



Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO POR
ICP-MS APÓS VOLATILIZAÇÃO EMPREGANDO
COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS**

Rochele Sogari Picoloto

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO POR
ICP-MS APÓS VOLATILIZAÇÃO EMPREGANDO
COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS**

por

Rochele Sogari Picoloto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2011

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO POR
ICP-MS APÓS VOLATILIZAÇÃO EMPREGANDO
COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS**

elaborada por

ROCHELE SOGARI PICOLOTO

Como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Érico Marlon de Moraes Flores - Orientador (UFSM-RS)

Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Márcia Foster Mesko (UFPeI-RS)

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação neste trabalho, pela confiança, pela amizade e pelo exemplo de dedicação profissional.

Ao **Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin**, pelas contribuições feitas durante o decorrer deste trabalho e pela participação na banca examinadora.

A **Prof. Dr^a. Márcia Foster Mesko**, pela participação na banca examinadora, pelas contribuições feitas para o aprimoramento deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pela co-orientação, pela amizade, pelo exemplo profissional e pelas contribuições feitas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos **Profs. Dr. José Neri Gottfried Paniz e Edson Irineu Müller**, pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como a amizade e convívio.

Ao **Prof. Günter Knapp, Helmar Wiltsche e Brigitte Maichin**, Graz University of Technology, Department of Analytical Chemistry, Micro and Radiochemistry, Graz, Áustria, pela idéia inicial deste trabalho.

A **Msc. Juliana Severo Fagundes Pereira**, pela amizade e por participar da banca de qualificação deste trabalho.

Aos colegas do **LAQIA**, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial aos colegas **Camila de Lellis Knorr, Cezar Augusto Bizzi, Fabiane Goldschmidt Antes e Paola de Azevedo Mello**, pela colaboração prestada na execução deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do PPGQ, **Ademir e Valéria**, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais **Benjamim e Marieta** e a minha irmã **Carina**, pelo amor incondicional, pelo suporte, e por sempre acreditarem e incentivarem minhas decisões. Obrigada por tudo!

"A principal meta da educação é criar homens que sejam capazes de fazer coisas novas, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam criadores, inventores, descobridores. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de criticar, verificar e não aceitar tudo que a elas se propõe."

Jean Piaget

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	Xi
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. SOLO - GENERALIDADES E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	4
2.1.1. Arsênio.....	5
2.1.2. Bismuto.....	5
2.1.3. Cádmio.....	6
2.1.4. Chumbo.....	6
2.1.5. Mercúrio.....	7
2.1.6. Selênio.....	7
2.2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE SOLOS.....	8
2.2.1. Fusão.....	9
2.2.2. Piroidrólise.....	11
2.2.3. Extração.....	12
2.2.4. Decomposição por via úmida em sistemas fechados.....	13
2.2.4.1. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional.....	14
2.2.4.2. Decomposição por via úmida em sistemas fechados com aquecimento por radiação micro-ondas.....	15
2.2.5. Métodos de Combustão.....	18
2.2.5.1. Combustão em sistemas abertos.....	19

2.2.5.1.1. Tubo de combustão.....	19
2.2.5.1.2. Combustão por via seca.....	20
2.2.5.1.3. Combustão à baixa temperatura com oxigênio excitado.....	21
2.2.5.2. Combustão em sistema dinâmico (Trace-O-Mat).....	22
2.2.5.3 Combustão em sistemas fechados.....	23
2.2.5.3.1 Bomba de combustão.....	24
2.2.5.3.2 Frasco de Schöniger.....	25
2.2.5.3.3. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	26
2.3. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS.....	30
2.3.1. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	33
3.2. REAGENTES.....	36
3.3. AMOSTRAS.....	37
3.3.1. Preparo das amostras.....	37
3.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICRO-ONDAS.	38
3.5. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO DOS FRASCOS.....	38
3.6. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS.....	39
3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	39
3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	39
3.7. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS (MIC).....	42
3.7.1. Determinação do intervalo de tempo de queima da amostra.....	42
3.7.2. Determinação da massa máxima de amostra decomposta por MIC.....	43
3.7.3. Avaliação da solução absorvedora.....	43
3.7.4. Avaliação do tempo de programa de decomposição por MIC.....	43
3.7.5. Determinação do pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão.....	44
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46

4.1. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICRO-ONDAS.....	46
4.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO.....	46
4.2.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação por micro-ondas.....	46
4.2.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC).....	48
4.2.3.1. Avaliação dos parâmetros relacionados ao método de combustão iniciada por micro-ondas.....	48
4.2.3.1.1. Determinação do intervalo de tempo de combustão.....	49
4.2.3.1.2. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão.....	50
4.2.3.1.3. Escolha do material utilizado como auxiliar na combustão da amostra de solo.....	51
4.2.3.1.4. Avaliação da solução absorvedora e do intervalo de tempo do programa de irradiação.....	53
4.2.3.1.5. Influência da massa de amostra e de celulose microcristalina.....	62
4.2.3.2. Ensaio adicionais para Hg.....	65
5. CONCLUSÕES.....	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Tubo de combustão 1) recipiente de porcelana para a amostra; 2) tubo contendo catalisador de platina; 3) tubo preenchido com CuO; 4) tubo contendo mistura de PbO ₂ e PbCrO ₄ + Ag; 5) tubo contendo um material dessecante; 6) tubo contendo ascarita; 7) tubo de proteção contendo dessecante e ascarita (adaptado de Anderson, 1987). ^{3b}	19
Figura 2.	Sistema de decomposição a baixa temperatura com oxigênio excitado. ^{3b}	21
Figura 3.	Sistema de decomposição por combustão em sistema dinâmico - Trace-O-Mat [®] (Adaptado de Barin, 2006) ¹⁶	22
Figura 4.	Bomba de Combustão (Adaptado de Barin, 2006) ¹⁶	24
Figura 5.	Frasco de Schoniger (Adaptado de Barin, 2006) ¹⁶	25
Figura 6.	Sistema de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado desenvolvido por Barin (adaptado de Barin, 2003). ¹⁵	27
Figura 7.	Frasco e suporte de quartzo utilizado para a combustão iniciada por micro-ondas (cortesia da referência 73).....	28
Figura 8.	(a) Forno de micro-ondas Multiwave 3000 [®] (b) rotor equipado com oito frascos de quartzo utilizados para a decomposição de amostras. ⁷⁶	33
Figura 9.	Preparo do comprimido de solo e celulose microcristalina. (1) amostra de solo e celulose microcristalina, (2) solo e celulose microcristalina homogeneizados, (3) comprimidos de solo e celulose microcristalina para a decomposição por MIC.....	38
Figura 10.	Suporte de quartzo utilizado no método de decomposição por MIC (cortesia da referência 73).....	40
Figura 11.	(1) Frasco de quartzo com suporte contendo a amostra de solo para a digestão por MIC (2) imagem aproximada do comprimido de solo e celulose microcristalina.....	40
Figura 12.	(1) Ponteira de PTFE utilizada para entrada de O ₂ nos frascos de decomposição (2) etapa de pressurização dos frascos de decomposição por MIC.....	41

Figura 13.	Visualização da combustão de 100 mg de amostra de solo com 500 mg de celulose microcristalina.....	42
Figura 14.	Sequência dos parâmetros avaliados no método de MIC para decomposição de amostra de solo e celulose microcristalina e posterior determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS....	45
Figura 15.	Pressão máxima atingida durante a decomposição por MIC para a mistura de solo e celulose microcristalina. Pressão inicial de 20 bar de oxigênio (n = 3).....	50
Figura 16.	Resultados empregando solução absorvedora a) HNO_3 0,25 a 14 mol L^{-1} ; b) HCl 0,25 a 12 mol L^{-1} ; c) foi mantida fixa a concentração em 0,20 mol L^{-1} de HCl e variada a concentração de HNO_3 na decomposição de amostra de solo e posterior determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS (n = 3).....	54
Figura 17.	Resultados empregando solução absorvedora HCl 4 mol L^{-1} e HNO_3 2 mol L^{-1} na decomposição de amostra de solo e posterior determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS (n = 3).....	57
Figura 18.	Efeito do tempo de refluxo na decomposição de amostras de solo. Foi utilizada como solução absorvedora HCl 4 mol L^{-1} e HNO_3 2 mol L^{-1} (n = 3).	58
Figura 19.	Resultados obtidos da decomposição de amostra de solo por MIC sem adição de celulose microcristalina. Foi utilizado HCl 4 mol L^{-1} + HNO_3 2 mol L^{-1} como solução absorvedora (n = 3).....	63
Figura 20.	Influência na volatilização de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se de solos com uso de A) 300 mg B) 500 mg de celulose microcristalina. Foi utilizado HCl 4 mol L^{-1} e HNO_3 2 mol L^{-1} como solução absorvedora (n = 3).....	64
Figura 21.	Aspecto do comprimido com 300 mg de solo + 300 mg celulose microcristalina: (a) antes aplicação de MIC, (b) após a decomposição por MIC.....	65
Figura 22.	Influência da solução absorvedora para determinação de Hg em amostra de solo após MIC usando água, HCl e HNO_3 0,25 mol L^{-1} . A determinação de Hg foi feita por CVG-ICP-MS (n = 3).	66
Figura 23.	Estabilidade do Hg em solução após MIC (solo A) com 6 mL de solução absorvedora. As determinações foram feitas por CVG-ICP-MS (n = 3).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Trabalhos envolvendo a determinação de elementos-traço em solos por diferentes técnicas analíticas.....	32
Tabela 2.	Condições operacionais para a determinação de As , Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS, Hg por CVG-ICP-MS e As por ICP OES.....	34
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de solo por via úmida em sistema fechado com radiação assistida por micro-ondas (Sistema Ethos 1- Milestone)*	39
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.....	41
Tabela 5.	Concentração de As, Cd, Bi, Hg, Pb e Se, (em $\mu\text{g g}^{-1}$) após decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Determinação feita por a) ICP-MS, b) ICP OES, c) CVG-ICP-MS (n = 6)...	47
Tabela 6.	Parâmetros observados durante a queima da amostra de solo e celulose microcristalina por MIC* (n = 3).....	49
Tabela 7.	Concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se, ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de celulose microcristalina* (n = 3).....	52
Tabela 8.	Resultados obtidos para a decomposição de CRMs por MIC e posterior determinação de Bi, Cd, Hg e Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS e Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) por CVG-ICP-MS* (n = 3).....	60
Tabela 9.	Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS* (n = 3).....	61
Tabela 10.	Resultados obtidos para a decomposição de amostras de solo por MIC e determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS* (n = 3).....	62
Tabela 11.	Comparação entre o método de MIC e o método de decomposição por via úmida recomendado pela EPA (3051 A e 3052).....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM, do inglês, *American Society for Testing and Materials*.

