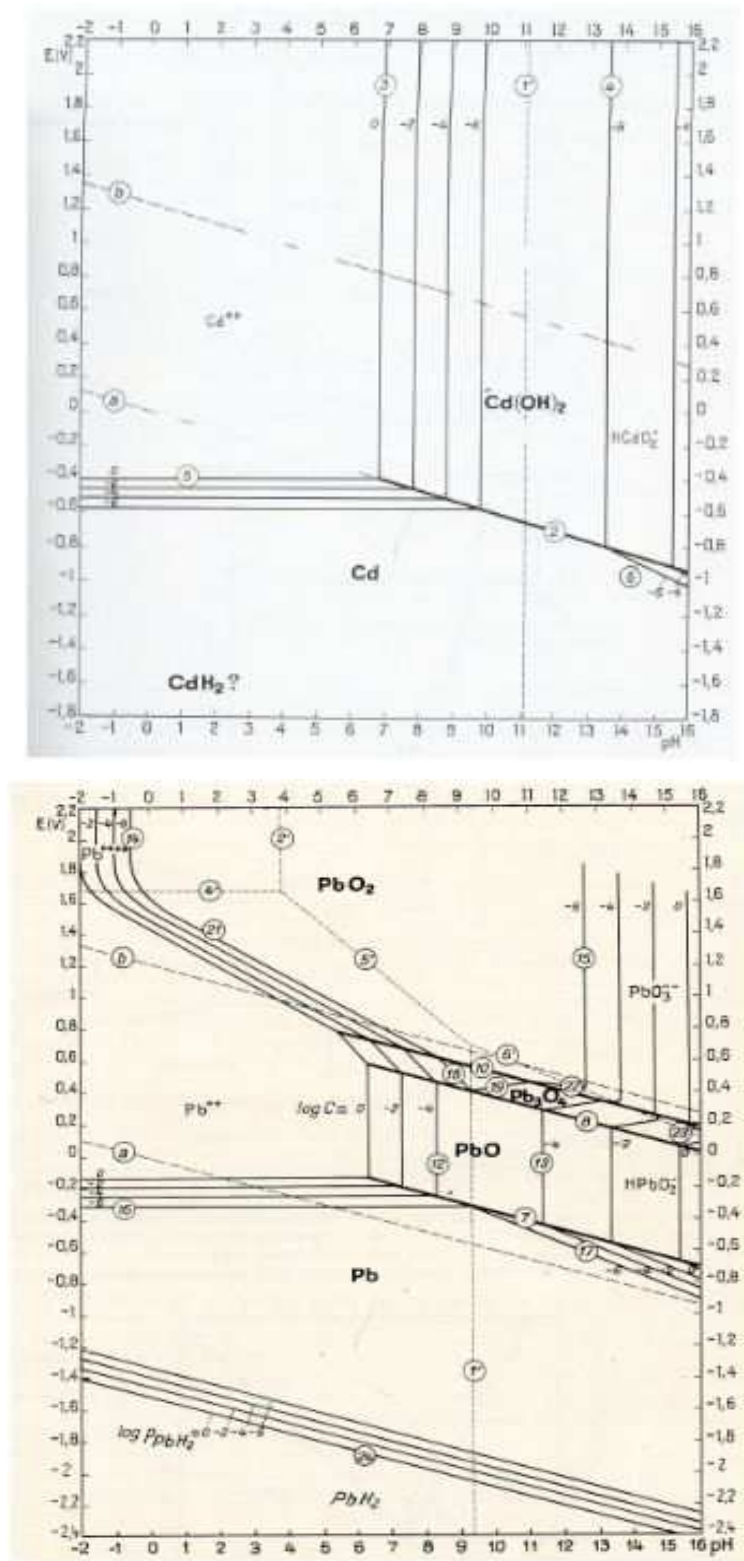


A reação do metal em solução aquosa ou em um meio úmido é um processo eletroquímico envolvendo a transferência de elétrons. A solução eletrolítica (as bebidas neste caso) é a condutora da corrente iônica originada pela transferência de elétrons. Nesse processo, a superfície do copo de peltre atua como cátodo (reação de redução) e ânodo (reação de oxidação), simultaneamente. Na reação de oxidação, o metal se oxida liberando elétrons que reduzem a  $H_2O$ ,  $H^{+}$  ou  $O_2$  presente nos diferentes líquidos, conforme as reações acima.

Segundo a literatura, nitratos, sulfetos, pigmentos, cloretos, metais traço e pH são fatores que favorecem a corrosão de superfícies metálicas<sup>112,113</sup>. Os ácidos orgânicos podem acelerar ou prevenir a corrosão; a maneira como eles atuam depende do tamanho da cadeia do ácido, ou seja, se ele é um ácido mais forte ou mais fraco, e da espécie metálica com a qual estão em contato<sup>113,114</sup>. Como vários fatores estão envolvidos na interação entre a superfície metálica e os alimentos é muito difícil prever e entender o processo de corrosão.

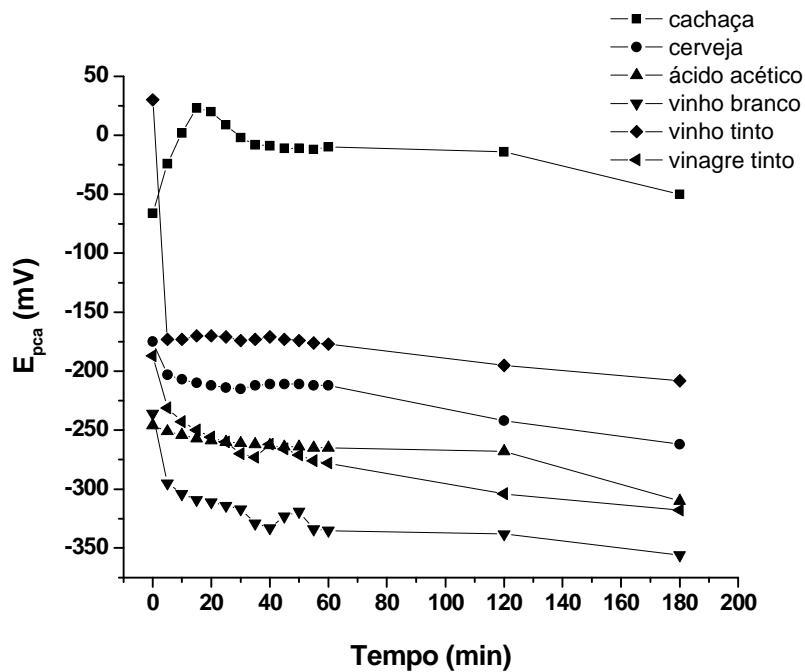
Uma das maneiras de explicar a estabilidade termodinâmica do metal imerso em uma solução aquosa é através de diagramas de Pourbaix. Os diagramas são representações gráficas que relacionam potencial de eletrodo e pH, que indicam as regiões de estabilidade do metal frente às reações eletroquímicas. O diagrama indica as regiões de imunidade, corrosão e passivação (quando o metal forma um revestimento estável de um óxido ou outro sal em sua superfície) de um metal. Nestes diagramas, as retas correspondem às condições de equilíbrio dessas reações: retas horizontais envolvem reações independentes do pH; retas verticais correspondem a reações independentes do potencial (não eletroquímicas) e, retas inclinadas correspondem a reações eletroquímicas que envolvem o pH <sup>111</sup>. As linhas tracejadas representam as condições de equilíbrio das reações eletroquímicas: linha *a* - redução do H<sup>+</sup> ou da água, conforme mostrado nas reações **a** e **b** acima; linha *b* – oxidação da água gerando O<sub>2</sub>. A região entre as duas linhas, *a* e *b*, representa a região onde a água é estável.

A Figura 17 mostra os diagramas de Pourbaix para os sistemas chumbo – água e cádmio – água. As regiões nas quais os íons são a espécie estável representam as regiões suscetíveis a corrosão. Para ambos os metais, essa região está localizada em pH abaixo de 7 e em potenciais superiores a -0,6 V para cádmio e -0,35 V para chumbo, considerando diluição infinita para os metais dissolvidos, 10<sup>-6</sup> M.



**Figura 17.** Diagramas de Pourbaix para os sistemas cádmio – água e chumbo – água (retirados do Atlas d'équilibres électrochimiques Ref. 115).

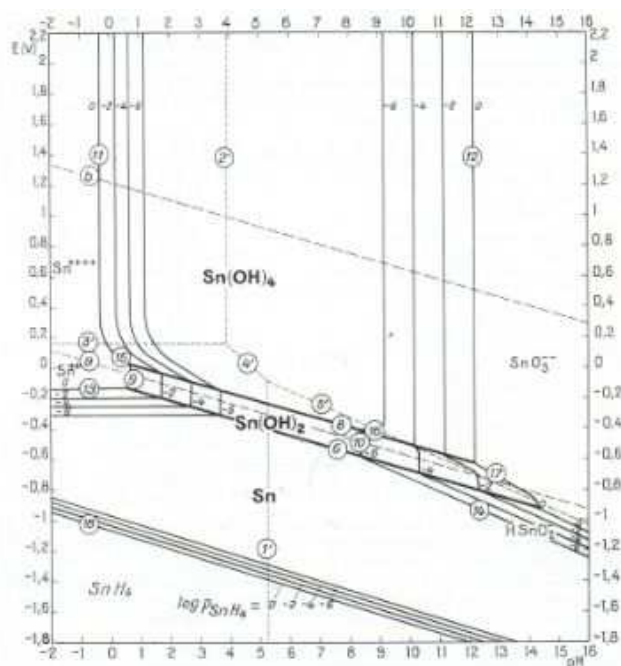
Numa tentativa de interpretação dos dados obtidos para a lixiviação de cádmio e chumbo da superfície metálica dos copos de peltre para os diferentes líquidos, foram feitas medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{pca}$ ). Essas medidas foram realizadas durante os ensaios de lixiviação dos copos de peltre da marca A com solda, com os diferentes líquidos. Os resultados são apresentados na Figura 18.



