

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

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM FERTILIZANTES E CALCÁRIO
UTILIZANDO ANÁLISE DIRETA POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

ALINE ROCHA BORGES

PORTO ALEGRE, AGOSTO DE 2013.

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

ALINE ROCHA BORGES

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM FERTILIZANTES E CALCÁRIO
UTILIZANDO ANÁLISE DIRETA POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE**

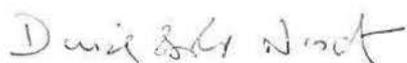
Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora

PORTO ALEGRE, AGOSTO DE 2013.

A presente tese foi realizada pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2009 e agosto de 2013, 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 Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

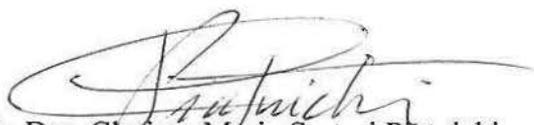
Comissão Examinadora:



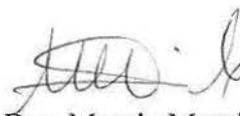
Profa. Dra. Denise Bohrer do Nascimento



Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli



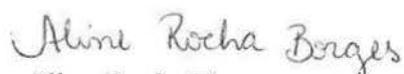
Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki



Profa. Dra. Marcia Messias da Silva



Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale
Orientadora



Aline Rocha Borges
Doutoranda

*Aos meus pais
por todo carinho, incentivo e amor incondicional*

Dedico

SINCEROS AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todos os ensinamentos e exemplos de vida que me incentivam a perseguir objetivos cada vez maiores.

À Professora Maria Goreti pela orientação, amizade e por toda confiança em mim depositada.

Ao Professor Bernhard Welz pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Às Professoras Emilene Becker e Morgana Dessuy por toda colaboração e amizade.

Ao amigo Alvaro por todo apoio e sugestões neste trabalho, além da grande parceria e amizade durante todo este período.

Aos colegas do Laboratório de Análise de Traços: Alex, Ariane, Charles e Wiliam pela agradável convivência no laboratório.

A Luciane pela grande participação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Junior pelo carinho e compreensão nos meus momentos de ausência.

Ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química.

A CAPES/INCT pelo apoio financeiro e FAPERGS através do projeto: Processo: 1007720 – Edital 006/2010.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada!

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; BECKER, E. M.; FRANÇOIS, L. L.; ROCKENBACH, J.; GIGANTE, M. Development of an analytical method for the determination of thallium in fertilizer using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. In: **7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications, 2011, Chania, Grécia.**
2. FRANÇOIS, L. L.; GIGANTE, M.; BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; VALE, M. G. R.; Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de cádmio e tálio em amostras de fertilizantes por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos. In: **Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão, Brasil.**
3. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; RAMIRES, M. R.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Study of chemical modifiers for lead determination in fertilizer samples using graphite furnace AAS and slurry sampling. In: **European Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Wroclaw, Polônia.**
4. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; RAMIRES, M. R.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. High-resolution continuum source graphite furnace AAS for cadmium determination in fertilizers using slurry sampling. In: **European Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Wroclaw, Polônia.**
5. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; RAMIRES, M. R.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Cadmium determination in fertilizer samples with high-resolution continuum source graphite furnace AAS using slurry sampling. In: **Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina.**

6. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; RAMIRES, M. R.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Comparison of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers using graphite furnace AAS and slurry sampling. In: **Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2010, Mar del Plata, Argentina.**
7. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; COSTA, P. A.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Investigação das condições para determinação de Pb em amostras de fertilizantes e calcário utilizando análise direta de suspensão por GF AAS. In: **XV Encontro Nacional de Química Analítica, 2009, Salvador, Brasil.**

ARTIGOS COMPLETOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

1. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, L. C. S.; WELZ, B.; Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B, 2011, 66, 529.**
2. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; DESSUY, B. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct sampling: artigo aceito para publicação na revista **Spectrochimica Acta Part B.**
3. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; FRANÇOIS, L. L.; DESSUY, B. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Investigation of spectral interferences in the determination of lead in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling: sendo redigido.
4. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; FRANÇOIS, L. L.; DESSUY, B. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; Development of method for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples with solid sampling using line source atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: sendo redigido.

DEMAIS TRABALHOS REALIZADOS NO PERÍODO

1. BORGES, A. R.; OLIVER, A. L. S.; GALLEGO-GALLEGOS, M.; VALE, M. G. R.; MUÑOZ-OLIVAS, R.; CÁMARA, C.; Metabolism of tributyl tin in zebrafish larvae (Danio Rerio). **Artigo Submetido à International Journal of Environmental Analytical Chemistry.**
2. BORGES, A. R.; OLIVER, A. L. S.; GALLEGO-GALLEGOS, M.; VALE, M. G. R.; MUÑOZ-OLIVAS, R.; CÁMARA, C.; Desarrollo de método para la determinación de compuestos de organoestaño y estudio de metabolización en muestras de larvas Zebrafish. **In: 5º Congreso Iberoamericano de Química Analítica, 2012, Montevideo, Uruguay.**
3. SANTOS, W. N. L.; CAVALCANTE, D. D.; FERREIRA, H. S.; VIRGENS, C. F.; BORGES, A. R.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2011, 1, 1.**
4. DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; BORGES, A. R.; SILVA, M. M.; MARTELLI, P.; Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta, 2011, 85, 681.**
5. FERREIRA, D. I. C.; ZMOZINSKI, A. V.; BORGES, A. R.; VALE, R. M. G.; SILVA, M., M.; Determination of cadmium and lead in fresh meat by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods, 2011, 3, 1379.**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 OS FERTILIZANTES.....	4
3.2 A CONTAMINAÇÃO POR METAIS.....	6
3.2.1 Chumbo.....	6
3.2.2 Cádmio.....	6
3.2.3 Cromo.....	7
3.2.4 Tálho.....	7
3.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM NÍVEL TRAÇO EM FERTILIZANTES.....	8
3.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS).....	10
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS).....	12
3.5.1 Modificadores químicos.....	13
3.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS).....	15
3.7 ANÁLISE DIRETA.....	16
3.7.1 Análise direta de sólidos por GF AAS.....	17
3.7.2 Análise de suspensões por GF AAS.....	19
4. EXPERIMENTAL.....	22
4.1 EQUIPAMENTOS.....	22
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	25
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	27
4.4 DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
4.5. PARÂMETROS DE MÉRITO.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO.....	31
5.1.1 Escolha da linha analítica.....	31
5.1.2 Otimização do preparo das suspensões.....	32
5.1.3 Investigação sobre os modificadores químicos.....	33
5.1.4 Otimização do programa de temperatura.....	37
5.1.5 Características analíticas e parâmetros de mérito.....	40

5.1.6 Exatidão, precisão e resultados analíticos.....	41
5.1.7 Investigação das interferências espectrais utilizando HR-CS GF AAS.....	44
5.2 DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO.....	54
5.2.1 Considerações iniciais.....	54
5.2.2 Estudo de modificadores químicos	55
5.2.3 Otimização dos programas de temperatura.....	56
5.2.4 Estudo da concentração da suspensão.....	61
5.2.5 Características analíticas e parâmetros de mérito	62
5.2.6 Exatidão, precisão e resultados analíticos.....	63
5.3 DETERMINAÇÃO DE CROMO E TÁLIO.....	66
5.3.1 Considerações iniciais.....	66
5.3.2 Estudo de modificador químico	67
5.3.2 Otimização dos programas de temperatura.....	68
5.3.2.1 Cromo.....	68
5.3.2.2 Tálho	71
5.3.3 Características analíticas e parâmetros de mérito	74
5.3.3.1 Cromo.....	74
5.3.3.1.1 Exatidão, precisão e resultados analíticos	75
5.3.3.2 Tálho	77
5.3.3.2.1 Exatidão, precisão e resultados analíticos	77
5.4 CONDIÇÕES OTIMIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO, CROMO E TÁLIO	82
6. CONCLUSÕES.....	83
7. PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE OU DESDOBRAMENTO DO TRABALHO....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Quantidade comercializada de fertilizantes por área plantada no Brasil entre 1992 e 2010..... 5
- Figura 2.** Sinais analíticos de chumbo (—) e sinal de fundo (---) em 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8 utilizando SIS-GF AAS-ZBC com diferentes modificadores: **a)** Pd/Mg $A_{\text{int}}=0,1484$ s; **b)** NH_4NO_3 /Pd/Triton $A_{\text{int}}=0,1454$ s; **c)** $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $A_{\text{int}}=0,0827$ s; **d)** 400 μg irídio $A_{\text{int}}=0,1061$ s; **e)** 520 μg rutênio $A_{\text{int}}=0,0865$ s. $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=1900$ °C..... 35
- Figura 3.** Estudo de massa de modificador para chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: (■) 1 ng chumbo em solução aquosa; (●) 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8; **a)** modificador 1,0 g L^{-1} Pd + 0,6 g L^{-1} Mg; **b)** modificador 50 g L^{-1} NH_4NO_3 + 1,0 g L^{-1} Pd em 0,05% Triton X-100. $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=1900$ °C..... 36
- Figura 4.** Curvas de pirólise de chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: **a)** 1 ng chumbo em solução aquosa; **b)** 0,005 mg NIST SRM 695; **c)** 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8; **d)** 0,6 mg calcário. (●) 10 μg Pd + 6 μg Mg e (■) 500 μg NH_4NO_3 + 10 μg Pd + 0,05% Triton X-100 ($T_{\text{at}}=1900$ °C) como modificadores químicos convencionais e (▲) 400 μg irídio (▼) 520 μg rutênio ($T_{\text{at}}=1700$ °C) como modificadores permanentes..... 38
- Figura 5.** Curvas de atomização de chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: **a)** 10 μg Pd + 6 μg Mg; **b)** 500 μg NH_4NO_3 + 10 μg Pd + 0,05% Triton X-100; **c)** 400 μg irídio e **d)** 520 μg rutênio. (■) 1 ng chumbo em solução aquosa; (●) 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8; (▲) 0,6 mg calcário e (▼) 0,005 mg NIST SRM 695. $T_{\text{pir}}=900$ °C..... 39
- Figura 6.** Espectro de absorção na vizinhança da linha analítica de chumbo em 217,001 nm no fertilizante N:P:K 4:14:8 com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção, **b)** com correção para a molécula de PO. $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=2100$ °C..... 46
- Figura 7.** Espectros de absorção obtidos na vizinhança da linha analítica de chumbo em 283,306 nm utilizando HR-CS GF AAS: **a)** mistura 5% H_2SO_4 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 ; **b)** mistura 1% HNO_3 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 . $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=2100$ °C..... 48
- Figura 8.** Espectros de absorção do fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de chumbo em 283,306 nm com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção; **b)** após correção com LSBC usando os espectros de referência de 5% H_2SO_4 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 e 1% HNO_3 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 . $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=2100$ °C..... 49

Figura 9. Espectros de absorção do fertilizante 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de chumbo em 283,306 nm com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção; **b)** após correção com LSBC usando os espectros de referência de 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂ e 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂. T_{pir}=900 °C; T_{at}=2100 °C. 50

Figura 10. Espectros de absorção obtidos na vizinhança da linha analítica de chumbo utilizando a linha analítica de 217,001 nm com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando HR-CS GF AAS: **a)** (—) espectro do fertilizante N:P:K 4:14:8 e (—) espectro da mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂; **b)** (—) espectro do fertilizante N:P:K 4:14:8 e (—) espectro do fertilizante N:P:K 4:14:8 após a correção com a mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂. T_{pir}= 900 °C; T_{at}=2100 °C..... 51

Figura 11. Estudo de massa do modificador convencional 1,0 g L⁻¹ Pd + 0,6 g L⁻¹ Mg utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (●) 50 pg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 µg fertilizante N:P:K 4:14:8; (■) 3,9 µg NIST SRM 695; (▼) 159 µg calcário; T_{pir}=800 °C; T_{at}=1600 °C. 55

Figura 12. Curvas de pirólise para cádmio utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional; **b)** 400 µg irídio como modificador permanente. (■) 50 pg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 µg fertilizante N:P:K 4:14:8; (●) 3,9 µg NIST SRM 695; (▼) 159 µg calcário. T_{at}=1600 °C. 57

Figura 13. Curvas de pirólise de cádmio no calcário utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (■) sem modificador químico; (●) 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional; (▲) 400 µg irídio como modificador permanente. T_{at}=1600 °C. 58

Figura 14. Curvas de atomização de cádmio utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional, T_{pir}=600 °C; **b)** 400 µg irídio como modificador permanente, T_{pir}=500 °C utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (■) 50 pg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 µg fertilizante N:P:K 4:14:8; (●) 3,9 µg NIST SRM 695; (▼) 159 µg calcário. 59

Figura 15. Espectros de absorção do fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cádmio em 228,802 nm, com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS. T_{pir}=600 °C. **a)** T_{at}=1400 °C; **b)** T_{at}= 1600 °C.....59

Figura 16. Espectros de absorção do fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cádmio em 228,802 nm utilizando SIS-HR-CS GF AAS: a) e b) 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional, T_{pir}=600 °C; T_{at}=1600 °C; c) e d)

400 µg irídio como modificador permanente, $T_{pir}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{at}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; a) e c) sem correção de fundo; b) e d) com correção automática do sinal de fundo contínuo.	60
Figura 17. Correlação entre a massa de amostra, introduzida no forno de grafite na forma de suspensão, e a absorvância integrada utilizando SIS-HR-CS GF AAS: a) fertilizante N:P:K 4:14:8; b) NIST SRM 695. (■) modificador convencional Pd/Mg, $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; (●) modificador permanente irídio, $T_{pir}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{at}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$	61
Figura 18. Estudo de massa do modificador convencional para cromo com $1\text{ g L}^{-1}\text{ Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC: (■) 6 ng cromo em solução aquosa, (●) 0,1 mg fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{pir}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$	68
Figura 19. Curvas de pirólise de cromo com $15\text{ }\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 6 ng cromo em solução aquosa; (●) 0,05 mg NIST SRM 695; (▲) 0,20 mg fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{at}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$	69
Figura 20. Curvas de atomização de cromo utilizando $15\text{ }\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional por SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 6 ng cromo em solução aquosa; (●) 0,05 mg NIST SRM 695; (▲) 0,20 mg fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$	70
Figura 21. Sinais analíticos de cromo (—) e sinal de fundo (---) no fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S com $15\text{ }\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC: a) $T_{at}=2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T_{at}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $T_{pir}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. ..	71
Figura 22. Curvas de pirólise de tálio utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 0,4 ng tálio em solução aquosa; (●) 5 mg calcário; (▲) 0,5 mg NIST SRM 2704. $T_{at}=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$	72
Figura 23. Curvas de atomização de tálio utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 0,4 ng tálio em solução aquosa; (●) 5 mg calcário; (▲) 0,5 mg NIST SRM 2704. $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$	73
Figura 24. Sinal analítico de 0,4 ng tálio em solução aquosa (—) e sinal de fundo (---) utilizando SS-GF AAS-ZBC a) $T_{at}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T_{at}=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$	73
Figura 25. Espectros de absorção resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cromo em 427,479 nm com $15\text{ }\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador	

convencional utilizando SS-HR-CS GF AAS: **a)** 6 ng cromo em solução aquosa, **b)** 0,20 mg fertilizante 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S. T_{pir}=1600 °C; T_{at}=2500 °C.....76

Figura 26. Espectros de absorção resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de tálio em 276,786 nm utilizando SS-HR-CS GF AAS: **a)** 0,4 ng tálio em solução aquosa; **b)** 5 mg calcário. T_{pir}=600 °C; T_{at}=1700 °C. 79

Figura 27. a) Sinal analítico de tálio (—) e sinal de fundo (---) em 0,5 mg fertilizante 46% P₂O₅ + 15% Ca utilizando SS-GF AAS ZBC; **b)** Espectro de absorção de 0,5 mg fertilizante 46% P₂O₅ + 15% Ca resolvido temporalmente na vizinhança da linha analítica de tálio em 276,786 nm utilizando SS-HR-CS GF AAS. T_{pir}=600 °C; T_{at}=1700 °C..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Linhas analíticas utilizadas para a determinação de metais em fertilizantes e calcário utilizando GF AAS.	22
Tabela II. Programa de temperatura para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC e SIS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.	24
Tabela III. Programa de temperatura para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário utilizando SIS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.	24
Tabela IV. Programa de temperatura para a determinação de cromo em fertilizantes e calcário com Mg(NO ₃) ₂ como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ em todas as etapas.	25
Tabela V. Programa de temperatura para a determinação de tálio em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.	25
Tabela VI. Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de grafite com rutênio e irídio para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário utilizando GF AAS-ZBC. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ mantido durante todas as etapas do programa.	26
Tabela VII. Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de grafite com irídio para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário utilizando HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min ⁻¹ mantido durante todas as etapas do programa.	27
Tabela VIII. Amostras e materiais de referência certificados utilizados nas investigações. ...	27
Tabela IX. Efeito da composição dos diluentes no sinal de absorvância integrada de chumbo (A_{int} , s), desvio padrão relativo (RSD, %) e sinal de fundo (BG, s); n = 5 medidas de três suspensões 2% m/v do fertilizante N:P:K 4:14:8 e do calcário (tamanho de partícula 45 µm), com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-GF AAS-ZBC. $T_{pir}=900$ °C; $T_{at}=1900$ °C.	32
Tabela X. Parâmetros de mérito para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.	40
Tabela XI. Determinação de chumbo no NIST SRM 695 com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.	41

Tabela XII. Determinação de chumbo em amostras decompostas de fertilizante, no calcário e no NIST SRM 695 com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.....	42
Tabela XIII. Determinação de chumbo em fertilizantes e no calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.....	43
Tabela XIV. Soluções investigadas para a formação de espectros de referência a serem utilizados na correção por LSBC.	47
Tabela XV. Parâmetros de mérito para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS.	52
Tabela XVI. Determinação de chumbo em fertilizantes, calcário e NIST SRM 695 (273 ± 17 µg g ⁻¹ Pb) com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS.....	53
Tabela XVII. Parâmetros de mérito para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg de irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.....	62
Tabela XVIII. Determinação de cádmio nos materiais de referência certificados com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.	63
Tabela XIX. Determinação de cádmio em amostras decompostas de fertilizantes, calcário e NIST SRM 695, com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg de irídio como modificador permanente utilizando HR-CS GF AAS.....	64
Tabela XX. Determinação de cádmio em fertilizantes e calcário com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg de irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.	65
Tabela XXI. Parâmetros de mérito para a determinação de cromo com 15 µg Mg(NO ₃) ₂ em 0,05 % Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.....	74
Tabela XXII. Determinação de cromo no NIST SRM 695 com 15 µg Mg(NO ₃) ₂ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.....	75
Tabela XXIII. Determinação de cromo em fertilizantes e calcário com 15 µg Mg(NO ₃) ₂ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.....	76
Tabela XXIV. Parâmetros de mérito para a determinação de tálio em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.	77

Tabela XXV. Determinação de tálio no NIST SRM 2704 utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.....	78
Tabela XXVI. Determinação de tálio em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.	78
Tabela XXVII. Parâmetros otimizados para a determinação de chumbo, cádmio, cromo e tálio em fertilizantes e calcário.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês, <i>atomic absorption spectroscopy</i>)
ANDA	Agência Nacional para Difusão de Adubos
BG	Sinal de fundo (do inglês, <i>background</i>)
CCD	Detector de carga acoplada (do inglês, <i>charge-couple device</i>)
CP	Pixel central (do inglês, <i>center pixel</i>)
CS	Fonte contínua (do inglês, <i>continuum source</i>)
F AAS	Espectrometria de absorção atômica por chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectroscopy</i>)
FP	Potência máxima (do inglês, <i>full power</i>)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>hydride generation atomic absorption spectroscopy</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês, <i>high-resolution continuum source atomic absorption spectroscopy</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LOD	Limite de detecção (do inglês, <i>limit of detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês, <i>limit of quantification</i>)
LS	Fonte de linha (do inglês, <i>line source</i>)
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês, <i>line source atomic absorption spectrometry</i>)
LSBC	Correção de sinal de fundo por algoritmo dos mínimos quadrados (do inglês, <i>least-squares background correction</i>)

MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
PGM	Metais do grupo da platina (do inglês, <i>platinum group metals</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>relative standard deviation</i>)
sd	Desvio padrão (do inglês, <i>standard deviation</i>)
SIS	Análise de suspensões (do inglês, <i>slurry sampling</i>)
SIS-GF AAS-ZBC	Análise de suspensões utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com correção de fundo baseado no efeito Zeeman (do inglês <i>slurry sampling using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction</i>)
SIS-HR-CS GF AAS	Análise de suspensões utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (do inglês, <i>slurry sampling using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
S/R	Razão sinal ruído
SRM	Material de referência certificado (<i>do inglês, standard reference material</i>)
SS	Análise direta de sólidos (do inglês, <i>solid sampling</i>)
SS-GF AAS-ZBC	Análise direta de sólidos utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com correção de fundo baseado no efeito Zeeman (do inglês <i>solid sampling using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction</i>)
SS-HR-CS GF AAS	Análise direta de sólidos utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (do inglês, <i>solid sampling using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
STPF	Forno-plataforma de temperatura estabilizada (do inglês, <i>stabilized temperature platform furnace</i>)
U.S.EPA	<i>United State Enviroment Protection Agency</i>

RESUMO

Neste trabalho, foi investigada a viabilidade do uso da análise direta por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) para a determinação de metais em fertilizantes e calcário. Foi desenvolvido um método para a determinação de chumbo utilizando análise por suspensão (SIS) por GF AAS com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman (SIS-GF AAS-ZBC). As interferências espectrais observadas foram, em parte, resolvidas usando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) com aplicação de correção por mínimos quadrados. Posteriormente, foi desenvolvido um método para a determinação de cádmio por SIS-HR-CS GF AAS, neste caso, o sinal de fundo foi resolvido com a aplicação da correção automática e não foi observada interferência espectral. A análise direta de sólidos (SS) foi utilizada na determinação de cromo e tálio por GF AAS-ZBC, e os resultados, comparados por SS-HR-CS GF AAS, na maioria dos casos, foram compatíveis. Entretanto, na determinação de tálio, devido a alguma interferência espectral desconhecida, algumas amostras somente puderam ser analisadas por SS-HR-CS GF AAS. Nenhuma das amostras investigadas apresentou concentração de chumbo, cádmio e cromo maior do que o estipulado pela legislação brasileira, a qual não estabelece um limite máximo para tálio.

ABSTRACT

In this work, was investigated the feasibility of using analysis direct graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) for the determination of metals in fertilizer and limestone. A method was developed for the determination of lead using slurry sampling (SIS) with GF AAS with Zeeman-effect background correction (SIS-GF AAS-ZBC). The observed spectral interferences could be overcome, in part, using high-resolution continuum source (HR-CS AAS) with least-squares background correction. Posteriorly, a method was developed for the determination of cadmium using SIS-HR-CS GF AAS; in this case the background signal could be resolved using automatic correction and no spectral interferences were observed. The direct solid sample analysis (SS) was used for the determination of chromium and thallium with GF AAS-ZBC, and the results were compared with SS-HR-CS GF AAS. In most cases, the values were compatible; however, in some samples, thallium could only be determined using SS-HR-CS GF AAS due to an unknown spectral interference. None of the investigated samples had a cadmium, chromium or lead concentration exceeding the limits given by Brazilian legislation; no limits are given for thallium.

1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista o constante crescimento da população, a poluição ambiental tornou-se um problema grave com o aumento da industrialização, atividades agrícolas e da perturbação dos ciclos biogeoquímicos naturais. Deste modo, a caracterização e controle das emissões de poluentes, bem como o empenho em busca de soluções e alternativas a fim de melhorar o quadro ambiental do nosso planeta são fundamentais.

A acumulação de metais em solos e águas representa um risco para a saúde ambiental e humana, pois dependendo da concentração, natureza química e tempo de exposição, estes elementos podem se acumular nos tecidos dos organismos¹. No solo, os metais podem causar efeitos toxicológicos nos micróbios responsáveis por sintetizar atividades enzimáticas, o que pode levar a uma diminuição da atividade microbiana causando perda de produtividade do solo².

O uso de fertilizantes pode ser um dos fatores que contribuem para o aumento da contaminação. Estes insumos têm a função de auxiliar no crescimento das plantas, aumentando assim a qualidade das atividades agrícolas. Sua composição é baseada na presença de macronutrientes como o nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, enxofre; e também de micronutrientes como o cobre, ferro, molibdênio e zinco³. Esses elementos têm uma grande variedade de funções essenciais no metabolismo das plantas. Os metais são constituintes de enzimas que controlam diferentes processos nas plantas e a deficiência de qualquer um desses nutrientes pode comprometer seu desenvolvimento⁴. No Brasil, o órgão que estabelece os limites máximos desses constituintes é o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)³, que também regula os níveis dos metais considerados tóxicos, como cádmio, chumbo, cromo, arsênio e mercúrio⁵.

É necessário assegurar que os teores de nutrientes nos solos sejam mantidos nos limites estabelecidos. Abaixo do valor crítico, ocorrem perdas em produtividade, ocorrendo com isto uma séria ameaça financeira à sustentabilidade de qualquer sistema produtivo. Por outro lado, manter os teores de nutrientes no solo muito acima do valor crítico constitui-se em um custo financeiro desnecessário para o agricultor, além de poder ocasionar sérias implicações ambientais⁶.

Dependendo da concentração de metais em que o ambiente é exposto, o risco de contaminação às plantações e, conseqüentemente, ao ser humano é eminente^{4, 6}. O controle da concentração de metais é de extrema importância, pois os efeitos destes elementos no

organismo humano podem desencadear diversos distúrbios nos sistemas neurológicos, circulatórios, podendo até mesmo levar à morte⁴. Nos últimos anos, o consumo de fertilizantes aumentou exponencialmente em todo o mundo, provocando com isto graves problemas ambientais e sanitários⁶.

É notável que os contaminantes, quando em contato com o organismo humano ou animal, podem ocasionar diversas consequências. Portanto, o desenvolvimento e otimização de métodos analíticos cada vez mais rápidos, precisos e aplicáveis na rotina, a fim de identificar e quantificar essas possíveis fontes de contaminação são de extremo interesse. Mesmo que existam métodos de análises oficiais⁷, estes são, na maioria das vezes, laboriosos, morosos e requerem grande quantidade de reagentes, além de serem uma fonte de erros devido a possíveis perdas do analito ou contaminação da amostra.

Considerando a importância e relevância do tema, neste trabalho será discutido o desenvolvimento de métodos analíticos aplicáveis na rotina, para a determinação direta de metais em amostras de fertilizantes e de calcário utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*) usando tanto fonte de linha (LS, do inglês *line source*) como fonte contínua de alta resolução (HR-CS, do inglês *high-resolution continuum source*).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver métodos analíticos confiáveis, simples, rápidos e aplicáveis à análise de rotina para a determinação de cádmio, chumbo, tálio e cromo em amostras de fertilizantes e calcário por análise direta utilizando GF AAS.

Para alcançar este objetivo serão traçadas as seguintes metas:

- Desenvolvimento e otimização de um método analítico para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário por análise de suspensões utilizando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com correção de fundo baseado no efeito Zeeman (SIS-GF AAS-ZBC, do inglês, *slurry sampling using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction*);
- Investigação das interferências espectrais para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário por análise de suspensões utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (SIS-HR-CS GF AAS, do inglês, *slurry sampling using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption*);
- Desenvolvimento e otimização de um método analítico para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário por SIS-HR-CS GF AAS;
- Desenvolvimento e otimização de métodos analíticos para a determinação de cromo e tálio em fertilizantes e calcário por análise direta de sólidos (SS, do inglês *solid sampling*) utilizando HR-CS GF AAS;
- Verificação da exatidão dos métodos propostos utilizando materiais de referência certificados e comparação com métodos de referência;
- Aplicação dos métodos desenvolvidos para determinação dos elementos chumbo, cádmio, cromo e tálio em diferentes amostras de fertilizantes e em calcário;
- Comparar os resultados encontrados de concentração com o valor máximo estabelecido conforme a Instrução Normativa SDA nº 27, 5 de junho de 2006.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS FERTILIZANTES

Os fertilizantes são materiais de origem natural ou manufaturada, que contêm nutrientes que auxiliam o crescimento e o desenvolvimento normal das plantas. De assimilação fácil e resultados rápidos, eles são amplamente utilizados na agricultura, no entanto a qualidade do meio ambiente está diretamente ligada às condições de uso e qualidade dos fertilizantes utilizados^{4, 8}.

O uso deste insumo agrícola como uma prática agrícola regular começou, na maioria dos países da Europa, na metade do século XIX, mas o crescimento real do consumo nesses países ocorreu nas três décadas após a 2ª Guerra Mundial. O aumento da utilização destes insumos nos países em desenvolvimento somente começou nos anos 60. Tendo em vista o constante crescimento da população e da necessidade cada vez maior da produção de alimentos, os fertilizantes são considerados essenciais na agricultura atual⁵. Além disso, o calcário é comumente utilizado nos solos⁴. O calcário age como um corretivo do nível de acidez dos solos, a fim de melhorar a qualidade do solo para o plantio^{9, 10}.

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes e no calcário podem ser divididos em duas categorias: os macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e os micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto)³. As deficiências mais comuns do solo são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), por esse motivo a fórmula básica dos fertilizantes normalmente é expressa em termos de composição N:P:K. Esta relação indica o percentual de nitrogênio na forma de N elementar, o teor percentual de fósforo na forma de pentóxido de fósforo, P_2O_5 , e o conteúdo percentual de potássio na forma de óxido de potássio, K_2O ^{3, 9, 10}.