CRM, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*.

CVG, geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor generation*.

CVG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor generation coupled to atomic absorption spectrometry*.

CVG AFS, espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor generation coupled to atomic fluorescence spectrometry*.

d.i, diâmetro interno.

DRC-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com uso de cela dinâmica de reação, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry using dynamic reaction cell*.

ED-P-XRF, fluorescência de raios-X e energia dispersiva polarizada, do inglês, *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with polarized excitation*.

EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês, *United States Environmental Protection Agency*.

ETV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado a vaporização eletrotérmica, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry coupled electrothermal atomization*.

F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*.

FI, injeção em fluxo, do inglês, *flow injection*.

GC-MIP-AED, cromatografia a gás acoplada a detecção por emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, do inglês, *gas chromatography with microwave-induced plasma and atomic-emission detection*.

GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*.

HG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês, *hydride-generation atomic absorption spectrometry*.

HPA, sistema de decomposição em alta temperatura e pressão, do inglês, *high pressure asher*.

IC, cromatografia de íons, do inglês, *ion chromatography*.

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*.

ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*.

ISE, eletrodo íon seletivo, do inglês, *ion selective electrode*.

LA-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ablação com laser, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry coupled laser ablation*.

LEAFS-ETA, espectrometria de fluorescência atômica com atomização eletrotérmica e ablação com laser, do inglês, *laser induced atomic fluorescence coupled vapor laser and electrothermal atomization*.

MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*.

m/m, massa por massa.

m/z, razão massa carga.

MW, micro-ondas, do inglês, *microwave*.

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês, *neutron activation analysis*.

p.a., para análise.

PTFE, politetrafluoretileno, do inglês, *polytetrafluoroethylene*.

RSD, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*.

SS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos, do inglês, *solid-sample graphite-furnace atomic absorption spectrometry*.

v/v, volume por volume.

Trace-O-Mat, nome comercial do sistema de decomposição em sistema dinâmico.

RESUMO

Neste trabalho foi proposto o uso da combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado (MIC) para a decomposição de amostras de solos e posterior determinação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Amostras de solo (até 300 mg) foram misturadas com celulose microcristalina (300 ou 500 mg), homogeneizadas e prensadas na forma de comprimidos. Após posicionamento no suporte e introdução no frasco de combustão, o sistema foi pressurizado com 20 bar de O₂ sendo utilizada uma solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ (50 µL) como iniciador da combustão. Foram investigadas diferentes soluções absorvedoras (HNO₃, HCl, HNO₃ + HCl, H₂O), bem como o tempo da etapa de refluxo (5 ou 10 min). A exatidão do método proposto foi avaliada pelo uso de materiais de referência certificados (CRM) de solos e de sedimentos em diferentes soluções absorvedoras. Utilizando água ou uma solução de HNO₃ ou HCl (0,25 mol L⁻¹) foi obtida uma concordância superior a 96% para Hg. Para Bi, Cd e Se, os resultados apresentaram uma concordância maior que 95% com uma solução HCl 0,20 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,50 mol L⁻¹. Ainda, com a utilização de HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ foi obtida concordância superior a 94% para todos os elementos estudados (As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se). Os limites de detecção para As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se por ICP-MS foram 0,015; 0,005; 0,002, 0,006, 0,012 e 0,014 µg g⁻¹, respectivamente (considerando 300 mg de amostra de solo). O método proposto apresenta como principal vantagem a volatilização e separação completa dos analitos da matriz evitando possíveis interferências na técnica de determinação. Além disso, quando comparado ao método de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas, o método proposto apresenta a vantagem de dispensar o uso de ácidos conconcentrados para a decomposição das amostras de solo. Ademais, o uso da combustão permite que sejam digeridas até 8 amostras simultaneamente em apenas 25 min. Por fim, são utilizados apenas água ou ácidos diluídos para a absorção de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se, o que representa um importante aspecto de acordo com as recomendações da Química Verde.

ABSTRACT

In this work the microwave-induced combustion (MIC) method was proposed for the decomposition of soil samples and subsequent determination of As, Bi, Cd, Hg, Pb and Se by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Soil samples (up to 300 mg) were mixed with microcrystalline cellulose (300 or 500 mg), homogenized and pressed as pellets. Pellets were positioned in a holder that was introduced in a quartz vessel. The system was pressurized with 20 bar of oxygen and ammonium nitrate solution (50 μL of 6 mol L^{-1}) was used as aid for the ignition step. The type and concentration of absorbing solution (diluted or concentrated nitric or hydrochloric acids, their mixtures, or even water), as well as the use of a reflux step (5 or 10 min) after combustion were studied. Accuracy was evaluated using of certified reference materials (CRM) of soil and sediment. Using water, HNO_3 or HCl (0.25 mol L^{-1}) the agreement for Hg was better than 96%. For Bi, Cd and Se the agreement was better than 95% using 0.20 mol L^{-1} HCl + 0.50 mol L^{-1} HNO_3 . Using HCl 4 mol L^{-1} HNO_3 and 2 mol L^{-1} the agreement was better than 94% for all analytes (As, Bi, Cd, Hg, Pb and Se). The detection limits by ICP-MS were 0.015, 0.005, 0.002, 0.006, 0.012, 0.014 $\mu\text{g g}^{-1}$ for As, Bi, Cd, Hg, Pb and Se, respectively (using 300 mg of sample). The main advantage of the proposed method is related to the complete separation of the analyte from sample matrix avoiding possible interferences in the determination step. Moreover, when compared with microwave-assisted wet digestion, MIC minimized the use of concentrated acids and up to eight samples could be simultaneously digested in 25 min. Taking into account that only diluted acids were suitable for absorption of As, Bi, Cd, Hg, Pb and Se the proposed MIC method can be considered as in agreement with the green chemistry recommendations.

1. INTRODUÇÃO

A presença de elementos traço no solo deve-se, principalmente, a fatores naturais ou é resultado da poluição por diferentes fontes tais como, a deposição atmosférica, o excessivo uso de produtos agroquímicos e o descarte de resíduos industriais e urbanos. Esses elementos podem ser facilmente transferidos para os corpos d'água para as plantas podendo, então, chegar aos seres humanos. Uma das alternativas para avaliar o grau de contaminação de um solo é através da determinação dos elementos químicos presentes, os quais, mesmo em baixas concentrações, podem ser potencialmente tóxicos.⁷⁵

Diversas técnicas analíticas podem ser utilizadas para a determinação de elementos traço em solos. Entretanto, com exceção das técnicas que permitem a introdução direta de sólidos, é necessário, previamente, submeter a amostra de solo a um método de decomposição adequado visando à eliminação da matriz e à obtenção dos analitos em uma solução compatível com a técnica de determinação.^{9,113}

Em geral, a escolha do método de preparo de amostras é importante para a obtenção de resultados precisos e exatos. Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos para a decomposição de amostras de solo. O método mais amplamente utilizado para o preparo de amostras de solo é a decomposição por via úmida.^{53,67,89,116,126} Geralmente, é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos minerais, sob aquecimento, em frascos abertos ou fechados. A decomposição por via úmida em sistemas abertos é amplamente utilizada e apresenta algumas vantagens, dentre elas, a massa de amostra relativamente alta que pode ser empregada. Entretanto, apresenta desvantagens tais como o risco de contaminação pelo meio externo e a perda de analitos voláteis. Por outro lado, frascos fechados permitem o uso de temperaturas mais elevadas, havendo aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados e com menor risco da perda de analitos por volatilização. Mais recentemente, estes sistemas tem sido amplamente empregados para a decomposição de amostras de solo onde, na maioria dos casos, é utilizado o aquecimento por radiação micro-ondas. Esses sistemas são, geralmente, equipados com sensores que monitoram a temperatura e a pressão durante os procedimentos e possibilitam maior segurança ao operador.^{41,59} Adicionalmente, mesmo que em número reduzido, são descritos na literatura diversos trabalhos que utilizam os métodos de fusão e de piroidrólise para a decomposição de amostras de

solo. No caso da fusão, excelentes resultados são encontrados para decomposição de solos, porém, com o inconveniente da necessidade de elevada quantidade de fundentes,^{30,70,114,122} o que pode resultar em interferências em técnicas espectrométricas, como é o caso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).^{44,64} Além disso, as altas temperaturas empregadas podem levar à perda espécies voláteis. No caso da piroidrólise, este método apresenta diversas vantagens para a decomposição de amostras de solo, tais como, a completa separação do analito da matriz. Entretanto, este método é aplicado, normalmente, para analitos voláteis e apenas uma amostra pode ser processada em cada ciclo de aquecimento.^{35,106} Métodos de extração também tem sido amplamente empregados para o preparo de amostras de solos e permitem o uso de massas elevadas de amostra.³³ Porém, utilizam, geralmente, reagentes concentrados e despendem muito tempo. Além disso, a matriz da amostra não é totalmente eliminada o que pode, também, causar interferências na técnica de determinação.