**Figura 18.** Potencial de circuito aberto medido para o copo da marca A com os diferentes líquidos em função do tempo. Valores de potencial expressos em função do eletrodo padrão de hidrogênio.

Os dados do  $E_{pca}$  juntamente com os diagramas de Pourbaix, para os sistemas cádmio - água e chumbo - água, foram aqui utilizados para prever em que forma o metal se encontra. O diagrama de Pourbaix para o sistema estanho - água (Figura 19) também foi avaliado considerando-se que o estanho é o componente majoritário da liga peltre.





**Figura 19.** Diagrama de Pourbaix para o sistema estanho – água (retirado do Atlas d’équilibres électrochimiques Ref. 115).

Considerando-se a solução de HAC 3% com pH 2,58 e o  $E_{pca} = -0,31$  V, através da análise dos diagramas de Pourbaix observa-se que o cádmio e chumbo estão na forma iônica e estanho está no limite entre as regiões em que o metal é estável na forma metálica pura, na forma de íon  $Sn^{+2}$  ou passivado. Através dos teores de cádmio e chumbo lixiviados pelo HAC no estudo cinético, observa-se que para tempos menores não ocorre lixiviação e, com o avanço do tempo, ocorre um aumento brusco nas concentrações desses metais (Figura 15 e 16). A análise desses resultados sugere que o estanho, inicialmente, está imune à corrosão e, com o avanço do tempo, começa a ocorrer um processo de corrosão, o que explicaria o aumento brusco nas concentrações de cádmio e chumbo.

No caso da cerveja, pH 4,00 e  $E_{pca} = -0,26$  V, apesar do cádmio e chumbo estarem na forma iônica, o estanho se encontra em uma região de passivação, podendo proteger a superfície de processos corrosivos e assim inibir a lixiviação de metais para a bebida. Além disso, a cerveja é uma mistura complexa de espécies químicas, que pode conter em sua formulação alguma espécie que inibe ou dificulta o processo de corrosão. De maneira geral a cerveja, juntamente com a cachaça, foram as bebidas que menos lixiviaram metais. Analisando-se os diagramas de Pourbaix para a cachaça, em função do pH e  $E_{pca}$ , a situação é idêntica a da cerveja: cádmio e chumbo na forma iônica e estanho passivado. O fato destas

bebidas praticamente não terem lixiviado metais, sugere que a superfície do metal esteja passivada à corrosão.

Os vinhos branco e tinto e o vinagre tinto, apresentam valores de pH e de  $E_{pca}$  diferentes, entretanto, analisando-se os diagramas de Pourbaix para as condições de cada um dos líquidos, nota-se que para os três o cádmio e o chumbo estão na forma iônica e o estanho se encontra em uma região de transição entre passivação e corrosão. No estudo da influência do tempo de contato no processo de lixiviação, observou-se que os teores de chumbo lixiviados pelo vinagre e o vinho tinto, nas três marcas de copos, aumentaram com o avanço do tempo. Já os teores de chumbo que migraram da superfície metálica dos copos para o vinho branco e, de cádmio que migraram para as soluções de vinho branco, tinto e vinagre oscilaram em torno de uma média com o avanço do tempo. Sabe-se que o ácido cítrico, ascórbico e tartárico fazem parte da composição química da maioria das frutas, estando presentes em vinhos e vinagres. Esses compostos podem atuar como agentes ácidos e favorecer a lixiviação dos metais para a solução<sup>116</sup>. No entanto, esses ácidos também são agentes quelantes, os quais podem agir como antioxidantes, por adsorção na superfície metálica do copo, criando uma barreira física, que impede a transferência de carga, ou seja, dificultam a corrosão e possivelmente isso pode ser a explicação para este comportamento.

Os diagramas de Pourbaix e as medidas de  $E_{pca}$  foram empregados para tentar compreender os resultados do estudo de lixiviação. Deve-se salientar que os diagramas foram construídos para sistemas água – metal. Portanto, esses metais podem se comportar de forma diferente nos líquidos utilizados nesse trabalho.

### **5.3 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO VIA HG AAS COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO NO ATOMIZADOR PARA A DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO LIXIVIADO DE COPOS DE PELTRE PARA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO**

Baseando-se nos resultados obtidos para os estudos de lixiviação de cádmio e chumbo, decidiu-se investigar a lixiviação de antimônio somente para a solução de ácido acético 3% – líquido para o qual as quantidades lixiviadas de cádmio e chumbo foram mais elevadas – em

copos da marca C, com e sem solda. Esta medida foi tomada com a finalidade de reduzir o número de amostras.

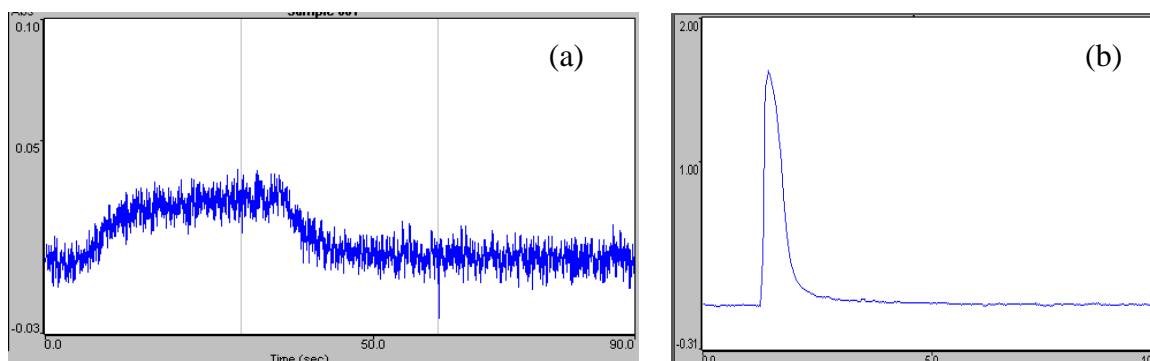
O sistema de geração, pré-concentração e atomização de hidretos utilizado neste trabalho foi totalmente desenvolvido pelo grupo do Dr. Jiří Dědina, que vem trabalhando há muitos anos no aprimoramento da técnica de geração e atomização de hidretos, incluindo a otimização de atomizadores (tanto para a técnica de AAS como para a espectrometria de fluorescência atômica (AFS)), desenvolvimento do multiatomizador de quartzo e geração de formas voláteis de metais nobres e de transição. O atomizador de quartzo utilizado neste trabalho foi desenvolvido, recentemente, por Jan Kratzer e Jiří Dědina<sup>93</sup> para servir como atomizador e coletor de hidretos e, como comentado na seção 3.2.2.3.1 é uma modificação do multiatomizador, também desenvolvido pelo grupo de Jiří Dědina<sup>90,91</sup>.

O sistema foi empregado com sucesso para a pré-concentração e volatilização de estibina (hidreto de antimônio)<sup>104</sup>. Os autores otimizaram a temperatura de coleta, ou pré-concentração de estibina, através da construção de curvas de eficiência de pré-concentração *versus* temperatura de coleta. Para tanto, a temperatura do coletor, tubo de entrada do atomizador, foi variada entre 220 e 950 °C, na etapa de coleta e mantida fixa, em 870 °C, na etapa de volatilização, e o sinal analítico foi medido, em triplicata, em cada condição. A eficiência de pré-concentração foi de 100% para temperaturas de coleta entre 450 e 950 °C. Posteriormente, a temperatura de volatilização foi otimizada, variando-se a temperatura do coletor somente na etapa de volatilização, a temperatura na etapa de coleta foi fixada em 870 °C. A temperatura ótima de volatilização foi de 870 °C, quando todo o analito foi volatilizado totalmente, em temperaturas mais baixas não houve volatilização total do analito. Os autores também otimizaram o fluxo de hidrogênio na etapa de volatilização. Um fluxo de 75 ml min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> é necessário para que todo o analito retido na superfície do quartzo seja liberado e volatilizado. Sob condições otimizadas, a eficiência de pré-concentração de antimônio foi de 100%.

Portanto, neste trabalho, a temperatura de aproximadamente 900 °C foi empregada para a coleta e volatilização do analito e um fluxo de hidrogênio de 75 mL min<sup>-1</sup> foi utilizado para a volatilização do analito. O fluxo de ar do multiatomizador foi escolhido com base em experimentos prévios<sup>91</sup> realizados pelo grupo do Dr. Jiří Dědina, no qual os autores compararam o sinal de antimônio obtido com o uso de diferentes fluxos de ar e da mistura de argônio e oxigênio como gases externos para o multiatomizador. Maiores valores de

absorvância foram obtidos quando 20-25 mL min<sup>-1</sup> de ar foram empregados, por isso nesse trabalho o fluxo de ar foi fixado em 25 mL min<sup>-1</sup>.