Os micronutrientes têm variadas funções, dentre elas a constituição de enzimas que controlam diferentes processos de desenvolvimento das plantas⁹. No entanto, quando utilizados em grandes concentrações são motivo de preocupação devido ao seu potencial risco para o ambiente e à saúde humana. Estes elementos, presentes na composição dos fertilizantes, podem ser considerados como a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas o que pode resultar em sérias consequências negativas, pois podem ficar acumulados em formas menos solúveis, participar da cadeia alimentar, serem inseridos na biota do solo e

das plantas e se deslocar para as bacias hidrográficas através da lixiviação e erosão, chegando aos seres humanos¹¹⁻¹⁶.

A quantidade de fertilizantes comercializada por área plantada mais que dobrou no Brasil entre 1992 e 2010, segundo o relatório “Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2012”, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) divulgado no final de 2012¹⁷. De acordo com os dados, a quantidade de fertilizante por área plantada passou de 70 kg ha⁻¹ em 1992 para mais de 150 kg ha⁻¹ em 2010, como pode ser visto na Figura 1.

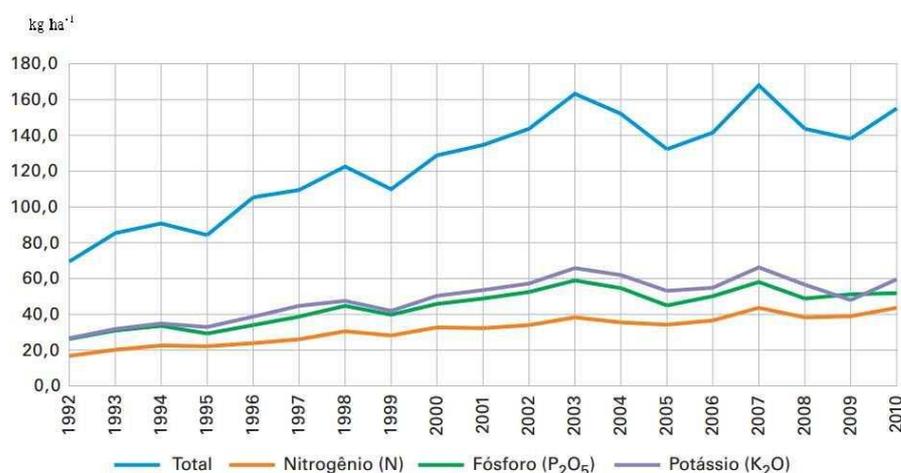


Figura 1. Quantidade comercializada de fertilizantes por área plantada no Brasil entre 1992 e 2010¹⁷.

Segundo o relatório, o ano de 2007 registra a maior quantidade de fertilizantes comercializada por área plantada desde 1992. As lavouras de soja, milho, cana-de-açúcar, café, algodão herbáceo e arroz foram as que mais consumiram esses insumos. Após o período entre 2008 e 2009, que teve a crise econômica internacional, o ano de 2010 foi marcado por forte demanda no mercado internacional por *commodities*, estimulando o plantio e consequentemente a compra de fertilizantes. Com isso, houve uma considerável recuperação do consumo de nutrientes por área plantada. Segundo os últimos dados da Agência Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)¹⁸, de janeiro a maio de 2013 as vendas de fertilizantes aumentaram 3% comparado com mesmo período de 2012.

3.2 A CONTAMINAÇÃO POR METAIS

O aumento da contaminação por metais potencialmente tóxicos provoca um efeito negativo no equilíbrio natural do ambiente, causando danos aos seres vivos e ao ecossistema em geral. Os metais estão naturalmente presentes na constituição de solos e rochas, estas que são a matéria prima básica dos fertilizantes. Além dos processos de intemperismo natural do ambiente, a atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, ocasionando o aumento da disponibilidade desses elementos aos seres em geral.

3.2.1 Chumbo

O chumbo ocorre naturalmente no ambiente. Não é um elemento particularmente abundante, mas os seus depósitos de minério são amplamente distribuídos por todo o mundo¹⁹. O minério de chumbo mais importante é a galena (PbS), seguido por anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃). Os dois últimos minerais são formados a partir do intemperismo de galena. A maioria dos altos níveis encontrados em todo o meio é derivada de atividades humanas. O baixo ponto de fusão, de 327 °C, a ductibilidade e a facilidade de formar ligas justificam a ampla utilização do chumbo desde a antiguidade para fabricação de utensílios domésticos, armas e adornos, tendo provocado inúmeros casos de intoxicações ocupacionais e ambientais. As principais formas de contato ocorrem com as tintas a base de chumbo, cosméticos e baterias automotivas²⁰. Os riscos à saúde decorrentes da exposição ocupacional ou ambiental ao chumbo foram descritos há mais de 2000 anos¹⁹.

Estudos comprovam que a exposição ao chumbo pode provocar diversas incidências patológicas incluindo problemas cardíacos²¹, hepáticos²², imunológicos²³, neurológicas²⁴, renais²⁵ e disfunções hematológicas²⁶. Também foi relatado que o chumbo aumenta o nível de peroxidação lipídica²⁷, desencadeando a destruição de sua estrutura, a falência dos mecanismos de troca de metabólitos e, em condição extrema, a morte celular²⁸.

3.2.2 Cádmio

O cádmio é um elemento amplamente distribuído na natureza, principalmente, nos minerais de sulfureto em associação com os minérios de zinco, os minérios de chumbo ou complexos minérios de cobre-chumbo-zinco²⁹. As principais fontes de cádmio no ambiente

incluem a produção industrial de pigmentos, estabilizadores de plástico, baterias de níquel-cádmio e descarte de lixo eletrônico^{30, 31, 32}.

No organismo humano, os ossos são o principal alvo para a ação tóxica do cádmio. Nas últimas décadas, estudos indicaram que mesmo em baixos níveis de exposição, o cádmio aumenta o risco de fraturas ósseas e de osteoporose^{33, 34}. São referidas também outras doenças correlatas a exposição por cádmio, como as renais³⁵. Cabe também destacar estudos relatando que a exposição à fumaça do cigarro pode provocar a absorção de 0,2-1,0 µg de cádmio por cigarro consumido pelo usuário³⁶. Em pesquisas com animais foram constatadas também anormalidades no coração, fígado³⁷ e vasculares³⁸. Alguns autores relatam o seu potencial efeito carcinogênico^{30, 39}.

3.2.3 Cromo

O elemento cromo, ou crômio, é encontrado na natureza na forma de cromita (FeCr_2O_4), um óxido duplo de ferro e cromo de coloração amarelo ocre, de onde o cromo é extraído industrialmente. Quando no estado de oxidação (III) é um elemento considerado essencial, que participa de processos de captação da glicose, lipídios e proteínas; no entanto na presença de Cr (VI), por ser mutagênico, é definitivamente altamente tóxico para os sistemas biológicos, fazendo com que as células possuam propriedades cancerígenas⁴⁰.

O cromo é utilizado principalmente para a produção de ligas de ferro-cromo, fonte essencial para a produção de aço inoxidável e ligas especiais. Nesse setor, o cromo propicia maior resistência à oxidação, ao calor, à abrasão, à corrosão⁴¹. Na indústria química, tem a sua principal aplicação na manufatura de pigmentos, no curtimento de couros e peles, na indústria de tecidos e na eletroplastia. Alguns compostos de cromo são usados nas artes gráficas, sendo também usados em fungicidas, como catalisadores, oxidantes, em diversos processos químicos industriais, em fotografias, produtos farmacêuticos. Na indústria de refratários, o cromo participa como um componente fundamental na fabricação de tijolos refratários para revestimento de fornos metalúrgicos, no refinamento das ligas dos metais não ferrosos, na fabricação de vidros, no processamento do cimento, dentre outros⁴¹.

3.2.4 Tálcio

O tálcio é encontrado em quantidades variáveis em galenas, piritas, em outros minerais de sulfeto e também em carvão mineral. Outra maneira de obter o elemento é na fundição do

chumbo e dos minérios ricos em zinco. Além disso, diversos outros minerais contêm tálio entre 16% e 60%, ocorrendo na natureza como complexos de sulfetos ou de selenetos com antimônio, arsênio, cobre, chumbo e prata⁴². Estudos sugerem que o tálio pode interferir nos processos vitais dependentes de potássio, tendo em vista que o tamanho dos dois íons é semelhante. É um elemento que tem sua presença no ambiente comparável à de mercúrio ou iodo^{43,44}.

O principal contato com o tálio se dá pelas emissões de processos industriais, tais como a fundição de zinco e sulfetos de chumbo e pela queima de carvão^{45, 46}. A exposição a altos níveis deste elemento pode ter efeitos nocivos sobre a saúde, que incluem: a perda de cabelo, o desenvolvimento gradual de distúrbios gastrointestinais, encefalopatia, taquicardia alterações degenerativas no coração, fígado e renais, alterações do sistema nervoso central e cardiovascular sistemas e, até mesmo, a morte⁴².

3.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM NÍVEL TRAÇO EM FERTILIZANTES

Com o crescente aumento do uso dos fertilizantes, a adequada caracterização destes produtos se faz de extrema importância. Os métodos analíticos reconhecidos para a determinação de metais e metalóides em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas são baseados na Instrução Normativa nº 24 de 20 de junho de 2007, da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento⁷. Nesta Instrução Normativa são reconhecidos os métodos para determinação de arsênio, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, níquel e selênio, conforme referência estabelecida no *United State Enviroment Protection Agency* - U.S.EPA: Método 3050-B: Decomposição ácida de sedimentos, lodos e solos; Método 3051: Decomposição em micro-ondas de sedimentos, lodos e solos; dentre outros.

Como visto, os métodos de referência estabelecidos pela legislação para a determinação de metais em fertilizantes, englobam a decomposição ácida. Além da literatura ser muito escassa no que se diz respeito a determinação de metais em fertilizantes, os métodos propostos, geralmente, também empregam este tipo de preparo das amostras. Campos *et al.*⁴⁷, utilizaram espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS, do inglês, *flame atomic absorption spectroscopy*) na investigação de metais em rochas fosfatadas, as quais são utilizadas para a produção dos fertilizantes. Para o estudo, foram comparados três métodos de decomposição ácida; no bloco digestor aberto; com **a)** HNO₃, H₂O₂ e HCl; **b)** HCl e **c)** via micro-ondas utilizando HNO₃. Os autores consideraram que os três métodos avaliados podem

ser aplicados em estudos de teor dos elementos avaliados. Porém, ressaltam que os métodos convencionais em bloco digestor aberto, são laboriosos, além de resultar em possíveis perdas por volatilização, enquanto a extração em micro-ondas não só é menos poluidora como também resulta em menor perda de elementos por volatilização e secagem da solução extratora. Concluíram ainda que, independente do método aplicado, os elementos zinco e cromo apresentaram as maiores concentrações. Nzigueheba *et al.*¹¹ determinaram metais em 196 amostras de fertilizantes fosfatados. O preparo das amostras consistiu em adicionar HNO₃ e deixá-las em repouso durante a noite à temperatura ambiente. Após, foram aquecidas a 160 °C durante 2 h; diluídas com água ultrapura e deixadas em repouso, novamente, por mais uma noite. A determinação foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Os valores médios das concentrações variaram de 2,9 µg g⁻¹ para chumbo até 166 µg g⁻¹ para zinco. Os resultados mostraram que há uma relação direta entre o teor de fosfato e a concentração dos metais investigados. Javied *et al.*⁴⁸ determinaram a concentração de cádmio, cobre, cromo, níquel e chumbo em rochas de fosfato, as quais são utilizadas para a produção dos fertilizantes. O preparo de amostra envolveu uma decomposição ácida em bloco digestor aberto utilizando HNO₃, H₂O₂ e HCl. A determinação foi realizada via F AAS e dentre os metais potencialmente tóxicos, o chumbo apresentou as maiores concentrações.

Milinic *et al.*⁴⁹ determinaram as concentrações de chumbo, cádmio, cobre e manganês em dezesseis amostras de fertilizantes com diferentes composições de N:P:K. Foram avaliados três métodos de extração em bloco digestor aberto por 30 min a 95 °C: com água destilada, com HCl em pH 4,0 e com HCl em pH 4,5. As medidas foram realizadas com F AAS e mostraram que a maior eficiência de extração dos metais ocorreu em meio mais ácido. O HCl em pH 4,0 extraiu quatro vezes mais do que quando comparado com a extração feita com água. Macedo *et al.*⁵⁰ desenvolveram um método para a determinação de As (III) e arsênio total em fertilizantes fosfatados e rochas fosfatadas utilizando espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS, do inglês *hydride generation atomic absorption spectroscopy*). As amostras foram preparadas em forma de suspensão contendo HCl e foi utilizado ultrassom para homogeneização. A fim de verificar a exatidão do método também foi realizada a abertura de amostra no bloco digestor em meio de HNO₃ e HCl utilizando sistema de dedo frio. Para a determinação da fração total, foi adicionado à suspensão o HCl, o reagente pré-reduzidor (KI + ácido ascórbico), seguido de água e do NaBH₄. Já para a determinação do As (III), foi adicionado à suspensão, solução tampão de ácido

cítrico/citrato de sódio, água e NaBH₄. Nestas amostras, as concentrações de arsênio total variaram entre 5,2 a 20,0 µg g⁻¹, enquanto que para As (III) variaram de 2,1 a 5,5 µg g⁻¹. O método usando suspensão foi aplicado e mostrou-se concordante com o método de decomposição convencional, sendo considerado eficaz para a determinação de arsênio. Aydin *et al.*⁵¹ determinaram cádmio, cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco em rochas fosfáticas, as quais são usadas para a fabricação de fertilizantes. O procedimento de preparo das amostras se baseou na decomposição ácida em micro-ondas utilizando HNO₃, HF e HCl. A determinação das espécies foi realizada por ICP OES e os elementos cádmio e zinco apresentaram as maiores concentrações para a maioria das amostras investigadas. Hagen *et al.*⁵² prepararam as amostras de fertilizantes com a adição HNO₃ e HCl em bloco digestor aberto por 30 min. A determinação de ferro, magnésio, boro e zinco foi feita por ICP OES. As maiores concentrações foram encontradas para ferro, em torno de 8 µg g⁻¹. Rui *et al.*⁵³ determinaram vários elementos em fertilizantes, para o preparo das amostras foi utilizada decomposição em micro-ondas com HNO₃ e H₂O₂ e a determinação foi por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Os resultados mostraram que o boro apresentou as maiores concentrações.

Até o presente momento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho sobre o desenvolvimento de métodos para a determinação de chumbo, cádmio, cromo ou tálio em fertilizantes e calcário por análise direta de sólidos ou de suspensões utilizando GF AAS, além da publicação decorrente deste trabalho intitulada “*Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling*”, *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, 66, 529-535⁵⁴.

3.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

O princípio desta técnica se baseia na absorção de radiação eletromagnética de frequência específica por átomos livres no estado gasoso. O átomo, no estado fundamental, absorve quantidades específicas de energia, ou seja, uma radiação de frequência definida, emitida por uma fonte de radiação, sendo assim excitado. A atenuação da intensidade de radiação emitida pela fonte, que é proporcional à quantidade de analito presente, é utilizada para quantificar o analito⁵⁵.

Quando utilizada uma fonte de radiação específica a técnica é denominada espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS). As fontes mais comuns e amplamente empregadas desde o desenvolvimento da técnica consistem em lâmpadas de cátodo oco, as quais emitem radiação específica para cada elemento, tornando a técnica altamente seletiva e dispensando o uso de monocromadores de alta resolução⁵⁶. A linha analítica é separada das outras linhas espectrais por um monocromador constituído de uma fenda de entrada, de espelho para promover a reflexão da radiação e de uma fenda de saída. Após passar pelo monocromador, a radiação chega ao detector, normalmente um tubo fotomultiplicador, no qual ela é convertida em sinal elétrico, o qual é amplificado e convertido para fornecer a absorvância⁵⁵.

Diferentes atomizadores podem ser empregados para obter átomos no estado fundamental, por isso, a técnica de espectrometria de absorção atômica pode ser subdividida de acordo com o tipo de atomizador utilizado: F AAS, na qual a amostra é convertida em um aerossol no nebulizador para ser então transportada para o atomizador que é a própria chama; GF AAS, em que é utilizado um forno de grafite como atomizador e HG AAS que se baseia na conversão do analito, da fase líquida, à seu hidreto volátil no atomizador, os quais podem ser os fornos de grafite ou tubos de quartzo.

No momento da determinação, além do analito, podem estar presentes no atomizador os concomitantes da matriz não eliminados nas etapas que precedem a atomização, o que resultará no chamado sinal de fundo ou *background* (BG)⁵⁵. Estas espécies não desejáveis, como moléculas, podem absorver parte do sinal, atenuando a radiação responsável pela quantificação do analito, ou ainda causar espalhamento de luz, se estiverem presentes na forma de partículas. Os espectrômetros de fonte de linha medem a radiação total absorvida, de maneira que o fundo deve ser determinado em uma segunda medida e subtraído da absorção total, para fornecer a absorção atômica.

Para minimizar erros devido ao fundo que muda rapidamente com o tempo, estas duas medidas devem ser realizadas em sequência rápida. Isto resultou no desenvolvimento de vários sistemas de correção de fundo, como os que utilizam uma fonte contínua, o pulso em correntes elevadas da fonte primária ou o uso do efeito Zeeman (aplicação de campo magnético) para o desdobramento das linhas atômicas⁵⁶. Estes corretores são bastante eficientes, porém vale ressaltar algumas desvantagens para os dois mais difundidos. Para os que usam lâmpada de fonte contínua, normalmente uma lâmpada de deutério: **a)** a medida do fundo é feita numa ampla banda, **b)** nos dois lados da linha analítica, com diferente perfil da linha; **c)** dificuldade de alinhamento da fonte contínua e da lâmpada de cátodo oco no mesmo

eixo óptico (diferentes posições no atomizador); **d)** diferenças na geometria e distribuição da radiação; **e)** a medida da absorção total e da atenuação do fundo é sequencial; **f)** não aplicável para toda a faixa espectral (todos os elementos); **g)** degradação significativa da razão S/N devido ao uso de duas fontes e de um divisor de feixe e mais importante, **h)** não corrige fundo estruturado (ocasionado por moléculas interferentes, normalmente diatômicas) – sendo somente aplicável para correção de fundo contínuo. Já os corretores baseados no efeito Zeeman, considerado o melhor sistema para correção do fundo com LS AAS, têm como desvantagens: **i)** torna os equipamentos complexos e caros; **ii)** aumenta o nível de ruído; **iii)** reduz a faixa linear de trabalho (“*Fator Zeeman*”); **iv)** observam-se artefatos para altas concentrações do analito (*Efeito “Roll-over”*) e **v)** não pode “lidar” com fundos estruturados quando uma molécula exibe desdobramento Zeeman⁵⁵.

3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)

A técnica GF AAS é muito empregada para a determinação de baixas concentrações de metais em diversos tipos de matrizes, pois apresenta alta sensibilidade e seletividade necessitando de reduzido volume de amostra; além da possibilidade de realizar medidas por análise direta⁵⁵. Apresenta algumas vantagens em relação a F AAS e ICP OES, pois além da eliminação da matriz nas etapas de aquecimento (secagem e pirólise), o tempo de residência do analito durante a atomização é maior, isto torna a técnica menos sujeita aos efeitos do tamanho e da volatilidade das partículas e confere uma maior sensibilidade⁵⁵.

O uso desta técnica foi consolidado pela introdução do conceito STPF (forno-plataforma de temperatura estabilizada, do inglês, *stabilized temperature platform furnace*) por Walter Slavin, que compreende uma série de medidas que asseguram uma condição analítica adequada, permitindo obter métodos mais sensíveis e com mínima interferência na determinação. O conceito STPF consiste, fundamentalmente, em: emprego de modificadores químicos, o uso de absorvância integrada nas medidas dos sinais analíticos, alta velocidade de aquecimento na etapa de atomização, interrupção do gás interno durante a atomização, uso das plataformas de L’vov e efetiva correção de fundo⁵⁵.

3.5.1 Modificadores químicos

Na técnica de GF AAS, mesmo ocorrendo etapas distintas no programa de temperatura a fim de proporcionar as melhores condições para a determinação do analito, podem ocorrer perdas de analito na etapa de pirólise. Com a finalidade de aumentar a estabilidade térmica do analito e/ou ainda a eficiência da etapa de pirólise são utilizadas substâncias denominadas modificadores químicos. O modificador químico pode atuar de duas formas: combinando-se com o analito, aumentando sua estabilidade térmica ou combinando-se com a matriz e aumentando sua volatilidade^{55, 57}.

Os elementos utilizados como modificadores químicos são geralmente metais e devem apresentar as seguintes características^{55, 57}:

- Estabilizar o analito a pelo menos 1000 °C para garantir a total eliminação da matriz na etapa de pirólise;
- Não diminuir a vida útil do tubo de grafite;
- Estar disponível em alto grau de pureza para evitar contaminações;
- Ser raramente determinado por GF AAS;
- Não afetar negativamente a sensibilidade da técnica;
- Não contribuir para a absorção de fundo;
- Os limites de detecção não devem ser aumentados pelo uso do modificador;
- Deve possibilitar aplicação a uma ampla variedade de matrizes.

Existem dois tipos de modificadores químicos: os modificadores químicos convencionais e os modificadores químicos permanentes. Os modificadores químicos convencionais são inseridos simultaneamente com a amostra, quando a amostra é líquida, ou ainda podem ser aplicados posteriormente à pesagem da amostra na plataforma, no caso de análise de sólidos. Uma vez que a quantidade de amostra inserida é limitada, também podem ser previamente secos na plataforma, antes da inserção da amostra no atomizador. A mistura de nitratos de paládio e magnésio (Pd/Mg) em solução proposta por Schlemmer e Welz, é conhecida como o “modificador universal”, pois atua eficazmente para uma amplo número de analitos e em diversas matrizes⁵⁸.

Já os modificadores permanentes são soluções que fazem o recobrimento da superfície da plataforma, ou a parede do forno de grafite, sendo submetidas, normalmente, a um tratamento térmico. Este recobrimento possui a vantagem de permanecer por várias queimas

subsequentes, podendo chegar até ao final da vida útil do tubo, muitas vezes sem precisar de uma nova aplicação. São muito utilizados os elementos do grupo da platina (PGM, do inglês *platinum group metals*) irídio, rutênio, e o ródio (elementos formadores de óxidos), e também elementos formadores de carbetos (zircônio, tungstênio, nióbio e tântalo ou combinações de modificadores que formam carbetos e óxidos como tungstênio/ródio, tungstênio/irídio e tungstênio/rutênio. Os modificadores permanentes apresentam algumas vantagens sobre os modificadores convencionais: aumentam a velocidade de análise, pois elimina o tempo de secagem do modificador e a etapa de pipetagem do mesmo; geralmente, aumenta consideravelmente a vida útil do forno, além de proporcionar, comumente, menores valores de brancos⁵⁵.

A bibliografia reporta o uso de diversas composições de modificadores químicos. Vale *et al.*⁵⁹ empregaram, pela primeira vez, o uso de modificador permanente na análise direta de sólidos por GF AAS para a determinação de cádmio e chumbo em carvão mineral, em que foi utilizado o rutênio como modificador permanente. Borges *et al.*⁶⁰ utilizaram modificadores convencionais e os permanentes rutênio e irídio para a determinação de cádmio em sedimentos e lodos por análise de suspensão. Os autores observaram que o comportamento térmico do cádmio, com ou sem modificadores, depende da composição da amostra. Foi escolhido o irídio como o modificador mais favorável para a determinação.

Baralkiewicz *et al.*⁶¹ descreveram a aplicação de tungstênio/ródio combinado com o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador em solução para a determinação de cádmio em sedimentos via análise por suspensão. Os autores descreveram que aplicação da mistura de modificadores estabilizou o sinal até a temperatura de 1300 °C. Acar⁶² avaliou modificadores permanentes (vanádio, irídio, rutênio, irídio/vanádio, vanádio/rutênio e tungstênio/vanádio) e também o modificador em solução Pd/Mg para a determinação de cádmio, chumbo e zinco em suspensões botânicas e biológicas. Os melhores resultados foram com a utilização de vanádio/irídio, vanádio/rutênio e tungstênio/vanádio. Bianchin *et al.*⁶³ utilizaram tungstênio/irídio como modificador permanente para a determinação de cádmio em carvão por análise de suspensões. Os dados mostraram que, em contraste com alguns resultados publicados, os modificadores permanentes mistos tungstênio/PGM demonstraram pior capacidade de estabilização do que os modificadores do grupo da platina. Araujo *et al.*⁶⁴ utilizaram a mistura de Pd/Mg como modificador em solução para a determinação de cádmio em farinha de trigo, por análise direta de sólidos e de suspensões.

3.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS)

O instrumento de HR-CS AAS, comercialmente disponível desde 2004, foi desenvolvido pelo grupo de Becker-Ross em 1996. Atualmente, um espectrômetro de alta resolução para espectrometria de absorção atômica consiste em uma lâmpada de arco-curto de xenônio de alta intensidade, um monocromador duplo de alta resolução e um detector de carga acoplada (CCD, do inglês, *charge-couple device*).

O detector HR-CS AAS conta com 588 *pixels*, sendo que cada *pixel* atua como um detector independente. Entretanto, somente 200 *pixels* são utilizados com propósitos analíticos. O monocromador duplo de alta resolução consiste em um prisma pré-dispersante e uma grade *echelle* de alta resolução⁶⁵. A intensidade de radiação da fonte contínua (CS, do inglês, *continuum source*), oriunda da lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 900 nm, é cerca de duas ordens de grandeza maior do que a intensidade de uma lâmpada de cátodo oco. Com o uso de CS, é maior a intensidade de radiação emitida, o que resulta muitas vezes em melhorias na precisão e no limite de detecção. Além disso, como tem a mesma intensidade de emissão em toda a faixa espectral de interesse, linhas secundárias podem ser utilizadas sem compromissos ou perdas de precisão. O uso de um sistema de feixe duplo simultâneo é capaz de corrigir flutuações de intensidade da lâmpada e na transmissão de radiação, sem prejuízo à razão sinal/ruído e capacidade de realização de determinações multielementares de forma sequencial ou simultâneo⁵⁹.

Vale também ressaltar que uma das características mais relevantes do *software* é a capacidade de corrigir automaticamente os eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os *pixels* do detector. Esta correção para eventos contínuos é devida a alta intensidade de emissão da fonte contínua e auxilia no fato de não ser necessária a modulação de radiação, uma vez que a radiação de corpo negro emitida pelo atomizador, por exemplo, é obviamente um evento contínuo e pode ser corrigido pelo sistema^{66, 67}. Enquanto que na LS AAS só a absorvância *versus* tempo é medida, o detector CCD acrescenta o comprimento de onda como terceira dimensão. O *software* também permite o processamento total dos dados após a medida, o que é particularmente útil e interessante devido à grande quantidade de informações obtidas⁵⁶.

Este novo conceito instrumento, em que há uma combinação de detectores CCD, um monocromador duplo de alta resolução e uma lâmpada de elevada intensidade nos

equipamentos de HR-CS AAS, vem permitindo a eliminação/redução de várias limitações da LS AAS, particularmente aquelas associadas com interferências espectrais, um problema que era bastante comum na análise de amostras sólidas⁶⁵.

Como para os equipamentos HR-CS AAS os atomizadores são iguais aos usados nos equipamentos de LS AAS, mesmo empregando todas as condições e requisitos STPF, ainda assim, podem estar presentes moléculas interferentes, normalmente diatômicas, originando o chamado fundo estruturado. A técnica de HR-CS GF AAS permite a correção da contribuição de fundos estruturados usando o algoritmo por mínimos quadrados (LSBC, do inglês, *least-squares background correction*). Para tanto, é necessária a identificação da espécie formadora do fundo, que pode estar presente na matriz ou mesmo se formar por combinação com espécies presentes no atomizador (caso dos gases na chama). Em seguida, é feito um registro do espectro de referência da molécula obtido nas mesmas condições da determinação do analito e, posteriormente, subtraído do espectro da amostra, obtendo assim um espectro de absorção do analito livre de interferências relacionadas ao fundo estruturado^{66, 68, 69}.

Diversos autores relatam o uso do LSBC; Becker-Ross *et al.*⁷⁰ referiram a presença de finas estruturas na determinação de arsênio e de selênio em amostras de urina humana usando GF AAS-ZBC. As espécies foram identificadas, utilizando HR-CS GF AAS, como sendo moléculas de NO e PO e aplicando o método de correção LSBC, puderam ser eliminadas. Welz *et al.*⁶⁸ relataram a presença de fundo estruturado na determinação de tálio em material de referência de sedimento marinho. Utilizando o sal KHSO_4 , a interferência foi identificada como molécula de SO, sendo então corrigido totalmente. Na determinação de antimônio em material de referência de sedimento, Araujo *et al.*⁷¹ comentaram que as finas estruturas presentes no espectro foram ocasionadas por moléculas de SiO e moléculas de PO, as quais puderam ser eliminadas também com a aplicação do LSBC. Resano *et al.*⁷², analisando simultaneamente cádmio e níquel, puderam subtrair de forma eficiente a interferência de PO, mesmo em situações em que o sinal da interferência era significativamente mais elevado do que a do analito.

3.7 ANÁLISE DIRETA

O preparo das amostras para a determinação de metais em amostras sólidas é, tradicionalmente, feito via decomposição ou dissolução do material com ácidos oxidantes fortes e concentrados, ácidos não oxidantes, peróxido de hidrogênio ou misturas destes^{73, 74}. É normalmente, um processo que consome tempo, além de ser uma possível fonte de erros,

principalmente devido às possíveis perdas de analito e/ou de contaminação da amostra. Outro fator a considerar, é que pode trazer riscos para a saúde, pois produz uma grande quantidade de resíduos⁷⁵.