Dentre os procedimentos de combustão em sistema aberto, pode-se citar o tubo de combustão, que é utilizado para a decomposição de amostras de solo e posterior determinação de halogênios. Entretanto, nestes sistemas há risco de perdas de analitos por volatilização. Por outro lado, o uso de métodos de combustão em sistema fechado apresentam como principais vantagens a minimização dos riscos de contaminação e de perda de analitos por volatilização. Nestes métodos, a amostra é submetida à combustão em sistema fechado e os analitos são absorvidos em uma solução absorvedora adequada. Dentre eles, pode-se citar a bomba de combustão que permite o uso de massas de amostra relativamente altas, porém, apresenta a desvantagem de não permitir que seja aplicada uma etapa de refluxo, a etapa de arrefecimento do frasco é lenta, e pode ocorrer contaminação pelo material em que o frasco é constituído. O frasco de combustão de Schöniger também pode ser utilizado, porém não pode ser aplicada uma etapa de refluxo e somente massas reduzidas de amostras são utilizadas. Cabe destacar que, tanto para bombas de combustão, quanto para o frasco de combustão de Schöniger somente uma amostra é decomposta em cada ciclo. No caso dos solos, existem poucos trabalhos envolvendo a combustão em sistema fechado, provavelmente devido ao elevado teor de sílica que impede que a matriz seja eliminada no processo de queima.⁴⁶

Tendo em vista a necessidade de determinação de elementos traço, como As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se em amostras de solo, sem o uso de elevados volumes de ácidos concentrados e sem o risco de perda de analitos por volatilização, torna-se necessário a

busca por um método adequado de preparo para esse tipo de amostra. Com esse propósito, o método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) está sendo proposto neste trabalho para a decomposição de amostras de solo. Esse sistema apresenta as vantagens do uso de elevadas massas de amostra, tempo reduzido em relação aos procedimentos convencionais, além da possibilidade do uso de soluções absorvedoras diluídas ou até mesmo água. Este aspecto pode ser considerado como uma das grandes vantagens do uso do MIC frente aos demais métodos de decomposição para solo, visto que soluções com alto teor de ácido podem interferir nas técnicas de determinação.

Neste estudo, amostras de solo foram misturadas com celulose microcristalina com o objetivo de favorecer o processo de combustão. Assim, a combustão da celulose pode contribuir para o aumento da temperatura do sistema e, conseqüentemente, para a liberação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se do solo. A determinação dos analitos foi feita por ICP-MS e, para Hg, foi utilizado um sistema de geração de vapor frio (CVG) acoplado ao equipamento de ICP-MS. Por fim, cabe ressaltar que esta é a primeira vez que o método de decomposição por MIC está sendo aplicado para amostras de composição majoritariamente inorgânica, como é o caso do solo utilizado neste estudo. Além disso, a metodologia desenvolvida é inovadora no sentido da utilização apenas de ácidos diluídos e em consonância com os princípios recomendados pela Química Verde, a qual prioriza o uso de menores quantidades de reagentes com conseqüente redução da geração de resíduos.⁶

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão tem por objetivo descrever as principais características do solo e o comportamento de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se, bem como a importância de sua determinação em solos. Em seguida, serão descritos os principais procedimentos empregados para o preparo de amostras de solo, onde será dada ênfase aos procedimentos envolvendo a combustão. Finalmente, serão apresentadas as principais técnicas analíticas utilizadas para a determinação de elementos-traço em solo.

2.1. SOLO - GENERALIDADES E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os solos são constituídos de três fases: sólida (minerais e matéria orgânica), líquida (solução do solo) e gasosa (ar). Essas fases podem ser encontradas em diferentes proporções, dependendo de fatores como o tipo de solo e sua forma de utilização.²⁴

O solo pode ser contaminado por várias substâncias químicas, onde cabe destacar os elementos que, mesmo presentes em baixas concentrações, são potencialmente tóxicos e podem causar danos aos organismos vivos. Dentre os elementos traço que são comumente associados à poluição de solos, pode-se destacar As, Cd, Hg, Pb e Se. A presença destes elementos deve-se, principalmente, à deposição atmosférica, ao uso de inseticidas e herbicidas à deposição de rejeitos industriais e de resíduos gerados por indústrias de fertilizantes, de tintas e tecelagem, atividades de mineração e das metalúrgicas, dentre outros.⁷⁵

Os contaminantes podem estar presentes nas diferentes camadas do solo, podendo causar danos à atividade fisiológica das plantas e, também, à saúde dos seres humanos. De maneira geral, as condições químicas do solo, como pH e oxigenação, influenciam na mobilidade dos elementos, o que os torna mais ou menos biodisponíveis. Segundo Biddappa *et al.*²⁰, o aumento da mobilidade aumenta o risco dos elementos serem transferidos para a água e outros constituintes do ambiente. Dessa forma, as

propriedades dos solos podem influenciar no comportamento dos elementos, conforme será descrito a seguir para As, Cd, Bi, Hg, Pb e Se.

Os riscos que os elementos traço presentes no solo podem causar aos seres vivos evidenciam a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas, que possibilitem a determinação desses elementos em uma ampla faixa de concentração. A concentração desses elementos varia, geralmente, de acordo com o tipo de solo. Cabe ressaltar, que é indispensável a possibilidade da determinação destes elementos em nível de traço pois, mesmo em concentrações muito pequenas, diversos elementos são potencialmente tóxicos.

2.1.1. Arsênio

A presença de As no meio ambiente está, geralmente, relacionada às fontes de contaminação. Quando presente na cadeia alimentar, o As pode desencadear uma série de problemas à saúde, principalmente, devido a seu potencial carcinogênico para os seres humanos. Sua toxicidade varia de acordo com a espécie de As e com o organismo exposto.^{112a} No solo, o As pode ser encontrado nos estados de oxidação 3+ e 5+, entretanto, em solos anaeróbicos, os estados 3- e 0 também podem ocorrer. Geralmente, as espécies de As mais encontradas em solos, são^{60d}: As(OH)_3 , As(OH)_4^- , $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$, AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} .

As reações do As no solo são altamente dependentes da presença de oxigênio. Em solos ricos em oxigênio, os íons arsenatos são prontamente fixados por argilas, húmus e Ca e podem ser retidos mais fortemente por óxidos de Fe e Al hidratados. Em solos ácidos, pode haver a formação de H_3AsO_4 com mobilidade razoavelmente baixa.²⁹ Em solos com pH neutro a alcalino, especialmente aqueles com elevados teores de Na, pode ocorrer a formação de arsenato de sódio. No caso de solos com baixa concentração de oxigênio pode haver a formação de espécies de As metiladas, as quais podem ser volatilizadas do solo.

2.1.2. Bismuto

O Bi é considerado um elemento raro na crosta terrestre e, até o presente, existem poucos estudos com informações a respeito do seu comportamento no ambiente. Em solos seu conteúdo não excede $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e pode ser encontrado como bismita (Bi_2O_3), bismutinita (Bi_2S_3), bismutita ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), emplectita (CuBiS_2), onde a

forma $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ é a mais estável. O Bi também pode ocorrer como cristais metálicos associados a minérios de Ni, Co, Ag, Sn e U. Ainda, o Bi tem tendência a reprecipitação com óxidos hidratados de Fe e Mn.^{60e}

2.1.3. Cádmi

A presença de Cd em solos pode causar efeitos tóxicos aos organismos vivos, mesmo quando presente em concentrações muito pequenas. O Cd pode ser encontrado em solos que foram adubados com fertilizantes fosfatados e, dependendo da origem desse insumo agrícola, o Cd pode ser um contaminante, acumulando-se no solo.^{22,27}

Durante o intemperismo, o Cd pode ser transferido para a solução do solo originando íons complexos, como CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ e CdHCO_3^+ , além de quelatos orgânicos. Em ambientes naturais, a mais importante valência do Cd é seu estado $2+$.^{60a}

Os compostos de Cd tem elevada mobilidade no solo, sendo que esta característica é devida à capacidade de formar ligações fracas com a matéria orgânica, argilas, silicatos e óxidos. Essa característica é afetada em solos com pH maior que 6, visto que em pH 7, o Cd^{2+} pode co-precipitar com CaCO_3 ou precipitar como CdCO_3 . Além disso, a mobilidade do Cd^{2+} pode ser afetada pela presença de fosfatos, formando $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, devido ao uso de fertilizantes fosfatados. Dessa forma, a mobilidade e a biodisponibilidade em solos alcalinos é baixa.^{60b}

Em solos alagados, o CdS apresenta baixa solubilidade, o que resulta em baixa mobilidade. Este fato pode ser usado como uma vantagem para solos contaminados, pois limita a biodisponibilidade de Cd para as plantas. Por outro lado, solos que apresentam boa drenagem, tornam-se perigosos com relação a presença Cd, que pode ser transferido às plantas.

2.1.4. Chumbo

De maneira geral, a presença de Pb é, normalmente, um indicativo da contaminação ambiental. Sua presença no solo pode ser proveniente da rocha de origem ou, então, devido à poluição. Entretanto, nos últimos anos, a concentração de Pb aumentou devido ao crescimento de seu uso para fins industriais.⁷⁹

O solo é considerado um dos depósitos principais de Pb pois, ao alcançá-lo, este contaminante pode ocupar as camadas mais inferiores e permanecer indefinidamente.

De maneira geral, o Pb pode ser encontrado em solos na forma Pb^{2+} ou Pb^{4+} ocorrendo, predominantemente, na forma de PbS. Durante o intemperismo, o Pb pode se ligar a carbonatos, fosfatos, hidróxidos, argilas minerais, matéria orgânica e ao húmus. Possui comportamento similar aos metais alcalino terrosos e apresenta a habilidade de substituir Ba, K e Sr e, até mesmo, Ca nas plantas.^{60c}

2.1.5. Mercúrio

O Hg é um dos poluentes de maior risco para o equilíbrio ecológico e para a saúde humana, tendo em vista a elevada toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação através da cadeia alimentar.