O modo de transferência direta foi utilizado como referência, o sinal de antimônio obtido neste modo foi sempre considerado como 100% e o obtido pelo modo de pré-concentração foi calculado em relação a 100% (absorvância integrada relativa). Os perfis de absorvância para os dois modos são apresentados na Figura 20. Para obter os mesmos fluxos de gases na etapa de volatilização/atomização do modo de pré-concentração no atomizador e no modo de transferência direta e, conseqüentemente, garantir que não houvesse diferença no sinal analítico, os mesmos fluxos de hidrogênio e ar foram empregados em ambos modos. É importante salientar que o uso de hidrogênio adicional no modo de transferência direta não possui nenhuma função específica, a não ser como dito acima, tornar as condições de medida nos dois modos as mais próximas possíveis - o fluxo de hidrogênio, 75 mL min<sup>-1</sup>, acarreta a diluição do analito. Estabelecidas as condições de medida, partiu-se para a otimização dos demais parâmetros do método.



**Figura 20.** Perfil de absorvância para a solução padrão de 2µg L<sup>-1</sup> de antimônio em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> utilizando multiatomizador de quartzo: (a) modo de transferência direta; (b) modo de pré-concentração.

### 5.3.1 Otimização da geração de hidretos – efeito do ácido acético

Inicialmente, como referência, as condições otimizadas previamente por Kratzer e Dědina<sup>104</sup> para a geração de estibina foram utilizadas neste trabalho como referência. Portanto, as soluções do branco e do padrão de antimônio foram preparados em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e uma solução de NaBH<sub>4</sub> 0,5% (m/v) em KOH 0,4% (m/v) foi empregada como redutor. Os

fluxos da bomba foram de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  para padrões,  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  para o redutor e  $6 \text{ mL min}^{-1}$  para os resíduos e  $75 \text{ mL min}^{-1}$  de argônio como gás de arraste. As condições de medida e de pré-concentração (temperatura de coleta e volatilização, fluxo de hidrogênio, de ar e de oxigênio) discutidas acima foram aqui empregadas. Os valores obtidos para a solução padrão de antimônio foram comparados com os obtidos previamente<sup>104</sup>, através da massa característica, que foi de  $22 \text{ pg}$  para o modo de pré-concentração. O valor não foi significativamente diferente da medida de referência (modo de transferência direta), o que confirma que a eficiência de pré-concentração foi de 100%. Ambos,  $m_0$  e eficiência de pré-concentração, são concordantes com os valores previamente obtidos com o mesmo sistema<sup>104</sup>.

Após a observação de que o sistema estava funcionando plenamente (resultados concordantes com os obtidos previamente<sup>104</sup>) as condições experimentais foram otimizadas para a matriz de HAc usada neste estudo. Levando-se em consideração a diluição das amostras antes da análise, a mistura de HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida para testar o efeito do HAc na geração de estibina. Os sinais de antimônio para a solução padrão de  $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  preparada em HAc/HCl foram comparados em ambos modos, transferência direta e pré-concentração, com o sinal obtido com uma solução padrão, de mesma concentração, preparada em HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , usada previamente.

Quando a solução padrão preparada em HAc/HCl foi utilizada, observou-se a formação de espuma no separador gás-líquido, resultante da reação entre o HAc e o redutor. O perfil do sinal e a área do pico obtidos no modo de transferência direta foram similares aos da medida de referência. Entretanto, usando-se a mistura de HAc/HCl no modo de pré-concentração, a sensibilidade foi 22% menor e a precisão das medidas piorou quando comparadas com as medidas de referência. A diminuição na eficiência de pré-concentração pode ser atribuída à entrada de *spray* (resultante da reação entre HAc e redutor) no coletor do atomizador. Assim, para evitar o transporte de *spray* para o atomizador, uma fita de Teflon foi colocada na extremidade superior do separador gás-líquido. Após, a sensibilidade para a solução padrão em HAc/HCl, no modo de pré-concentração, e a eficiência de pré-concentração aumentaram para 100%. A precisão também melhorou, 3,1 e 1,7% para os padrões em HCl e HAc/HCl, respectivamente.

A quantidade de redutor foi otimizada variando-se a concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Os experimentos foram feitos no modo de transferência direta para ambos meios: HAc/HCl e HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para os dois padrões foi observado um platô para concentrações de  $\text{NaBH}_4$

entre 0,25 e 1,0%. A sensibilidade diminuiu consideravelmente para concentrações menores de  $\text{NaBH}_4$  (cerca de um terço para  $\text{NaBH}_4$  0,125%). Concentrações mais altas não foram testadas. A concentração de  $\text{NaBH}_4$  escolhida para os experimentos futuros foi a mesma empregada previamente<sup>104</sup> –  $\text{NaBH}_4$  0,5% (m/v) em KOH 0,4% (m/v).

O fluxo de oxigênio inserido através do capilar localizado no tubo de entrada do atomizador foi escolhido com base na quantidade de redutor utilizada (resultaria em menor ou maior liberação de hidrogênio) para que estivesse em excesso estequiométrico sobre o hidrogênio. Para as condições otimizadas de redutor,  $\text{NaBH}_4$  0,5% (m/v) em KOH 0,4% (m/v), o fluxo de hidrogênio liberado na reação de decomposição seria de aproximadamente  $15 \text{ mL min}^{-1}$ <sup>104</sup>. Dessa forma, o fluxo de oxigênio, na etapa de pré-concentração, foi fixado em  $10 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 5.3.2 Interferência de estanho em amostras sintéticas preparadas em HCl diluído

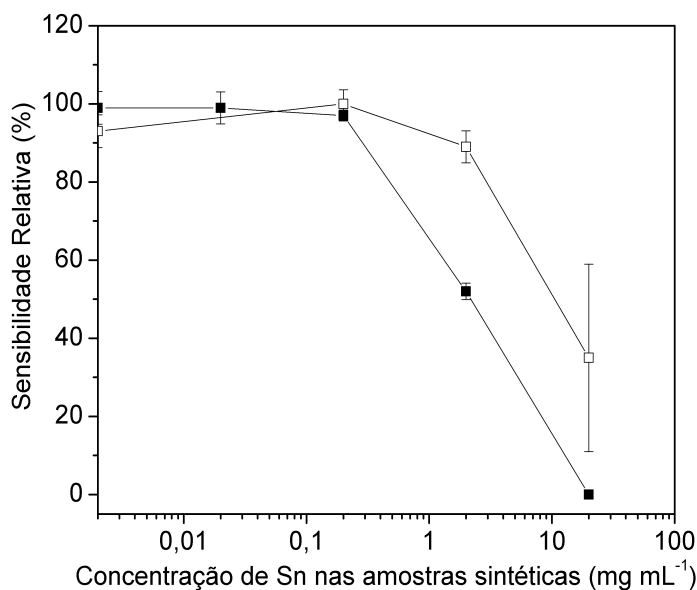
Considerando-se que o estanho é o constituinte majoritário do peltre, avaliar a extensão da sua interferência na determinação de antimônio foi algo primordial. Uma estimativa da concentração de estanho nas amostras lixiviadas, feita por GF AAS, mostrou que a concentração de estanho aumenta com o aumento do tempo de lixiviação, atingindo valores de até  $200 \text{ mg L}^{-1}$  para o tempo máximo de lixiviação de 24 horas. Considerando-se que as amostras foram diluídas 5 vezes antes das medidas por HG-AAS, a concentração de estanho nas amostras diluídas seria de até  $40 \text{ mg L}^{-1}$ .

De acordo com dados da literatura<sup>86</sup>, uma pronunciada interferência de estanho na determinação de outros elementos formadores de hidretos, utilizando um sistema similar ao empregado neste trabalho, pode ser esperada, correspondendo a um limite de tolerância (concentração de interferente que leva a um decréscimo de até 10% do sinal analítico) de cerca de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho.

Recentemente foi reportado<sup>117</sup> um limite de tolerância de interferência de aproximadamente  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho no sinal do antimônio, usando o modo de transferência direta, mesmo no caso da atomização em multiatomizador. Entretanto, este valor foi obtido utilizando-se o modo de batelada para a geração de hidretos e, principalmente, para um fluxo de gás carreador relativamente alto, de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$ , isto é, para condições que implicavam menor sensibilidade comparada à obtida com o presente sistema de geração de hidretos e

fluxo de gás carreador: a  $m_0$  reportada na ref. 117 foi de 100 pg comparada a de 8 à 10 pg obtida com o presente sistema otimizado para o modo de atomização com transferência direta, sem fluxo adicional de  $H_2$ <sup>90,91,93,101,102</sup>. Portanto, nesse trabalho, a investigação da extensão da interferência de estanho no sinal do antimônio tornou-se mandatória.

Como mostrado na Figura 21, o sistema experimental atual, no modo de atomização com transferência direta, é capaz de tolerar concentrações de estanho de até  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , entretanto, quando o estanho está presente em uma concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , duas ordens de grandeza maior, o sinal do analito é completamente suprimido. Geralmente, quando não há uma etapa de pré-concentração, isto é, no caso da transferência direta do hidreto para o atomizador, a extensão da interferência é controlada pela concentração do interferente. Consequentemente, a diluição da amostra poderia resolver o problema<sup>84,87</sup>, entretanto, a sensibilidade é proporcionalmente reduzida no modo de transferência direta. Para eliminar a interferência de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , a amostra precisaria ser diluída 200 vezes. Levando-se em consideração que o LOD, no modo de atomização *on-line* com o presente sistema, esteja na faixa de  $0,1 - 0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>86,101,117</sup>, o LOD correspondente à diluição de 200 vezes seria inaceitavelmente alto:  $20 - 40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Obviamente, o modo de atomização *on-line*, mesmo quando empregado com o multiatomizador, não seria capaz de resolver a interferência de concentrações de estanho tão elevadas, presentes nas amostras deste trabalho.