A decomposição de amostras é um processo que está associado a uma diluição do teor das substâncias, o que pode tornar a análise comprometida para a determinação de elementos em baixas concentrações^{74, 75}. Neste contexto, a análise direta se torna muito mais eficiente, pois além de simplificar o procedimento de análise, fornece bons resultados analíticos com muitas vantagens sobre os procedimentos convencionais de preparo de amostras. Em GF AAS há dois procedimentos bem estabelecidos para a análise de amostras sólidas: a análise direta de sólidos e a análise de suspensões.

3.7.1 Análise direta de sólidos por GF AAS

A análise direta de sólidos, em que a amostra é introduzida diretamente na plataforma de grafite, consiste em uma poderosa estratégia analítica. As técnicas de espectrometria atômica são particularmente promissoras quando se deseja obter informação elementar quantitativa diretamente de amostras sólidas, devido à possibilidade de serem aplicadas a uma grande variedade de elementos e oferecerem boa sensibilidade e seletividade. Neste contexto, a análise se mostra muito mais conveniente, podendo fornecer bons resultados analíticos com vantagens sobre os procedimentos convencionais de decomposição ou dissolução.

Alguns critérios precisam ser considerados quando aplicada esta técnica como: **Influência do tamanho de partícula**: normalmente, as amostras necessitam passar pelo processo de moagem a fim de reduzir o tamanho de partícula. A moagem facilita o contato entre a superfície do forno de grafite e a amostra sólida, melhorando assim a exatidão e precisão do método analítico⁷⁶. É relatado na literatura que o tamanho apropriado para as análises seria em torno de 5 μm ^{76, 77}. Existem diferentes tipos de moinhos, como o liquidificador e o processador, o gral de ágata, moinho de facas, criogênico ou de bolas. O uso de determinado moinho vai depender do tamanho de partícula desejado, quantidade de amostra, velocidade de moagem e do elemento a ser determinado. Além disso, a escolha do moinho pode ser crítica, pois pode haver riscos de contaminação se o analito estiver presente na composição do material do moinho⁷⁷.

Influência de massa de amostra: a massa da amostra introduzida no atomizador está relacionada com a concentração do analito na amostra sólida⁷⁷. O uso de grande quantidade de amostra poderá favorecer a formação de elevado sinal de fundo sugerindo a presença de

interferências espectrais. Esta dificuldade está intimamente associada aos sistemas de correção de fundo utilizados em instrumentos convencionais de LS AAS. Atualmente o HR-CS AAS vem sendo usado para investigar estes problemas.

As principais vantagens do uso da análise direta de sólidos estão listadas a seguir^{76, 77}:

- procedimento simples: resumido à moagem, pesagem e inserção da alíquota de amostra no atomizador;
- redução de erros: decorrente da diminuição das etapas do procedimento analítico;
- aumento da velocidade analítica: devido à eliminação ou redução significativa das etapas de pré-tratamento;
- elevado poder de detecção: devido à total ausência de diluição, propiciando a geração do sinal analítico diretamente a partir da amostra sólida;
- custos reduzidos: considerando que não há necessidade do uso de reagentes de alta pureza, os quais são frequentemente requeridos nos procedimentos de decomposição de abertura.

A literatura reporta a utilização desta técnica aplicada a diversas amostras para a determinação de inúmeros analitos e uma grande variedade de processos de preparo de amostra^{75, 76}. Silva *et al.*⁷⁸ demonstraram a influência da homogeneidade da amostra na reprodutibilidade dos resultados para a determinação de cádmio em amostras de carvão por análise sólida com modificador permanente irídio e utilizando HR-CS GF AAS. Com a introdução de alíquotas de massa inferiores a 0,6 mg, foram obtidos valores de desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standard deviation*) entre 15 e 35% e atribuídos à micro-heterogeneidade das amostras. Com a introdução de alíquotas superiores a 1,2 mg foram obtidos os valores de RSD de até 35%, como resultado da sobreposição temporal entre o sinal analítico e o sinal de fundo proveniente do espalhamento de radiação por partículas da matriz. Com introdução de alíquotas entre 0,6 e 1,2 mg, entretanto, um RSD tipicamente inferior a 10% pôde ser obtido para todas as amostras, contribuindo para uma boa precisão do método.

A curva de calibração foi feita contra padrões aquosos e a exatidão do método foi verificada com a análise de materiais de referência. Deste modo, foi possível desenvolver um método exato e preciso utilizando análise direta de sólidos. Duarte *et al.*⁷⁹ desenvolveram um método para a determinação de cádmio e chumbo em materiais plásticos dos resíduos de equipamentos eletrônicos. O preparo das amostras incluiu moagem em presença de nitrogênio líquido para facilitar o procedimento; após as amostras foram secas e peneiradas em

membranas de 250 μm . A determinação foi realizada com HR-CS GF AAS e utilizando modificador convencional Pd/Mg. As massas de amostra foram entre 0,1 e 4,0 mg para a determinação de cádmio e entre 0,1 e 0,6 mg para a determinação de chumbo. As curvas de calibração foram feitas contra padrões aquosos e os resultados mostraram que os métodos desenvolvidos foram sensíveis, rápidos e exatos.

Santos *et al.*⁸⁰ investigaram, simultaneamente, cádmio e ferro utilizando HR-CS GF AAS e modificador permanente tungstênio e irídio, em amostras de farinhas, pão e biscoito. As amostras foram secas em estufa a 70 °C por um período de 48 h, em seguida, foram moídas em moinho vibratório com esferas de ágata durante 30 min. As amostras não precisaram ser peneiradas, tendo em vista que um pó muito fino foi obtido após a moagem. O RSD variou de 3 a 7% para a determinação de cádmio e entre 4 a 13% para a determinação de ferro, o que foi considerado satisfatório para o método proposto.

Como visto, a análise direta de sólidos por GF AAS tem se mostrado satisfatória para a determinação de diversos analitos em variadas matrizes; além disso a calibração contra padrões aquosos foi aplicada de maneira eficaz nos desenvolvimentos dos métodos.

3.7.2 Análise de suspensões por GF AAS

O outro procedimento para análise de sólidos envolve a introdução das amostras na forma de suspensão. Na análise de suspensões, uma pequena porção da amostra sólida finamente moída é dispersa em um solvente, formando uma suspensão sólido-líquido que pode ser introduzida no tubo de grafite. Este tipo de análise combina as vantagens da análise direta de sólidos com a análise de soluções, uma vez que usa o próprio amostrador de líquidos dos espectrômetros de AAS.

Os critérios a serem adotados, além do cuidado fundamental com o tamanho de partícula comentado anteriormente, são:

Escolha do diluente: o diluente age como o meio que propicia a suspensão e também atua como um agente de extração, melhorando a exatidão e precisão do método utilizado. São selecionados considerando o tipo de matriz e de analito. O ácido nítrico diluído é o diluente mais utilizado em amostras orgânicas ou inorgânicas⁸¹, além de agir como extrator, ele atua aumentando a estabilidade da suspensão^{81, 82}. As concentrações, normalmente, estão na faixa de 0,5 até 5% (v/v). Em muitos casos, o uso de H₂O foi suficiente para obter resultados satisfatórios em algumas determinações. Outras soluções como as alcalinas, não são

comumente usadas, mas o hidróxido de amônio foi aplicado de maneira eficaz em uma variedade de matrizes biológicas⁸¹.

Agentes estabilizantes: frequentemente, as amostras sólidas requerem a adição de reagentes especiais para o meio líquido, sendo denominados de agentes estabilizantes, surfactantes ou dispersantes, utilizados para dispersar materiais sólidos aglomerados e/ou para evitar a sedimentação das partículas. Os mais usados são etanol e Triton X-100⁸¹. É importante determinar a quantidade apropriada de estabilizante. Por vezes, a concentração é tão grande que pode ocasionar sinal de fundo e interferências. Além disso, podem causar problemas na pipetagem, principalmente porque podem se aderir na ponta do amostrador, prejudicando a precisão das medidas.

Homogeneidade: uma agitação adequada da suspensão é extremamente necessária. De um modo geral, cinco modos de agitação são utilizados: agitação magnética, agitação por vórtex, borbulhamento de gás, agitação ultrassônica e a manual^{81, 82}. A agitação magnética e a agitação no vórtex são sistemas amplamente aplicados devido à sua simplicidade operacional, além de serem os sistemas mais adequados para preparar grande volume de suspensão. Já o borbulhamento de gás, quando um fluxo de gás argônio circula pela suspensão; é um sistema simples e econômico. O único problema prático pode ser a espuma produzida pelas bolhas nas amostras com elevados teores de orgânicos. A agitação ultrassônica pode ser feita com um banho de ultrassom desagregando os aglomerados ou utilizando uma sonda ultrassônica. A manual é feita segundos antes da alíquota da suspensão ser introduzida no atomizador e que pode ser particularmente eficiente para materiais de alta densidade que se agregam facilmente⁸³.

Na literatura, são relatados vários trabalhos que utilizaram a análise de suspensões para o desenvolvimento de métodos analíticos^{81, 84}. Silva *et al.*⁸³ desenvolveram métodos de análise para a determinação de chumbo, cádmio e de cobre em amostras de carvão por análise de suspensões utilizando GF AAS com deutério como corretor de fundo e modificador convencional Pd/Mg para chumbo e cádmio. As suspensões foram preparadas pesando as amostras diretamente em copos do amostrador automático e adicionado 1,5 mL do diluente composto de 5% v/v HNO₃, 0,05% Triton X-100 e 10% etanol. Os melhores resultados foram encontrados com o tamanho de partícula menor do que 37 µm. A suspensão foi homogeneizada por agitação manual antes da medição. Para comparação, a homogeneização utilizando agitação ultrassônica também foi investigada. A calibração foi realizada com uma solução aquosa. Vários materiais de referência foram analisados, também um método de

decomposição foi utilizado para comparação. Os resultados indicaram boa exatidão para o método proposto; e as duas formas de agitação favoreceram a precisão do método.

Araújo *et al.*⁶⁴ investigaram a comparação entre a análise direta de sólidos e a análise por suspensões na determinação de cádmio em farinha de trigo com modificador convencional Pd/Mg utilizando GF AAS com deutério como corretor de fundo. Para a análise direta de sólidos, o preparo consistiu em pesar as amostras diretamente na plataforma e adicionar o modificador. A calibração foi realizada com padrões aquosos. Já as suspensões foram preparadas pesando 0,1 g de amostra seca, com 18 μm , e adicionando 10 μL H_2O_2 30% (v/v) e completando a 10 mL com ácido nítrico 0,0014 mol L^{-1} . As suspensões foram homogeneizadas por 15 min em banho de ultrassom e após manualmente. Além disso, foram homogeneizadas também pelo fluxo de argônio através da suspensão. Para ambos os métodos foi utilizada curvas de calibração com padrões aquosos. Os parâmetros analíticos obtidos comprovam a viabilidade dos métodos propostos. Ambos os métodos foram mais simples, mais rápidos e mais sensíveis do que os procedimentos de decomposição e adequados para a análise de rotina. No entanto, a determinação de análise direta de sólidos foi mais simples, mais rápida e sensível e também forneceu a melhor precisão em relação a análise por suspensões. Outra vantagem da análise direta de sólidos foi a de, aparentemente, ser aplicada a alimentos e produtos alimentares com tamanho de partículas diferentes, enquanto que a análise de suspensões foi mais dependente do tamanho e estrutura das partículas.

Pelo descrito, é possível perceber a grande gama de aplicações para as técnicas de análise direta utilizando GF AAS. A análise direta de sólidos e a análise de suspensões combinam a boa sensibilidade e a simplicidade para o desenvolvimento dos métodos, e são alternativas vantajosas na determinação de elementos nos mais variados tipos de amostras. Portanto, considerando que apenas outro trabalho⁵⁶ é reportado na literatura para determinação direta de metais, em que utilizou análise de suspensões para a determinação de arsênio em fertilizantes por AAS, é evidente a relevância e originalidade da pesquisa desenvolvida neste trabalho.

4. EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPAMENTOS

Para as determinações de chumbo, cromo e tálio foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman (GF AAS-ZBC) modelo ZEE nit 650 P (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) com campo magnético transversal. Lâmpadas de cátodo oco correspondentes a cada analito foram usadas para as respectivas medidas; para chumbo foi utilizada fenda de 0,8 nm e corrente de 3 mA; para cromo a fenda foi de 0,7 nm e corrente 3 mA e para tálio a fenda utilizada foi de 0,5 nm e corrente de 4 mA.

Para as determinações de cádmio, cromo, tálio e para as investigações das interferências espectrais nas medidas de chumbo via GF AAS-ZBC, foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite (HR-CS GF AAS) Modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade operando em modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua e cobre uma faixa espectral entre 185 e 900 nm. Para a avaliação do sinal analítico foi considerado o somatório da absorvância integrada de três pixels do centro da linha (CP, do inglês *center pixel*) mais cada um dos seus *pixels* adjacentes, $CP \pm 1$. Para o estudo das interferências nas determinações de chumbo foi utilizado o modo de correção estático. Na Tabela I, estão descritas as linhas analíticas utilizadas para o desenvolvimento dos métodos.

Tabela I. Linhas analíticas utilizadas para a determinação de metais em fertilizantes e calcário utilizando GF AAS.

Elemento	Linhas analíticas (nm)	
	GF AAS-ZBC	HR-CS GF AAS
Chumbo	283,3	283,306/217,000
Cádmio	-	228,802
Cromo	427,5	427,479
Tálio	276,8	276,786

Em ambos equipamentos foram utilizados tubos de grafite revestidos piroliticamente com aquecimento transversal. Para as determinações de chumbo e cádmio, realizadas por

análise direta de suspensões, foram utilizados fornos de grafite com plataforma PIN (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha *Part No.* 407-A81.025 e 407-152.314, respectivamente). As amostras na forma de suspensões e soluções de calibração foram inseridas no atomizador utilizando um amostrador automático modelo MPE 60 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), o qual é idêntico para ambos equipamentos. Para as determinações de cromo e tálio, realizadas por análise direta de sólidos, as amostras foram diretamente pesadas na plataforma de grafite usando uma micro balança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com precisão de 0,001 mg. As plataformas foram inseridas no atomizador por uma pinça pré-ajustada, a qual faz parte do acessório de análise sólida manual, modelo SSA 6 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Os programas de aquecimento otimizados para chumbo, cádmio, cromo e tálio são mostrados nas Tabelas II, III, IV e V. Nas medidas foi utilizado gás argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil), com vazão de 2 L min⁻¹, como gás de purga e de proteção.

O ácido nítrico (Merck, Alemanha), utilizado para preparar as soluções aquosas, os diluentes e as amostras decompostas, foi previamente purificado por um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador *sub-boiling* com tubo de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha). A água utilizada foi destilada e deionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm, obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Para a moagem das amostras foi utilizado moinho vibratório de bolas modelo Pulverisette 0 (Fritsch, Alemanha) e para a homogeneização da suspensão foi utilizado banho de ultrassom (Unique, SP, Brasil).

Tabela II. Programa de temperatura para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC e SIS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
Secagem	90	5	20
Secagem	120	5	10
Secagem	150	5	20
Pirólise	900 ^a , 700 ^b	500	30
Atomização	1900 ^c ; 1700 ^d ; 2100 ^e	<i>FP</i>	4
Limpeza	2200	1000	4

^aPd/Mg; NH₄NO₃/Pd/Triton; Ir. ^bRu. ^cPd/Mg; NH₄NO₃/Pd/Triton. ^dRu; Ir. ^ePd/Mg utilizando HR-CS GF AAS. *FP*= (potência máxima, do inglês *full power*).

Tabela III. Programa de temperatura para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário utilizando SIS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
Secagem	90	10	20
Secagem	110	10	20
Secagem	150	10	10
Pirólise	600 ^a , 500 ^b	50	20
Atomização	1600	2000	5
Limpeza	2200	500	4

^aPd/Mg; ^bIr.

Tabela IV. Programa de temperatura para a determinação de cromo em fertilizantes e calcário com $Mg(NO_3)_2$ como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min^{-1} em todas as etapas.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
Secagem	90	15	15
Secagem	120	10	10
Secagem	150	10	15
Pirólise	1600	150	40
Atomização	2500	2000	6
Limpeza	2500	0	6

Tabela V. Programa de temperatura para a determinação de tálio em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min^{-1} em todas as etapas, exceto na etapa de atomização, na qual o fluxo foi interrompido.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
Secagem	100	6	20
Secagem	150	3	20
Pirólise	600	300	10
Atomização	1700	2000	8
Limpeza	2400	1000	4

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

O HNO_3 (Merck, Alemanha), usado para preparar as suspensões, os padrões e a decomposição das amostras, foi bidestilado para purificação. Todos os frascos e vidrarias foram imersos em HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ por, pelo menos, 24 h e lavados três vezes com água deionizada antes do uso. As soluções padrão de trabalho, utilizadas para a elaboração das curvas de calibração de chumbo, cádmio, cromo e tálio, foram preparadas por diluição em série das soluções estoque de 1000 mg L^{-1} (todas Merck) com HNO_3 $0,014 \text{ mol L}^{-1}$.

As soluções estoque dos modificadores químicos (Merck) foram: $Pd(NO_3)_2$ $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ em 15% (v/v) HNO_3 ; $Mg(NO_3)_2$ $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ em 15% (v/v) HNO_3 ; 1000 mg L^{-1} Ir; 1000 mg L^{-1} Ru; NH_4NO_3 extra puro e $NH_4H_2PO_4$ $100 \pm 2 \text{ g L}^{-1}$ sendo estas duas últimas

preparadas em água ultra pura. Para os ensaios do preparo das suspensões foram utilizados etanol, H₂O₂ e Triton X-100, todos Merck; este último também foi utilizado em algumas composições de modificadores químicos. Para a investigação das interferências espectrais na determinação de chumbo, foram utilizados também soluções de 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄, além de CaCl₂ e KCl (Merck).

Para o recobrimento dos tubos de grafite com os modificadores permanentes foram utilizados programas de temperatura baseados em estudos prévios^{62, 63}, como podem ser observados nas Tabelas VI e VII. Nove alíquotas de 40 µL da solução de 1000 mg L⁻¹ Ir foram injetadas no tubo de grafite e submetidas aos quatro primeiros estágios do programa de temperatura. Em seguida, foi adicionada mais uma alíquota de 40 µL e executado o programa de temperatura total, completando assim uma deposição de 400 µg de irídio. Durante todas as etapas do programa de temperatura, o fluxo de gás argônio foi mantido em 2 L min⁻¹. Para a deposição de rutênio, foram injetadas inicialmente, doze alíquotas de 40 µL de solução de 1000 mg L⁻¹ Ru e submetidas as quatro primeiras etapas. No final, o programa foi executado completamente com a injeção de mais uma alíquota de 40 µL, completando um total de 520 µg de rutênio depositado na plataforma de grafite.

Tabela VI. Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de grafite com rutênio e irídio para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário utilizando GF AAS-ZBC. Fluxo de gás argônio de 2 L min⁻¹ mantido durante todas as etapas do programa.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
1	90	25	10
2	130	20	30
3	500	20	0
4	1000	20	1
5	1500	20	0
6	2000	20	3

Tabela VII. Programa de temperatura para recobrimento da plataforma de grafite com irídio para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário utilizando HR-CS GF AAS. Fluxo de gás argônio de 2 L min⁻¹ mantido durante todas as etapas do programa.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s⁻¹	Patamar / s
1	130	20	40
2	160	20	50
3	1000	100	25
4	1400	200	5
5	2000	1000	5

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Na Tabela VIII estão listadas as amostras e os materiais de referência utilizados nas investigações. As amostras foram adquiridas em lojas agrícolas da cidade de Porto Alegre/RS e os materiais de referência certificados, utilizados para a otimização e validação dos métodos, foram todos da NIST (*National Institute of Standards & Technology*, Gaithersburg, MD, EUA).

Tabela VIII. Amostras e materiais de referência certificados utilizados nas investigações.

Amostras
N:P:K 4:14:8
N:P:K 10:10:10
N:P:K 0:18:0
N:P:K 1:18:0
23,1% K ₂ O + 11,3% Mg + 22,5% S
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca
calcário
Materiais de referência
NIST SRM 695, <i>Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer</i>
NIST SRM 1635, <i>Trace Elements in Coal</i>
NIST SRM 2704, <i>Buffalo River Sediment</i>

O pré-tratamento das amostras e dos SRMs para a análise direta de sólidos e de suspensões incluiu moagem em três ciclos de 20 min em moinho vibratório de bolas. Um gral de ágata foi usado a fim de reduzir ainda mais o tamanho de partícula, a qual teve seu tamanho controlado, posteriormente, passando a amostra por uma membrana de poliéster de 45 μm . As porções com tamanhos superiores a 45 μm foram maceradas novamente no gral de ágata e então peneiradas, este procedimento foi repetido até que toda a amostra tivesse seu tamanho controlado. Então, as amostras foram colocadas em estufa a 50 °C por 1 h para completa eliminação da umidade e armazenadas em um dessecador até o momento da análise.

Para as determinações de cromo e tálio, por análise direta de sólidos, as amostras foram pesadas diretamente na plataforma de grafite. Dependendo da concentração do analito em cada amostra, as massas variaram entre 0,02-0,3 mg para cromo e 0,5-6,0 mg para a determinação de tálio, e após foram introduzidas diretamente no atomizador.

Para a determinação de chumbo, as suspensões foram preparadas pesando cerca de 20 mg de cada amostra de fertilizante, previamente moída e peneirada, diretamente em copos de vidros especiais de forma e tamanho que puderam ser introduzidos no amostrador automático para líquidos.

Um volume de 1 mL de diluente foi adicionado às amostras, o que resultou em concentrações da suspensão de até 2% (m/v). A solução do diluente consistiu de 5% (v/v) HNO_3 , 0,05% (v/v) Triton X-100 e 10% (v/v) etanol. Devido à elevada concentração de chumbo no NIST SRM 695, a suspensão deste material foi preparada a uma concentração de 0,01% (10 mg do NIST SRM 695 em 10 mL de diluente). Todas as suspensões preparadas foram homogeneizadas durante 30 min em banho de ultrassom. Antes da injeção da amostra no atomizador, a suspensão foi ainda homogeneizada manualmente durante 5 s utilizando pipeta *pasteur* e uma tetina de silicone, de modo a evitar possíveis erros analíticos decorrentes da sedimentação. Além disso, o capilar do amostrador automático foi cuidadosamente imerso cerca de 6 mm abaixo da superfície do líquido. A determinação de chumbo foi realizada utilizando volumes da suspensão entre 5 e 30 μL , de acordo com a concentração do analito na amostra.

Para a determinação de cádmio, foram pesadas as massas de fertilizantes entre 0,39 e 5,50 mg diretamente nos copos de vidros e foi adicionado 1 mL de diluente (5% (v/v) HNO_3 , 0,05% (v/v) Triton X-100 e 10% (v/v) etanol), resultando em concentrações da suspensão entre 0,039-0,55% (m/v). Assim como para a determinação de chumbo, as suspensões também foram homogeneizadas por 30 min em banho de ultrassom e manualmente por 5 s antes de cada medida. Volumes entre 5 e 30 μL foram inseridos automaticamente no

atomizador. Todas as suspensões foram preparadas em triplicata e medidas seis alíquotas de cada uma delas.

4.4 DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a decomposição das amostras de fertilizantes e calcário foi utilizado o método U.S.EPA 3050B⁷ como procedimento de referência. Uma massa de 1,0 g de fertilizante foi pesada diretamente em um *becker* de 50 mL, sendo adicionado 10 mL de HNO₃ 50% e logo coberto com um vidro de relógio. A mistura foi aquecida a 95 ± 5 °C sob refluxo durante 15 min, sem ferver. Em seguida, 5 mL de HNO₃ concentrado foi adicionado e aquecido sob refluxo por mais 30 min. Este procedimento foi repetido até que não houvesse mais a formação de fumaça marrom de óxido nitroso, indicando a reação completa com HNO₃. Após a amostra ter esfriada, 2 mL de água deionizada e 3 mL de H₂O₂ 30% foram adicionados gota a gota para evitar efervescência. A solução resultante foi aquecida, e uma alíquota de 1 mL de H₂O₂ 30% foi adicionada até que nenhuma efervescência fosse observada. Então, a mistura foi novamente aquecida e o volume reduzido por evaporação até cerca de 5 mL. A solução residual foi cuidadosamente transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume final ajustado com água ultra-pura. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.5 PARÂMETROS DE MÉRITO

O **limite de detecção** (LOD; do inglês *limit of detection*) 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 é, normalmente, determinado da seguinte maneira: $LOD = 3\sigma / s$; em que σ é o desvio padrão de dez medidas do branco e s é o coeficiente angular da curva analítica, ou seja, a sensibilidade do método⁸⁵. Para expressar o resultado em concentração, este foi relacionado com a maior massa de amostra usada na determinação de cada analito.

O **limite de quantificação** (LOQ; do inglês *limit of quantification*) pode ser definido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente, com um risco de erro inferior a 5%. O limite de quantificação por: $LOQ = 10\sigma / s$; em que σ é o desvio padrão das medidas do branco e s , como mencionado acima, é o coeficiente angular

da curva analítica⁸⁵. Para representar o resultado em concentração, este foi relacionado com a maior massa de amostra usada na determinação de cada analito.

As medidas do branco, utilizadas para os cálculos do LOD e LOQ, foram realizadas com a solução do branco (água destilada e deionizada e HNO₃ 0,014 mol L⁻¹) e com o modificador referente a cada analito investigado.

A **massa característica, m₀**, é definida como a massa de analito necessária para produzir um sinal de absorvância integrada de 0,0044 s⁵⁵ e foi calculada por regra de três, utilizando um dos valores intermediários da curva de calibração feita com padrões aquosos.

A **linearidade** é medida pela faixa de concentrações sobre a qual a intensidade do sinal obtido é diretamente proporcional à concentração das espécies. É recomendado que os níveis de concentração devam ser igualmente espaçados entre si, estar sobre a faixa de concentração de interesse, e abranger a faixa de 0 a 150% do valor esperado. Os padrões analíticos devem ser analisados no mínimo em duplicata, e em ordem aleatória⁸⁵. O **coeficiente de correlação (r)** é a medida do grau de inter-relação que existe entre os dois parâmetros medidos, x e y. Quando r=1 significa uma relação linear perfeita⁸⁵.

A **exatidão** do método é verificada pelo grau de concordância entre o resultado encontrado e o valor verdadeiro⁸⁵. A exatidão pode ser obtida mediante uso de material de referência certificado, comparação de métodos ou ensaios de recuperação.

A **precisão** é verificada pelo grau de concordância entre resultados de testes independentes obtidos em condições estabelecidas. Pode ser expressa pela estimativa do desvio padrão (sd) ou estimativa do desvio padrão relativo (RSD)⁸⁵.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

5.1.1 Escolha da linha analítica

Foram investigadas duas linhas analíticas: a linha analítica mais sensível de 217,0 nm (sensibilidade relativa de 100%) e a linha secundária de 283,3 nm (sensibilidade relativa de 40%). Para isso, foram observados os sinais analíticos para uma solução aquosa de chumbo e para as amostras de fertilizantes na forma de suspensão utilizando Pd/Mg como modificador convencional e os resultados foram comparados nas suas razões em função da sensibilidade das linhas. Para a solução aquosa de chumbo, os resultados mostraram que os valores de absorvância integrada, utilizando a linha analítica de 217,0 nm, foram cerca de 1,8 vezes maiores do que os valores obtidos com a linha analítica de 283,3 nm, o qual está de acordo com o esperado, tendo em vista as sensibilidades das mesmas. No entanto, para as amostras de fertilizantes, esta mesma relação não foi obtida, além disso, foi observado um aumento significativo do sinal de fundo nas amostras de fertilizantes, o que sugere, provavelmente, a presença de alguma interferência utilizando a linha de 217,0 nm.

Ainda que a linha de 217,0 nm, primária, seja a mais sensível, quando se trabalha com LS AAS é preferível o uso da linha de 283,3 nm por apresentar uma melhor razão sinal ruído (S/R). Além disso, a região em torno de 217,0 nm é mais suscetível a interferências espectrais quando comparada com a linha de 283,3 nm⁵⁵. Borges *et al.*⁸⁶, utilizando a HR-CS GF AAS para a determinação de chumbo em material biológico, observaram forte absorção de fundo devido ao espectro de excitação de elétrons da molécula de PO na vizinhança da linha de 217,0 nm. Por todas estas razões, a determinação de chumbo utilizando GF AAS-ZBC foi realizada com a linha analítica de 283,3 nm.

5.1.2 Otimização do preparo das suspensões

A precisão e a exatidão das determinações utilizando análise de suspensões dependem, criticamente, do tamanho das partículas do material sólido, da homogeneização e da estabilidade da suspensão, da composição do diluente, além da concentração da suspensão⁸¹.

O tamanho de partícula do material sólido pode influenciar a estabilidade da suspensão e a eficiência da atomização do analito⁸¹, que por sua vez, também pode influenciar a exatidão e precisão das medidas. Para controlar este parâmetro, todas as amostras e o NIST SRM 695 foram passadas por uma membrana de 45 μm , o que resultou na melhoria da precisão e da exatidão. Além disso, a fim de facilitar a passagem das amostras pela peneira, as amostras foram secas a 50 °C durante 1h. Este procedimento foi feito com muito cuidado quanto ao controle de temperatura, pois no certificado do NIST SRM 695, é recomendado não usar temperaturas superiores a 85 °C, pois poderia ocasionar perdas de alguns componentes.