Geralmente, o Hg é encontrado no solo na forma de HgS. Em solos com condições anaeróbicas, o HgS tem baixa mobilidade, o que dificulta a transferência deste elemento para o ambiente. Entretanto, a presença de micro-organismos neste tipo de solo pode favorecer a formação de compostos de organomercúrio.⁶⁹

Solos com pH ácido e condições oxidantes tendem a estabilizar o Hg na forma Hg^{2+} , a qual é complexada com a matéria orgânica, com grupos fenólicos e carboxílicos. Em pH alcalino, a adsorção do Hg^{2+} ocorre em óxidos, argilas e silicatos e em pH acima de 4 acontece a hidrólise de Hg^{2+} , originando o composto insolúvel $Hg(OH)_2$. Entretanto, a precipitação de $Hg(OH)_2$ limita a mobilidade do Hg.²⁹

2.1.6. Selênio

O Se é um dos elementos químicos de grande importância em diferentes áreas da pesquisa, devido a sua estreita faixa entre a necessidade nutricional e o seu potencial tóxico aos seres vivos.¹² No caso das plantas conhecidas como bioacumuladoras de Se, este elemento é útil para o seu desenvolvimento. Contudo, pode ser tóxico, para as plantas não acumuladoras.¹²⁹ Neste sentido, diversos estudos tem sido intensificados nos últimos anos em decorrência de incidentes de intoxicação de humanos e animais em regiões com solos contendo elevada quantidade de Se, como por exemplo, China, EUA e Venezuela¹². O Se do solo pode ser transferido para as plantas devido a sua similaridade com o enxofre, podendo substituí-lo, potencialmente, em aminoácidos, assim como em processos biológicos.⁶⁶

Normalmente, o Se presente no solo tende a estar associado a sulfetos. Durante os processos de intemperismo o Se é facilmente oxidado sendo levado a diferentes

formas, tais como Se^0 , Se^{2-} , SeO_3^{2-} e SeO_4^{2-} , onde o estado de oxidação é controlado pelo processo de oxidação-redução e pelo pH do solo.^{112b}

Em solos alcalinos e na presença de oxigênio, a forma SeO_4^{2-} é predominante. Este oxianion se liga fracamente a outros minerais, o que confere ao Se uma mobilidade relativamente alta. Em solos oxigenados e com pH ligeiramente ácido, prevalece a presença do íon SeO_3^{2-} , o qual apresenta baixa mobilidade devido às fortes ligações que faz com óxidos, aluminosilicatos ou precipita como seleneto de ferro. Em solos hidratados, com pH ácido e, rico em húmus, as formas insolúveis tendem a predominar e, por isso, a mobilidade e biodisponibilidade do Se é muito baixa. No entanto, em solos com pouco oxigênio há possibilidade de metilação do Se formando compostos voláteis e conferindo mobilidade.²⁹

2.2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA O PREPARO DE AMOSTRAS DE SOLOS

Para a etapa de determinação de elementos traço em materiais orgânicos e inorgânicos, com exceção das técnicas analíticas com amostragem direta de sólidos, é necessário que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa. Dessa forma, é imprescindível aplicar uma etapa de preparo de amostra, anteriormente à etapa de determinação dos analitos. Cabe ressaltar que a etapa de preparo pode ser considerada a etapa mais crítica da sequência analítica e, em geral, é nesta etapa que ocorrem a maior parte dos erros.^{9,113}

Os métodos de preparo consistem em submeter a amostra a um tratamento adequado para eliminar a matriz e reter os analitos em solução aquosa. Para este procedimento, é necessário levar em consideração a natureza da amostra e dos analitos, bem como a concentração dos analitos presentes na amostra e a técnica de determinação. O procedimento escolhido deve ser eficiente e, sempre que possível, ser simples, rápido, usar pequenos volumes de reagentes e apresentar elevada frequência analítica.⁶¹

Adicionalmente, essa etapa requer cuidados especiais com relação à possível contaminação oriunda das impurezas presentes nos reagentes, nos materiais e até mesmo no ar, as quais podem gerar valores altos para os brancos. Dessa forma, o uso de capelas de fluxo laminar, reagentes puros e sistemas de digestão de amostra com frasco fechado representam uma alternativa para minimizar os problemas gerados pela contaminação do ar. O quartzo pode ser considerado um dos materiais de pureza mais elevada e, dessa forma, o uso de frascos deste material pode minimizar o problema de

contaminação por esta fonte. Por fim, o uso de reagentes de alta pureza e a aplicação de um processo de purificação da água é a alternativa mais adequada para diminuição do risco de contaminação por parte dos reagentes.⁸

A seguir, serão abordados os principais métodos de preparo de amostras de solo e posterior determinação de metais por diferentes técnicas analíticas. Será dada ênfase aos métodos de digestão por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas, visto que este foi o método de referência utilizado neste trabalho. Ademais, será dada uma atenção especial aos métodos de preparo de amostra usando combustão em sistemas fechados, nos quais o método de combustão iniciada por micro-ondas proposto neste trabalho se enquadra.

2.2.1. Fusão

Este método é empregado, principalmente, para materiais inorgânicos insolúveis ou parcialmente solúveis em ácidos minerais concentrados, a quente. A fusão é adequada para materiais que formam soluções ácidas instáveis, apresentando componentes com tendência de precipitar, como a sílica. Assim, métodos envolvendo a decomposição por fusão são uma alternativa viável para a abertura de amostras com matrizes complexas e de difícil solubilização, tais como, solos com alto teor de sílica, cimentos, aluminatos, óxidos, minérios, entre outros.^{3a,118a} Embora este método possua custo relativamente baixo, apresenta como desvantagens a possibilidade de volatilização de determinados analitos, retenção dos analitos na superfície do cadinho, e contaminação pelo meio externo ou devido aos fundentes utilizados. Além disso, a solução obtida apresenta, normalmente, alto teor salino, podendo gerar interferências na etapa de determinação.^{44,64} Para a decomposição de amostras de solo, diferentes fundentes ou mistura deles são empregados, dentre os quais, pode-se citar: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2O_2 , LiBO_4 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.^{61,70}

Alguns autores utilizaram a fusão como método para decomposição de amostras de solo e posterior determinação de diversos elementos, dentre eles Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Pu, Re, Si, Ti e U, por diferentes técnicas analíticas. Na maioria dos casos, foram utilizadas combinações de fundentes e o aquecimento foi feito em forno do tipo mufla ou em chama com gás liquefeito de petróleo- O_2 . Para a verificação da exatidão do método, foram utilizados materiais de referência certificados (CRMs) de matriz semelhante a da amostra onde, de maneira geral, foram obtidas concordâncias maiores que 90%.^{30,70,114,122}

Entretanto, poucos trabalhos aplicaram a fusão para o preparo de amostras de solo e posterior determinação de elementos que são facilmente volatilizados a altas temperaturas, como por exemplo, As, Cd, Hg, Se. Hettipathirana,⁵⁷ utilizou a fusão para a decomposição de amostra de solo e posterior determinação Al, As, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, K, Mn, Na, P, Pb, Si, Ti por espectroscopia de fluorescência de raios-X e energia dispersiva polarizada (ED-P-XRF). Para todos os elementos, exceto para Cd, foram obtidas concordâncias entre 97 e 103%. Os resultados obtidos para a determinação de Cd nos CRMs não foram concordantes com os valores certificados, e isto foi atribuído pelos autores ao fato que a técnica utilizada para determinação não permite que baixas concentrações deste elemento sejam determinadas. Contudo, cabe ressaltar que as elevadas temperaturas utilizadas no método de fusão podem contribuir para as perdas por volatilização deste elemento.

Em outro trabalho, a fusão foi utilizada para o preparo de amostra de rochas e posterior determinação de Cl e Br. Neste trabalho, 250 mg de rocha e 2 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ foram adicionados a um cadinho de platina e submetidos ao aquecimento até a completa eliminação da solução de NaOH. Em seguida, foram adicionados 1,4 g de Na₂O₂ aos cadinhos, os quais foram inseridos em um forno tipo mufla à temperatura de aproximadamente 650 - 700°C, por 5 min. Após, foram adicionados 15 mL de H₂O para que os analitos retidos nas superfícies dos cadinhos fossem lixiviados. Em seguida as soluções foram transferidas para frascos de plásticos. Foram utilizados materiais certificados para avaliar a exatidão do método proposto por estes autores. Para a comparação dos resultados, tanto as amostras de rocha, como os CRMs foram digeridos por piroidrólise. Entretanto, os valores obtidos para Br em amostras de rocha, após aplicação de fusão e piroidrólise, não foram concordantes com os valores certificados. Os autores explicaram este fato considerando que a concentração de Br estava abaixo do limite de detecção das técnicas de determinação utilizadas no trabalho. Por este motivo, os autores adicionaram uma concentração conhecida dos analitos às amostras, antes de submetê-las a fusão. Neste ensaio, quando 200 µg Br e Cl foram adicionados às amostras de rochas, os resultados obtidos foram concordantes (entre 94 e 102%) com aqueles obtidos após a decomposição da amostra de rocha por piroidrólise e posterior determinação por IC, colorimetria e eletrodo íon seletivo.²³

2.2.2. Piroidrólise

A piroidrólise é um método de preparo de amostras geralmente empregado para matrizes inorgânicas e posterior determinação de halogênios, enxofre e boro. Este método consiste na hidrólise do analito com uso de altas temperaturas, onde os elementos são primeiramente volatizados e, logo, convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes. Os compostos voláteis são coletados numa solução apropriada. Em geral, são utilizadas soluções diluídas de carbonato de amônio e hidróxido de amônio como solução absorvedora.⁵

Na reação de piroidrólise, óxidos e hidróxidos de metais também são formados. Porém, estes são pouco voláteis nas temperaturas usualmente empregadas e permanecem no reator. Todavia, isso pode ser considerado uma vantagem, uma vez que permite separar o analito da matriz, minimizando possíveis interferências na etapa da determinação.^{117a} A liberação do analito acontece, geralmente, entre 700 e 1400 °C, mas temperaturas em torno de 1000 °C³⁶ são consideradas como adequadas para a maioria dos casos.