**Figura 21.** Interferência do estanho em amostras sintéticas preparadas em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup>, para o modo de atomização com transferência direta (-■-) e pré-concentração (-□-). Sensibilidade relacionada ao sinal obtido no modo de atomização por transferência direta para a solução padrão de 2 µg L<sup>-1</sup> de antimônio em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 21 também mostra que a resistência ao interferente é significativamente maior no modo de pré-concentração, com limite de tolerância de 2 mg L<sup>-1</sup> de estanho. Deve-se destacar que a resistência à interferência do estanho é ligeiramente melhor que a obtida previamente com pré-concentração em atomizador de quartzo convencional, de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de estanho<sup>103</sup>. No caso da coleta de hidretos em filamento de tungstênio, colocado no tubo de entrada de um atomizador de quartzo, uma técnica alternativa para a pré-concentração no atomizador, a interferência por estanho foi mais pronunciada, com o limite de tolerância de aproximadamente 0,1 mg L<sup>-1</sup><sup>101</sup>. A outra vantagem de se trabalhar com o modo de pré-concentração é a melhora no LOD: por exemplo, um LOD de 13 µg mL<sup>-1</sup> foi reportado previamente<sup>105</sup> para as mesmas condições experimentais que as empregadas neste trabalho.

Entretanto, mesmo empregando-se o modo de pré-concentração, as concentrações de estanho nas amostras diluídas (até 40 mg L<sup>-1</sup>) exibiram uma supressão de sinal inaceitável. Além disso, foram observados efeitos de memória do interferente em ambos os modos de atomização (transferência direta e pré-concentração) quando amostras sintéticas com elevadas concentrações de estanho foram utilizadas: a solução padrão de antimônio, medida depois das



soluções contendo estanho, apresentou menor sensibilidade que quando medido depois da solução do branco. Um decréscimo de 27%, em relação ao sinal de referência, foi observado no modo de pré-concentração, quando a medida da solução padrão seguiu a medida de uma amostra sintética contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho. No modo de atomização on-line, o decréscimo observado no sinal foi ainda mais acentuado, 36%. Similarmente, no modo de pré-concentração, foi observado um gradual decréscimo no sinal do analito entre as medidas das replicatas da amostra sintética contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho, o que justifica o elevado desvio padrão da Figura 21, para esta solução. Também, os sinais das amostras sintéticas apresentaram um perfil de pico diferente dos padrões. Em todos os casos, o sinal original foi restabelecido somente após a limpeza do atomizador com a mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ . Um efeito de memória semelhante, provocado pela interferência do estanho no sinal do antimônio já foi reportado anteriormente por Flores et al.<sup>117</sup>. Os autores sugeriram que o mecanismo de interferência seria a perda de estibina na superfície do tubo de entrada do atomizador, modificada pela decomposição do hidreto de estanho.

### 5.3.3 Mecanismo de interferência do estanho

Para que seja possível controlar uma interferência é desejável entender seu mecanismo. No caso do modo de pré-concentração no atomizador, as interferências podem, a princípio, ocorrer durante a etapa de geração e/ou durante a etapa de volatilização/atomização. Interferências ocorrendo durante a etapa de geração podem estar localizadas tanto no gerador (os tubos de transporte pertencem ao gerador<sup>84</sup>) como no atomizador (interferência na etapa de pré-concentração). A extensão das interferências que ocorrem no gerador independe da concentração do analito, sendo função somente da concentração do interferente<sup>84</sup>. Conseqüentemente, a extensão das interferências pode ser reduzida pela diluição das amostras. Interferências que ocorrem na etapa de volatilização/atomização localizam-se somente no atomizador. Em resumo, interferências que ocorrem no atomizador podem acontecer tanto durante a etapa de geração, no momento da coleta do analito no atomizador (serão denominadas interferências de pré-concentração) ou durante a etapa de volatilização/atomização.

O mecanismo de interferência de pré-concentração, mais evidente, é a redução da capacidade de retenção do analito na superfície do atomizador<sup>86,102</sup>. Foi mostrado, previamente, que o mecanismo de interferência para o antimônio, que ocorre durante a etapa de volatilização/atomização, é o decréscimo da eficiência de atomização e que, sob condições otimizadas de volatilização, não há interferência de volatilização<sup>102,104</sup>. Portanto, interferências localizadas no atomizador, durante a etapa de volatilização/atomização, serão denominadas interferências de atomização. Em essência, a extensão das interferências que ocorrem no atomizador (tanto interferências de pré-concentração ou de atomização) pode ser controlada pela concentração do interferente e/ou (dependendo do mecanismo de interferência) pela massa de interferente retida no atomizador na etapa de pré-concentração.

Embora o efeito de memória do interferente, reportado acima, ocorra no atomizador, uma interferência paralela no gerador não pode ser descartada sem que nenhuma verificação seja feita. A fim de se obter alguma evidência sobre os mecanismos dos interferentes, o efeito da diluição de uma amostra sintética, contendo estanho, foi testado pela comparação dos sinais obtidos, com o modo de pré-concentração, para as seguintes medidas:

- i – solução padrão de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb com 30 s de introdução na etapa de pré-concentração;
- ii – amostra sintética contendo  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb e  $20 \text{mg L}^{-1}$  Sn, também com 30 s de introdução (mesmas condições que as empregadas na Figura 21 para a pré-concentração com  $20 \text{mg L}^{-1}$  Sn);
- iii – solução padrão de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb com 300 s de introdução;
- iv – amostra sintética contendo  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb e  $2,0 \text{mg L}^{-1}$  Sn também com 300 s de introdução.

Resumindo, a mesma massa de analito, 4 ng, foi introduzida no gerador de hidretos em todas as medidas; a mesma massa de 40  $\mu\text{g}$  de interferente foi introduzida nas medidas ii e iv; nenhum interferente presente nas medidas i e iii. A medida i serviu como referência – os valores de absorvância integrada observados nas medidas ii, iii e iv foram relacionados ao encontrado na medida i. A absorvância integrada relativa de  $94 \pm 3\%$  obtida para a medida iii comprova que a eficiência de geração de hidreto, transporte, pré-concentração e atomização não tiveram nenhuma mudança significativa com a diluição de 10 vezes da amostra. A absorvância integrada relativa observada na medida ii foi de  $45 \pm 4\%$ , que é concordante com a medida análoga (modo de pré-concentração) mostrada na Figura 21. A medida iv apresentou

o valor de  $56 \pm 4\%$ . Se a interferência estivesse localizada, exclusivamente, no gerador, a medida iv deveria apresentar uma supressão do sinal similar a mostrada na Figura 21 para  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho, isto é, absorvância integrada relativa de aproximadamente 90%. Esta discrepância, evidente, confirma que a interferência observada ocorre predominantemente no atomizador

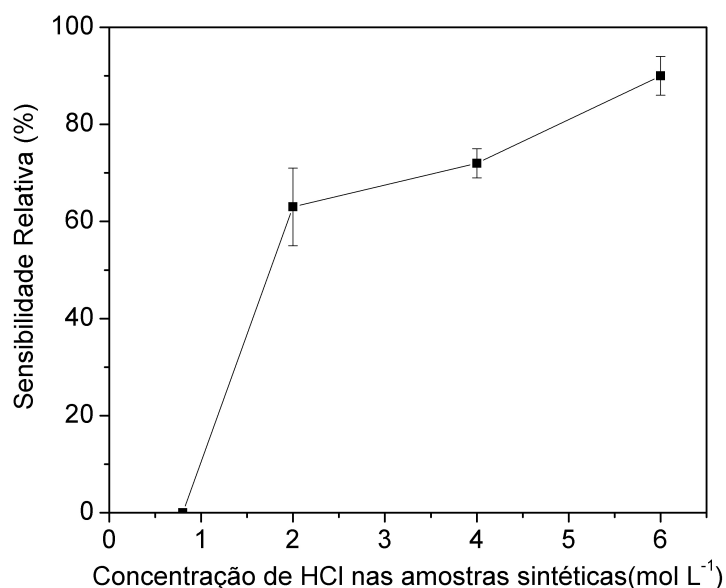
A melhor resistência ao estanho, obtida com o presente sistema, comparada àquela previamente encontrada no caso da pré-concentração em atomizador de quartzo convencional externamente aquecido<sup>102</sup>, indica que a interferência observada no atomizador deveria, ao menos parcialmente, ser atribuída à interferência na etapa de atomização. Isto porque o multiatomizador deveria exibir melhor resistência à interferências que o atomizador de quartzo convencional externamente aquecido. Por outro lado, se a interferência fosse a de pré-concentração, sua extensão deveria ser menor no atomizador de quartzo convencional externamente aquecido por conta da sua maior área superficial – a retenção do analito, nesse caso, é feita no tubo óptico<sup>102</sup>. Além disso, mesmo no coletor-e-atomizador, a capacidade do tubo de entrada em si parece ser alta o suficiente para reter o analito e interferente, como demonstrado previamente por experimentos com radio-traços<sup>118</sup> feitos com o mesmo sistema utilizado neste trabalho. Foi comprovado que o coletor pode reter até  $2 \text{ } \mu\text{g}$  de antimônio (quantidade máxima testada) como analito sem nenhuma alteração na eficiência de pré-concentração. Uma vez que a distribuição do analito retido (concentrado em torno do capilar de entrada de oxigênio) permaneceu a mesma, pode-se assumir que a capacidade do coletor é ainda maior. Assim, a interferência de pré-concentração parece ser menos provável que a de atomização, embora não haja dados experimentais disponíveis sobre as condições de pré-concentração e volatilização de estanho em coletores de quartzo.