Com base na literatura^{81, 82, 83}, foram investigados diluentes de diferentes composições: **i)** 5% (v/v) HNO₃, 0,05% (v/v) Triton X-100, 10% (v/v) etanol; **ii)** 2 % (v/v) HNO₃, 5% (v/v) Triton X-100, 5% (v/v) etanol e **iii)** 1% (v/v) HNO₃, 0,1% (v/v) Triton X-100, 5% (v/v) H₂O₂. Os resultados deste estudo estão apresentados na Tabela IX, na qual consta a comparação de intensidade do sinal analítico de chumbo, do sinal de fundo e o RSD perante a utilização de diferentes composições do diluente.

Tabela IX. Efeito da composição dos diluentes no sinal de absorvância integrada de chumbo (A_{int} , s), desvio padrão relativo (RSD, %) e sinal de fundo (BG, s); n = 5 medidas de três suspensões 2% m/v do fertilizante N:P:K 4:14:8 e do calcário (tamanho de partícula 45 μm), com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-GF AAS-ZBC. $T_{\text{pir}}=900$ °C, $T_{\text{at}}=1900$ °C.

Diluentes	Fertilizante N:P:K 4:14:8	RSD (%)	Calcário	RSD (%)
5% (v/v) HNO ₃ , 0,05% (v/v) Triton, 10% (v/v) etanol	A_{int} : 0,084 s BG: 0,810 s	1,1	A_{int} : 0,141 s BG: 0,276 s	4,2
2% (v/v) HNO ₃ , 5% (v/v) Triton, 5% (v/v) etanol	A_{int} : 0,075 s BG: 1,319 s	2,0	A_{int} : 0,106 s BG: 0,413 s	4,2
1% (v/v) HNO ₃ , 0,1% (v/v) Triton, 5% (v/v) H ₂ O ₂	A_{int} : 0,065 s BG: 0,847 s	2,2	A_{int} : 0,052 s BG: 0,428 s	16

Foi observado que o aumento da concentração de Triton X-100, utilizado a fim de evitar a aglomeração de partículas, associado com a menor concentração de etanol investigada, favoreceu o aumento da absorção de fundo. Bermejo-Barrera *et al.*⁸⁷ relataram que erros estão associados a utilização do Triton X-100 quando há formação excessiva de espuma, ocasionada pelo uso de maiores concentrações deste dispersante.

Os testes com H₂O₂, não favoreceram a diminuição significativa da absorção de fundo para as amostras de fertilizantes. Além disso, foi observada diminuição do sinal analítico (Tabela IX), o que também foi relatado por Campillo *et al.*⁸⁸.

Os melhores resultados foram obtidos usando a composição com a maior concentração de HNO₃, pois este meio proporcionou maior disponibilidade do analito resultando em valores mais elevados de absorvância integrada nas medidas; a precisão obtida foi a melhor em comparação com os outros diluentes, o que também foi relatado por Cal-Prieto *et al.*⁸¹. Além disso, proporcionou minimização do sinal de fundo. Por isso o diluente utilizado para o seguimento das investigações foi o de composição 5% (v/v) HNO₃, 0,05% (v/v) Triton X-100, 10% (v/v) etanol.

Para uma adequada homogeneização das suspensões, repetibilidade das medidas e para melhorar a eficiência da extração do analito é aconselhável o uso da agitação ultrassônica⁸⁹. Para as determinações de chumbo por análise de suspensões, foi observado ser necessário este tipo de agitação, além disso, foi feita a agitação manual da suspensão no momento anterior à medida, o que permitiu uma maior homogeneidade das suspensões. Assim, ficou estabelecido o uso de 30 min da agitação ultrassônica e de 5 s de agitação manual.

5.1.3 Investigação sobre os modificadores químicos

Os modificadores químicos convencionais: **i)** Pd/Mg, **ii)** NH₄NO₃/Pd/Triton e **iii)** NH₄H₂PO₄ foram avaliados para as determinações de chumbo. Considerando as vantagens dos modificadores permanentes, foi também investigada a utilização de irídio e rutênio. A massa de modificadores permanentes foi estabelecida em 400 e 520 µg irídio e rutênio, respectivamente, baseado nos estudos de Acar⁶².

A Figura 2 mostra a comparação entre os sinais analíticos de chumbo na amostra de fertilizante N:P:K 4:14:8 usando as seguintes massas dos modificadores convencionais: **a)** 10 µg Pd + 6 µg Mg; **b)** 500 µg NH₄NO₃ + 10 µg Pd em 0,05% Triton X-100 e **c)** 100 µg NH₄H₂PO₄; assim como os sinais analíticos de chumbo utilizando os modificadores

permanentes **d)** rutênio e **e)** irídio. Como pode ser observado na Figura 2c, quando utilizado $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, houve uma supercorreção do sinal analítico, o que resultou na diminuição do valor de absorvância integrada de chumbo quando comparada com as Figuras 2a e 2b. Zong *et al.*⁹⁰ relataram uma supercorreção usando GF AAS-ZBC para a determinação de chumbo em amostras de ossos empregando $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador, os autores referiram que, provavelmente, isto é devido ao desdobramento da banda de absorção da molécula de PO pelo campo magnético. Baseado nos resultados deste estudo, em que os sinais analíticos apresentaram supercorreção e na literatura consultada⁹⁰ o uso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico foi descartado nas etapas seguintes deste trabalho.

Quando analisados os perfis analíticos de chumbo nas Figuras 2d e 2e, utilizando modificadores permanentes, foi observado que assim como para os modificadores convencionais Pd/Mg e NH_4NO_3 /Pd/Triton, eles apresentaram picos simétricos e sem supercorreção. Uma vez que estes modificadores convencionais, bem como os modificadores permanentes, não provocaram qualquer distorção do sinal analítico de chumbo, as investigações para o desenvolvimento do método analítico seguiram com estes modificadores.

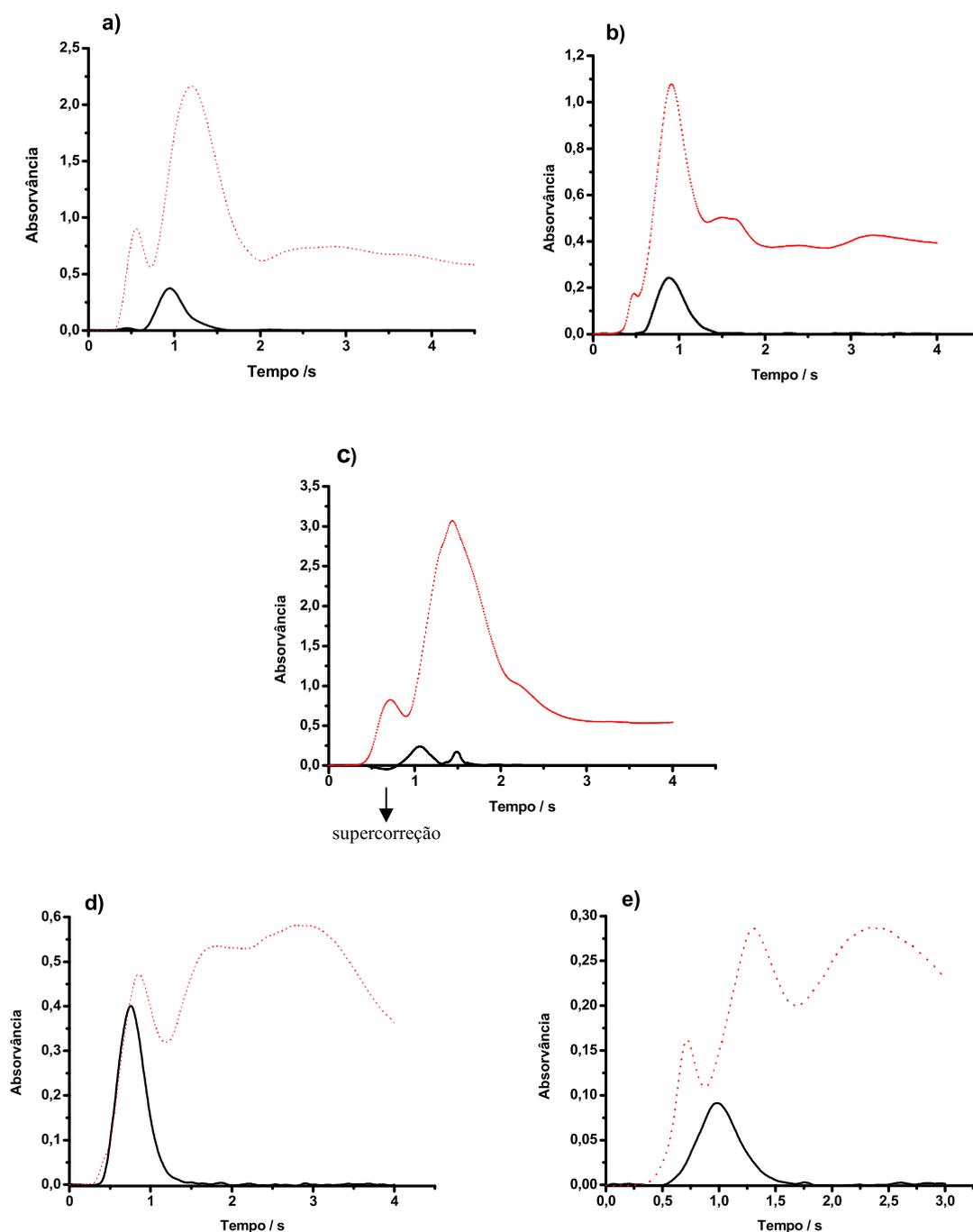


Figura 2. Sinais analíticos de chumbo (—) e sinal de fundo (---) em 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8 utilizando SIS-GF AAS-ZBC com diferentes modificadores: **a)** Pd/Mg $A_{\text{int}}=0,1484$ s; **b)** $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Pd}/\text{Triton}$ $A_{\text{int}}=0,1454$ s; **c)** $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $A_{\text{int}}=0,0827$ s; **d)** 400 μg irídio $A_{\text{int}}=0,1061$ s; **e)** 520 μg rutênio $A_{\text{int}}=0,0865$ s. $T_{\text{pir}}=900$ °C; $T_{\text{at}}=1900$ °C.

Após a avaliação do perfil do sinal analítico do chumbo com os diferentes modificadores, foi investigada a massa adequada dos modificadores químicos convencionais

de modo a proporcionar o aumento do sinal analítico e a diminuição do sinal de fundo. A massa necessária de Pd/Mg foi investigada com a solução aquosa de chumbo e com a amostra de fertilizante com composição N:P:K 4:14:8. Foi utilizada uma solução de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd + $0,6 \text{ g L}^{-1}$ Mg, variando o volume injetado no atomizador entre 0 - 20 μL . Estudos semelhantes foram também realizados com a mistura de 50 g L^{-1} NH_4NO_3 + $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd em 0,05% Triton X-100. Estes resultados são mostrados na Figura 3, na qual pode ser visto que a massa de modificador químico influenciou o valor de absorvância de chumbo, pois este valor aumentou com o aumento da massa de modificador, até atingir um máximo.

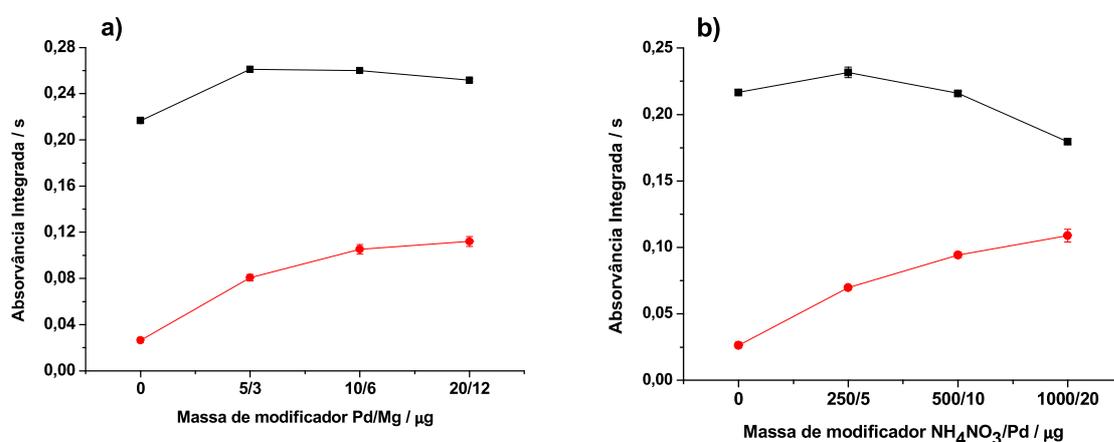


Figura 3. Estudo de massa de modificador para chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: (■) 1 ng chumbo em solução aquosa; (●) 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8: **a)** modificador $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd + $0,6 \text{ g L}^{-1}$ Mg; **b)** modificador 50 g L^{-1} NH_4NO_3 + $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd em 0,05% Triton X-100. $T_{\text{pir}}=900 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{at}}=1900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como visto na Figura 3, as maiores sensibilidades foram obtidas quando utilizadas as massas de 10 μg Pd + 6 μg Mg e 500 μg NH_4NO_3 + 10 μg Pd em 0,05% Triton X-100. Por isto estas composições foram empregadas em todos os estudos posteriores deste trabalho.

5.1.4 Otimização do programa de temperatura

As curvas de pirólise e atomização foram construídas a fim de avaliar o comportamento térmico do analito e a influência dos componentes da matriz no sinal analítico do chumbo. Tendo em vista as mais variadas composições dos fertilizantes investigados, e a fim de eliminar a matriz presente, a temperatura ótima de pirólise foi investigada entre 500 °C e 1600 °C e os resultados são mostrados na Figura 4. As curvas foram construídas avaliando o comportamento térmico de chumbo na solução padrão aquosa, na amostra de fertilizante N:P:K 4:14:8, no calcário e no NIST SRM 695, utilizando os modificadores Pd/Mg, NH₄NO₃/Pd/Triton, irídio e rutênio.

As curvas de pirólise para a solução aquosa de chumbo, mostradas na Figura 4a, indicam que o sinal analítico é estável até 1200 °C quando são empregados modificadores em solução. Com o modificador permanente irídio, a estabilidade do sinal analítico é de até 1400 °C; no entanto com o rutênio, temperaturas superiores a 900 °C promovem uma diminuição do sinal analítico. Para o NIST SRM 695, as curvas de pirólise, para todos os modificadores, mostram um patamar até uma temperatura de 900 °C, tal como está representado na Figura 4b. As curvas de pirólise para o fertilizante N:P:K 4:14:8, Figura 4c, e para as amostras de calcário, Figura 4d, com modificadores em solução, mostraram uma diminuição na absorvância integrada para temperaturas superiores a 1000 °C. Para ambas as amostras, foi observado elevado sinal de fundo quando utilizadas temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C. Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura para a determinação de chumbo em carvão, utilizando Pd/Mg⁸³.

Utilizando rutênio como modificador permanente, pode ser visto que o sinal de absorção atômica diminui em temperaturas superiores a 800 °C. No entanto, a curva de pirólise da amostra de calcário utilizando irídio, tem o comportamento diferente do que para o fertilizante. O irídio é capaz de estabilizar o chumbo na amostra de calcário até a uma temperatura de pirólise de 1100 °C e na amostra de fertilizante até 900 °C. Levando-se em conta as intensidades dos sinais analíticos e o sinal de fundo, a temperatura de pirólise de 900 °C foi a escolhida para ambos os modificadores em solução. Já utilizando os modificadores permanentes, os melhores resultados foram com as temperaturas de 700 °C com rutênio e 900 °C com irídio, uma vez que estas temperaturas foram suficientes para reduzir o fundo e para estabilizar o sinal analítico.

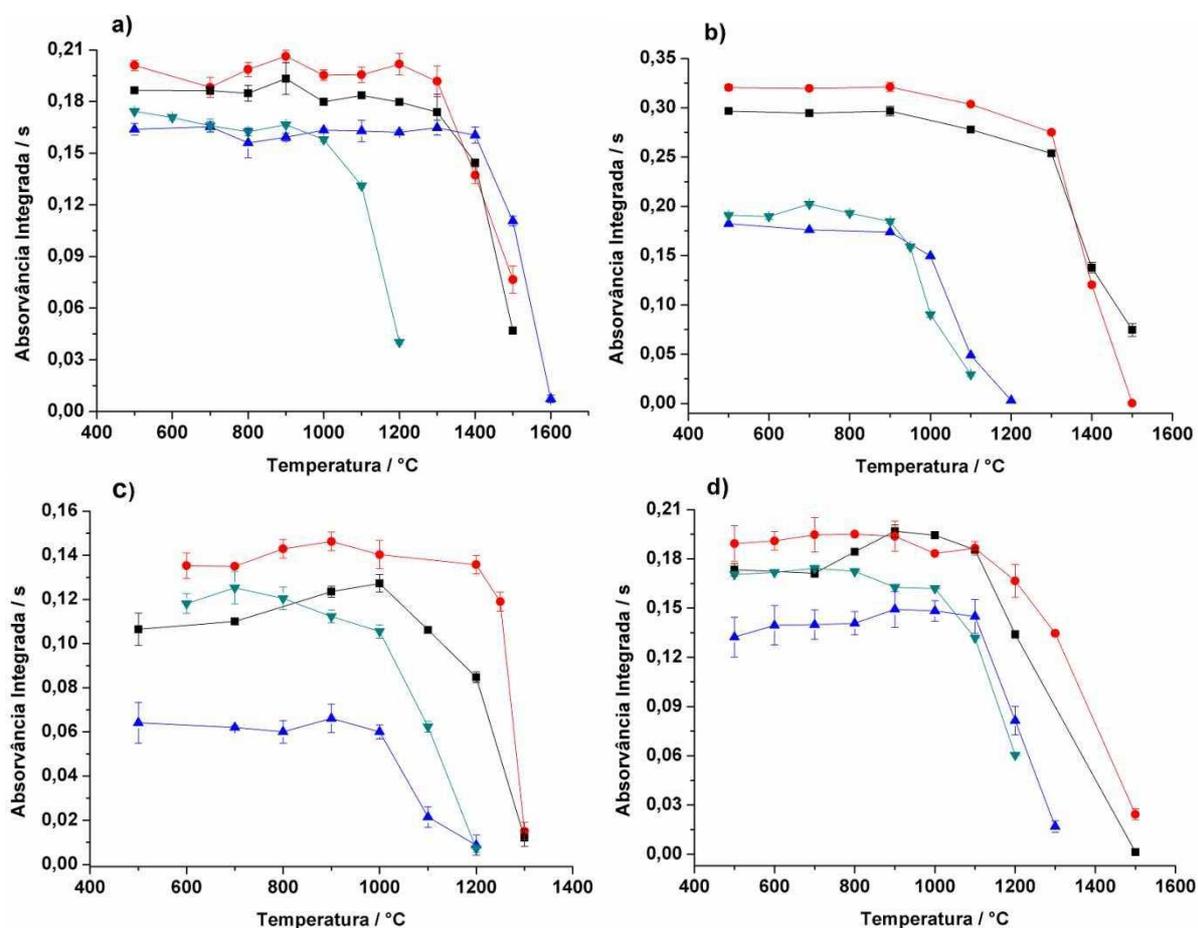


Figura 4. Curvas de pirólise de chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: **a)** 1 ng chumbo em solução aquosa; **b)** 0,005 mg NIST SRM 695; **c)** 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8; **d)** 0,6 mg calcário. (●) 10 μg Pd + 6 μg Mg e (■) 500 μg NH_4NO_3 + 10 μg Pd + 0,05% Triton X-100 ($T_{\text{at}}=1900$ °C) como modificadores químicos convencionais e (▲) 400 μg irídio (▼) 520 μg rutênio ($T_{\text{at}}=1700$ °C) como modificadores permanentes.

O estudo para a otimização das temperaturas de atomização foi feito com a solução aquosa de chumbo, com as amostras N:P:K 4:14:8 e calcário e o NIST SRM 695. As curvas foram construídas utilizando as seguintes temperaturas de pirólise: 900 °C para ambos modificadores convencionais e para o modificador permanente irídio e de 700 °C utilizando o modificador permanente rutênio. Como pode ser observado na Figura 5, o modificador Pd/Mg foi capaz de estabilizar o chumbo presente na solução aquosa e na suspensão até uma temperatura de 1900 °C, com os maiores valores de absorvância integrada, comportamento semelhante foi observado utilizando o modificador NH_4NO_3 /Pd/Triton. Embora, em alguns casos, as menores temperaturas tenham favorecido o aumento do sinal analítico, não houve simetria dos picos.

Quando utilizado os modificadores permanentes, (Figura 5) estes favorecem a estabilização do chumbo até a temperatura de 1900 °C; porém a temperatura de 1700 °C já foi suficiente para a formação de picos simétricos. Tendo em vista as maiores absorvâncias e os sinais analíticos mais uniformes, foram escolhidas as temperaturas de atomização de 1900 °C para os modificadores convencionais e a temperatura de 1700 °C para os modificadores permanentes.

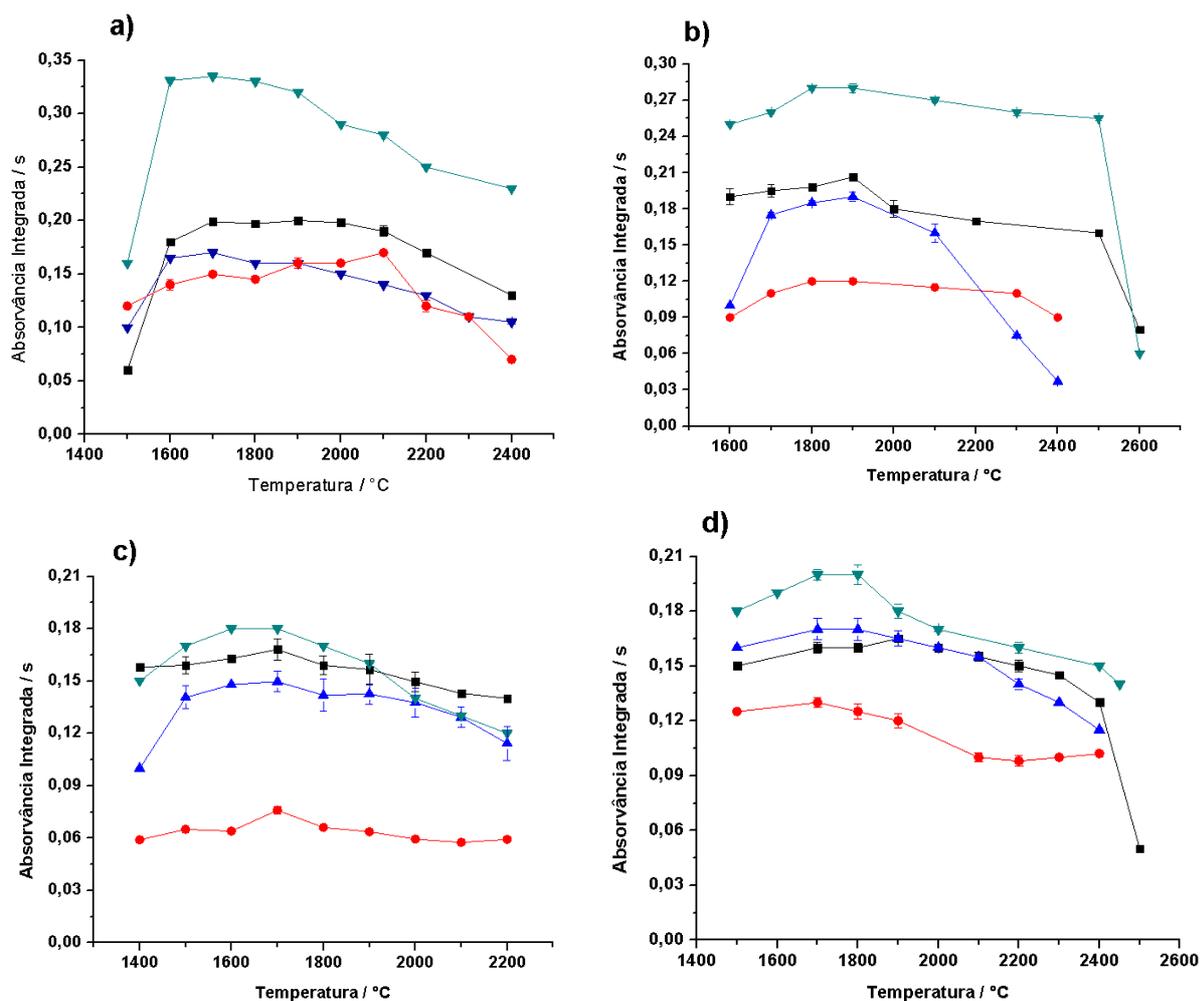


Figura 5. Curvas de atomização de chumbo utilizando SIS-GF AAS-ZBC: **a)** 10 μg Pd + 6 μg Mg; **b)** 500 μg NH₄NO₃ + 10 μg Pd + 0,05% Triton X-100; **c)** 400 μg irídio e **d)** 520 μg rutênio. (■) 1 ng chumbo em solução aquosa; (●) 0,6 mg fertilizante N:P:K 4:14:8; (▲) 0,6 mg calcário e (▼) 0,005 mg NIST SRM 695. T_{pir}=900 °C.

5.1.5 Características analíticas e parâmetros de mérito

Após os estudos da otimização do método, foram estabelecidos os parâmetros de mérito. As curvas de calibração foram construídas usando a solução branco e sete soluções aquosas na faixa de concentração entre 20-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb (0,2-2,0 ng) na presença de cada modificador químico. As equações de regressão linear, os coeficientes de correlação (r) e a massa característica (m_0) estão apresentados na Tabela X.

Tabela X. Parâmetros de mérito para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.

Modificador	Equação de regressão linear*	r	LOD**/ ng g^{-1}	LOQ** / ng g^{-1}	m_0 / pg
Pd/Mg	$A_{\text{int}} = 0,0091+0,1972 m_{\text{Pb}}$	0,9992	17	55	22
NH_4NO_3 /Pd/Triton	$A_{\text{int}} = 0,0096+0,2029 m_{\text{Pb}}$	0,9993	29	96	22
Ir	$A_{\text{int}} = 0,0049+0,1539 m_{\text{Pb}}$	0,9988	22	73	29
Ru	$A_{\text{int}} = 0,0023+0,1714 m_{\text{Pb}}$	0,9992	10	33	26

* A_{int} = absorvância integrada; m_{Pb} = massa de Pb em ng

**baseado na injeção de 30 μL de suspensão, correspondendo a 0,6 mg de amostra introduzida no forno de grafite.

Analisando as inclinações das curvas de calibração e os valores das massas características utilizando os modificadores convencionais, foi verificado que as sensibilidades obtidas foram muito similares. Os modificadores permanentes, irídio e rutênio, apresentaram as menores inclinações, e conseqüentemente, os valores de m_0 foram prejudicados (29 e 26 pg, respectivamente).

Embora o uso do NH_4NO_3 /Pd/Triton tenha proporcionado uma m_0 inferior, os valores do LOD e do LOQ foram cerca de 40% maiores do que aqueles obtidos com Pd/Mg. Esta diferença pode ser atribuída à razão S/R mais baixa do que a obtida com NH_4NO_3 /Pd/Triton. Este fato é consistente com a literatura⁹¹, em que os autores obtiveram, aproximadamente, a mesma massa característica utilizando NH_4NO_3 /Pd/Triton e Pd/Mg, mas os valores do LOD e do LOQ foram cerca de 30% mais elevados para o primeiro. Com o uso do rutênio foi obtida uma m_0 cerca de 20% maior do que a obtida com Pd/Mg. No entanto, apresentou melhores valores de LOD e LOQ, como relatado em estudos anteriores⁶², o que já era esperado, pois é sabido que o uso de modificadores permanentes reduz as flutuações nas medidas do branco.

Utilizando o modificador permanente irídio, foram obtidos valores intermediários de LOD e LOQ. Deve ser enfatizado que os valores do LOD, obtidos com todos os modificadores investigados, foram cerca de quatro ordens de grandeza menores do que os níveis máximos estabelecidos pelo Ministério da Agricultura⁵ para chumbo nos fertilizantes investigados, que é de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb e na ordem de cinco vezes para o calcário, que tem como limite máximo 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

5.1.6 Exatidão, precisão e resultados analíticos

A exatidão do método foi, inicialmente, investigada usando o NIST SRM 695, preparado como suspensão. Como pode ser visto na Tabela XI, utilizando os modificadores convencionais, não houve diferença significativa com o valor certificado, no entanto, os resultados obtidos usando modificadores permanentes foram significativamente diferentes do valor certificado.

Tabela XI. Determinação de chumbo no NIST SRM 695 com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.

Valor certificado $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor encontrado / $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$			
	Pd/Mg	$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Pd}/\text{Triton}$	Ir	Ru
273 ± 17	272 ± 4	278 ± 1	247 ± 2	209 ± 5

* os valores correspondem à média e o desvio padrão de seis medidas de três suspensões preparadas independentemente (n = 18).

A exatidão do método também foi verificada pelo método de decomposição da amostra baseado no método 3050-B⁷. Além do NIST SRM 695, passaram por este processo o fertilizante de composição 46% P_2O_5 + 15% Ca e o calcário. Os resultados estão resumidos na Tabela XII e indicaram que para o NIST SRM 695, os valores de concentração de chumbo obtidos com os modificadores permanentes foram mais baixos do que aqueles com os modificadores convencionais, assim como observado nas determinações em forma de suspensão. No entanto, exceto para rutênio, os resultados obtidos com os demais modificadores estavam de acordo com o valor certificado.

Tabela XII. Determinação de chumbo em amostras decompostas de fertilizante, no calcário e no NIST SRM 695 com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.

SRM e amostras	Pb / $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$			
	Pd/Mg	NH ₄ NO ₃ /Pd	Ir	Ru
NIST SRM 695**	268 ± 2	272 ± 3	258 ± 1	254 ± 1
Calcário	1,82 ± 0,03	1,83 ± 0,05	2,11 ± 0,05	1,45 ± 0,07
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	31,8 ± 0,6	29,6 ± 2,7	22,9 ± 0,9	29,3 ± 0,6

*os valores correspondem à média e o desvio padrão de três medidas de três amostras decompostas independentemente (n = 9).