O aquecimento pode ser feito por uma chama ou forno, onde este último tem sido preferencialmente empregado devido à possibilidade de controle de temperatura. Os reatores podem ser construídos em quartzo, sílica fundida, platina, níquel ou cerâmica e a escolha desses materiais é feita de acordo com a capacidade de suportarem as altas temperaturas utilizadas na piroidrólise. Entretanto, deve-se observar a compatibilidade do analito com o material do reator pois, após a volatilização, pode haver recombinação.⁶¹

No caso de materiais refratários, além do uso de temperaturas elevadas, em muitos casos, é utilizado um reagente auxiliar para liberação do analito. Diversos compostos podem ser empregados na reação de piroidrólise, mas os óxidos ácidos são os mais adequados para a liberação quantitativa dos analitos, tais como: SiO₂, TiO₂, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, MoO₃, Cr₂O₃ e, na grande maioria dos casos, é escolhido o uso de V₂O₅. A escolha do reagente auxiliar depende do tipo de matriz e também dos analitos que se pretende determinar.¹¹⁹

A piroidrólise é uma alternativa viável para a decomposição de materiais sólidos com alta fração mineral difíceis de serem decompostos por outros métodos, como é o caso de solos. Quando comparada aos métodos de fusão e digestão por via úmida, apresenta a vantagem de separação do analito da matriz, o que minimiza consideravelmente as interferências na técnica de detecção. Entretanto, este método é limitado à determinação de elementos voláteis e, geralmente, massas de amostras

inferiores a via úmida podem ser utilizadas. Além disso, o uso deste método é, principalmente, recomendado para o preparo de amostra de solo para posterior determinação de halogênios, conforme será descrito a seguir.

O método da piroidrólise foi utilizado por Dressler *et al.*³⁵ e Rice¹⁰⁶ para o preparo de amostras geológicas e posterior determinação de Cl⁻¹⁰⁶ e de F⁻³⁵ por eletrodo íon seletivo (ISE). Em ambos os trabalhos, foi utilizado um reagente auxiliar de combustão: V₂O₅³⁵ uma mistura de SiO_{2(gel)}, WO₃ e KH₂PO₄.¹⁰⁶ Estes reagentes foram misturados à amostra sobre uma barqueta e inseridos em um tubo de quartzo posicionado no interior de um forno para aquecimento, onde temperaturas próximas de 1000 °C foram utilizadas. Soluções absorvedoras alcalinas foram utilizadas em ambos os trabalhos. Dressler *et al.*³⁵, avaliaram a exatidão do método com uso de CRM e obtiveram concordâncias maiores que 97%. No trabalho desenvolvido por Rice¹⁰⁶, o método foi avaliado pelo uso de adição de analito, e recuperações maiores que 99,5% foram obtidas.

2.2.3. Extração

Este método está baseado na lixiviação dos elementos químicos da matriz da amostra. Diversos elementos podem ser prontamente extraídos do solo com um uso de reagente apropriado ou, então por etapas seguidas de extração com diferentes reagentes. Ainda, a aplicação de ultrassom³³ e micro-ondas tem sido utilizada na busca de melhorar a eficiência de extração do analito da matriz.⁵²

De maneira geral, os solventes mais utilizados nos processos de extração são: ácidos, bases, surfactantes, agentes quelantes, sais ou agentes redox, os quais promovem a transferência dos elementos químicos do solo para a solução. Neste sentido, o EDTA foi utilizado para a extração de Pb de amostra de solo, onde foram feitas múltiplas adições de baixas quantidades deste reagente.^{42,43,118,132} A extração em batelada foi empregada para a lixiviação de Pb de amostras de solo, onde foram avaliados os seguintes extratores: NaCl:HCl:EDTA,⁸⁴ HCl:CaCl₂⁸⁵ EDTA:HNO₃³² e NaCl:HCl.^{34,127} Em outros estudos também foi avaliada a eficiência de extração de Cd, Pb e Zn com uso de EDTA,⁹³ HCl:CaCl₂.¹²⁰ Ainda, outros analitos também podem ser extraídos do solo, como As, Ni, Zn com HCl:H₃PO₄:H₂SO₄.^{40,82} Além desses analitos, Hg também pode ser facilmente liberado da matriz do solo com uso de um reagente adequado HCl:HNO₃ e NH₄OH,²¹ HNO₃:H₂SO₄:HCl.⁵²

De maneira geral, os métodos de extração são bastante utilizados para a lixiviação As, Cd, Hg e Pb de solos e para determinação por diferentes técnicas analíticas. Esses métodos são simples e, na maioria dos casos possibilitam o uso de massas elevadas de amostra. Entretanto, os reagentes utilizados são, geralmente, concentrados, o que aumenta a geração de resíduo e o risco de interferências na etapa de determinação. Além disso, os procedimentos precisam, normalmente, de ajustes exatos de pH e em alguns casos, do controle de temperatura. Adicionalmente, os métodos de extração não eliminam a matriz da amostra, o que poder interferir na etapa de determinação.¹

2.2.4. Decomposição por via úmida em sistemas fechados

De maneira geral, a decomposição por via úmida envolve a oxidação da matéria orgânica com uso de um meio oxidante. A maioria dos métodos utiliza um ácido ou uma combinação de ácidos minerais sob alta temperatura, sendo que o HNO₃ é o ácido com caráter oxidante mais amplamente utilizado. Os ácidos HCl, HClO₄, H₂SO₄, HF e H₃PO₄, bem como a combinação destes ácidos com H₂O₂ são utilizados em diversas aplicações. Este procedimento de preparo de amostra pode ser executado em frascos abertos ou fechados. Os sistemas equipados com frascos abertos são simples, de baixo custo e permitem o uso de elevadas massas de amostra, porém, apresentam como desvantagem o risco de perda de algumas espécies voláteis devido às altas temperaturas empregadas.

A utilização de sistemas de digestão em frascos fechados tornou-se uma tendência na área de preparo de amostra, visto que podem ser utilizadas temperaturas e pressões mais elevadas quando comparadas aos sistemas abertos, o que permite um aumento na eficiência de decomposição e, ainda, diminui o tempo, os riscos de contaminação e perdas de analito por volatilização.^{41,59} Entretanto, uma limitação deste método é o uso de massas de amostra menores em relação aos sistemas de digestão por via úmida com utilização de frascos abertos.

Diferentes formas de aquecimento são utilizadas para acelerar a reação de oxidação da matéria orgânica na digestão por via úmida. Dentre elas, está o aquecimento convencional, que consiste no aquecimento de um bloco metálico e posterior transferência de energia para os frascos de digestão. Ainda, há a possibilidade que o aquecimento ocorra por radiação micro-ondas, onde as micro-ondas atuam

diretamente no líquido, e a absorção dessa radiação é imediatamente convertida em calor, propiciando o aquecimento do meio reacional.

2.2.4.1. Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional

Os sistemas fechados de decomposição por via úmida com aquecimento convencional atualmente disponíveis consistem, geralmente, no uso de um bloco digestor ou uma estufa termostaticada.¹¹¹ Os frascos utilizados para a decomposição de amostra de solos são, normalmente, feitos em politetrafluoretileno (PTFE), o qual pode ser obtido com teor de pureza relativamente elevado, diminuindo riscos de contaminação. Este material apresenta a vantagem de possibilitar o uso de HF, essencial para decomposição de amostra com teor elevado de sílica. Uma limitação deste sistema está relacionada ao uso de temperaturas maiores que 240 °C, pois acima desta temperatura o PTFE pode perder a resistência física.⁶⁸

Alguns sistemas comerciais que utilizam a digestão de amostras em sistema fechado com aquecimento convencional estão disponíveis, dentre eles, a bomba Parr (*Parr Instrument Company, EUA*), com a disponibilidade do uso de frascos de TFM (PTFE quimicamente modificado) ou de inox.

Outro sistema fechado de digestão por via úmida é o HPA (do inglês: *High Pressure Asher*[®]). Esse sistema possibilita o uso de altas pressões e temperaturas, permitindo a redução do tempo de digestão, até mesmo, no caso de materiais de difícil decomposição.⁹¹ Os frascos utilizados neste sistema são, normalmente, feitos de quartzo, permitindo o uso de temperaturas de até 320 °C e pressão de, aproximadamente, 130 bar.

Acosta *et al.*² desenvolveram um estudo para a determinação de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn em amostras de solo por ICP-MS. Para a decomposição de solo foi utilizada uma mistura de HNO₃ e HClO₄ concentrados e frascos de TFM, sob aquecimento em um bloco metálico. Esse estudo foi desenvolvido para avaliar a contaminação de uma determinada área por esses elementos traço. Para avaliação da exatidão da metodologia utilizada, o mesmo procedimento foi aplicado a um material certificado de solo, onde as recuperações obtidas foram de 104 a 116% para Cd, 95 a 99% para Cr, 87 a 98% para Cu, 91 a 98% para Mg, 87 a 101% para Ni, 96 a 97% para Pb e 107 a 101% para Zn.

2.2.4.2. Decomposição por via úmida em sistemas fechados com aquecimento por radiação micro-ondas

De maneira geral, pode-se afirmar que o aquecimento por radiação micro-ondas proporciona decomposições mais rápidas e seguras do que aquelas feitas com aquecimento convencional. Além disso, a maioria dos sistemas comercializados para digestão de amostra por via úmida com uso de radiação micro-ondas são equipados com sensores para controle de temperatura e pressão, os quais permitem o uso de temperaturas e pressões mais elevadas e, assim, conferem maior eficiência na etapa de decomposição. Ainda, este método de digestão requer o uso de menor volume de ácidos concentrados e menor tempo quando comparados aos métodos de digestão com aquecimento convencional.