Entretanto, perdas de estibina na superfície do tubo de entrada do atomizador (coletor) devem ser consideradas uma vez que esse mecanismo é compatível com os efeitos de memória do interferente observados quando se trabalha com elevadas concentração de estanho, como descrito acima. Em resumo, mesmo que as medidas feitas não permitam decidir entre interferência de pré-concentração ou atomização, elas claramente indicam que para controlar as interferências deve ser evitada a entrada de hidreto de estanho no atomizador.

### 5.3.4 Interferência de estanho em amostras sintéticas preparadas em HCl 6 mol L<sup>-1</sup>

A maneira mais simples de prevenir a entrada de hidreto de estanho no atomizador é reduzindo a eficiência de sua geração. Como mostrado previamente, a eficiência de geração de hidreto de estanho diminui com o aumento da concentração de ácido<sup>84,96</sup>. A Figura 22 mostra a influência da concentração de HCl na extensão da interferência de 20 mg L<sup>-1</sup> de estanho no sinal do antimônio usando o modo de atomização com transferência direta. A supressão do sinal decresceu de 100% para 14 ± 3%, uma faixa aceitável, quando a concentração de HCl foi aumentada de 0,8 para 6 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. No modo de pré-concentração, a amostra sintética preparada em HCl 6 mol L<sup>-1</sup> apresentou a mesma supressão de sinal. Além do mais, o efeito de memória observado como consequência do emprego de elevadas concentrações de estanho em HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup> (que só podia ser eliminado limpando-se o atomizador) desapareceu completamente.

A sensibilidade da solução padrão em solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, tanto no modo de transferência direta como no de pré-concentração, não foi significativamente diferente das medidas de referência (com HCl 1 e 0,8 mol L<sup>-1</sup>). Isso comprova que **(i)** a eficiência de geração de hidreto a partir de uma solução HCl 6 mol L<sup>-1</sup> é a mesma de uma 1 mol L<sup>-1</sup>, **(ii)** a eficiência de pré-concentração de soluções preparadas em HCl 6 mol L<sup>-1</sup> é de 100%.



**Figura 22.** Influência da concentração de HCl na extensão da interferência de 20 mg L<sup>-1</sup> de estanho no modo de atomização com transferência direta; Sensibilidade relacionada ao sinal obtido no modo de atomização por transferência direta para a solução padrão de 2 μg L<sup>-1</sup> de antimônio em HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 6 mol L<sup>-1</sup>.

Concentrações mais elevadas de ácido poderiam reduzir ainda mais a extensão da interferência do estanho, entretanto, por uma questão de segurança e conforto na realização dos experimentos, HCl 6 mol L<sup>-1</sup> foi escolhido para a realização dos experimentos futuros. A redução da concentração de estanho de 20 para 10 mg L<sup>-1</sup> nas amostras sintéticas resultou em uma medida sem interferentes: a área de pico observada no modo de pré-concentração não foi significativamente diferente daquela obtida para a solução padrão de antimônio. Conseqüentemente, o limite de tolerância de estanho, para o modo de pré-concentração e com soluções preparadas em HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, foi entre 10 e 20 mg L<sup>-1</sup>, cerca de duas ordens de grandeza maior que a obtida previamente com atomizador de quartzo convencional<sup>102</sup>.

Para encontrar a natureza da interferência observada na amostra sintética preparada em HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, hidretos de antimônio e estanho foram gerados e retidos separadamente a partir de uma solução padrão contendo 2 μg L<sup>-1</sup> de antimônio e a partir de uma amostra sintética com 20 mg L<sup>-1</sup> de estanho, preparada sem antimônio (ambas soluções preparadas em HCl 6 mol L<sup>-1</sup>): primeiro geração de hidreto de antimônio, seguido pelo de estanho e vice-versa. Os sinais, observados no modo de pré-concentração, das seguintes medidas foram comparados:

- i** – solução padrão medida de forma convencional;
- ii** – solução padrão seguida da amostra sintética;
- iii** – amostra sintética seguida da solução padrão.

A medida **i** serviu de referência – os sinais obtidos nas medidas **ii** e **iii** foram relacionados ao obtido na medida **i** (absorvância integrada relativa). As absorvâncias integradas relativas de  $82 \pm 4\%$  e  $90 \pm 5\%$ , foram observadas para as medidas **ii** e **iii**, respectivamente. Elas não diferem significativamente da obtida pela geração convencional da amostra sintética correspondente – contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de estanho e  $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio em  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 22). Isto sugere que a interferência observada em  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$ , mesmo sendo menos pronunciada que a do caso de menores concentrações de ácido, ocorre no atomizador. Pois, caso ocorresse no gerador, as medidas **ii** e **iii** deveriam apresentar valores de absorvância integrada relativa de cerca de 100%. Essa observação de que as absorvâncias integradas relativas não diferiram significativamente uma da outra indica então, em concordância com a discussão acima, que esta é provavelmente uma interferência de atomização e não uma interferência na etapa de pré-concentração. Se fosse uma interferência na etapa de pré-concentração, seriam esperadas absorvâncias integradas relativas nas medidas **ii** e **iii**, respectivamente, próximo a 100% e igual ou menor que a mostrada na Figura 22 ( $86 \pm 2\%$ ). Isso indica que a interferência observada é devido à retenção e volatilização do interferente, ao menos parcialmente, simultaneamente ao analito.

### 5.3.5 Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito para a determinação de antimônio em soluções preparadas em  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1} + \text{HAc } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  usando o modo de pré-concentração no atomizador, com 30 s de introdução, 2 mL de solução são apresentados na Tabela X. A sensibilidade, expressa como  $m_0$ , concorda razoavelmente bem com o valor reportado previamente<sup>104</sup> de 25 pg, obtido com o mesmo sistema de pré-concentrador e atomizador. A curva de calibração foi linear até 2 ng de analito, solução padrão de  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . A área do pico decresceu cerca de 10% para a concentração de  $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (correspondendo a uma massa de 4 ng de analito). O LOD cerca de duas vezes maior que o obtido previamente com o mesmo sistema<sup>104</sup>, pode ser atribuído a contaminação do HAc empregado - a concentração de antimônio na solução do branco foi de aproximadamente  $100 \text{ pg mL}^{-1}$ . O LOD poderia ser melhorado pelo aumento do volume de amostra introduzido, entretanto, isto não foi testado devido aos problemas de

interferência do estanho: a interferência na atomização seria mais séria quando maiores volumes de amostra fossem empregados.

**Tabela X.** Parâmetros de mérito para a determinação de antimônio usando HG AAS com pré-concentração *in situ* no multiatomizador. Soluções do branco e dos padrões foram preparadas em HCl 6 mol L<sup>-1</sup> + HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Equação da Reta	R	LOD (pg mL <sup>-1</sup> )	LOQ (pg mL <sup>-1</sup> )	m <sub>0</sub> (pg)
$A_{\text{int}} = 0,0002 + 0,414 m(\text{ng})$	0,9982	30	103	20

### 5.3.6 Determinação de antimônio em amostras reais

Devido ao limitado volume de amostras disponível (2 mL para as amostras dos copos sem solda), elas tiveram que ser diluídas. A menor diluição empregada foi de 5 vezes. A diluição, obviamente, afeta negativamente o LOD, por exemplo, uma diluição de cinco vezes corresponde a um LOD de 0,15 µg L<sup>-1</sup>. Entretanto, o tamanho da diluição depende da concentração do analito na amostra por causa da curvatura da curva analítica para concentrações de antimônio acima de 1,5 µg L<sup>-1</sup>. Para estimar a diluição necessária das amostras, primeiramente foram feitas medidas com todas as amostras diluídas 5 vezes. Para a determinação de antimônio nas amostras, as diluições foram escolhidas como um compromisso entre o LOD, faixa de linearidade e resistência à interferentes. Os resultados são apresentados na Tabela XI.

Curvas de adição de padrão foram feitas para praticamente todas as amostras. Geralmente, o coeficiente angular da curva de adição padrão foi menor que o obtido pela técnica de calibração externa, mesmo quando a concentração de estanho estava abaixo do limite de tolerância especificado acima. Sobre a linearidade da curva de adição padrão, não foi observada curvatura para soluções abaixo de 1,5 µg L<sup>-1</sup>. Portanto, a técnica de adição de analito foi empregada na determinação de antimônio em todas as amostras analisadas.

**Tabela XI.** Concentração de antimônio e estanho nas amostras após lixiviação em copos com e sem solda, da marca C. Determinação de antimônio por HG AAS utilizando o modo de pré-concentração *in situ* no multiatomizador.