** valor certificado: 273 ± 17 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

Pela Tabela XII pode ser observado que usando rutênio, o valor da concentração de chumbo na amostra 46% P₂O₅ + 15% Ca foi de acordo com os valores utilizando os modificadores convencionais, mas para a amostra de calcário este modificador proporcionou um valor significativamente mais baixo. Considerando o modificador irídio, as amostras de calcário e de 46% P₂O₅ + 15% Ca apresentaram concentrações superiores e inferiores de chumbo, respectivamente, do que a obtida com os outros modificadores.

Uma vez que os resultados obtidos com os modificadores permanentes não permitiram estabelecer uma tendência para desconsiderar a sua utilização, todos eles foram aplicados também para a determinação de chumbo nas amostras de fertilizantes utilizando análise por suspensão. A finalidade de continuar investigando a aplicabilidade dos modificadores permanentes, além das suas vantagens já conhecidas^{55, 57}, foi avaliar se a composição das amostras influenciaria a estabilização térmica do analito.

A concentração de chumbo foi então determinada em quatro amostras de fertilizantes e na amostra de calcário. A média das concentrações e o desvio padrão das seis medidas de três suspensões preparadas de forma independente estão resumidos na Tabela XIII. A precisão foi avaliada pelo RSD, o qual variou entre 1 e 7% para todos os modificadores investigados e foram satisfatórios para a determinação de chumbo, considerando que a técnica proposta emprega análise por suspensão.

Tabela XIII. Determinação de chumbo em fertilizantes e no calcário com diferentes modificadores utilizando SIS-GF AAS-ZBC.

Amostras	Pb / $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$			
	Pd/Mg	NH ₄ NO ₃ /Pd	Ir	Ru
N:P:K 4:14:8	1,17 ± 0,03	1,12 ± 0,05	0,73 ± 0,03	0,41 ± 0,02
Calcário	2,05 ± 0,23	2,00 ± 0,13	2,70 ± 0,12	1,48 ± 0,05
N:P:K 10:10:10	1,12 ± 0,04	1,15 ± 0,02	1,08 ± 0,04	0,96 ± 0,02
23,1% K ₂ O + 11,3% Mg + 22,5% S	3,05 ± 0,02	2,97 ± 0,10	2,00 ± 0,15	1,29 ± 0,08
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	32,0 ± 0,4	29,1 ± 0,8	22,9 ± 0,6	31,5 ± 0,8

* os valores correspondem a média e o desvio padrão de seis medidas de três suspensões preparadas independentemente (n = 18).

Comparando os resultados obtidos, Tabela XIII, entre os modificadores em solução, utilizando o teste *t* com 95% de confiança, três amostras foram concordantes entre si: calcário $t = 0,57$ / N:P:K 10:10:10 $t = -0,8$ / 23,1% K₂O + 11,3% Mg 22,5% S $t = 1,53$. As amostras N:P:K 4:14:8 ($t = 2,29$) e 46% P₂O₅ + 15% Ca ($t = 10,79$) apresentaram diferenças significativas. Quando comparados os valores usando o modificador convencional Pd/Mg com os modificadores permanentes, houve diferença significativa para todas as amostras, exceto para a amostra 46% P₂O₅ + 15% de Ca quando utilizado rutênio ($t = 1,55$).

Além disso, comparando os resultados entre as amostras decompostas e as amostras determinadas em forma de suspensão, para a amostra 46% P₂O₅ + 15% Ca, não foi encontrada diferença significativa (teste *t*, 95% de confiança) utilizando os modificadores Pd/Mg ($t = 0,51$), NH₄NO₃/Pd/Triton ($t = 0,58$) e (irídio $t = 0,39$), no entanto os resultados obtidos com o rutênio apresentaram diferença significativa ($t = -0,49$). Para a amostra de calcário os valores foram significativamente diferentes, sugerindo uma perda de cerca de 15% de chumbo no processo de decomposição da amostra. Porém, comparando os resultados quando utilizado o modificador permanente rutênio, não houve diferença significativa ($t = -1,26$). Comparando os valores encontrados utilizando o modificador convencional Pd/Mg com os modificadores permanentes, foram observadas diferenças significativas para todas as amostras.

Os valores mais baixos para os modificadores permanentes podem ser explicados pela alta concentração de ácido nítrico no diluente da suspensão. Um problema semelhante foi também relatado na determinação de cádmio em amostras de carvão por análise de suspensões, em que os modificadores permanentes não foram eficientes⁶³. O teor residual de ácido na solução de amostra digerida, como na suspensão, pode ser responsável pela

diminuição do desempenho dos modificadores permanentes sobre a estabilização do analito em algumas das amostras. No entanto, o desempenho foi diferente para os diferentes modificadores, de modo que nenhuma conclusão geral pode ser tirada.

Por ser considerado o “modificador universal”, os valores obtidos com Pd/Mg foram comparados com os valores obtidos com os modificadores permanentes e, em geral, nenhuma relação estatística foi obtida tanto para as amostras em suspensão, como para as amostras decompostas. Portanto, a fim de obter resultados mais exatos, foi mais adequado usar os modificadores convencionais do que modificadores permanentes para determinar chumbo em amostras de fertilizantes e de calcário utilizando análise de suspensões. Entre os modificadores convencionais, o Pd/Mg proporcionou a maior sensibilidade, além disso, apresentou uma relação S/R superior ao $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Pd}/\text{Triton}$, e por estas razões, foi o mais adequado para a determinação de chumbo em amostras de fertilizantes e de calcário em suspensão.

Por fim, foi possível o desenvolvimento de um método rápido, exato e preciso para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário por SIS-GF AAS-ZBC. As melhores condições de análise foram com o diluente de composição 5% (v/v) HNO_3 , 0,05% (v/v) Triton, 10% (v/v) etanol e utilizando o modificador 10 μg Pd + 6 μg Mg, e temperaturas de pirólise e atomização de 900 e 1900 °C, respectivamente. Todas as amostras analisadas apresentaram concentração de chumbo abaixo do valor máximo estabelecida pela legislação brasileira de fertilizantes⁵ que é de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb e na ordem de cinco vezes para o calcário, que tem como limite máximo 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

5.1.7 Investigação das interferências espectrais utilizando HR-CS GF AAS

Como comentado anteriormente, o modificador químico mais adequado para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário por SIS-GF AAS-ZBC foi o Pd/Mg. Embora este modificador tenha propiciado adequada estabilização do analito, com temperaturas de pirólise chegando a 900 °C, ele não foi suficiente para eliminar completamente o sinal de fundo em algumas amostras. No entanto, o sinal de fundo não interferiu nas medidas realizadas com fonte de linha.

Além da presença de sinal de fundo utilizando a linha de 283,306 nm, como mencionado no item 5.1.1, quando utilizada a linha analítica de 217,0 nm algumas amostras de fertilizantes não exibiram um aumento do sinal analítico de chumbo na mesma proporção do aumento de sensibilidade da linha. Ou seja, utilizando a linha analítica de 217,0 nm para a

determinação de chumbo na solução padrão, os valores foram cerca de 1,8 vezes maiores do que os valores obtidos com a linha analítica de 283,3 nm, o que está de acordo com o esperado, tendo em vista as sensibilidades das mesmas. No entanto, para as amostras de fertilizantes, os valores de absorvância integrada foram entre 1,5-5,0 vezes menores, quando utilizada a linha analítica de 217,0 nm. Estes fatos mencionados podem sugerir a presença de interferências espectrais nas determinações de chumbo em fertilizantes por SIS-GF AAS-ZBC.

A fim de elucidar as possíveis interferências, foi realizada uma investigação mais detalhada com as todas as amostras utilizando HR-CS GF AAS. As medidas foram realizadas em ambas as linhas analíticas e utilizando as condições anteriormente otimizadas com GF AAS-ZBC, ou seja, diluente de composição 5% (v/v) HNO₃, 0,05% (v/v) Triton, 10% (v/v) etanol, a mistura de 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional, temperatura de pirólise de 900 °C e com uma pequena adaptação na temperatura de atomização de 1900 para 2100 °C, afim de obter maior simetria nos espectros de absorção.

Os resultados demonstraram que as amostras do fertilizante 15% P₂O₅ + 46% Ca e de calcário puderam ser analisadas em ambas as linhas analíticas sem interferência espectral. No entanto, os fertilizantes N:P:K 4:14:8 e 10:10:10 apresentaram interferências espectrais utilizando a linha analítica de 217,001 nm. Em virtude do elevado teor de fósforo nas referidas amostras, e como discutido anteriormente no item 5.1, era esperado que a interferência espectral fosse devido à presença de moléculas de PO⁹⁰. A fim de verificar esta suposição, um espectro de referência da molécula de PO foi gerado empregando as mesmas condições utilizadas para as medidas das amostras. Para isso, foi medido 10 µL de uma solução de 1% (m/v) NH₄H₂PO₄ na presença de modificador Pd/Mg, e este espectro foi então posteriormente subtraído do obtido para as amostras utilizando o método de correção LSBC.

A Figura 6a mostra o espectro de chumbo com as finas estruturas na amostra N:P:K 4:14:8 antes da correção por LSBC. A Figura 6b mostra o espectro obtido após a correção para a molécula de PO: é possível observar no detalhe da Figura, que o sinal de fundo com as finas estruturas não foi eliminado completamente. Analisando o perfil analítico do CP ± 1, após a correção por LSBC, foi observado que ainda havia alguma interferência, a qual coincidia no tempo e no comprimento de onda com o sinal analítico de chumbo. Esta interferência espectral pode ser causada por alguma outra molécula a qual ainda é desconhecida e por isso não foi possível gerar um espectro de referência para eliminá-la utilizando LSBC.

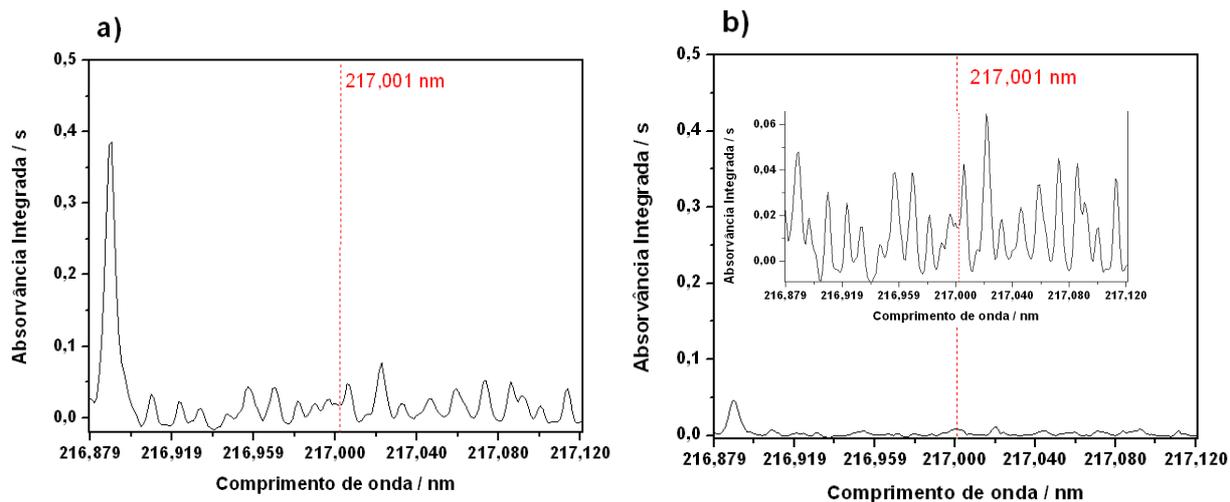


Figura 6. Espectro de absorção na vizinhança da linha analítica de chumbo em 217,001 nm no fertilizante N:P:K 4:14:8 com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção, **b)** com correção para a molécula de PO. $T_{\text{pir}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}}=2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As amostras N:P:K 4:14:8 e 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S apresentaram fundo estruturado quando utilizada a linha analítica de 283,306 nm. Na tentativa de encontrar moléculas responsáveis por esta interferência espectral e também a responsável pela interferência em 217,001 nm, diferentes soluções foram utilizadas para gerar espectros de referência em ambos os comprimentos de onda, como mostrado na Tabela XIV. Estas soluções foram escolhidas com base na composição das amostras de modo a reproduzir a matriz real.

Para tanto foram avaliadas soluções de H_2SO_4 , HNO_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, em combinação ou não com sais de cálcio e potássio, que foram medidas nas mesmas condições descritas anteriormente. Ainda que a presença de cálcio e/ou potássio, não seja indicada na composição de todas as amostras analisadas, eles foram empregados, pois em trabalhos anteriores foi relatado que a utilização do cálcio, como modificador químico na determinação do fósforo, poderia evitar a formação da molécula PO^{91} . Por outro lado, há relatos que cálcio, em combinação com HNO_3 , favorece a formação da molécula de $\text{NO}^{67, 92}$, podendo gerar um fundo estruturado nas vizinhanças da linha analítica de fósforo a 213,681 nm. Por estas razões, testes também foram realizados utilizando cálcio, além do potássio, na composição das soluções de investigação para a formação do espectro de referência.

Tabela XIV. Soluções investigadas para a formação de espectros de referência a serem utilizados na correção por LSBC.

Solução (10 µL)	Espectro	
	217,001 nm	283,306 nm
5% H ₂ SO ₄	Não observado	Não observado
1% HNO ₃	Não observado	Não observado
5% H ₂ SO ₄ + 500 mg L ⁻¹ CaCl ₂	Diferente da amostra	Similar a amostra
1% HNO ₃ + 500 mg L ⁻¹ CaCl ₂	Similar a amostra	Similar a amostra
1% NH ₂ H ₂ PO ₄ + 500 mg L ⁻¹ CaCl ₂	Diferente da amostra	-
1% NH ₂ H ₂ PO ₄ + 500 mg L ⁻¹ KCl	Diferente da amostra	-
5% H ₂ SO ₄ + 500 mg L ⁻¹ KCl	Diferente da amostra	-
1% HNO ₃ + 500 mg L ⁻¹ KCl	Não observado	-

- não foram feitas as medidas em 283,306 nm porque as interferências já haviam sido encontradas.

Como pode ser visto na Tabela XIV, os resultados indicaram que os espectros de referência gerados com 5% H₂SO₄ e 1% HNO₃, sem a adição de cálcio, não foram semelhantes aos espectros das amostras, em ambos os comprimentos de onda. As misturas de 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂ e 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂ geraram espectros de referência semelhantes às estruturas observadas nos espectros das amostras N:P:K 4:14:8 e 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S, para o comprimento de onda de 283,306 nm. Já utilizando a linha de 217,001 nm, o espectro da mistura de 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂, foi semelhante as estruturas observadas na amostra N:P:K 4:14:8. Estas observações sugerem que a presença de cálcio afetou o comportamento térmico de moléculas interferentes. Portanto, a presença de cálcio foi obrigatória para reproduzir a matriz da amostra e gerar o espectro de referência correto. Assim, é importante não apenas encontrar a molécula que interfere nas medidas, mas é necessário considerar a forma como os outros componentes da amostra podem afetar o comportamento térmico desta molécula.

As misturas 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂, 1% NH₂H₂PO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂, + 500 mg L⁻¹ KCl e 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ KCl geraram espectros em 217,001 nm, porém com perfis diferentes daquelas estruturas obtidas nas amostras. Os espectros de algumas misturas não precisaram ser gerados na linha de 283,306 nm, pois as interferências dessa linha já haviam sido encontradas.

A Figura 7a mostra o espectro gerado a partir da mistura 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂ e a Figura 7b o espectro gerado a partir da mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂. Quando estas misturas foram subtraídas separadamente, ou seja, apenas a mistura de 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂ ou 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂, o espectro das amostras obtido após a correção com LSBC não foi satisfatoriamente corrigido. No entanto, quando foram utilizados em conjunto, foi possível eliminar a interferência espectral adequadamente na linha analítica em 283,306 nm para as amostras N:P:K 4:14:8 e de 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S.

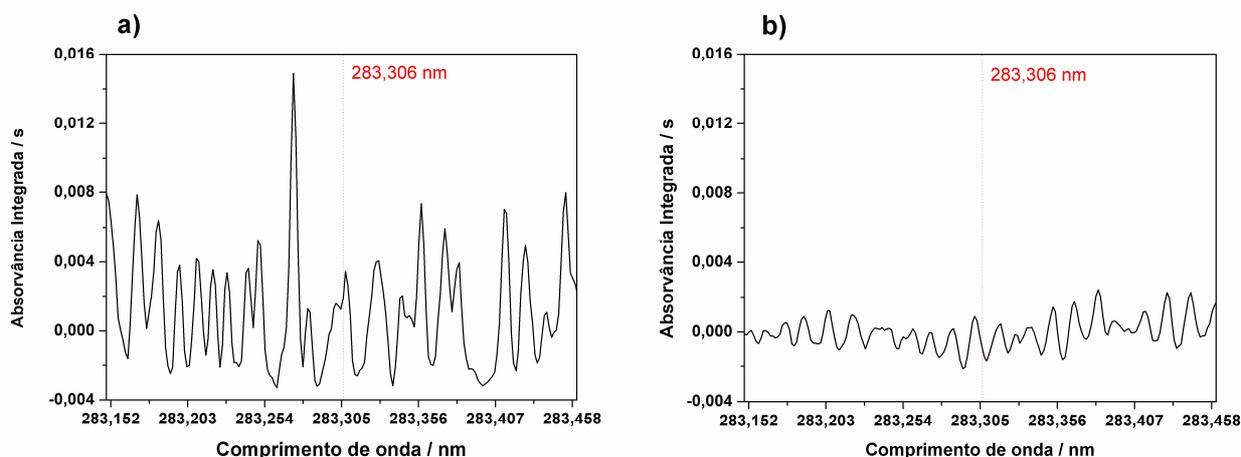


Figura 7. Espectros de absorção na vizinhança da linha analítica de 283,306 nm utilizando HR-CS GF AAS: **a)** mistura 5% H₂SO₄ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂; **b)** mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂. T_{pir}=900 °C; T_{at}=2100 °C.

A Figura 8 mostra os espectros de absorção de chumbo resolvidos temporalmente sem a correção (Figura 8a) e após a correção (Figura 8b) utilizando tais misturas para a amostra N:P:K 4:14:8 na linha analítica de 283,306 nm. É possível observar que ainda restou algum fundo estruturado presente que não pode ser eliminado utilizando o espectro de referência. No entanto, este fundo não se sobrepõe aos *pixels* utilizados para a avaliação do sinal, CP ± 1, permitindo então a quantificação de chumbo nessa amostra.

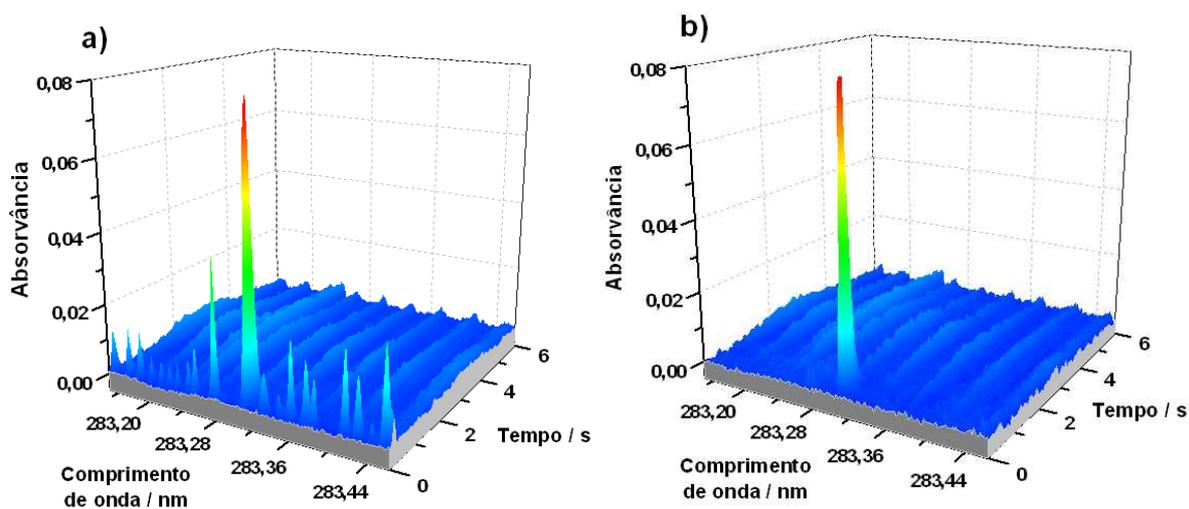


Figura 8. Espectros de absorção do fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de chumbo em 283,306 nm com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção; **b)** após correção com LSBC usando os espectros de referência de 5% H_2SO_4 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 e 1% HNO_3 + 500 mg L^{-1} CaCl_2 . $T_{\text{pir}}=900$ $^\circ\text{C}$; $T_{\text{at}}=2100$ $^\circ\text{C}$.

A Figura 9 mostra os espectros de absorção de chumbo resolvidos temporalmente sem a correção (Figura 9a) e com a correção (Figura 9b) para a amostra 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S na linha analítica de 283,306 nm. O espectro de referência corrigiu completamente o fundo estruturado para esta, sendo por isso, possível realizar a quantificação de chumbo também em amostras que apresentem esta composição de fertilizante.

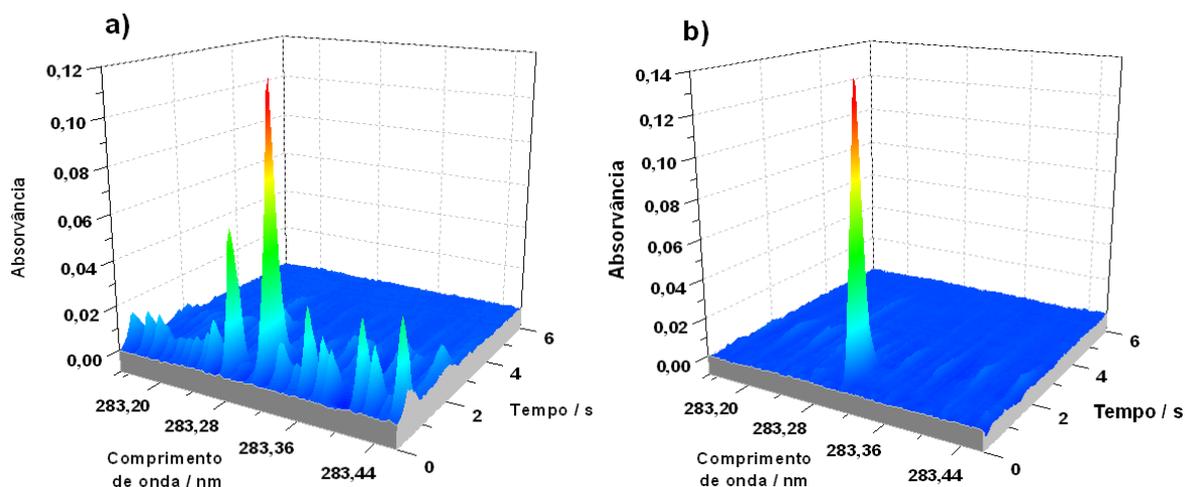


Figura 9. Espectros de absorção do fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de chumbo em 283,306 nm, com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** sem correção; **b)** após correção com LSBC usando os espectros de referência de 5% H_2SO_4 + 500 $mg L^{-1}$ $CaCl_2$ e 1% HNO_3 + 500 $mg L^{-1}$ $CaCl_2$. $T_{pir}=900$ °C; $T_{at}=2100$ °C.

Como visto na Tabela XIV, quando é gerado o espectro da mistura 5% H_2SO_4 + 500 $mg L^{-1}$ $CaCl_2$ na linha de 217,001 nm, o mesmo é diferente ao encontrado nas amostras, e por isso esta mistura não foi utilizada para a correção das interferências neste comprimento de onda. Somente a mistura 1% HNO_3 + 500 $mg L^{-1}$ $CaCl_2$, que apresenta espectro similar ao das amostras, foi usada para a correção dos espectros das amostras N:P:K 4:14:8 e 10:10:10 utilizando a linha analítica de 217,001 nm.

A Figura 10a, mostra dois espectros, o espectro de cor verde é o da mistura de 1% HNO_3 + 500 $mg L^{-1}$ $CaCl_2$ e o espectro de cor preta é o da amostra N:P:K 4:14:8, sem correção. O espectro de referência apresenta estruturas semelhantes a da amostra e por isso foi usado para fazer a correção da interferência. A Figura 10b mostra o espectro da amostra sem a correção (linha preta) e após ser realizada a correção (em azul) com o espectro da referência da Figura 10a. Analisando o espectro resultante, após correção, se observa que este foi corrigido parcialmente, sugerindo que, neste caso, mesmo o espectro de referência sendo similar ao da amostra, outra molécula desconhecida ainda esteja interferindo nas medidas. Uma vez que a molécula responsável por esta interferência é desconhecida, não foi possível gerar um espectro de referência da mesma.

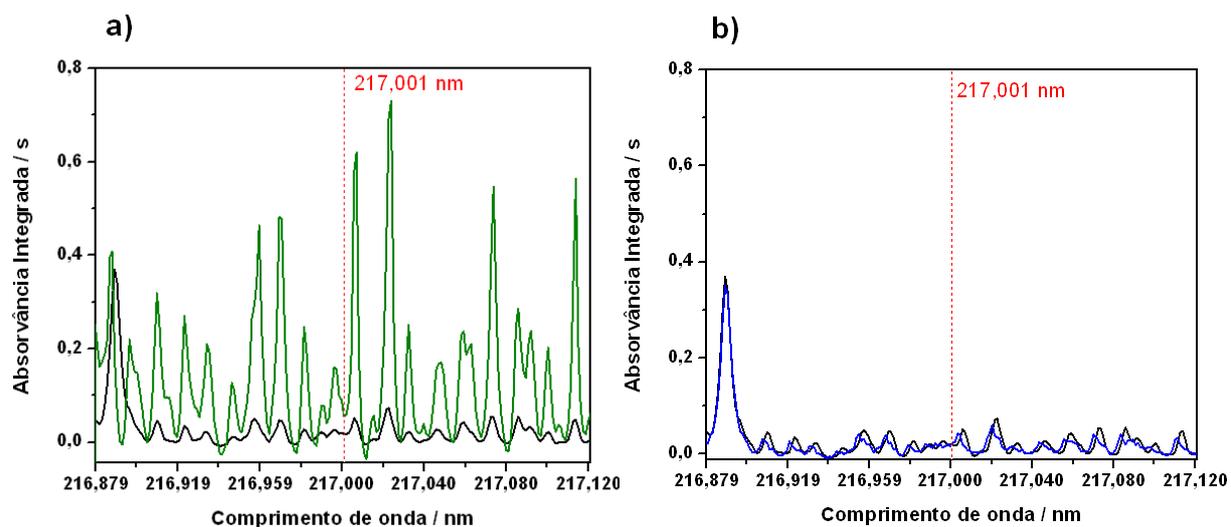


Figura 10. Espectros de absorção obtidos na vizinhança da linha analítica de chumbo em 217,001 nm com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando HR-CS GF AAS: **a)** (—) espectro do fertilizante N:P:K 4:14:8 e (—) espectro da mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂; **b)** (—) espectro da amostra N:P:K 4:14:8 e (—) espectro do fertilizante N:P:K 4:14:8 após a correção com a mistura 1% HNO₃ + 500 mg L⁻¹ CaCl₂. T_{pir}= 900 °C; T_{at}=2100 °C.

Após a eliminação das interferências espectrais das amostras investigadas utilizando o método de correção LSBC, foram estabelecidos os parâmetros de mérito. Na Tabela XV estão descritos os parâmetros de mérito, que indicaram uma faixa linear de 0,03-1,0 ng utilizando a linha de 217,001 nm e de 0,04-1,4 ng com a linha de 283,306 nm. Como esperado, a sensibilidade, avaliada pelas inclinações das curvas de calibração e pelos valores das massas características, foi cerca de duas vezes melhor utilizando a linha de 217,001 nm quando comparado com a linha de 283,306 nm.

Os valores do LOD e do LOQ obtidos quando utilizada a linha de 283,306 nm e os valores obtidos com a linha 283,3 nm utilizando o GF AAS-ZBC são comparáveis. É esperado que a técnica de HR-CS GF AAS apresente uma melhor sensibilidade, tendo em vista que foi considerado o CP ± 1 na avaliação do sinal. Porém, podem ocorrer oscilações da radiação proveniente da lâmpada de xenônio fazendo com que aumentem os desvios entre as medidas. Neste caso, o desvio das dez medidas da solução branco foram maiores, fazendo com que os valores de LOD e LOQ se equiparassem utilizando os dois equipamentos.

Tabela XV. Parâmetros de mérito para a determinação de chumbo em fertilizantes e calcário com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS.

Linha analítica/ nm	Equação de regressão linear*	r	LOD**/ ng g⁻¹	LOQ **/ ng g⁻¹	m₀ / pg
217,001	$A_{\text{int}} = 0,0238 + 0,4247m_{\text{Pb}}$	0,9947	15	49	8
283,306	$A_{\text{int}} = 0,0133 + 0,2011m_{\text{Pb}}$	0,9983	20	66	19

* A_{int} = absorvância integrada; m_{Pb} = massa de Pb em ng.

** Baseado na injeção de 30 µL de suspensão, correspondendo a massa de amostra de 0,6 mg introduzidos no forno de grafite.

As amostras de fertilizantes N:P:K 4:14:8 e 10:10:10, 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S, 46% P₂O₅ + 15% Ca e de calcário foram analisadas por HR-CS GF AAS. Como discutido acima, mesmo utilizando LSBC, as amostras N:P:K 4:14:8 e 10:10:10 não puderam ser analisadas utilizando a linha analítica em 217,001 nm devido às interferências espectrais que não puderam ser completamente eliminadas.