A decomposição de amostra de solo por via úmida assistida por micro-ondas é preconizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), através dos *Métodos 3051A*¹²³ e *3052*¹²⁴. Nestes métodos é recomendado que sejam utilizados 250 mg de solo (seco, moído e homogeneizado). A mistura ácida deve ser constituída dos ácidos HNO₃ e HCl e, em caso de amostras com alto teor de sílica é sugerido que seja utilizado HF. Nesse caso, é recomendado que sejam utilizados frascos de TFM. Cabe ressaltar que esses frascos resistem ao uso de pressão de 30 bar, valor recomendado que seja atingido durante o procedimento de decomposição de amostra. O equipamento de micro-ondas utilizado deve trabalhar com potência mínima de 600 W e temperatura de 180 °C.

Neste sentido, Bettinelli *et al.*¹⁹ avaliaram a eficiência de decomposição de amostras de solo e sedimentos por via úmida assistida por radiação micro-ondas em frascos fechados para a posterior determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Neste estudo, foram digeridos 250 mg de amostra de solo com 8 mL de água-régia e também com 8 mL água-régia + 2 mL de HF + 2 mL de H₃BO₃. O mesmo programa de aquecimento foi utilizado nos diferentes ensaios, aos quais foi aplicada potência uma máxima de 600 W, durante 40 min. A eficiência de decomposição foi avaliada pelo uso de CRMs. Com a utilização de água-régia, os autores obtiveram resultados com concordância entre 89 e 110%, exceto para Pb (82 - 89%) para os CRMs estudados. Entretanto, com o uso da mistura ácida HF/HNO₃/HCl/H₃BO₃ foram obtidas concordâncias entre 83 e 108%, onde os autores concluíram que a mistura dos 4 ácidos é apropriada para a decomposição de todos os materiais estudados e posterior determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por ICP OES.

Em um outro trabalho, Pantuzzo *et al.*⁹² avaliaram a eficiência de três métodos (A, B, C) de digestão por via úmida para a decomposição de amostra de solo de uma mineradora e posterior determinação de As por F AAS. O método A consistiu no uso de 500 mg de amostra e uma mistura de HNO₃:HCl:HF (5:15:10 mL) em frascos abertos com aquecimento convencional em bloco digestor, à 120 °C durante 4 horas. Nos métodos B e C a decomposição das amostras foi feita por via úmida assistida por micro-ondas, sendo que no método B foi utilizado um sistema de alta pressão e temperatura e, no método C, o sistema foi de média pressão e temperatura. Nos métodos B e C foram utilizadas massas de 100 mg de amostra com a mistura ácida HNO₃:HCl:HF (4:2:2 mL). No método B foi adicionado H₃BO₃ e o programa de aquecimento foi repetido. O programa de aquecimento utilizado nos métodos B e C consistiu das seguintes etapas: *i*) 250 W (5 min); *ii*) 400 W (5 min); *iii*) 500 W (5 min); *iv*) 600 W (10 min); *v*) 300 W (5 min), seguidos da etapa de arrefecimento por 10 min. A eficiência de decomposição dos três métodos propostos foi verificada pela adição de 10 ou 90% da concentração de As. Quando foi adicionado 10% de As, a recuperação do analito no método A, foi de 95%, no B, foi de 89,2% e no C foi de 106,1%. Quando foi adicionado o equivalente a 90% da concentração de As, o método A apresentou recuperação de 145,3%. Cabe ressaltar que nesse método foram utilizados frascos abertos e, dessa forma, os autores atribuíram esse resultado à possível contaminação pelo meio externo ou pelo elevado volume de reagente utilizado. Para o método B a recuperação foi de 92,8% e para o método C de 91,2%. Então, com base nas recuperações obtidas nos testes de adição de 10 e 90% de As 106,1 e 91,2% de recuperação, os autores concluíram que o método C foi o mais eficiente para a decomposição desse tipo de matriz.

Em um trabalho recentemente publicado⁸⁹ foi avaliado o desempenho de um procedimento de digestão de amostra de solo utilizando a digestão assistida por micro-ondas para a posterior determinação de As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn por ICP-MS e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Os parâmetros avaliados na etapa de decomposição foram: temperatura, tempo de digestão, potência de radiação micro-ondas e volume de ácido. Os melhores resultados foram obtidos quando utilizadas as seguintes condições: 160 °C, 25 min, 750 W e 13 mL de água-régia. A exatidão do método foi avaliada pelo uso de material de referência certificado (CRM), onde concordâncias entre 78 e 96% foram obtidas para todos os elementos.

Sandroni *et al.*¹⁰⁹ utilizaram a digestão por via úmida assistida por micro-ondas em sistema fechado para a decomposição de amostras de solos e sedimentos e posterior determinação de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, V e Zn por ICP OES.

Diferentes programas de aquecimento foram aplicados no forno de micro-ondas. No Programa 1 foram utilizados 400 W (6 min) e 1000 W (15 min) e no Programa 2 foram utilizados 250 W (2 min); 450 W (4 min) e 650 W (30 min), seguidos da etapa de arrefecimento dos frascos. Neste trabalho, foram utilizados 25 mg de amostra de CRMs, 4 mL de HNO₃ (conc.), 0,2 mL de HF (conc.) e 4 mL de H₂O. Com o uso do Programa 1, a concordância foi abaixo de 80% para todos os elementos. Entretanto, quando foi utilizado o Programa 2, concordâncias entre 90 e 100% foram obtidas para todos os elementos. Os autores atribuíram esse fato ao tempo reduzido do Programa 1 que não foi suficiente para a digestão completa das amostras de solos e sedimento marinho. Entretanto, o uso de tempo de digestão maior, mesmo que, com potências de radiação micro-ondas menores, no caso do Programa 2, é mais eficiente para a digestão de amostras de solo. Os limites de detecção para Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, V foram de 14, 1, 2, 2, 1, 3, 2, 2, 5 µg L⁻¹, respectivamente.

A digestão assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado foi proposta por Vieira *et al.*¹²⁶ como uma alternativa para a decomposição de amostras que contêm elevados teores de Si, com o uso de água-régia e HF. Entretanto, os autores ressaltam que essa mistura de HNO₃ e HF, pode provocar a precipitação de fluoretos de Al(III), Ca(II), Fe(III) e Mg(II) durante a digestão, impedindo a recuperação total desses elementos. Visando minimizar esse problema, foram avaliados quatro procedimentos aplicados a diferentes amostras de solos para determinação de Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, V e Zn por ICP OES. O procedimento mais eficiente envolveu a decomposição assistida por radiação micro-ondas, seguida da separação do material sólido residual com elevado teor de Si do sobrenadante ácido. A fração residual foi solubilizada usando HF concentrado e, após complexação com ácido bórico, essa solução foi misturada à fase líquida do digerido. A exatidão do procedimento proposto foi demonstrada aplicando o procedimento indicado pelo programa colaborativo *International Soil-Analytical Exchange* (ISE, Wageningen Agricultural University, Holanda) e em amostra certificada de solo que apresentou concordância entre 95 e 104% para Al, Ba, Cr, Fe, Mg, Mn, Zn e V, de 92,2% para Cu e 108,5% para Ca. Em relação ao desvio padrão relativo (RSD), foram obtidos valores menores que 3%, exceto para (Cr 8,9%) e (Cu 9,7%).

A decomposição por via úmida assistida por micro-ondas também foi aplicada para a decomposição de amostras de solo e posterior determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn, Al e Fe por ICP OES, onde foi utilizada uma mistura de HCl, HNO₃ e HF. O procedimento foi aplicado a um CRM, onde foi obtida concordância entre 82 e 116% e o

RSD foi menor que 5%.⁶⁷ O mesmo método (e mistura ácida) foi aplicado para a decomposição de amostras de solo e posterior determinação de Cd, Pb, Cr, Ni, As, Cu, Zn, Co, V, Mo por Lastincová *et al.*⁶². A mesma mistura ácida também foi utilizada por Ivanova *et al.*⁵⁹ para a decomposição de amostras de solo e sedimento e posterior determinação de lantanídeos, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Pb, Rb, Sr e Tl, por ICP-MS. Neste trabalho, foi adicionado HBO_3 ao final da etapa de preparo de amostra. Em um outro trabalho, foi feita a determinação Co, Cr, Cu, Hg e Pb por ICP-MS após a decomposição de amostras de solo com uso de HNO_3 , HCl e HClO_4 .¹¹⁶ Adicionalmente, HNO_3 e HF concentrados foram utilizados para decompor amostras de solo para posterior determinação de Cd por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com uso de cela dinâmica de reação (DRC-ICP-MS).⁵³

2.2.5. Métodos de Combustão

A combustão de uma substância orgânica envolve dois componentes: o combustível e o comburente, resultando em uma reação exotérmica, o que leva a formação de, principalmente, CO_2 e H_2O . Deste ponto de vista, a combustão representa um modo conveniente e efetivo para o tratamento de amostras de modo a se obter mínimos teores de carbono residual, o que evita problemas de interferência na etapa de determinação dos analitos.¹⁶

Os fenômenos envolvidos no processo de combustão são acompanhados da emissão de luz, a qual ocorre devido às transições eletrônicas dos átomos, íons e radicais, visto que se uma chama estiver em equilíbrio termodinâmico completo, os gases aquecidos emitem uma radiação contínua de acordo com a sua temperatura.^{18a} Geralmente, as combustões incompletas liberam fuligem, que são partículas sólidas, as quais podem se depositar nas superfícies frias.^{18b} Uma das grandes vantagens deste procedimento é utilizar apenas oxigênio para a etapa de decomposição, uma vez que este gás apresenta mínimos teores de elementos traço quando comparado com os ácidos inorgânicos, normalmente utilizados na digestão por via úmida.⁶⁵

A seguir, serão abordados alguns procedimentos para a digestão de amostras de solo envolvendo métodos de combustão em sistemas abertos e fechados.