Tipo de copo	Tempo de lixiviação (h)	Fator de diluição	Sn <sup>a</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Coefficiente angular relativo <sup>b</sup>	Sb <sup>c</sup> (µg L <sup>-1</sup> )
Com solda	24	20	5,0	0,73 ± 0,07	10 ± 0,67
Com solda	12	10	10	0,61 ± 0,07	7,6 ± 1,1
Com solda	3	10	2,0	0,60 ± 0,06	2,7 ± 0,11
Com solda	1	5	0,15	0,95 ± 0,06	0,18 ± 0,003 <sup>d</sup>
Sem solda	24	60	0,8	0,79 ± 0,06	38 ± 2,5
Sem solda	12	20	8,2	0,83 ± 0,07	6,3 ± 0,65
Sem solda	3	5	3,1	0,57 ± 0,03	1,0 ± 0,04
Sem solda	1	5	0,03	<sup>e</sup>	4,1 ± 0,26 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Concentração na amostra medida. Estimada por GF AAS. Incerteza 20%.

<sup>b</sup> Coeficiente angular da curva de calibração na amostra medida relativo àquele da curva de calibração externa.

<sup>c</sup> Concentração de Sb nas amostras, calculada a partir da concentração de Sn nas amostras medidas determinada pela técnica de adição padrão.

<sup>d</sup> Concentração de Sb abaixo do LOD; o tempo de introdução de amostra foi aumentado para 120 s (correspondente à 8 mL de amostra).

<sup>e</sup> Técnica de adição padrão não foi aplicada à esta amostra. A concentração de Sb nesta amostra foi determinada pela técnica de calibração externa.



Embora o objetivo deste trabalho não fosse fazer uma investigação detalhada da lixiviação de antimônio dos copos de peltre para a solução de HAc, pode-se observar que em geral, a concentração de antimônio liberada aumentou com o avanço do tempo de lixiviação e, não há correlação entre a quantidade de antimônio nos lixiviados e o tipo de copo (com ou sem solda).

Considerando-se que não há legislação para a lixiviação de antimônio para HAc nem para o vinagre tinto, que possui pH semelhante ao do ácido (como mostrado na Tabela I), os valores lixiviados para a solução de HAc, neste trabalho, foram comparados com a legislação existente, da ANVISA<sup>5</sup>, para antimônio em bebidas fermentadas. A concentração de antimônio lixiviada dos copos, entre 0,18 e 38  $\mu\text{g L}^{-1}$ , estão bem abaixo do máximo de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido pela ANVISA<sup>5</sup>.

Fazendo-se um comparativo entre os resultados do chumbo (Seção 5.2) e antimônio, observa-se que, apesar do chumbo se encontrar em concentrações bem menores que o antimônio em todas as amostras de ligas (Seção 5.1.4), a quantidade de chumbo lixiviada dos copos da marca C para a solução de HAc foi bem maior que a de antimônio. Os teores de chumbo liberados foram cerca de 25 vezes maiores, que os de antimônio, para copos sem solda e de 5 vezes para os copos com solda.

### **5.3.7 Interferências observadas nas amostras**

Como mencionado acima, o coeficiente angular das curvas de adição padrão para a maioria das amostras foi significativamente menor que o coeficiente angular das curvas de calibração externa (Tabela XI), um indicativo de que alguma espécie está interferindo em todas as amostras. A interferência não pode ser diretamente atribuída ao estanho, uma vez que sua concentração na maioria das amostras (Tabela XI) está abaixo do limite de tolerância para este elemento (entre 10 e 20  $\text{mg L}^{-1}$ ). Com o objetivo de encontrar alguma evidência sobre o mecanismo da interferência observada nas amostras reais, experimentos análogos aos descritos na Seção 5.2.3 foram feitos: o efeito da diluição das amostras lixiviadas por 3 e 24 horas em copos com solda foi testado, comparando-se as áreas dos picos observadas no modo de pré-concentração para as duas medidas:

- i – medida convencional (30 s de introdução) das amostras diluídas conforme mostrado na Tabela XI;

**ii** – medida com o tempo de introdução 10 vezes maior (300 s) da amostra preparada pela diluição 10 vezes maior que a indicada na Tabela XI (diluição de 100 e 200 vezes, respectivamente, para as amostras de 3 e 24 horas).

Os valores de absorvância integrada observados nas medidas **i** e **ii** foram (com incerteza experimental de 5%) os mesmos para ambas as amostras. Isto comprova que a interferência observada ocorre no atomizador, como já discutido acima para a interferência do estanho. Pode-se concluir que essa interferência se origina de algum composto volátil desconhecido, transportado para o atomizador juntamente com o hidreto de antimônio.

## 6 CONCLUSÕES

As técnicas de HR-CS F AAS, GF AAS e HG AAS aqui utilizadas, se mostraram satisfatórias para alcançar o principal objetivo deste trabalho: o desenvolvimento de métodos analíticos para avaliar a lixiviação de elementos traço de copos de peltre para bebidas, vinagre tinto e solução de ácido acético, assim como a composição da liga peltre. Foram desenvolvidos métodos analíticos simples, precisos e exatos para a determinação de antimônio e chumbo em amostras de liga peltre, assim como, para determinação de cádmio, chumbo e antimônio lixiviados de copos peltre.

### HR-CS F AAS

- A técnica de HR-CS F AAS possibilitou o desenvolvimento de um método simples, rápido, preciso e exato para a determinação sequencial de antimônio e chumbo, utilizando um procedimento simples para a dissolução das amostras de liga peltre.

- A análise das ligas confirmou que as amostras, copos de peltre, não são livres de chumbo.

- Os teores de antimônio e chumbo determinados nas amostras são concordantes com as normas internacionais, no entanto, à respeito das informações dos fabricantes, apenas a para a amostra B os valores obtidos neste trabalho são concordantes com os do fabricante.

### GF AAS

- A técnica de GF AAS possibilitou o desenvolvimento de métodos analíticos simples, precisos e exatos para a determinação direta de cádmio e chumbo utilizando o mesmo programa de temperatura e modificador químico para matrizes diferentes (cerveja, cachaça, vinhos, vinagre tinto e ácido acético), além do uso de padrões aquosos para calibração. O método foi empregado com na avaliação da lixiviação de cádmio e chumbo dos copos de peltre pelas diferentes bebidas, ácido acético e vinagre tinto.

- Foi observado que há lixiviação de cádmio para as bebidas, porém, todos os resultados obtidos para o cádmio, nesse estudo, com tempo máximo de lixiviação de 24 horas,

estão dentro dos valores permitidos pela legislação, de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  para bebidas fermento-destiladas e de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  para fermentadas.

- Os teores de chumbo que migraram para a solução de ácido acético, entre 796 e 1131  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dos copos sem solda, das três marcas investigadas, ficaram acima do limite permitido pela legislação de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ . As demais bebidas, aqui investigadas, também lixiviaram quantidades consideráveis de chumbo, porém em concentrações dentro dos valores permitidos pela legislação.

- Com esses resultados, pode-se afirmar que os copos de peltre analisados nesse trabalho não são livres de cádmio e chumbo em sua composição. Este ponto vai de encontro à afirmação dos fabricantes de que seus produtos são livres de chumbo.

### **HG AAS**

- O uso de da técnica de HG AAS e multiatomizador de quartzo se mostrou eficiente para a pré-concentração de antimônio e sua determinação, com elevada sensibilidade, exatidão e precisão em amostras de ácido acético lixiviadas de copos de peltre.

- O método desenvolvido se mostrou eficiente para a determinação de antimônio em amostras contendo elevadas concentrações de estanho, também formador de hidreto volátil. Além do controle da interferência do estanho pelo emprego de concentrações mais elevadas de HCl, foi possível sugerir alguns possíveis mecanismos de interferência do estanho no sinal do antimônio.

- Apesar do pequeno número de amostras analisadas, pode-se afirmar que há lixiviação de antimônio para a solução de ácido acético, principalmente para tempos maiores de contato entre a solução e o copo. Porém, esses valores estão bem abaixo dos limites máximos permitidos pela ANVISA para bebidas fermentadas.

Finalmente, pode-se concluir que as peças de peltre investigadas neste trabalho de tese não são livres de chumbo, ao contrário do informado pelos fabricantes, e que os teores de cádmio, chumbo e antimônio lixiviados dos copos de peltre, em geral, não oferecem riscos à saúde dos usuários. Porém, um estudo mais abrangente, principalmente com relação ao antimônio, é necessário. Os métodos aqui propostos podem ser utilizados como ferramenta