A Tabela XVI mostra uma comparação entre as concentrações de chumbo no NIST SRM 695, no calcário e em quatro amostras de fertilizantes utilizando as duas técnicas: GF AAS-ZBC e HR-CS GF AAS. Os resultados para o NIST SRM 695 obtidos em ambos os equipamentos estavam de acordo com o valor certificado, $273 \pm 17 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb. No entanto, para as amostras, os valores não foram concordantes. Esta diferença entre amostras e o NIST SRM 695 é, muito provavelmente, devido à maior diluição do NIST SRM 695 (0,1% m/v) em relação à diluição das amostras investigadas (2% m/v), a qual foi necessária devido ao elevado teor de chumbo do NIST SRM 695. Este é também um exemplo que um resultado exato obtido com um material de referência não significa, necessariamente, que os resultados para as amostras investigadas, também estejam corretos, a não ser que a composição do material de referência e o conteúdo de analito sejam semelhantes às amostras e que o mesmo processo de preparo possa ser utilizado.

Tabela XVI. Determinação de chumbo em fertilizantes, calcário e NIST SRM 695 ($273 \pm 17 \mu\text{g g}^{-1} \text{Pb}$) com $10 \mu\text{g Pd} + 6 \mu\text{g Mg}$ como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS.

SRM e amostras	SIS-GF AAS-ZBC*	SIS-HR-CS GF AAS*	
	283,3 nm	217,001 nm	283,306 nm
NIST SRM 695	272 ± 4	270 ± 9	264 ± 10
N:P:K 4:14:8	$1,17 \pm 0,03$	-	$1,31 \pm 0,05$
Calcário	$2,05 \pm 0,23$	$2,53 \pm 0,04$	$2,76 \pm 0,35$
N:P:K 10:10:10	$1,12 \pm 0,04$	-	$1,44 \pm 0,14$
23,1% $\text{K}_2\text{O} + 11,3\% \text{Mg} + 22,5\% \text{S}$	$3,05 \pm 0,02$	$6,01 \pm 0,54$	$5,93 \pm 0,62$
46% $\text{P}_2\text{O}_5 + 15\% \text{Ca}$	$32,0 \pm 0,4$	$31,4 \pm 0,9$	$36,7 \pm 1,3$

*os valores correspondem à média e o desvio padrão de seis medidas de três suspensões preparadas independentemente; valores em $\mu\text{g g}^{-1} \text{Pb}$.

Os resultados obtidos com HR-CS GF AAS para as amostras N:P:K, na linha de 217,001 nm não foram considerados, pois sugerem ainda uma interferência espectral não resolvida, o que impede a determinação de chumbo nessas amostras e que pode ter afetado alguns dos outros resultados obtidos quando utilizada esta linha analítica. Todos os resultados obtidos com HR-CS GF AAS, na linha de 283,306 nm, são mais elevados do que os resultados obtidos com o GF AAS-ZBC, o que pode ser uma indicação de uma interferência espectral que não pôde ser corrigida pelo corretor baseado no efeito Zeeman. No caso do fertilizante 23,1% $\text{K}_2\text{O} + 11,3\% \text{Mg} + 22,5\% \text{S}$, os resultados obtidos com HR-CS GF AAS, em ambas as linhas são mais elevados, cerca de um fator de dois, em comparação com GF AAS-ZBC. Esta diferença de concentração pode ser um indicativo de que uma molécula que contém enxofre seja a responsável por esta interferência espectral e que a mesma não é efetivamente corrigida por ZBC. No entanto, mais investigações precisam ser realizadas.

Portanto, com esta investigação utilizando SIS-HR-CS GF AAS foi possível identificar interferências espectrais nas determinações de chumbo em algumas amostras de fertilizantes correspondentes a moléculas geradas a partir das misturas de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}$ e $\text{HNO}_3 + \text{Ca}$; o que anteriormente não foi possível de ser indentificado por SIS-GF AAS-ZBC. Foi verificado que o uso da linha analítica de 283,306 nm propiciou resultados mais confiáveis do que a linha de 217,001 nm, pois nesta linha para algumas amostras, foram observadas interferências que até o momento não puderam ser identificadas e corrigidas.

5.2 DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO

5.2.1 Considerações iniciais

Para a otimização e desenvolvimento do método, visando determinação de cádmio em fertilizantes e calcário utilizando SIS-HR-CS GF AAS, foram adotados os seguintes critérios:

- **Linha analítica:** utilizada a linha analítica principal de 228,802 nm;
- **Escolha do diluente:** Tendo em vista os resultados satisfatórios utilizando o meio diluente de composição 5% (v/v) HNO₃, 0,05% (v/v) Triton X-100, 10% etanol (v/v), para a determinação de chumbo por análise de suspensões, esta condição foi aplicada para os parâmetros de otimização do método para a determinação de cádmio;
- **Preparo das suspensões:** o preparo foi o mesmo adotado na determinação de chumbo, vide item 5.1.2, que se baseia na moagem das amostras em moinho vibratório, seguido a este procedimento as amostras foram peneiradas em membranas de 45 µm e secas a 50 °C durante 1h. Os resultados com NIST SRM 695 não mostraram diferença com ou sem a moagem, portanto este processo não precisou ser realizado no material de referência;
- **Homogeneização das suspensões:** assim como o observado para a determinação de chumbo, para uma adequada homogeneização das suspensões e repetibilidade das medidas, foram realizadas a agitação ultrassônica e a agitação manual da suspensão. Estabelecido o uso de 30 min da agitação ultrassônica e de 5 s de agitação manual.

5.2.2 Estudo de modificadores químicos

Para a determinação de cádmio foram investigados os modificadores químicos Pd/Mg como modificador convencional e irídio como modificador permanente. A massa do modificador Pd/Mg necessária para estabilizar o analito foi investigada com o fertilizante N:P:K 4:14:8, o calcário e com o NIST SRM 695, utilizando uma solução de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd + $0,6 \text{ g L}^{-1}$ Mg. O estudo foi feito variando o volume do modificador entre 0 – 20 μL . Como mostrado na Figura 12, o sinal analítico de cádmio aumentou significativamente até a adição de 5 μL de solução de modificador, correspondente a 5 μg Pd + 3 μg Mg, permanecendo em um patamar até 20 μL . Assim, o volume de 10 μL da solução de modificador Pd/Mg, correspondendo a 10 μg Pd + 6 μg Mg foi o escolhido para a continuidade do desenvolvimento do método.

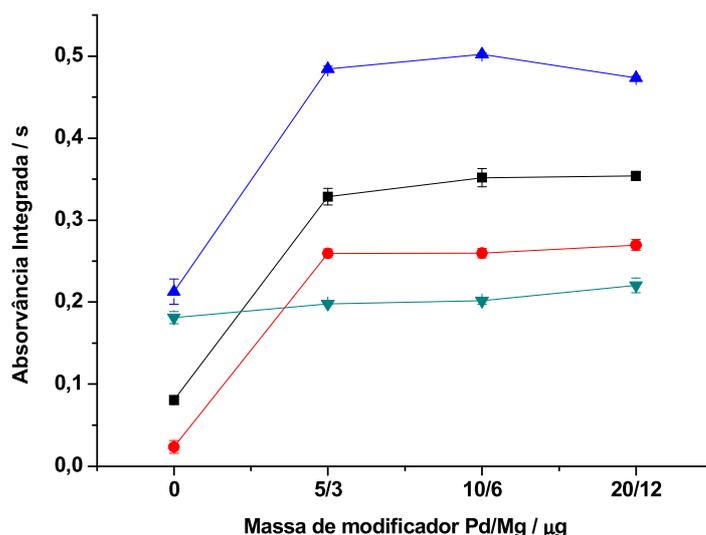


Figura 11. Estudo de massa do modificador convencional $1,0 \text{ g L}^{-1}$ Pd + $0,6 \text{ g L}^{-1}$ Mg utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (●) 50 pg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 μg fertilizante N:P:K 4:14:8; (■) 3,9 μg NIST SRM 695; (▼) 159 μg calcário; $T_{\text{pir}}=800 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{at}}=1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este estudo mostrou que a presença de modificador químico é indispensável para uma adequada determinação de cádmio nas amostras de fertilizantes investigadas usando análise direta por suspensão. No entanto, a amostra de calcário teve um comportamento diferenciado,

em que o sinal analítico do cádmio se mostrou estável independente da utilização ou não de modificador.

5.2.3 Otimização dos programas de temperatura

As curvas de pirólise para cádmio obtidas com o modificador Pd/Mg são mostradas na Figura 12a usando a temperatura de atomização de 1600 °C, temperatura esta recomendada pelo fabricante do instrumento. As curvas para a solução do padrão aquoso, NIST SRM 695 e o calcário são muito semelhantes, com o sinal de absorvância integrada estável até uma temperatura de pirólise de 800 °C. A curva para o fertilizante N:P:K 4:14:8, no entanto, apresentou um comportamento diferente, com uma ligeira diminuição na sensibilidade já entre 300° C e 600 °C, e uma perda significativa de sensibilidade acima desta temperatura. Por esta razão, a temperatura de pirólise para as próximas medidas com o modificador Pd/Mg foi fixada em 600 °C.

As curvas de pirólise obtidas com o modificador permanente irídio para cádmio são mostradas na Figura 12b usando também a temperatura de atomização de 1600 °C. Uma solução de padrão aquoso e as mesmas amostras de fertilizantes estudadas com o modificador Pd/Mg foram investigadas. Apenas a amostra de calcário apresentou um comportamento térmico muito semelhante ao encontrado com o modificador Pd/Mg, isto é a temperatura de pirólise de 800 °C pode ser utilizada sem qualquer perda de analito. O cádmio, em solução padrão aquosa, pôde ser estabilizado pelo modificador irídio até uma temperatura de pirólise de 600 °C; acima desta temperatura a sensibilidade teve uma ligeira queda, e perdas graves de sinal analítico ocorreram acima de 800 °C. Para NIST SRM 695 e para a amostra de fertilizante N:P:K 4:14:8, no entanto, a sensibilidade diminui já com as temperaturas de pirólise acima de 300 °C, e perdas significativas do analito foram observadas acima de 700 °C. Considerando todos estes fatos a temperatura de pirólise de 500 °C foi finalmente adotada para todos os futuros experimentos com irídio como modificador permanente. Este fraco poder de estabilização do modificador irídio já foi observado anteriormente para a determinação de cádmio em suspensões de carvão⁶³. Este fato pode estar relacionado com a relativamente alta concentração de ácido e/ou algum concomitante que pode ter sido co-extraído causando uma desativação deste modificador, já que este mesmo modificador foi usado com de forma eficaz para a determinação de cádmio por análise direta de sólidos em amostras de carvão⁷⁸.

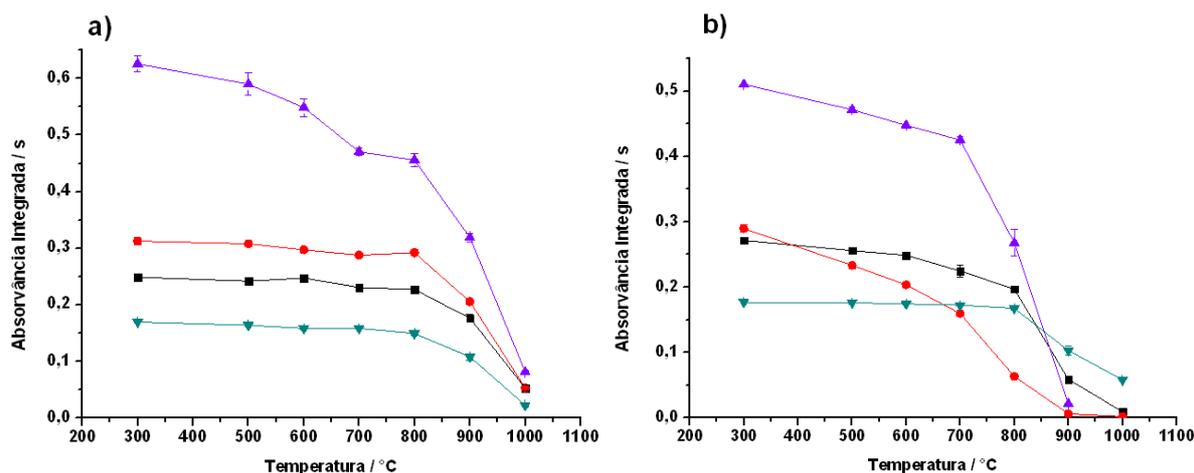


Figura 12. Curvas de pirólise de cádmio utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional; **b)** 400 µg irídio como modificador permanente. (■) 50 µg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 µg fertilizante N:P:K 4:14:8; (●) 3,9 µg NIST SRM 695; (▼) 159 µg calcário. $T_{at}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como comentado anteriormente, o sinal analítico do cádmio na amostra de calcário se mostrou estável independente da utilização ou não de modificador. Por isso, de modo a observar o efeito da própria matriz sobre o comportamento térmico do cádmio nesta amostra, foram construídas curvas de pirólise com e sem modificador, mostradas na Figura 13. Para esta amostra foi verificado que não há necessidade de modificador químico, havendo estabilização do analito pela própria matriz, uma vez que não houve aumento da absorvância integrada em presença do modificador. Isto pode estar relacionado ao fato da amostra de calcário conter o elemento cálcio e, este por sua vez, pode estar agindo como um modificador químico, estabilizando termicamente o analito.

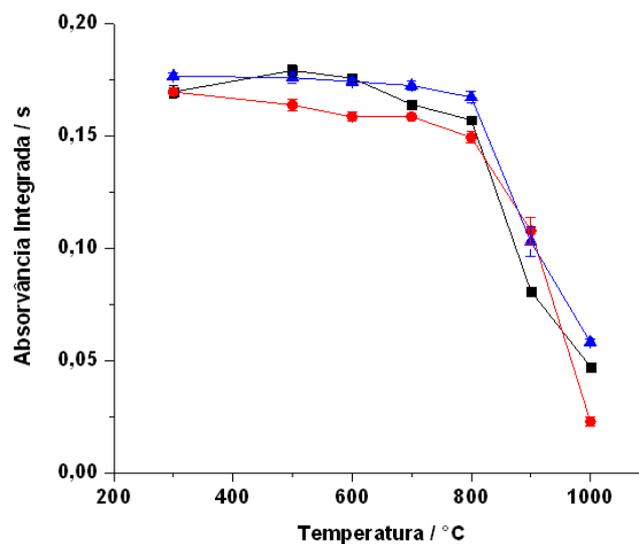


Figura 13. Curvas de pirólise de cádmio no calcário utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (■) sem modificador químico; (●) 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional; (▲) 400 µg irídio como modificador permanente. $T_{at}=1600$ °C.

As curvas de atomização foram construídas com a solução aquosa de cádmio, com as amostras N:P:K 4:14:8 e calcário e também com o NIST SRM 695 utilizando as temperaturas de pirólise de 600 °C com o modificador convencional e de 500 °C com o modificador permanente irídio. Como mostrado na Figura 14, os modificadores influenciaram o analito de maneira semelhante, não sendo observada qualquer diferença para ambos modificadores. Embora a temperatura de 1400 °C tenha propiciado o aumento do sinal analítico em algumas amostras, o mesmo não foi uniforme, como pode ser visto na Figura 15. Por isso, a temperatura de atomização de 1600 °C, recomendada pelo fabricante do instrumento, e também otimizadas em trabalhos anteriores^{66, 68} foi a escolhida para todas a determinação.

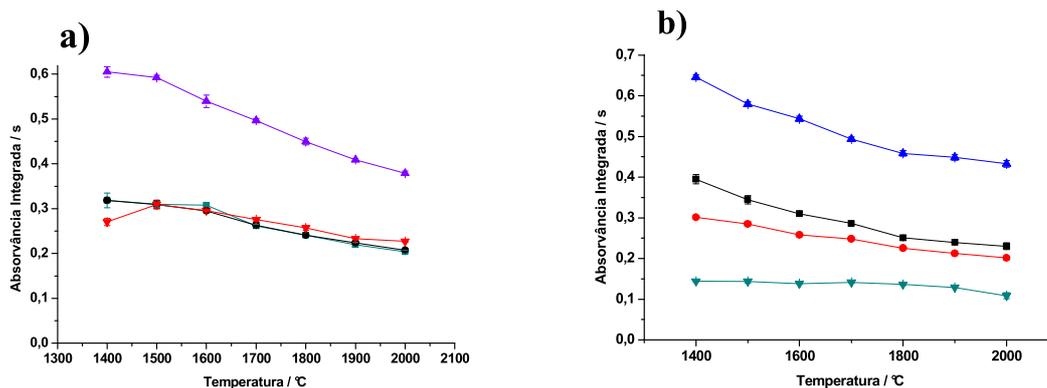


Figura 14. Curvas de atomização de cádmio utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional, $T_{\text{pir}}=600$ $^{\circ}\text{C}$; **b)** 400 μg irídio como modificador permanente, $T_{\text{pir}}=500$ $^{\circ}\text{C}$ utilizando SIS-HR-CS GF AAS: (■) 50 pg cádmio em solução aquosa; (▲) 27,5 μg fertilizante N:P:K 4:14:8; (●) 3,9 μg NIST SRM 695; (▼) 159 μg calcário.

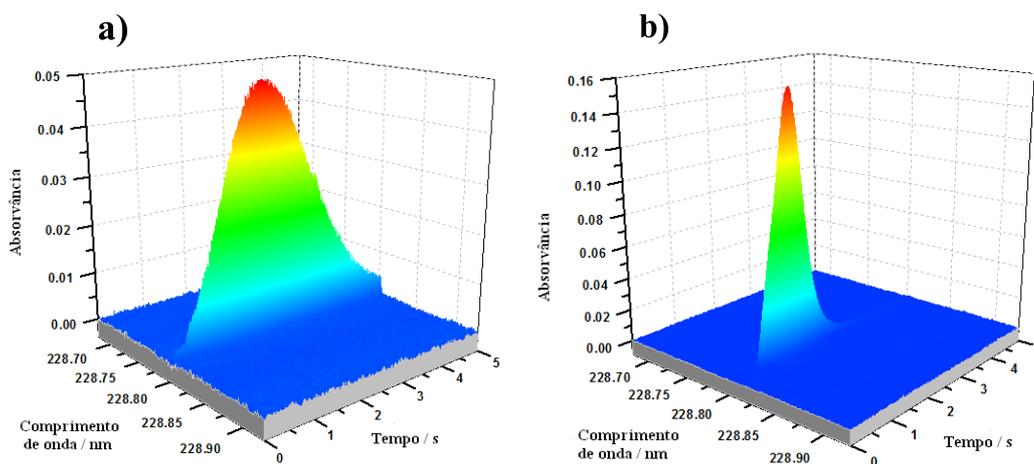


Figura 15. Espectros de absorção no fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cádmio em 228,802 nm, com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional utilizando SIS-HR-CS GF AAS. $T_{\text{pir}}=600$ $^{\circ}\text{C}$. **a)** $T_{\text{at}}=1400$ $^{\circ}\text{C}$; **b)** $T_{\text{at}}=1600$ $^{\circ}\text{C}$.

Os espectros de cádmio, resolvidos temporalmente, para a amostra de fertilizante N:P:K 4:14:8, sem e com a correção de fundo automático, utilizando os dois modificadores são mostrados na Figura 16. Os espectros sem correção, apresentados nas Figuras 16a e 16c, mostram apenas interferências ocorridas pela flutuação da lâmpada e alguma absorção de

fundo contínuo. Este sinal de fundo foi maior quando utilizada uma menor temperatura de pirólise, justamente com o modificador permanente irídio.

As Figuras 16b e 16d mostram os espectros com a correção automática para a eliminação do fundo. Aplicando a correção automática, tanto os sinais de flutuação da lâmpada, como o fundo contínuo são perfeitamente corrigidos com ambos os modificadores. Além disso, não foi observado fundo estruturado o que está de acordo com esperado para temperaturas de atomização abaixo de 1600 °C.

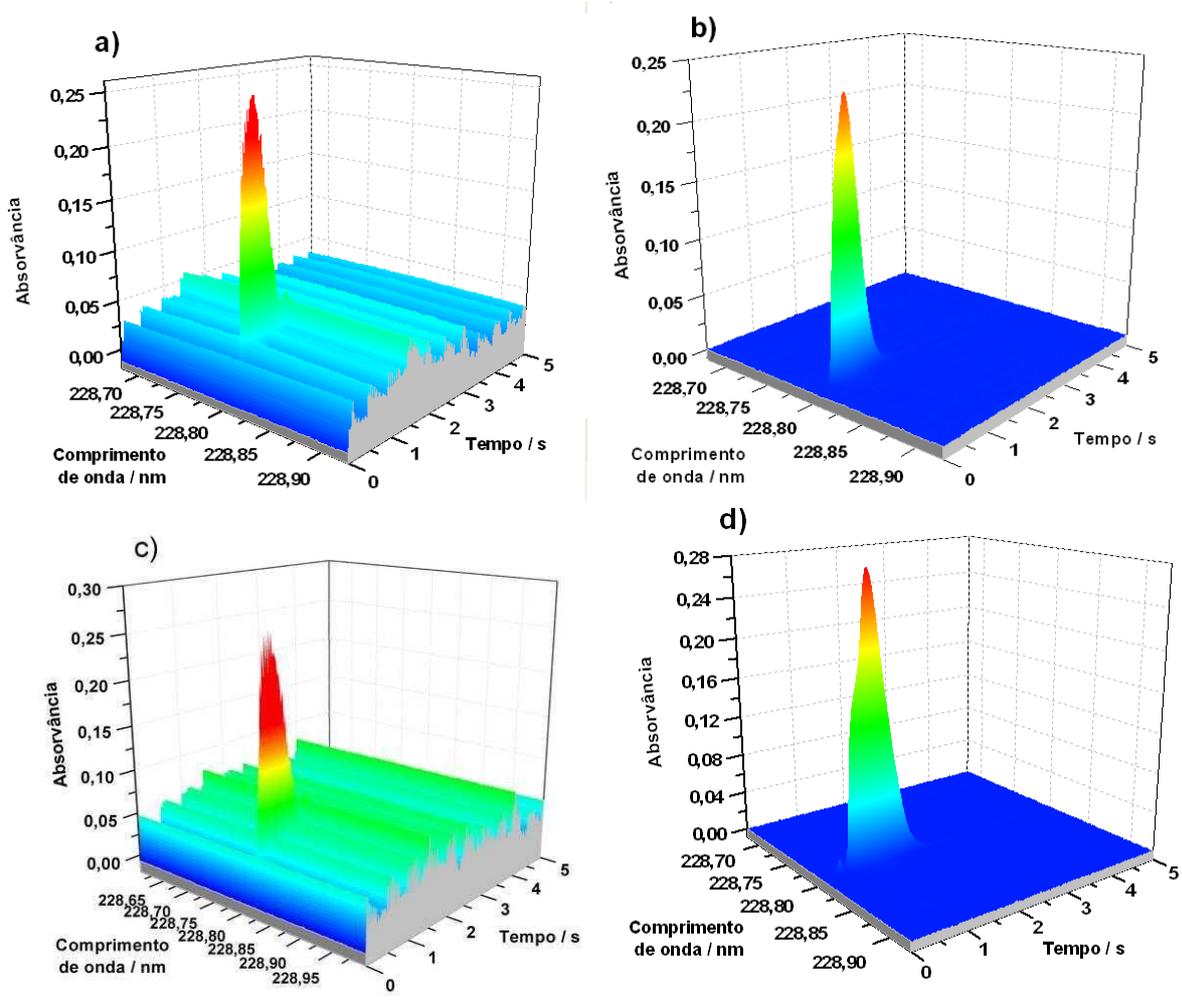


Figura 16. Espectros de absorção do fertilizante N:P:K 4:14:8 resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cádmio em 228,802 nm utilizando SIS-HR-CS GF AAS: a) e b) 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional, $T_{\text{pir}}=600$ °C; $T_{\text{at}}=1600$ °C; c) e d) 400 µg irídio como modificador permanente, $T_{\text{pir}}=500$ °C; $T_{\text{at}}=1600$ °C; a) e c) sem correção de fundo; b) e d) com correção automática do sinal de fundo contínuo.

5.2.4 Estudo da concentração da suspensão

Foi realizado um estudo de modo a investigar se a massa de amostra introduzida no forno de grafite na forma de suspensão influenciava os resultados das medidas. Para isto, foram escolhidos dois materiais com concentrações de cádmio diferentes: o NIST SRM 695 e o fertilizante N:P:K 4:14:8. As suspensões foram preparadas com diferentes massas de amostra por unidade de volume (% m/v) e analisadas usando os dois modificadores.

Os resultados, mostrados na Figura 17, mostraram uma correlação linear entre o sinal de absorvância integrada e a massa de amostra na faixa de 2,5 a 30 μg para o fertilizante N:P:K 4:14:8 e entre 1,0 e 8,0 μg para NIST SRM 695. Acima destes valores ocorreu o desvio da linearidade.

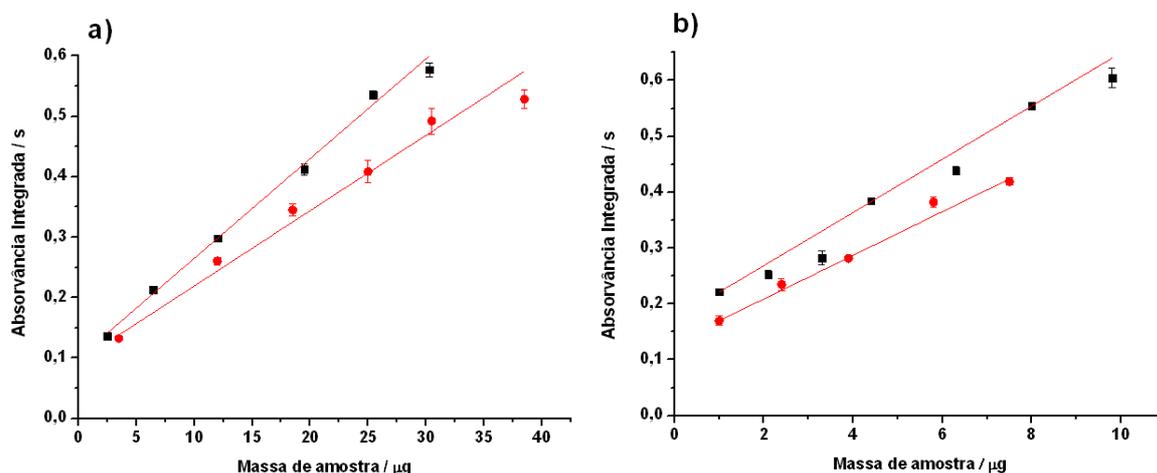


Figura 17. Correlação entre a massa de amostra, introduzida no forno de grafite na forma de suspensão, e a absorvância integrada utilizando SIS-HR-CS GF AAS: **a)** fertilizante N:P:K 4:14:8; **b)** NIST SRM 695. (■) modificador convencional Pd/Mg, $T_{\text{pir}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{at}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; (●) modificador permanente irídio, $T_{\text{pir}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{at}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em ambos os casos, o ponto em que foi observado o desvio da linearidade ($A_{\text{int}} = 0,5\text{-}0,6\text{ s}$), é próximo do ponto em que o mesmo comportamento foi observado para as soluções aquosas. Isso significa que esses desvios da linearidade são ocasionados pelas dispersões da luz, e as menores diferenças nos valores encontrados para as absorvâncias integradas em diferentes amostras são decorrentes do fato de que o início da curvatura depende da altura dos picos de absorvância e não da absorvância integrada. Consequentemente, a massa de amostra

não tem qualquer influência sobre a determinação de cádmio em fertilizantes dentro da faixa de massa investigada.

5.2.5 Características analíticas e parâmetros de mérito

Para a determinação de cádmio foram construídas curvas de calibração com solução do branco e oito soluções de calibração na faixa de concentração de 0,5-6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd (10-200 pg Cd), utilizando as condições descritas na parte experimental para os dois modificadores.

As equações de regressão linear, o coeficiente de correlação (r) e massa característica (m_0), LOD e LOQ, são apresentados na Tabela XVII. A faixa linear compreendeu 10-100 pg de cádmio para o modificador Pd/Mg e 10-125 pg cádmio quando utilizado o modificador irídio.

As sensibilidades dos métodos, verificadas pela inclinação da curva e pelos valores de m_0 , foram muito semelhantes utilizando ambos modificadores. Foi verificado que o valor do branco com o modificador Pd/Mg foi cerca de dez vezes maior do que quando utilizado o modificador irídio. Isto é muito típico, já que qualquer contaminação presente na solução do modificador é removida durante a aplicação (recobrimento) do modificador permanente. Porém, os desvios das medidas da solução do branco foram similares conferindo valores próximos de LOD e LOQ aos modificadores investigados, uma vez mais fortalecendo a ideia que a presença de um diluente ácido, usado no preparo das suspensões, poderá inibir a capacidade estabilizante do irídio como modificador.

Tabela XVII. Parâmetros de mérito para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário com 10 μg Pd + 6 μg Mg como modificador convencional e 400 μg de irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.

Modificador	Equação de regressão linear*	r	LOD/** ng g ⁻¹	LOQ/** ng g ⁻¹	m_0 / pg
Pd/Mg	$A_{\text{int}} = 0,0267 + 0,0041 m_{\text{Cd}}$	0,9978	7,4	25	1,0
Ir	$A_{\text{int}} = 0,0023 + 0,0040 m_{\text{Cd}}$	0,9991	7,9	27	1,1

* A_{int} =absorvância integrada; m_{Cd} =massa de cádmio em pg.