2.2.5.1. Combustão em sistemas abertos

2.2.5.1.1. Tubo de combustão

O método do tubo de combustão tem sido utilizado para a digestão de amostras orgânicas. Este método consiste em oxidar a amostra no interior de um tubo sendo que os produtos voláteis gerados são carregados até uma solução absorvedora por meio de um fluxo de O_2 cuja função é auxiliar na etapa de combustão e no transporte dos gases voláteis gerados até a solução absorvedora.

O procedimento consiste em colocar a amostra em um recipiente de porcelana ou quartzo e posicioná-la no interior de um forno aquecido a temperaturas elevadas. A amostra é, então, vaporizada e os vapores são carregados pelo oxigênio até um catalisador de platina, utilizado para auxiliar no processo de oxidação da amostra. Este procedimento apresenta a vantagem de ser simples e barato. Entretanto, há sempre o risco de perda de elementos voláteis.⁴⁶ Na Figura 1 está mostrado o tubo de combustão.

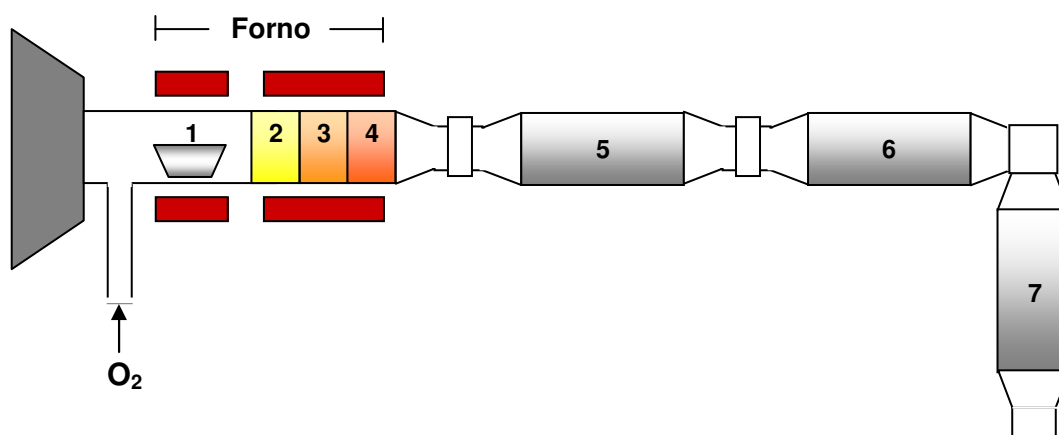


Figura 1. Tubo de combustão 1) recipiente de porcelana para a amostra; 2) tubo contendo catalisador de platina; 3) tubo preenchido com CuO ; 4) tubo contendo mistura de PbO_2 e $PbCrO_4 + Ag$; 5) tubo contendo um material dessecante; 6) tubo contendo ascarita; 7) tubo de proteção contendo dessecante e ascarita (adaptado de Anderson, 1987).^{3b}

Diversas aplicações utilizando sistemas baseados no tubo de combustão são encontradas na literatura para a determinação de halogênios em solo e matrizes semelhantes. Todavia, para a determinação de halogênios este método deve ser modificado para facilitar a passagem dos gases pelo catalisador. Os halogênios são convertidos a espécies gasosas e passados por uma solução de Na_2SO_3 para absorver os produtos da combustão e reduzir os halogênios a haletos.^{3b}

A utilização do tubo de combustão para decomposição de amostras de solo para posterior determinação de Cl por microcoulometria foi empregada por Becker *et al.* em um estudo interlaboratorial.¹⁷ O procedimento utilizado consistiu em separar uma alíquota da amostra (50 a 200 mg) de solo e misturar com 25 mg de carbono ativado, solubilizar a mistura em uma solução de NH_4NO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, essa mistura foi filtrada usando um filtro de policarbonato, o qual foi queimado no tubo de combustão. A exatidão do procedimento analítico foi avaliada pelo uso de CRM, sendo obtida uma concordância de 95% com os valores certificados.¹⁷

O tubo de combustão tem sido bastante utilizado na decomposição de amostras de solo e posterior determinação de halogênios por cromatografia de íons ou por coulometria.^{10,11,104} Entretanto, até o presente momento, não foram encontrados estudos aplicando a decomposição de amostra de solo pelo método do tubo de combustão e posterior determinação de elementos traço, como As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se.

2.2.5.1.2. Combustão por via seca

Esse método consiste em colocar a amostra em um cadinho de material apropriado e aquecê-lo em um forno mufla a uma temperatura suficientemente alta para decompor a amostra. Na maioria dos casos, a temperatura apropriada para a pirólise da matéria orgânica encontra-se entre 450 e 500 °C. Neste caso, o oxigênio presente na atmosfera atua como agente oxidante. É obtido um resíduo inorgânico proveniente da queima da fração orgânica, que consiste em óxidos de metais, sulfatos não voláteis, silicatos, entre outros.^{117b}

Embora este procedimento seja simples, tenha baixo custo e muitas vezes não utilize reagentes (além do oxigênio do ar), apresenta o inconveniente de que elementos voláteis podem ser facilmente perdidos durante a decomposição. Dessa forma, este procedimento tem sido aplicado apenas para elementos não voláteis. Outro inconveniente está relacionado à ocorrência de possíveis reações entre o analito e o material do cadinho, sendo que o analito pode ficar adsorvido nas paredes do recipiente utilizado.

Em muitos casos, os procedimentos de decomposição por combustão em via seca são mais eficientes quando um aditivo é misturado à amostra antes de submetê-la ao procedimento de decomposição. Os aditivos mais utilizados são o HNO_3 ou sais de nitrato, devido a seu caráter oxidante. O uso destes reagentes acelera, normalmente, o processo de oxidação da matéria orgânica, previne a volatilização de certos

componentes das cinzas e, ainda, minimiza reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho. Ademais, a perda por volatilização pode ser evitada com a adição de H_2SO_4 , onde cloretos relativamente voláteis como, por exemplo, CdCl_2 são convertidos a sulfatos menos voláteis.

2.2.5.1.3. Combustão à baixa temperatura com oxigênio excitado

Com o objetivo de minimizar as perdas de analito por volatilização, foram desenvolvidos sistemas de decomposição de amostras orgânicas por combustão que operam em baixas temperaturas (Figura 2). O princípio de funcionamento está baseado na formação de um plasma a partir da aplicação de um campo magnético de alta frequência ou radiação micro-ondas, onde o oxigênio é convertido a oxigênio excitado. A amostra fica situada no interior do sistema, onde as espécies não reativas de oxigênio e ozônio são retiradas por sucção através do uso de uma bomba de vácuo. A reação ocorre entre a amostra sólida e o gás, onde a eficiência de decomposição é dependente do contato da amostra com o plasma. A decomposição é feita à baixa pressão ($1,33 \cdot 10^{-3}$ a 0,01 bar) e a temperatura, geralmente, não ultrapassa $150\text{ }^\circ\text{C}$. Para manter tal temperatura é utilizado um sistema de resfriamento com circulação de água.

Devido às temperaturas relativamente baixas, as perdas de analito por volatilização e as interações entre analito e os frascos de reação, verificadas nos métodos de combustão por via seca, são diminuídas. Dessa forma, para a determinação de elementos voláteis, como As, B, Cd, Ge, Pb e Sb, este método pode ser utilizado com eficiência. Entretanto, ainda são verificadas perdas significativas para elementos como halogênios, Hg e S. Além disso, geralmente, a combustão da amostra é muito lenta, podendo levar horas ou dias para decomposição completa de 1 g de amostra.

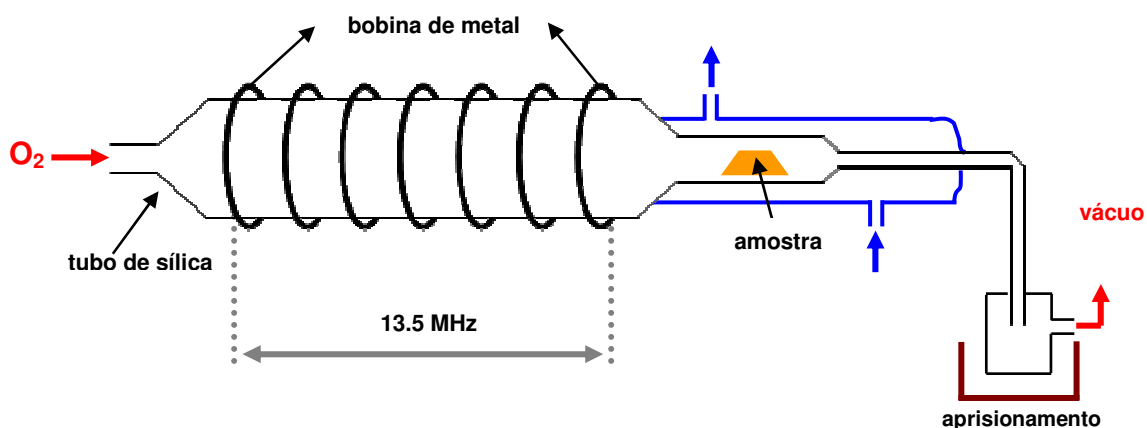


Figura 2. Sistema de decomposição a baixa temperatura com oxigênio excitado.^{3b}

2.2.5.2. Combustão em sistema dinâmico (Trace-O-Mat)

Este sistema de decomposição foi desenvolvido para o preparo de amostras orgânicas, onde a amostra, envolvida em uma folha de papel, é colocada sobre um suporte e entra em ignição através da radiação de lâmpadas de infravermelho. Após a queima da amostra, os analitos voláteis são retidos em um condensador preenchido com nitrogênio líquido e os elementos não voláteis permanecem no suporte. Em seguida, é aplicada uma etapa de refluxo com a solução absorvedora apropriada para reter os elementos de interesse. Cabe ressaltar que os aparatos utilizados neste sistema são feitos de quartzo, o que minimiza o risco de contaminação, devido a alta pureza deste material. Entretanto, alguns analitos podem se difundir para a superfície do suporte sem que sejam redissolvidos quando aplicada a etapa de refluxo (Figura 3).