para uma investigação detalhada da lixiviação de cádmio, chumbo e antimônio de utensílios domésticos de peltre.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.Hull, C.; *Pewter*; 4<sup>th</sup> ed., Shire Publications Ltd.: Buckinghamshire, 2005.
- 2.Grossi, S.; *O Estanho de São João del-Rei*; 1<sup>a</sup> ed., SEBRAE/MG: Belo Horizonte, 2006.
3. Ash C.; Stone, R.; *Science* **2003**, *300*, 925.
- 4.Caroli, S.; *The determination of chemical elements in food: applications for Atomic and Mass Spectrometry*; 1<sup>st</sup> ed., Wiley- Interscience: Hoboken, 2007, p 334.
- 5.Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Decreto nº 55871 de 26 de março de 1965.
- 6.Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998.
- 7.Krachler, M; Shotyk, W.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 1089.
- 8.Semwal, A.D.; Padmashree, A.; Khan, M.A.; Sharma, G.K.; Bawa, A.S.; *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *86*, 2425.
- 9.Sheets, R.W.; Turpen, S.L.; Hill, P.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *182*, 187.
- 10.Food and Drug Administration; Elemental Analysis Manual: Section 4.1 Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead and Cadmium Extracted from Ceramic Foodware, 2010.
- 11.Sheets, R.W.; *Sci. Total Environ.* **1997**, *197*, 167.
- 12.Sheets, R.W.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *212*, 107.
- 13.Sheets, R.W.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *234*, 233.
- 14.Hight, S.C.; *J. AOAC Int.* **2001**, *84*, 861.
- 15.Hight, S.C.; *J. AOAC Int.* **2000**, *83*, 1174.
- 16.Ueda, M.; Teshima, N.; Sakai, T.; Joichi, Y.; Motomizu, S.; *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 597.
- 17.Jakmune, J.; Junsomboon, J.; *Talanta* **2008**, *77*, 172.
- 18.Quintaes, K.D.; Amaya, J.F.; Morgano, M.A.; Mantovani, D.M.B.; *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, 134.
- 19.Quintaes, K.D.; Amaya-Farfan, J.; Tomazini, F.M.; Morgano, M.A.; Mantovani, D.M.B.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2004**, *24*, 397.
- 20.Quintaes, K.D.; Amaya, J.F.; Tomazini, F.M.; Morgano, M.A.; *Archivos Latinoamericanos de Nutricion* **2006**, *56*, 275.
- 21.Quintaes, K.D.; Amaya, J.F.; Morgano, M.A.; Haj-Isa, N.M.A.; *Grasas e Aceites* **2007**, *58*, 334.

22. Quintaes, K.D.; Amaya, J.F.; Tomazini, F. M.; Morgano, M.A.; Hajisa, N.M.A.; Neto, J.T.; *Ecology of Food and Nutrition* **2007**, *46*, 125.
23. Kumari, M.; Gupta, S.; Lakshmi, A.J.; Prakash, J.; *Food Chem.* **2004**, *86*, 217.
24. Geerligs, P.D.P.; Brabin, B.J.; Hart, D.J.; Fairweather-Tait, S.J.; *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* **2004**, *74*, 21.
25. Park, J.; Brittin, H.C.; *Journal of the American Dietetic Association* **1997**, *97*, 659.
26. Park, J.; Brittin, H.C.; *Journal of Food Quality* **2000**, *23*, 205.
27. Barelli, A.M.A.; Visentainer, J.V.; Matsushita, M.; Desouza, N.E.; *Arquivos de Biologia e Tecnologia* **1993**, *36*, 473.
28. Borigato, E.V.M.; Martinez, F.E.; *Nutr. Res.* **1992**, *12*, 1065.
29. Kawamura, Y.; Tsuji, I.; Sugita, T.; Yamada, T.; *Journal of the Food Hygienic Society of Japan* **1997**, *38*, 170.
30. Flint, G.N.; Packirisamy, S.; *Food Addit. Contam.* **1997**, *14*, 115.
31. Flint, G.N.; Packirisamy, S.; *Contact Dermatitis* **1995**, *32*, 218.
32. Dantas, S.T.; Saron, E.S.; Dantas, F.B.H.; Yamashita, D.M.; Kiyataka, P.H.M.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2007**, *27*, 291.
33. Gramiccioni, L.; Ingraio, G.; Milana, M.R.; Santaroni, P.; Tomassi, G.; *Food Addit. Contam.* **1996**, *13*, 767.
34. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica*; 8ª ed., Cengage Learning: São Paulo, 2008.
35. Cienfuegos, F.; Vaitsman, D.; *Análise Instrumental*; Interciência: Rio de Janeiro, 2000.
36. Robinson, J.W.; *Atomic Spectroscopy*; 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker: New York, 1996.
37. Amorin, F.A.C.; Lobo, I.P.; Santos, V. L.C.S.; Ferreira, S.L.C.; *Quim. Nova*, **2008**, *31*, 1784.
38. Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Revista Analytica* **2005**, *18*, 58.
39. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M.G.R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 220.
40. Welz, B.; *Anal. Bional. Chem.* **2005**, *381*, 69.
41. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
42. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Weisse R.; *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1996**, *355*, 300.

43. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
44. Oliveira, S. R.; Raposo J. L., Gomes Neto, J.A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2009**, *64*, 593.
45. Afzali, D.; Mostafavi, A.; Taher, M.A.; Moradian, A.; *Talanta* **2007**, *71*, 971.
46. Antheraidis, A.N.; Zachariadis, G.A.; Stratis, J.A.; *Talanta* **2003**, *60*, 929.
47. Baytak, S.; Turker, A.R.; *J. Anal. Chem.* **2006**, *61*, 483.
48. Kendüzler, E.; Türker, A. R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *480*, 259.
49. Baytak, S.; Turker, A.R.; *Turk. J. Chem.* **2004**, *28*, 243.
50. Baytak, S.; Turker, A.R.; *Anal. Sci.* **2004**, *20*, 329.
51. Shabani, A.M.H.; Dadfarnia, S.; Nasirizadeh, N.; Shishehbore, M.R.; *J. Anal. Chem.* **2007**, *62*, 46.
52. Dadfarnia, S.; Shabani, A.M.H.; Tamaddon, F.; Rezaei, M.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 69.
53. Liu, P.; Pu, Q.S.; Hu, Z.D.; Su, Z.X.; *Analyst* **2000**, *125*, 1205.
54. Liu, P.; Pu, Q.S.; Su, Z.X.; *Analyst* **1999**, *125*, 147.
55. Charleton, K.; Buffie, T.; Goltz, D.M.; *Talanta* **2007**, *74*, 7.
56. Oliveira, S.R.; Gomes Neto, J.A.; Nóbrega, J.A.; Jones, T.B.; *Spectrochim. Acta Part B* **2010**, *65*, 316.
57. Resta, V.; Filho, A.; Gomes Neto, J.A.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 1555.
58. Filho, V.R.A.; Gomes Neto, J.A.; *Anal. Sci.* **2009**, *25*, 95.
59. Raposo, J.L.; Oliveira, S.R.; Caldas, N.M.; Gomes Neto, J.A.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, *627*, 198.
60. Nunes, S.L.; Barbosa, J.T.P.; Fernandes, A.P.; Lemos, V.A.; Santos, W.N.L.; Korn, M.G.A.; Teixeira, L.S.G.; *Food Chem.* **2011**, *127*, 780-783.
61. Dessuy M. B.; Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção atômica de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
62. Slavin, M.; Manning, D. C.; Carnrick, G. R.; *At. Spectrosc.* **1981**, *2*, 137.
63. Schlemmer, G.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 1157.



- 64.Hinkley, T.K.; Lamothe, P.J.; Wilson, S.A.; Finnegan, D.L.; Gerlach, T.M.; *Earth Planet Sci. Lett.* **1999**, *170*,315.
- 65.Mihaela, A.; Dumitrescu, V.; Tanase, I.G.; Maria, P.; Nedelcu, R.; *Romanian Biotechnological Letters* **2009**, *14*, 4320.
- 66.Jos, A.; Moreno, I.; Gonzalez, A.G.; Lopez-Artiguez, M.; Camean, A.M.; *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, *218*, 448.
- 67.Moreno, I.M.; Gonzalez-Weller, D.; Gutierrez, V.; Marino, M.; Camean, A.M.; Gonzalez, A.G.; Hardisson, A.; *Talanta* **2007**, *72*, 263.
- 68.Freschi, G.P.G.; Dakuzaku, C.S.; Moraes, M.; Nóbrega, J.A.; Gomes Neto, J.A.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, *56*, 1987.
- 69.Karadjova, I.; Cvetkovic, J.; Stafilov, T.; Arpadjan, S.; *Central European Journal of Chemistry* **2007**, *5*, 739.
- 70.Catarino, S.; Curvelo-Garcia, A.S.; de Souza, R.B.; *Ciencia e Tecnica Vitivinicola* **2008**, *23*, 3.
- 71.Volpe, M.G.; La Cara, F.; Volpe, F.; De Mattia, A.; Serino, V.; Petitto, F.; Zavalloni, C.; Limone, F.; Pellecchia, R.; De Prisco, P.P.; Di Stasio, M.; *Food Chem.* **2009**, *117*, 553.
- 72.Capelo, J.L.; Catarino, S.; Curvelo-Garcia, A.S.; Vaiao, M.; *J. AOAC Int.* **2005**, *88*, 585.
- 73.Ferreira, S.L.C.; Jesus, R.M.; Matos, G.D.; Andrade, J.B.; Bruns, R.E.; dos Santos, W.N.L.; Cavalcante, D.D.; Vale, M.G.R.; Dessuy, M.B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 788.
- 74.Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Souza, A.S.; Ferreira, S.L.C.; Welz, B.; Katskov, D.A.; *Talanta* **2008**, *74*, 1321.
- 75.Ajtony, Z.; Szoboszlai, N.; Suskó, E.K.; Mezei, P.; György, K.; Bencs, L.; *Talanta* **2008**, *76*, 627.
- 76.Husáková, L.; Černohorsky, T.; Šrámková, J.; Vavrušová, L.; *Food Chem.* **2007**, *105*, 286.
- 77.Caldas, N.M.; Amorim, V.R.; Gomes Neto, J.A., *At. Spectrosc.* **2007**, *28*, 189.
- 78.Caldas, N.M.; Raposo, J. L.; Gomes Neto, J.A.; Barbosa, F.; *Food Chem.* **2009**, *113*, 1266.
- 79.Caldas, N.M.; Oliveira, S.R.; Gomes Neto, J.A; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *636*, 1.
- 80.Ndung'u, K.; Hibdon, S.; Flegal, A.R.; *Talanta* **2004**, *64*, 258.