**baseado na injeção de 30 μL de suspensão, correspondendo a 0,16 mg de amostra introduzidos no forno de grafite.

5.2.6 Exatidão, precisão e resultados analíticos

Para a verificação da exatidão dos métodos foram usados dois materiais de referência certificados NIST SRM 695 e NIST SRM 1635. O NIST SRM 1635 foi investigado devido a sua menor concentração de cádmio, embora a composição da matriz, carvão, fosse diferente. A calibração foi feita com padrões aquosos e os resultados são mostrados na Tabela XVIII.

Na determinação de cádmio no NIST SRM 695, fertilizante, não foi verificada diferença significativa entre os valores obtidos entre os dois modificadores e o valor certificado. Na análise do NIST SRM 1635 a concentração de cádmio utilizando o modificador convencional Pd/Mg foi concordante com o valor certificado. Porém, utilizando o modificador permanente irídio a concentração de cádmio foi significativamente menor do que o valor certificado; esta mesma situação foi relatada na literatura⁶⁶ em que a concentração de cádmio com o modificador irídio foi cerca de 40% menor do que o valor certificado.

Tabela XVIII. Determinação de cádmio nos materiais de referência certificados com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.

Materiais de referência certificados	Certificado/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado/ $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$	
		Pd/Mg	Ir
Fertilizante NIST SRM 695	$16,9 \pm 0,2$	$16,7 \pm 1,3$	$16,4 \pm 0,75$
Carvão NIST SRM 1635	$0,03 \pm 0,01$	$0,027 \pm 0,004$	$0,019 \pm 0,001$

*todos os valores são a média e desvio padrão do resultado de seis medidas de três suspensões preparadas independentemente (n=18).

A fim de obter mais informações sobre a exatidão dos resultados para as amostras de fertilizantes usando os dois modificadores, foi usado para comparação o método de decomposição das amostras adotado pelo Ministério da Agricultura⁷. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela XIX.

Os resultados indicaram que, assim como as amostras em forma de suspensão, os valores obtidos com o modificador permanente irídio foram significativamente menores do que aqueles com o modificador Pd/Mg, sugerindo que o teor de ácido na solução, similar ao da suspensão, e/ou algum componente dissolvido da matriz desativa, em parte, o poder de estabilização do modificador permanente. No caso da amostra decomposta de calcário, os

resultados foram significativamente inferiores aos obtidos com as amostras em suspensão (Tabela XX). Para verificar possíveis perdas no processo, foi adicionada uma concentração conhecida de cádmio (100 µL de 1000 mg L⁻¹) na amostra de calcário antes do processo de digestão. As recuperações obtidas foram entre 87% e 84% sugerindo perdas de cádmio no processo; entretanto isto não pode explicar os resultados tão baixos encontrados para amostras decompostas comparadas aos obtidos pela determinação por suspensão.

Tabela XIX. Determinação de cádmio em amostras decompostas de fertilizantes, calcário e NIST SRM 695, com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg de irídio como modificador permanente utilizando HR-CS GF AAS.

SRM e amostras	Cd/µg g ⁻¹ ± sd*	
	Pd/Mg	Ir
NIST SRM 695**	16,9 ± 0,52	12,1 ± 0,87
Calcário	0,052 ± 0,002	0,068 ± 0,04
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	3,03 ± 0,07	2,17 ± 0,075

*todos os valores são a média e desvio padrão do resultado de três medidas de três amostras digeridas independentemente (n=9).

**valor certificado: 16,9 ± 0,2 µg g⁻¹.

A precisão do método foi avaliada através da análise de dez replicatas da amostra do fertilizante N:P:K 4:14:8, e o RSD obtido utilizando os modificadores Pd/Mg e irídio foi de 4,5% e 1,7%, respectivamente, o que é considerado satisfatório pelo método de análise empregado.

Os métodos propostos foram aplicados para a determinação de cádmio em quatro amostras de diferentes fertilizantes e o calcário. Os resultados, expressos na Tabela XX, indicaram que houve diferença significativa, usando o teste *t* de *Student*, entre os dois modificadores, com intervalo de confiança de 95%; (N:P:K 10:10:10 *t*=11,15; N:P:K 4:14:8 *t*=23,78; 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S *t*=9,61; 46% P₂O₅ + 15% Ca *t*=11,04; calcário *t*=11,8).

Todas as amostras apresentaram as maiores concentrações utilizando o modificador convencional Pd/Mg, exceto para a amostra calcário, na qual os resultados obtidos com o modificador permanente irídio foi maior. A concentração de cádmio variou entre 0,071 e 5,54 µg g⁻¹ com o modificador Pd/Mg e entre 0,13 e 3,35 µg g⁻¹ utilizando o modificador permanente irídio.

Tabela XX. Determinação de cádmio em fertilizantes e calcário com 10 µg Pd + 6 µg Mg como modificador convencional e 400 µg de irídio como modificador permanente utilizando SIS-HR-CS GF AAS.

Amostras	Cd/µg g ⁻¹ ± sd*	
	Pd/Mg	Ir
N:P:K 4:14:8	5,54 ± 0,13	3,35 ± 0,32
N:P:K 10:10:10	3,48 ± 0,22	2,55 ± 0,14
23,1% K ₂ O + 11,3% Mg + 22,5% S	1,10 ± 0,14	0,72 ± 0,071
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	3,23 ± 0,30	2,29 ± 0,16
Calcário	0,071 ± 0,005	0,130 ± 0,005

*todos os valores são resultados de seis medidas de três suspensões preparadas independentemente (n=18).

Portanto, foi possível o desenvolvimento de um método rápido, exato e preciso para a determinação de cádmio em fertilizantes e calcário por análise de suspensões. Foi estabelecido que as melhores condições de análise ocorreram quando utilizando o modificador convencional Pd/Mg, e as temperaturas de pirólise e atomização de 600 e 1600 °C, respectivamente. As maiores concentrações de cádmio foram nas amostras que continham em sua composição altos teores de fosfato, o que também foi relatado em outras investigações da literatura^{11, 58}. No entanto, para todas as amostras avaliadas neste trabalho, os valores de cádmio foram bem abaixo do nível máximo de 20 µg g⁻¹ estabelecido pelo Ministério da Agricultura⁴.

5.3 DETERMINAÇÃO DE CROMO E TÁLIO

5.3.1 Considerações iniciais

Toda otimização e desenvolvimento dos métodos para a determinação de cromo e tálio em amostras de fertilizantes e calcário foi realizado por SS-GF AAS-ZBC e os resultados foram, posteriormente, comparados utilizando o SS-HR-CS GF AAS.

- **Linhas analíticas:** tendo em vista a alta concentração de cromo presente nas amostras, foi necessário utilizar uma linha analítica de menor intensidade. Portanto, foi utilizada a linha de 427,5 nm (427,479 nm com HR-CS GF AAS) que possui 26% de intensidade. Além disso, foi necessário aplicar fluxo de gás argônio de 2 L min⁻¹ durante a etapa de atomização. Para a determinação de tálio foi utilizada a linha analítica principal de 276,8 nm (276,786 nm com HR-CS GF AAS).

- **Tamanho de partícula:** assim como comentado no item 5.1.2, o pré-tratamento das amostras incluiu moagem em moinho vibratório, as amostras foram peneiradas em membranas de 45 µm e secas a 50 °C por 1 h. As amostras foram pesadas diretamente na plataforma de grafite e introduzidas no atomizador.

5.3.2 Estudo de modificador químico

Embora relatado na literatura que para a determinação de tálio em determinadas amostras seja necessário o uso de modificadores químicos⁵⁵; para a determinação de tálio nas amostras de fertilizantes e de calcário não foi necessário o uso de modificador, o que está de acordo com o reportado no estudo de Silva *et al.*⁹³.

Para a determinação de cromo, o uso de nitrato de magnésio como modificador convencional, é proposto na literatura a fim de realizar os ensaios em temperaturas de pirólise maiores e, desta maneira, eliminar mais facilmente possíveis concomitantes⁹⁴. Assim, foi realizado o estudo do comportamento deste modificador usando uma solução de 1 g L⁻¹ Mg(NO₃)₂ em 0,05% (v/v) Triton X-100, tanto com a solução aquosa de cromo como para a amostra 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S. O estudo da massa foi feito com volumes de solução de modificador entre 0 e 20 µL, correspondendo respectivamente a massas de magnésio entre 0 e 20 µg, adicionados manualmente, sobre a solução aquosa ou a amostra após a sua pesagem na plataforma.

O resultado deste estudo pode ser visto na Figura 18. Para o cromo em solução aquosa, a adição de 10 µg de modificador duplica o sinal analítico, com a massa de até 20 µg o sinal se mantém em um patamar. No caso do fertilizante, o efeito da adição de modificador no sinal analítico de cromo, normalizado para uma massa constante, é observado, porém menos pronunciado; massas acima de 10 µg magnésio mantiveram o sinal constante. Foi então escolhida a massa de 15 µg magnésio, por ser uma massa intermediária capaz de aumentar a sensibilidade e produzir um sinal simétrico do analito para a continuidade das investigações.

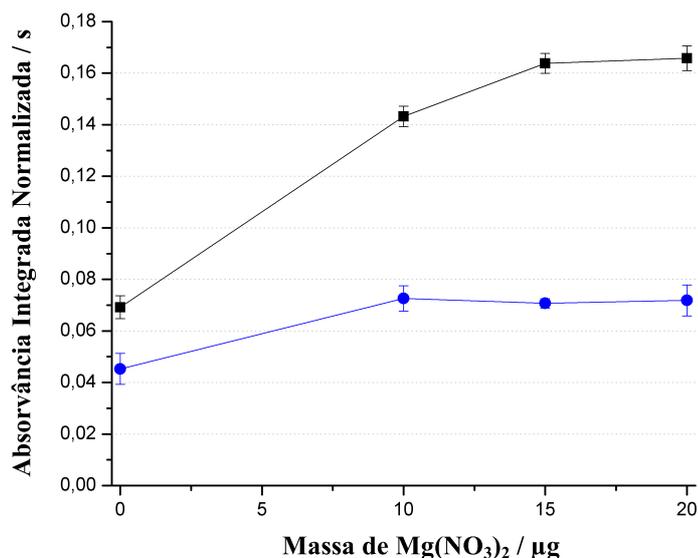


Figura 18. Estudo de massa do modificador convencional para cromo com $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC: (■) 6 ng cromo em solução aquosa, (●) 0,1 mg no fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{\text{pir}}=1600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{at}}=2500 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.2 Otimização dos programas de temperatura

5.3.2.1 Cromo

Para o estabelecimento da melhor temperatura de pirólise para a determinação de cromo em fertilizantes e calcário, a temperatura de atomização foi fixada em $2500 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura esta recomendada pelo fabricante do instrumento. As curvas de pirólise foram construídas com a solução aquosa, o material de referência certificado NIST SRM 695 e com a amostra de fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S e empregando $15 \text{ } \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional. Para as amostras e o material de referência certificado, os sinais foram normalizados para valores constantes de massa. Baseado na literatura⁵⁵, o estudo foi feito variando as temperaturas de pirólise entre 1300 e $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ e os resultados são mostrados na Figura 19, indicando que o sinal analítico do cromo, tanto em meio aquoso como no NIST SRM 695, se manteve estável até $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Já para a amostra, o comportamento foi diferente, ficando evidente que ocorreram perdas significativas do analito utilizando temperaturas acima de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Deste modo, ficou então estabelecida a temperatura de pirólise de $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ para os demais experimentos.

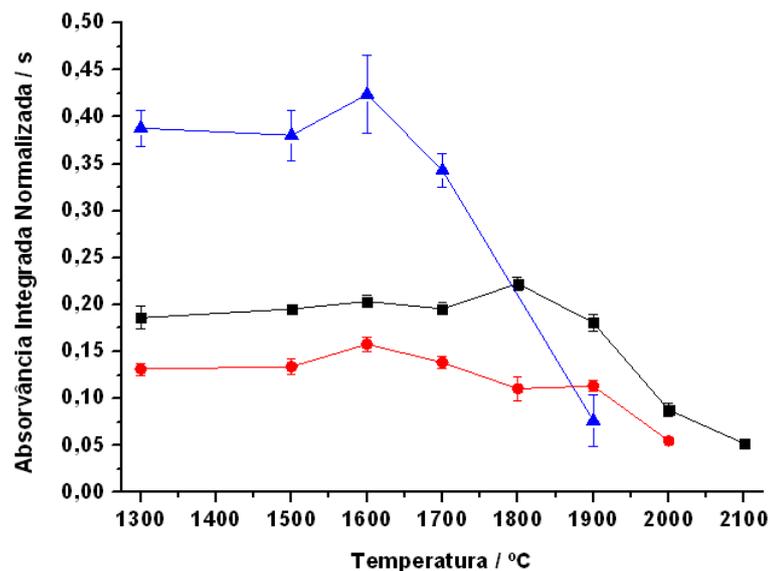


Figura 19. Curvas de pirólise de cromo com 15 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 6 ng cromo em solução aquosa; (●) 0,05 mg NIST SRM 695; (▲) 0,20 mg fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{\text{at}}=2500$ °C.

As curvas de atomização foram construídas com a solução aquosa de cromo, com a amostra 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S e o NIST SRM 695, usando a temperatura de pirólise de 1600 °C e empregando 15 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional. Como pode ser visto na Figura 20, para todos os casos investigados, o sinal analítico aumentou até a temperatura de 2500 °C. O aumento do sinal analítico de cromo foi mais significativo na amostra 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S do que em solução aquosa e no NIST SRM 695, em que o aumento foi mais gradual.

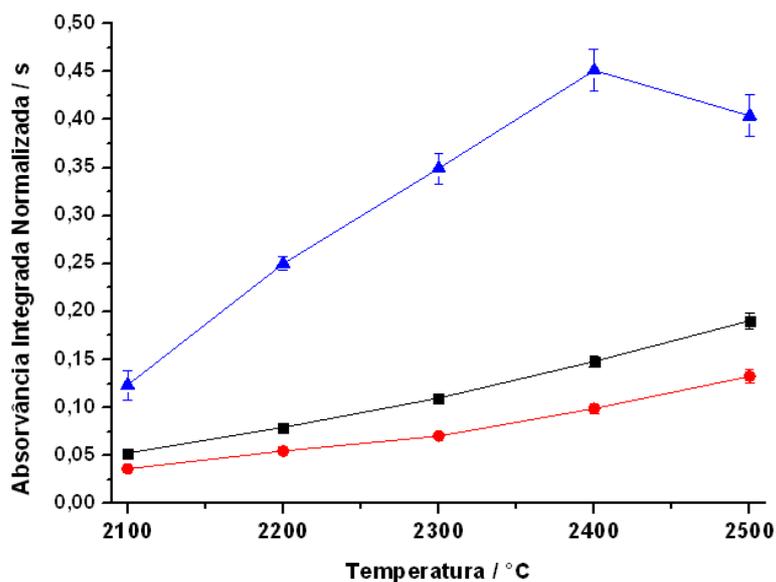


Figura 20. Curvas de atomização de cromo utilizando 15 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional por SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 6 ng cromo em solução aquosa; (●) 0,05 mg NIST SRM 695; (▲) 0,20 mg fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{\text{pir}}=600$ °C.

A Figura 21 mostra o sinal analítico de cromo na amostra 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S com temperatura de pirólise de 1600 °C. Na Figura 21a, em foi utilizada a temperatura de atomização de 2400 °C, o perfil do sinal analítico é mais alargado, já quando se trabalha com temperaturas de atomização de 2500 °C, Figura 21b, houve a formação de um sinal analítico mais simétrico. Portanto, ficou estabelecida a utilização da temperatura de pirólise de 1600 °C e de atomização de 2500 °C para a determinação de cromo em fertilizantes e calcário utilizando análise direta de sólidos.

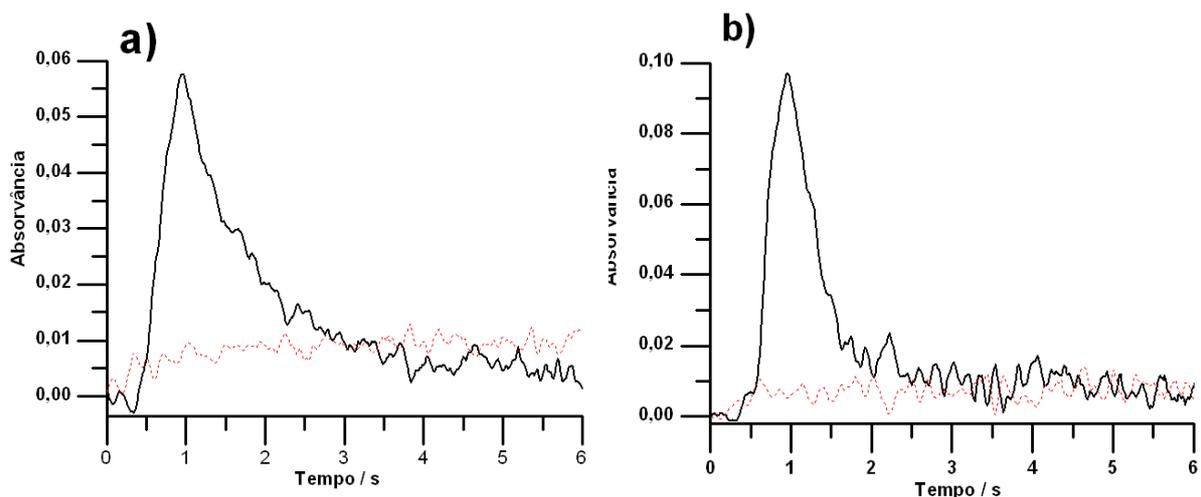


Figura 21. Sinais analíticos de cromo (—) e sinal de fundo (---) no fertilizante 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S com 15 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC: **a)** $T_{\text{at}}=2400$ °C, **b)** $T_{\text{at}}=2500$ °C. $T_{\text{pir}}=1600$ °C.

5.3.2.2 Tálío

Para a determinação de tálío, as curvas de pirólise foram construídas com a solução aquosa de tálío, a amostra de calcário e com o NIST SRM 2704 utilizando a temperatura de atomização de 1700 °C, temperatura esta recomendada pelo fabricante do instrumento, para as amostras e o material de referência certificado os sinais foram normalizados para valores constantes de massa. As temperaturas de pirólise variaram entre 300 e 1300 °C, como pode ser visto na Figura 22. Para a solução aquosa, a amostra e o NIST SRM 2704, o tálío permaneceu estável, formando um patamar, até a temperatura de 700 °C, acima desta temperatura, o sinal analítico diminuiu, indicativo de perda do analito. Por outro lado avaliando o perfil do sinal analítico, observou-se que a temperatura de 600 °C favoreceu a eliminação do sinal de fundo, sendo então a escolhida para o seguimento do estudo.

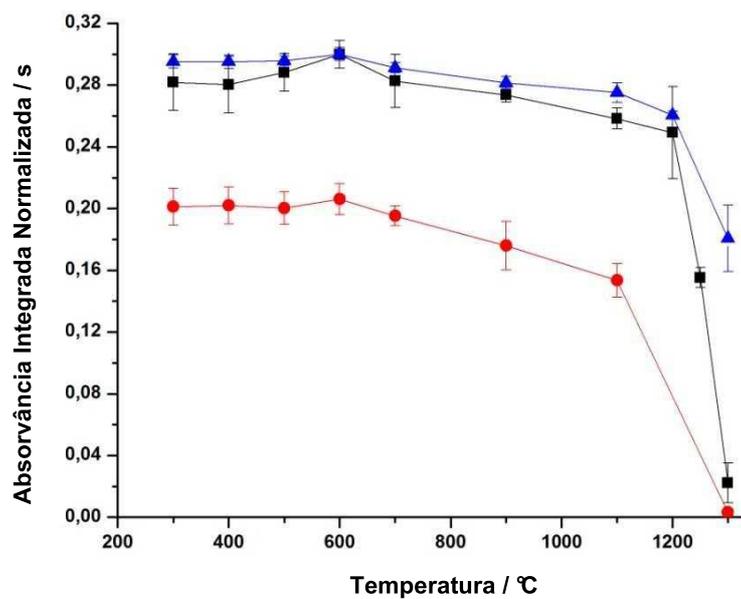


Figura 22. Curvas de pirólise de tálio utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 0,4 ng tálio em solução aquosa; (●) 5 mg calcário; (▲) 0,5 mg NIST SRM 2704. $T_{at}=1700$ °C.

As curvas de atomização, mostradas na Figura 23, foram construídas com a solução aquosa de tálio, a amostra de calcário e com o NIST SRM 2704, usando a temperatura de pirólise otimizada de 600 °C.

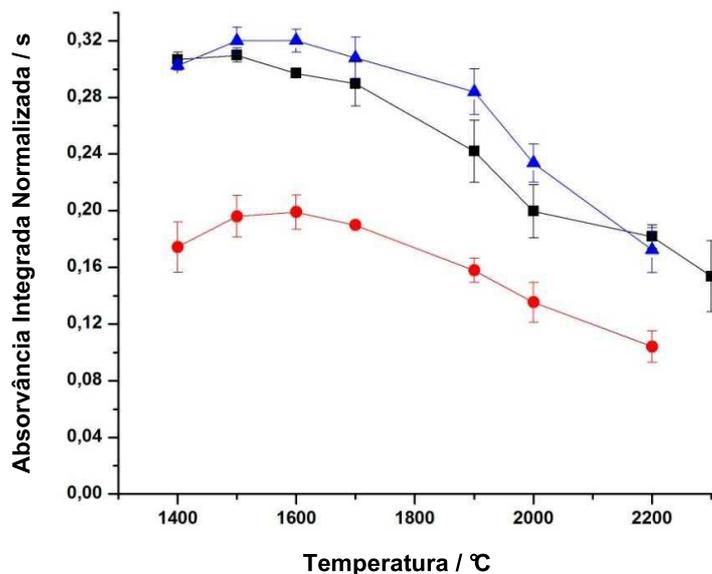


Figura 23. Curvas de atomização de tálio utilizando SS-GF AAS-ZBC e com valores de absorvância integrada normalizados para uma massa constante: (■) 0,4 ng tálio em solução aquosa; (●) 5 mg calcário; (▲) 0,5 mg NIST SRM 2704. $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pela Figura 23, pode-se observar que as temperaturas de 1500 e 1600 °C proporcionaram os maiores sinais de absorvâncias integradas. Os sinais analítico de tálio em solução aquosa, com temperatura de pirólise de 600 °C estão mostrados na Figura 24. Nesta figura, pode-se observar que quando a temperatura de atomização é de 1700 °C (Figura 24b), o perfil ficou mais simétrico e com menor largura de base quando comparado com o perfil quando se utiliza 1500 °C (Figura 24a).

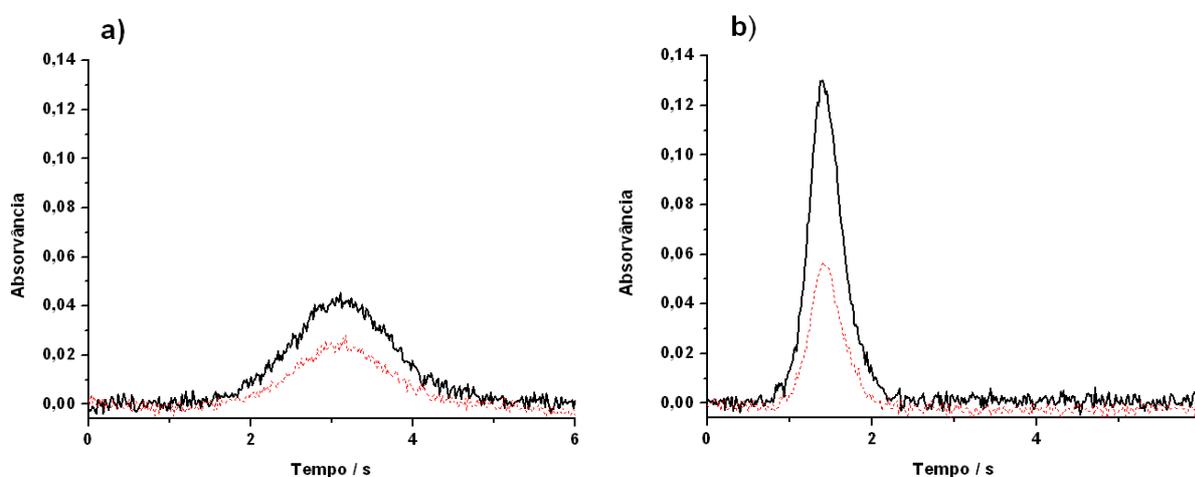


Figura 24. Sinal analítico de 0,4 ng tálio em solução aquosa (—) e sinal de fundo (---) utilizando SS-GF AAS-ZBC **a)** $T_{at}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, **b)** $T_{at}=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{pir}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Deste modo, para a determinação de tálio em fertilizantes por SS-GF AAS-ZBC Ficaram definidas as temperaturas de 600 °C como temperatura de pirólise e a temperatura de 1700 °C como temperatura de atomização.

5.3.3 Características analíticas e parâmetros de mérito

Após a otimização das temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de cromo e tálio, foram estabelecidos os parâmetros de mérito usando SS-GF AAS e HR-CS GF AAS.

5.3.3.1 Cromo

As curvas de calibração foram construídas no GF AAS-ZBC e no HR-CS GF AAS com a solução do branco e seis soluções aquosas de cromo na faixa de concentração de 120-1200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr (1,2-12,0 ng Cr), utilizando as condições descritas anteriormente. As equações de regressão linear, o coeficiente de correlação (r), e massa característica (m_0), LOD e LOQ, para os dois equipamentos, são apresentados na Tabela XXI.

Utilizando SS-GF AAS-ZBC a faixa linear se estendeu até 9 ng, porém com o uso do HR-CS GF AAS a faixa linear pode ser ampliada até 12 ng de cromo. Como a linha analítica utilizada neste estudo possui intensidade relativa de 26%, este fato reflete nos altos valores de massa característica para ambos os equipamentos, como pode ser visto na Tabela XXI (93 pg com GF AAS-ZBC e 78 pg com HR-CS GF AAS). Duarte *et al.*⁹⁵ utilizando fluxo de gás de 0,1 L min^{-1} e a linha de 428,972 nm (10% de sensibilidade) relataram valores de massa característica de 72 pg para a determinação de cromo em biomassa.

Tabela XXI. Parâmetros de mérito para a determinação de cromo com 15 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05 % Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

	Equação da regressão linear*	r	LOD**/ ng g^{-1}	LOQ**/ ng g^{-1}	m_0 / pg
GF AAS-ZBC	$A_{\text{int}}=0,0127 + 0,0464 m_{\text{Cr}}$	0,9981	217	726	93
HR-CS GF AAS	$A_{\text{int}}=0,0006 + 0,0549 m_{\text{Cr}}$	0,9997	113	380	78

* A_{int} = absorvância integrada; m_{Cr} = massa de Cr em ng.

**baseado na massa máxima de 0,20 mg de amostra.

5.3.3.1.1 Exatidão, precisão e resultados analíticos

Os resultados obtidos para a determinação de cromo no NIST SRM 695 usando calibração com padrões aquosos são mostrados na Tabela XXII. Para os dois equipamentos, os valores encontrados foram concordantes com o valor certificado. A precisão (RSD) obtida variou entre 5 e 10%, o que é considerado satisfatório, para análise direta de sólidos.

Tabela XXII. Determinação de cromo no NIST SRM 695 com 15 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

	Certificado/ $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$	Encontrado/ $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$	
		GF AAS-ZBC	HR-CS GF AAS
NIST SRM 695	244 \pm 6	247 \pm 5,1	243 \pm 4

* os valores correspondem à média e o desvio padrão de dez medidas

O método proposto foi aplicado para a determinação de cromo em seis amostras de fertilizantes e o calcário utilizando os dois equipamentos. Os resultados são mostrados na Tabela XXIII e não apresentaram diferença significativa entre os valores obtidos com os dois equipamentos para uma mesma amostra, com intervalo de confiança de 95%, (teste t de Student); com exceção da amostra N:P:K 10:10:10 (calcário $t=0,9$; 23,1% K_2O + 11,3% Mg + 22,5% S $t=0,74$; 46% P_2O_5 + 15% Ca $t=2,1$; N:P:K 4:14:8 $t=1,9$; N:P:K 1:18:0 $t=1,5$; N:P:K 0:18:0 $t=0,6$). A concentração de cromo encontrada nas amostras investigadas variou entre 20 e 132 $\mu\text{g g}^{-1}$. As amostras que apresentaram as maiores concentrações de cromo foram as que continham a maior porcentagem em massa de fosfato, como observado também nas determinações de chumbo e cádmio.

Tabela XXIII. Determinação de cromo em fertilizantes e calcário com 15 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

Amostras	Cr / $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$	
	GF AAS-ZBC	HR-CS GF AAS
Calcário	9,0 \pm 1,4	7,8 \pm 1,1
23,1% K ₂ O + 11,3% Mg + 22,5% S	20 \pm 1	20 \pm 1
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	52 \pm 7	62 \pm 4
N:P:K 4:14:8	58 \pm 5	56 \pm 4
N:P:K 10:10:10	47 \pm 6	60 \pm 6
N:P:K 1:18:0	77 \pm 4	80 \pm 8
N:P:K 0:18:0	133 \pm 4	132 \pm 7

* os valores correspondem a média e o desvio padrão de dez medidas.

A Figura 25 apresenta os espectros de absorção de cromo resolvidos temporalmente em solução aquosa, Figura 25a, e na amostra 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S, Figura 25b. Como pode ser observado, as condições otimizadas usando o GF AAS-ZBC foram bastante adequadas para permitir a determinação de cromo por análise direta de sólidos.