- 81.Cocchi, M.; Franchini, G.; Manzini, D.; Manfredini, M.; Marchetti, A.; Ulrici, A.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4047.
- 82.Oliveira, S.R.; Gomes Neto, J.A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 1046.
- 83.Oliveira, S.R.; Oliveira, A.P.; Gomes Neto, J.A.; *Food Chem.* **2007**, *105*, 236.
- 84.Dědina, J.; Tsalev, D.L.; *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 1995.
- 85.Ataman, O.Y.; *Spectrochim. Acta Part B* **2008**, *63*, 825.
- 86.Dědina, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62*, 846.
- 87.Dědina, J.; *Atomic absorption spectrometry, hydride generation* In: *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*; Meyers, R.A. (Edt.) John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1998, p 524.
- 88.D'Ulivo, A.; *Spectrochim. Acta* **2010**, *65*, 360.
- 89.D'Ulivo, A.; Dědina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R.E.; Wang, Q.; Welz, B.; *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1283.
- 90.Dědina, J.; Matoušek, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 301.
- 91.Matoušek, T.; Dědina, J.; Selecká, A.; *Spectrochim. Acta Part B* **2002**, *57*, 451.
- 92.Matusiewicz, H.; *Appl. Spectrosc. Reviews* **2003**, *38*, 263.
- 93.Kratzer, J.; Dědina, J.; *Anal. Bional. Chem.* **2007**, *388*, 793.
- 94.Matusiewicz, H.; Sturgeon, R.E.; *Spectrochim. Acta Part B* **1996**, *51*, 377.
- 95.Dědina, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **1991**, *46*, 379.
- 96.Alp, O.; Ertas, N.; *Talanta*, **2010**, *81*, 516-520.
- 97.Kula, I.; Arslan, Y.; Bakirdere, S.; Ataman, O.Y.; *Spectrochim. Acta Part B* **2008**, *63*, 856.
- 98.Cankur, O.; Ataman, O.Y.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 791.
- 99.Cankur, O.; Ertas, N.; Ataman, O.Y.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 603.
- 100.Alp, O.; Ertas, N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 976.
- 101.Korkmaz, D.; Dědina, J.; Ataman, O.Y.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 255.
- 102.Kratzer, J.; Dědina, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **2005**, *60*, 859.
- 103.Kratzer, J.; Dědina, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 208.
- 104.Kratzer, J.; Dědina, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **2008**, *63*, 843.
- 105.Silva-Filho, E.V.; Sella, S.M.; Spinola, E.C.; Santos, I.R.; Machado, W.; Lacerda, L.D.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 196.

106. Matoušek, T.; Johansson, M.; Dědina, J.; Frech, W.; *Spectrochim. Acta Part B* **1999**, *54*, 631.
107. [http://old.iupac.org/publications/analytical\\_compendium/](http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/) acessado em 21/05/2011.
108. Raposo, J.L.J.; Oliveira, S.R.; Nóbrega, J.A.; Gomes Neto, J.A.; *Spectrochim. Acta* **2008**, *63*, 992.
109. Dessuy, M.B.; Souza, A.S.; Nadvorný, D.; Ferreira, S.L.C.; Vale, M.G.R.; Investigation of chemical modifiers for the direct determination of lead and cadmium in wine samples using GF AAS, *Book of Abstracts*, 9<sup>th</sup> Rio Symposium, **2006**, Venezuela.
110. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Portaria nº 912/MS/SVS, de 13 de novembro de 1998.
111. Gentil, V.; *Corrosão*; 5<sup>a</sup> ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
112. Lee, D.S.; Yam, K.L.; Piergiovanni, L.; *Food Packaging Science and Technology*; 1st ed., CRC Press: Boca Raton, 2008.
113. Pereira, W.G.; Lima, G.V.; Abreu, F.D.; Oliveira, E.P.; Magalhães, C.E.; Silva, R.C.; Corrosão do chumbo em meio ácido na presença de íons citrato. *Livro de resumos da 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2009**.
114. Rocca, E.; Steinmetz, J.; *Corrosion Science* **2001**, *43*, 891.
115. Pourbaix, M.; *Atlas d'équilibres électrochimiques*; Gauthier-Villars: Paris, 1963.
116. Fennema, O.R.; *Química de los Alimentos*; 2<sup>a</sup> ed., Editorial Acrebia: Zaragoza, 2000.
117. Flores, E.M.M.; Nunes, A.M.; Dressler, V.L.; Dědina, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **2009**, *64*, 173.
118. Kratzer, J.; Vobecký, M.; Dědina, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 1222.

## 8 ANEXOS

**ANEXO I.** Composição da liga peltre, segundo informado pelos fabricantes. Valores em % (m/m).

Fabricante	Sn	Sb	Cu
A	93,5	5	1,5
B	93,5 – 95	3,5-5	1,5
C	95	3,5	1,5

**ANEXO II.** Teores de cádmio, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , encontrados nas amostras após lixiviação por diferentes tempos em copos sem solda. Limite de detecção (LOD) =  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$  e limite de quantificação (LOQ) =  $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Bebidas		Tempo de lixiviação				
"In natura"	Marca do copo					
Ácido Acético		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOD	<LOQ	<LOQ	$0,57 \pm 0,01$	$8,62 \pm 0,23$
	B	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	$1,70 \pm 0,06$
	C	<LOQ	<LOD	$0,41 \pm 0,02$	<LOQ	$2,43 \pm 0,01$
Cerveja		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	C	<LOD	<LOD	<LOQ	$0,37 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,04$
Cachaça		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
	B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
	C	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$0,87 \pm 0,01$
Vinho Branco		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
$0,38 \pm 0,01$	A	$0,50 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,003$	$0,36 \pm 0,001$	$0,70 \pm 0,04$
	B	$0,32 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$
	C	$0,41 \pm 0,004$	$0,35 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,01$	$3,22 \pm 0,11$
Vinho Tinto		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
$1,12 \pm 0,05$	A	$1,62 \pm 0,03$	$1,40 \pm 0,03$	$1,62 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,01$	$2,59 \pm 0,09$
	B	$1,37 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,03$	$1,96 \pm 0,06$
	C	$1,26 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,06$	$1,17 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,12$
Vinagre Tinto		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOQ	A	$0,24 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$
	B	$0,26 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,002$	<LOQ	<LOQ	$0,45 \pm 0,01$
	C	$0,32 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$

**ANEXO III.** Teores de chumbo, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , encontrados nas amostras após lixiviação por diferentes tempos em copos sem solda. Limite de detecção (LOD) =  $1,35 \mu\text{g L}^{-1}$  e limite de quantificação (LOQ) =  $4,50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Bebida		Tempo de lixiviação				
"In natura"	Marca do copo					
Ácido Acético		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	$797 \pm 14,0$
	B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$1003 \pm 1,28$
	C	<LOD	<LOD	$9,68 \pm 0,38$	$92,1 \pm 0,89$	$1131 \pm 15,0$
Cerveja		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	B	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD
	C	$5,66 \pm 0,13$	$8,61 \pm 0,43$	$8,42 \pm 0,47$	$9,69 \pm 0,33$	$49,5 \pm 1,63$
Cachaça		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
<LOD	A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$6,07 \pm 0,37$
	B	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	C	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	$7,65 \pm 0,12$
Vinho Branco		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
$11,7 \pm 0,45$	A	$27,2 \pm 0,43$	$14,7 \pm 0,33$	$22,4 \pm 0,68$	$15,8 \pm 0,42$	$19,9 \pm 0,56$
	B	$23,0 \pm 1,26$	$17,4 \pm 0,51$	$18,6 \pm 0,48$	$13,9 \pm 0,13$	$16,2 \pm 0,42$
	C	$23,5 \pm 0,81$	$17,7 \pm 0,50$	$21,3 \pm 0,81$	$26,8 \pm 1,41$	$68,7 \pm 2,91$
Vinho Tinto		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
$8,04 \pm 0,26$	A	$6,11 \pm 0,18$	$6,42 \pm 0,10$	$8,33 \pm 0,14$	$11,0 \pm 0,05$	$19,9 \pm 0,28$
	B	$8,34 \pm 0,42$	$8,93 \pm 0,28$	$10,2 \pm 0,16$	$12,9 \pm 0,63$	$72,3 \pm 2,05$
	C	$8,03 \pm 0,25$	$9,74 \pm 0,08$	$12,0 \pm 0,30$	$14,5 \pm 0,99$	$63,3 \pm 0,62$
Vinagre Tinto		30 min	60 min	120 min	180 min	24 horas
$7,09 \pm 0,19$	A	$18,9 \pm 0,71$	$18,7 \pm 0,46$	$24,2 \pm 0,10$	$50,0 \pm 0,29$	$83,1 \pm 0,94$
	B	$7,57 \pm 0,24$	$7,87 \pm 0,14$	$9,85 \pm 0,15$	$10,48 \pm 0,26$	$34,3 \pm 0,89$
	C	$14,5 \pm 0,49$	$14,4 \pm 0,15$	$20,2 \pm 0,49$	$30,2 \pm 0,29$	$105 \pm 0,49$