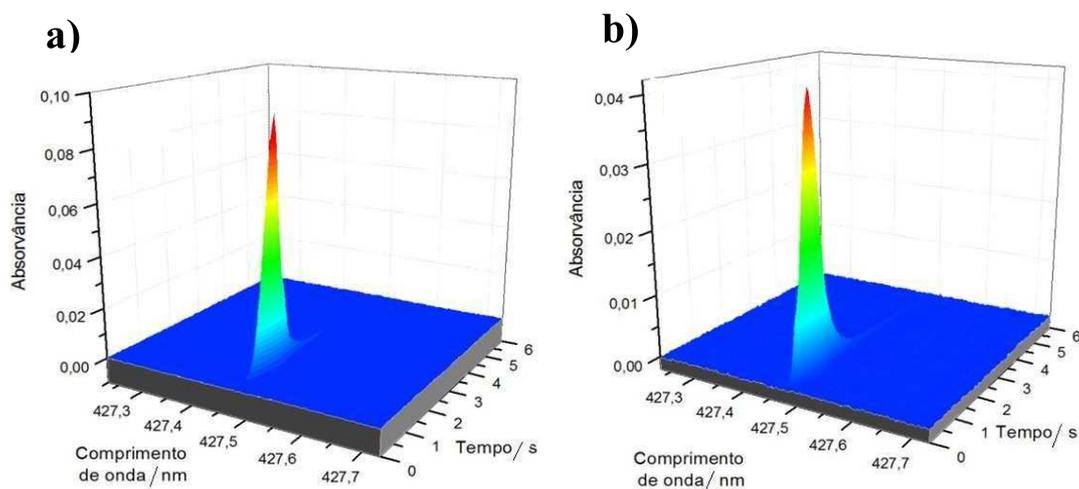


Figura 25. Espectros de absorção resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de cromo em 427,479 nm com 15 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 0,05% Triton X-100 como modificador convencional utilizando SS-HR-CS GF AAS: **a)** 6 ng cromo em solução aquosa, **b)** 0,20 mg fertilizante 23,1% K₂O + 11,3% Mg + 22,5% S. $T_{\text{pir}}=1600\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{at}}=2500\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.3.2 Tálíó

Para a determinação de tálíó foram construídas curvas de calibração com a solução do branco e sete soluções aquosas de talio. As massas inseridas no forno de grafite variaram entre 0,2 e 1,4 ng tálíó e a faixa linear compreendeu até 1,2 ng tálíó para ambos equipamentos. Os parâmetros de mérito estão listados na Tabela XXIV.

Tabela XXIV. Parâmetros de mérito para a determinação de tálíó em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

	Equação da regressão linear*	r	LOD**/ ng g⁻¹	LOQ**/ ng g⁻¹	m₀/ pg
GF AAS-ZBC	$A_{\text{int}}=0,0077 + 0,1617 m_{\text{Tl}}$	0,9976	15	49	24
HR-CS GF AAS	$A_{\text{int}}=0,0123 + 0,5808 m_{\text{Tl}}$	0,9998	6,3	21	7,1

* A_{int} = absorvância integrada; m_{Tl} = massa de Tl em ng.

**baseado na massa máxima de 2 mg de amostra.

Como visto na Tabela XXIV, utilizando GF AAS-ZBC, foi obtido um valor de massa característica de 24 pg, o que é considerado satisfatório. Na literatura⁵⁵, foram reportados valores de massa característica de 50 pg de tálíó. Já quando utilizado o HR-CS GF AAS, foi obtido um valor de massa característica de 7,1 pg, o que está de acordo com dados reportados, tendo em vista que Silva *et al.*⁹³ encontraram 5,5 pg para a determinação de tálíó em carvão.

O uso do HR-CS GF AAS, devido a alta intensidade da lâmpada de fonte contínua, contribuiu para uma melhor razão sinal ruído (S/N), o que proporcionou os menores valores de LOD e LOQ (6,3 e 20 ng g⁻¹) quando comparados com os valores obtidos utilizando GF AAS-ZBC (15 e 49 ng g⁻¹), mostrados na Tabela XXIV. Além disso, o valor de LOD por HR-CS GF AAS, foi menor do que o relatado na literatura, estudos para Silva *et al.*⁹³ relataram valores de LOD de 10 ng g⁻¹ Tl.

5.3.3.2.1 Exatidão, precisão e resultados analíticos

Tendo em vista que o NIST SRM 695, específico para fertilizantes, não apresenta valores certificados para tálíó, foi utilizado o NIST SRM 2704, sedimento de rio, para avaliar a exatidão do método. Os resultados com SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS são

mostrados na Tabela XXV, e indicaram que não há diferença significativa entre os resultados obtidos e o valor certificado, com os dois equipamentos.

Tabela XXV. Determinação de tálio no NIST SRM 2704 utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

	Certificado/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado/ $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$	
		SS-GF AAS-ZBC	SS-HR-CS GF AAS
NIST SRM 2704	1,2 \pm 0,2	1,1 \pm 0,2	1,1 \pm 0,4

*valores médios e desvio padrão de dez medidas

Como mostrado na Tabela XXVI, o método proposto foi aplicado para a determinação de tálio em quatro amostras de fertilizantes e o calcário. O RSD foi de 5%, considerado dentro dos parâmetros ideais para este tipo de análise, tendo em vista que as variações das medidas são maiores.

Tabela XXVI. Determinação de tálio em fertilizantes e calcário utilizando SS-GF AAS-ZBC e SS-HR-CS GF AAS.

Amostras	TI / $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}^*$	
	SS-GF AAS-ZBC	SS-HR-CS GF AAS
Calcário	0,052 \pm 0,007	0,055 \pm 0,002
46% P ₂ O ₅ + 15% Ca	nd**	0,52 \pm 0,03
N:P:K 10:10:10	nd**	0,24 \pm 0,01
N:P:K 4:14:8	< LOQ***	< LOQ****
N:P:K 1:18:0	< LOQ***	< LOQ****

*valores médios e desvio padrão de dez medidas / ** não determinado.

LOQ=49 ng g⁻¹ / * LOQ=20 ng g⁻¹.

O espectro de absorção de tálio resolvido temporalmente utilizando HR-CS GF AAS para a solução aquosa de tálio, está representado na Figura 26a e para a amostra de calcário representado na Figura 26b. Como pode ser observado, a determinação desta amostra pôde ser realizada livre de interferências, e os valores encontrados utilizando GF AAS-ZBC e HR-CS GF AAS foram encontrados.

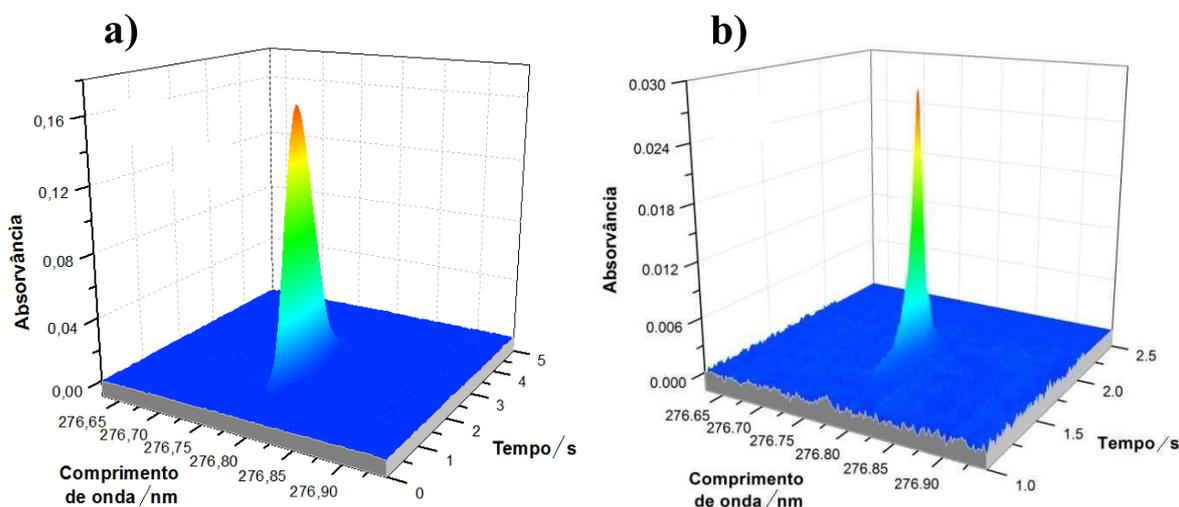


Figura 26. Espectros de absorção resolvidos temporalmente na vizinhança da linha analítica de tálio em 276,786 utilizando SS-HR-CS GF AAS: **a)** 0,4 ng tálio em solução aquosa; **b)** 5 mg calcário. $T_{\text{pir}}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}}=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As amostras 46% P_2O_5 + 15% Ca e N:P:K 10:10:10 somente puderam ser analisadas utilizando o HR-CS GF AAS (Tabela XXVI). Como pode ser visto na Figura 27a, que representa o sinal analítico de tálio para o fertilizante 46% P_2O_5 + 15%, há uma interferência ainda não identificada, o que impossibilitou esta determinação. Até o momento foram avaliadas diversas quantidades de massas de amostra, entre 0,05 e 6 mg, porém em nenhum dos casos foi possível realizar a quantificação. Para essas amostras, o uso do ZBC, mesmo sendo um corretor de fundo com grande eficiência, não foi suficiente para resolver esta situação.

A Figura 27b, representa o espectro de absorção de tálio resolvido temporalmente do fertilizante 46% P_2O_5 + 15% Ca utilizando SS-HR-CS GF AAS. Neste espectro é possível observar algumas estruturas antes do sinal analítico. Entretanto como as mesmas estão temporalmente separadas do sinal do tálio foi possível, assim, a sua determinação.

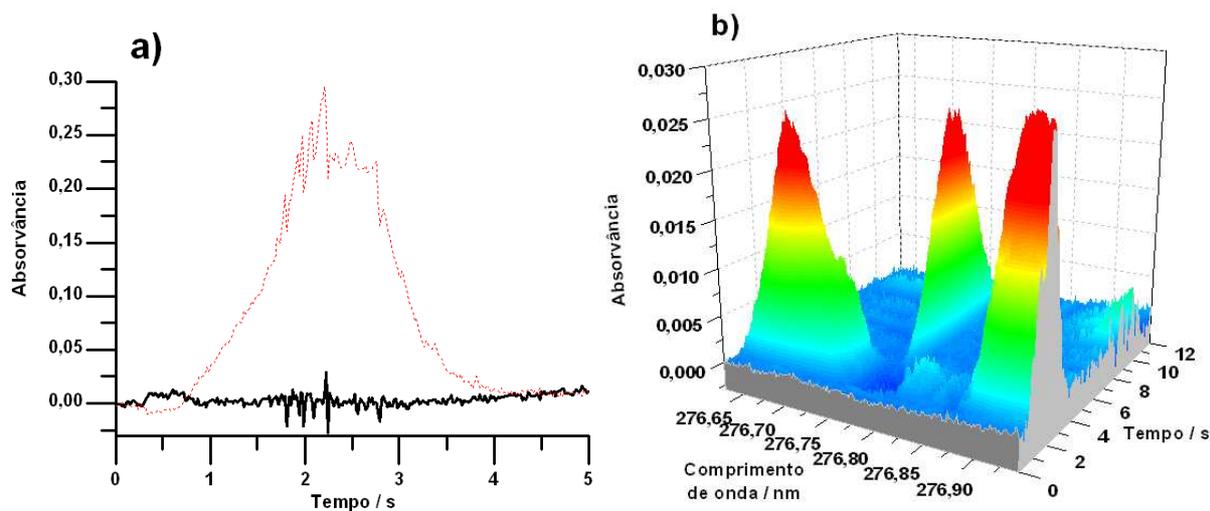


Figura 27. a) Sinal analítico de tálio (—) e sinal de fundo (---) em 0,5 mg fertilizante 46% P_2O_5 + 15% Ca utilizando SS-GF AAS ZBC; **b)** Espectro de absorção de 0,5 mg fertilizante 46% P_2O_5 + 15% Ca resolvido temporalmente na vizinhança da linha de tálio em 276,786 nm utilizando SS-HR-CS GF AAS. $T_{pir}=600$ °C; $T_{at}=1700$ °C.

É importante salientar que o uso de SS-HR-CS AAS para a determinação de ambos analitos resultou em um método muito mais sensível quando comparado com determinação via SS-GF AAS-ZBC. Para o cromo foi observado um aumento de sensibilidade de cerca de 20% e no caso do tálio 350%. Este aumento se reflete nos valores de massa característica, para cromo 93 versus 78 pg e para tálio 24 versus 7,1 pg, quando se compara SS-HR-CS AAS com SS-GF AAS-ZBC, conforme mostrado nas tabelas XX e XXIII.

Este aumento de sensibilidade é um fato importante nas medidas usando equipamentos de alta resolução com fonte contínua, já que a detecção via arranjo de carga acoplada (CCD) permite o uso de mais de um *pixel*, no caso foram usados três ($CP \pm 1$), isto é, um volume de radiação maior do que a largura da linha usada quando se trabalha com fontes de linha. Ressalta-se que com LS as medidas são feitas somente dentro da largura da linha emitida pela fonte de radiação, normalmente uma lâmpada de cátodo oco⁷⁰. Outro fator que contribui negativamente para as medidas com GF AAS-ZBC, são as possíveis perdas devido à sobreposição (*overlap*) entre os dois componentes σ e π resultantes do desdobramento da linha atômica pela ação do campo magnético (Efeito Zeeman)⁵⁵.

Finalmente deve-se comentar que a intensidade elevada da lâmpada de fonte contínua contribui para uma melhor razão sinal ruído (S/N)⁷⁰, o que irá refletir nos melhores valores de

LOD e LOQ, para ambos os analitos, alcançados quando do uso de HR-CS AAS, e que pode ser comprovado nas tabelas XXI e XXIV.

Finalmente deve-se comentar que todas as amostras investigadas apresentaram valores de cromo abaixo do nível máximo de $200 \mu\text{g g}^{-1}$ estabelecido pelo Ministério da Agricultura⁵.

O tálio mesmo sendo um elemento reconhecidamente tóxico, a legislação brasileira não estipula um valor máximo permitido para este elemento em fertilizantes ou calcário.

5.4 SÍNTESE DOS PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO, CROMO E TÁLIO

Conforme as investigações realizadas neste trabalho, foi possível estabelecer as melhores condições para a determinação de chumbo, cádmio, cromo e tálio em amostras de fertilizantes e calcário utilizando GF AAS por análise direta. As condições otimizadas estão resumidas na Tabela XXVII.

Tabela XXVII. Parâmetros otimizados para a determinação de chumbo, cádmio, cromo e tálio em fertilizantes e calcário.

Analito	Pb	Cd	Cr	Tl
Técnica	HR-CS GF AAS	HR-CS GF AAS	GF AAS-ZBC HR-CS GF AAS	HR-CS GF AAS
Tipo de análise	Suspensão; diluyente: 5% (v/v) HNO ₃ , 0,05% (v/v) Triton, 10% (v/v) etanol	Suspensão; diluyente: 5% (v/v) HNO ₃ , 0,05% (v/v) Triton, 10% (v/v) etanol	Sólida	Sólida
Modificador	10 µg Pd + 6 µg Mg	10 µg Pd + 6 µg Mg	15 µg Mg(NO ₃) ₂	-----
T_{pir} (°C)	900	600	1600	600
T_{at} (°C)	1900	1600	2500	1700
LOD (ng g⁻¹)	20	7,4	113	6,3

6. CONCLUSÕES

As técnicas de análise direta, SIS-GF AAS e SS-GF AAS, foram satisfatórias para alcançar o objetivo deste trabalho: investigar o desenvolvimento de métodos analíticos simples, rápidos e aplicáveis à análise de rotina para a determinação de cádmio, chumbo, cromo e tálio em amostras de fertilizantes e calcário por amostragem direta utilizando GF AAS.

Com a técnica SIS-GF AAS-ZBC foi possível a realização de investigações para o desenvolvimento de um método simples, rápido, preciso e exato para a determinação de chumbo em amostras de fertilizantes e calcário. Algumas das amostras apresentaram interferências espectrais, as quais, em alguns casos, foram completamente resolvidas utilizando SIS-HR-CS GF AAS aplicando o método de correção dos mínimos quadrados.

A técnica SIS-HR-CS GF AAS possibilitou o desenvolvimento de um método simples, rápido, preciso e exato para a determinação de cádmio em amostras de fertilizantes e calcário. O sinal de fundo presente nas medidas foi prontamente resolvido com a aplicação de correção automática e não houve interferências espectrais.

Utilizando SS-GF AAS-ZBC foi possível o desenvolvimento de um método simples, rápido, preciso e exato para a determinação de cromo em amostras de fertilizantes e calcário. Investigações foram realizadas para o desenvolvimento de um método para a determinação de tálio, porém ocorreram interferências espectrais em algumas amostras, e que o ZBC não pode resolver, necessitando mais investigações. Os resultados para cada analito foram comparados por SS-HR-CS GF AAS e, na maioria dos casos, os valores foram compatíveis.

Vale ressaltar a alta sensibilidade dos métodos quando utilizado HR-CS GF AAS, além disso, sua alta capacidade de resolver interferências espectrais, o que foi primordial na quantificação em determinadas amostras. Os valores de LOD e LOQ encontrados foram menores e/ou compatíveis com os valores encontrados na literatura. Por fim, nenhuma das amostras investigadas apresentou concentração de chumbo, cádmio e cromo maior do que o estabelecido pela legislação brasileira para fertilizantes. Porém, mais investigações relacionadas às interferências espectrais nas determinações de chumbo e tálio são necessárias.

7. PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE OU DESDOBRAMENTO DO TRABALHO

Tendo em vista o que foi abordado neste trabalho, outras investigações são necessárias a fim de fornecer maiores dados e assim contribuir para uma maior abrangência dos assuntos relacionados. Para isto, as seguintes etapas ainda deverão ser seguidas:

- i)* Investigação mais detalhada para encontrar justificativas para as interferências observadas quando da determinação de tálio via SS-GF AAS-ZBC;
- ii)* Na linha de pesquisa de determinação de chumbo, haverá necessidade de retomar os trabalhos para fazer uma comparação entre o emprego de análise por suspensão e análise direta de sólidos;
- iii)* Está sendo feito em conjunto com o Prof. Dr. Rennan G. O. Araujo, do Laboratório de Química Analítica Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Campus São Cristovão, um trabalho de investigação para o desenvolvimento e otimização de métodos por SS-HR-CS GF AAS para a determinação de cobre e mercúrio em amostras de fertilizantes e corretivos agrícolas. Este trabalho fará parte de uma dissertação de mestrado (Sidnei de Oliveira Souza, aluno de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe - CAPES). Até o presente momento já foi desenvolvido e otimizado o método para mercúrio e feita a quantificação em diversas amostras. O método para cobre está ainda em fase de otimização;
- iv)* Um novo trabalho está sendo realizado, por um aluno de doutorado do grupo, para o desenvolvimento de método para a determinação simultânea de molibdênio e níquel em amostras de fertilizantes utilizando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua por amostragem sólida. Este trabalho está sendo feito conjuntamente com amostras de solo e vinho e vem revelando dados bastante promissores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ali, H.; Khan, E.; Sajad, M. A.; *Chemosphere* **2013**, 91, 869.
2. Khan, S., Hesham, A.E.-L., Qiao, M., Rehman, S., He, J.-Z., *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2010**, 17, 288.
3. Instrução Normativa nº 5 de 23 de fevereiro de 2007, MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Diário Oficial da União, anexo II, 2007.
4. Isherwood, K. F.; *Mineral Fertilizer Use and the Environment - Revised Edition*; International Fertilizer Industry Association; Paris, 2000.
5. Instrução Normativa SDA nº27 de 05 de junho de 2006, MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Diário Oficial da União nº 110, seção 1, páginas 15 e 16, 2006.
6. Savci, S.; *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2012**, 3, 77.
7. Instrução Normativa SDA Nº 24 de 20 de junho de 2007; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, 2007.
8. Tesfai, M.; Dressher, S.; *Wast Managemen*, **2009**, 29, 851.
9. Malavolta, E.; *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*, Produquímica; São Paulo, 1994.
10. Dias, V. P.; Fernandes, E.; *Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética*; BNDES Setorial; Rio de Janeiro, 2004.
11. Nziguheba, G.; Smolders, E.; *Sci. Total Environ.* **2008**, 390, 53.
12. Cheney, M. A.; Swinehart, J. H.; *J. Am. Water Resour. As.* **1998**, 53, 1051.
13. Rose, S.; Ghazi, A.M.; *Atlanta. Environ. Geol.* **1998**, 36, 364.
14. Shokes, T. E.; Moller, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 282.
15. Europe's Environment: The 3rd Assessment, European Environment Agency, Office for Official Publication of E. C., Luxembourg, 2003.
16. Raicevic, S. S.; Kaludjerovic-Radoicic, T.; Zouboulis, A.I.; *J. Hazard. Mat. B* **2005**, 117, 41.
17. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2012, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2012.
18. www.anda.org.br/, acessado em abril de 2013.
19. Toxicological profile for lead, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services, agosto de 2007.

20. Nevin, R.; *Environ. Res.* **2007**, 104, 315.
21. Voors, A. W.; Shuman, M. S.; Johnson, W. D.; *Environ. Health* **1982**, 37, 98.
22. Patra, R. C.; Swarup, D.; Dwivedi, S.; *Toxicology* **2001**, 162, 81.
23. Rosenberg, C. E.; Fink; N. E., Salibian, A.; *Acta Toxicol. Arg.* **2007**, 15, 16.
24. Bellinger, D. C.; *Curr. Opin. Pediatr.* **2008**, 20, 172.
25. Rastogi, S. K.; *Ind. J. Occup. Env. Med.* **2008**, 12, 103.
26. Khalid, G.; Fartosi, A. L.; *J. Dohuk Univ.* **2008**, 11, 62.
27. Upasani, C. D.; Khera, A.; Balaraman, R.; *Ind. J. Exp. Biol.* **2001**, 39, 70.
28. Lima, É. S.; Abdalla, D. S. P.; *Braz. J. Pharm. Sci.* **2001**, 37, 293.
29. Toxicological profile for cadmium, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services, setembro de 2012.
30. Järup, L.; Akesson, A.; *Toxicol. Appl. Pharm.* **2009**, 238, 201.
31. Zheng, L.; Wu, K.; Li, Y.; Qi, Z.; Han, D.; Zhang, B.; Gu, C.; Chen, G.; Liu, J.; Chen, S.; Xu, X.; Huo, Z.; *Environ. Res.* **2008**, 108, 15.
32. Guo, Y.; Huo, X.; Li, Y.; Wu, K.; Liu, J.; Huang, J.; Zheng, G.; Xiao, Q.; Yang, H.; Wang, Y.; Chen, A.; *Sci. Environ.* **2010**, 408, 3113.
33. Järup, L.; Alfvén, T.; *Biomaterials* **2004**, 17, 505.
34. Trzcinka-Ochocka, M.; Jakubowski, M.; Szymczak, W.; Janasik, B.; Brodzka, R.; *Environ. Res.* **2010**, 110, 286.
35. Jin, T.; Nordberg, G.; Ye, T.; Bo, M.; Wang, H.; Zhu, G.; Kong, Q.; Bernard, A.; *Environ. Res.* **2004**, 96, 353–359.
36. Lewis, G. P.; Coughlin, L. L.; Jusko, W. J.; Hartz, S.; *Lancet* **1972**, 299, 291.
37. Hallare, A. V.; Schirling, M.; Luckenbach, T.; Kohler, H.R.; Triebkorn, R.; *J. Thermal. Biol.* **2005**, 30, 7.
38. Cheng, S. H.; Chan, P. K.; Wu, R. S. S.; *Aquatic Toxicol.* **2001**, 52, 61.
39. Waalkes, M. P.; *Mutat. Res.* **2003**, 533, 107.
40. Toxicological profile for Chromium, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services, setembro de 2012.
41. Tao, S.; Winstead, C. B.; Xian, H.; Soni, K.; *J. Environ. Monit.* **2002**, 4, 815.
42. Toxicological profile for thallium, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services, julho de 1992.

43. J. Falbe, M.; Reglitz, R.; *Chemie Lexikon*, 9^o ed, Georg Thieme, Stuttgart, 1992.
44. Cavanagh, J. B.; Fuller, N. H.; Johnson, H. R.; Ruge, P.; *Q. J. Med.* **1974**, 43, 293.
45. Saha, A.; *Indian J. Occup. Environ. Med.* **2005**, 9, 53.
46. Clarke, L. B.; Sloss, L. L.; *Trace elements–emissions from coal combustion and gasification*; London: IEA Coal Research; 1992.
47. Campos, M. L.; da Silva, F. N.; Neto, A. E. F.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2005**, 40, 361.
48. Javied, S.; Mehmood, T.; Chaudhry, M. M.; Tufail, M.; Irfan, N.; *Microchem. J.*, **2009**, 91, 94
49. Milinović, J.; Lukić, V.; Nikolić-Mandić, S.; Stojanović, D.; *Pestic. Phytomed. (Beograd)* **2008**, 23, 195.
50. Macedo, S. M.; Jesus, R. M.; Garcia, K. S.; Hatje, V.; Queiroz, A. F. de S.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2009**, 80, 974.
51. Aydin, I.; Aydin, F.; Saydut, A.; Gulhan, E.; Hamamci, C.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 247.
52. Hagen, B.; Howard, K.; *Conc. Col. J. Anal. Chem.* **2011**, 2, 51.
53. Rui Y.K., Hao, J., Rui F., *J. Saudi Chem. Soc.* **2012**, 16, 89.
54. Borges, R. A.; Becker, M. E.; Lequeux, C.; Vale, M. G. R.; Ferreira, S. L. C.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta B* **2011**, 66, 529.
55. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^o ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
56. Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *Revista Analytica* **2005**, 18, 58.
57. Froes, R. E. S.; Windmöller, C. C.; da Silva, J. B. B.; *Revista Analytica*, **2006**, 23, 32.
58. Schlemmer, G.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta B* **1986**, 41, 1157.
59. Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Welz, B.; Lima, E. C.; *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 1859.
60. Borges, G.; Dias, L. F.; da Veiga, M. A. M. S.; Curtius, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 291.
61. Baralkiewicz, D.; Gramowska, H.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 510, 249.
62. Acar, O.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 545, 244.
63. Bianchin, L.; Nadvorny, D.; da Silva, A. F.; Vale, M. G. R.; da Silva, M. M.; dos Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Microchem. J.* **2006**, 82, 176.

64. Araujo, R. G. O.; Oleszczuk, N.; Rampazzo, R. T.; Costa, P. A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2008**, 77, 400.
65. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
66. Welz, B.; Vale, M. G. R.; Borges, D. L. G.; Heimann, U.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 2085.
67. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M. G. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 220.
68. Welz, B.; Vale, M. G. R.; da Silva, M. M.; Becker-Ross, H.; Huang, M. D.; Florek, S.; Heitmann, U.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 1043.
69. Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; da Silva, M. M.; Heitmann, U.; *Spectrochim. Acta B* **2008**, 63, 337.
70. Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 137.
71. Araujo, R. G. O.; Welz, B.; Vignola, F.; Becker-Ross, H.; *Talanta* **2009**, 80, 846.
72. Resano, M.; Flórez, M. R.; García-Ruiz, E.; *Spectrochim. Acta B* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.004>.
73. Krug, F. J.; *Métodos de Preparo de Amostras*, 6^o ed., CENA/USP, São Paulo - SP 2006.
74. Araujo, G. C. L.; Gonzalez, M.; *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 2121.
75. Vale, M. G. R.; Oleszczuk, N.; dos Santos, W. N. L.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, 41, 377.
76. Bendicho, C.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1991**, 6, 353.
77. Kurfürst, U.; *Solid Sample Analysis*, Springer, Heidelberg, 1988.
78. Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 1835.
79. Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; *Microchem. J.* **2010**, 96, 102.
80. Santos, L. M. G.; Araujo, R. G. O.; Welz, B.; Jacob, S. C.; Vale, M. G. R.; Becker-Ross, H.; *Talanta* **2009**, 78, 577.
81. Cal-Prieto, M. J.; Felipe-Sotelo, M.; Andrade, A.; Lopez-Mahia, J. M.; López-Mahía, P.; Muniategui, S.; Prada, D.; *Talanta* **2002**, 56, 1.
82. Magalhães, C. E. C.; Arruda, M. A. Z.; *Química Nova* **1998**, 21, 459.
83. Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B.; *Talanta* **1999**, 50, 1035.

84. Ferreira, S. L. C.; Miró, M.; Silva, E. G. P.; Matos, G. D.; Reis, P. S.; Brandão, G. C.; Santos, W. N. L.; Duarte, A. T.; Vale, M. G. R.; Araujo, R. G. O. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2010**, 45, 44.
85. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2° ed. (Gold Book). Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1997.
86. Borges, D. L. G.; da Silva, A. F.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2006**, 21, 763.
87. Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Piñeiro, A.; Moreda-Piñeiro, J.; Bermejo-Barrera, A.; *Microchim. Acta* **1998**, 129, 71.
88. Campillo, N.; Viñas, P.; López-García, I.; Hernández-Córdoba, M.; *Talanta* **1998**, 46, 615.
89. Miller-Ihli, N. J.; *Anal. Chem.* **1992**, 64, 964.
90. Zong, Y. Y.; Parsons, P. J.; Slavin, W.; *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 1031.
91. Damin, I. C. F.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 1037.
92. Lepri, F. G.; Welz, B.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Bohrer, D.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; *Spectrochim. Acta B* **2010**, 65, 24.
93. Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Klassen, A.; Heitmann, U.; *Spectrochim. Acta B* **2004**, 59, 841.
94. Slavin, M.; Manning, D. C.; Carnrick, G. R.; *At. Spectrosc.* **1981**, 2, 137.
95. Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Andrade, J. B.; *Talanta* **2013**, 115, 55.