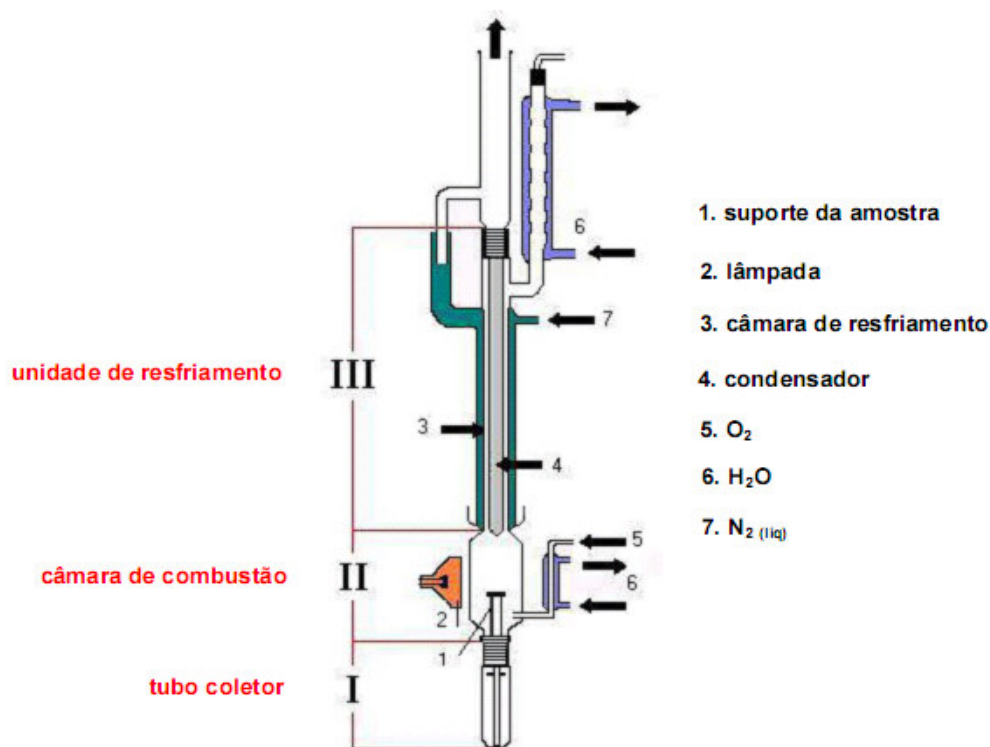


Figura 3. Sistema de decomposição por combustão em sistema dinâmico - Trace-O-Mat[®] (Adaptado de Barin, 2006)¹⁶.

Este método tem sido utilizado há bastante tempo, porém, poucos trabalhos utilizaram-no para o preparo de amostras inorgânicas, como é o caso de alguns tipos de solo.

Han *et al.*⁵⁵ utilizaram o método Trace-O-Mat[®] para decomposição de amostras de solos e posterior determinação de Se. Para este estudo, 500 mg de amostra de solo foi misturada com celulose e ácido silícico. Esse ácido foi utilizado para auxiliar na

queima da amostra e a celulose foi adicionada para propiciar o aumento da temperatura do sistema. O aumento da temperatura favorece a liberação do Se da matriz do solo. Após a combustão, as superfícies internas do recipiente foram lavadas com HNO_3 concentrado para dissolver o SeO_2 que, possivelmente, foi formado durante a queima da amostra e ficou depositado nas superfícies frias do sistema. A determinação de Se foi feita por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). Para comparação dos resultados, a amostra de solo também foi decomposta por via úmida, e uma concordância superior a 95% foi obtida entre os resultados dos dois métodos.

Em 1982, os mesmos autores do trabalho citado anteriormente⁵⁴ aplicaram a combustão em sistema dinâmico para amostras de rochas e de solo com volatilização simultânea de Cd, Tl, Pb e Bi. A determinação desses elementos foi feita em um analisador multicanal tipo ND-60. Neste trabalho, foi avaliada a eficiência de volatilização dos analitos com o uso de diferentes aditivos (celulose, ácido silícico, MgCl_2 e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$). Recuperações quantitativas para Cd foram obtidas somente quando a amostra de solo foi misturada com celulose e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Os autores atribuíram este fato, principalmente, à eficiência do lantânio em promover a efetiva liberação do Cd que, provavelmente, está ligado ao fosfato no solo. Recuperações superiores a 95% foram obtidas para Bi e Pb com o uso de celulose e celulose + MgCl_2 , respectivamente, com RSD menor que 3%.

Cabe ressaltar que o método descrito acima é uma alternativa adequada para o preparo de amostra de solo e posterior determinação de elementos que são facilmente volatilizáveis do solo, com uso de altas temperaturas, como é o caso do Bi, Cd, Pb e Se. Os métodos de volatilização apresentam a vantagem da separação do analito da matriz, que é uma das maneiras de minimizar as interferências causadas pela matriz da amostra nas técnicas espectrométricas.

2.2.5.3 Combustão em sistemas fechados

Com relação à combustão em sistema fechado, podem-se destacar dois métodos clássicos: bomba de combustão e frasco de combustão de Schöniger. Apesar destes métodos apresentarem algumas vantagens, atualmente, o número de aplicações decresceu. Esse decréscimo pode ser atribuído ao aumento do uso dos métodos de digestões por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas e, também, ao crescente uso da MIC como será discutido a seguir.

2.2.5.3.1 Bomba de combustão

A bomba de combustão tem sido aplicada para a decomposição de amostras orgânicas. Neste sistema a amostra é preparada na forma de um comprimido e colocada dentro de uma bomba, geralmente de aço, na presença de oxigênio e de uma solução absorvedora adequada. A ignição da amostra ocorre pelo contato direto com dois eletrodos de platina. Condições favoráveis para ocorrer a combustão são encontradas quando utiliza-se o sistema pressurizado entre 20 e 30 atm.⁶¹

Esse método tem a vantagem de utilizar massas de amostra relativamente altas (geralmente > 1,5 g). Porém, algumas desvantagens associadas a este procedimento são o risco de contaminação da solução devido ao contato direto com as partes metálicas do frasco, e a possibilidade de processar somente uma amostra em cada ciclo (o qual dura cerca de 30 min). Adicionalmente, o tempo necessário para a etapa de arrefecimento é relativamente alto, o que faz o procedimento ser demorado.⁴⁶ A Figura 4 mostra as principais partes do sistema.

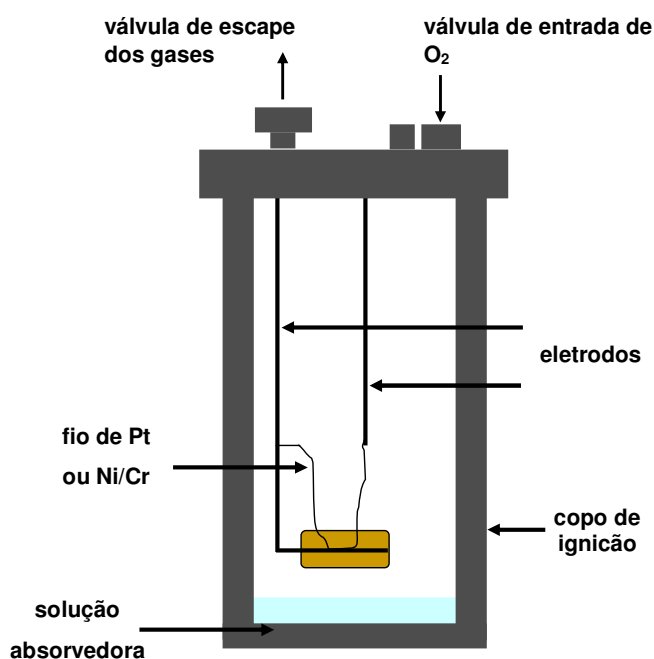


Figura 4. Bomba de Combustão (Adaptado de Barin, 2006)¹⁶.

2.2.5.3.2 Frasco de Schöniger

Este método consiste, basicamente, na combustão da amostra em um frasco fechado na presença de oxigênio à pressão atmosférica. Geralmente, a amostra é envolvida por um papel filtro ou outro material e posicionada em um suporte de platina dentro do frasco. A ignição pode ser feita eletricamente por lâmpadas de infravermelho ou mesmo empregando uma chama piloto. Após a queima da amostra, os gases originados são retidos em uma solução absorvedora.

O recipiente utilizado neste sistema é, geralmente, um frasco de erlenmeyer. Quando ocorre a queima este frasco precisa ser rapidamente invertido para propiciar a vedação do sistema e evitar eventual escapamento dos gases originados na queima da amostra. Geralmente, após a combustão, frasco é agitado manualmente para fazer a limpeza das paredes do recipiente e garantir a recuperação quantitativa dos analitos.^{25,46}

O método é simples e rápido, porém somente massas pequenas podem ser utilizadas (na ordem de 50 a 100 mg). No caso da necessidade de uso de massas de amostra maiores, o volume do erlenmeyer deve ultrapassar 500 mL. Algumas fontes de contaminação podem estar presentes, principalmente provenientes do material utilizado para envolver a amostra. Na Figura 5 está mostrado o frasco de Schöniger e a seqüência básica do procedimento de decomposição por este método.

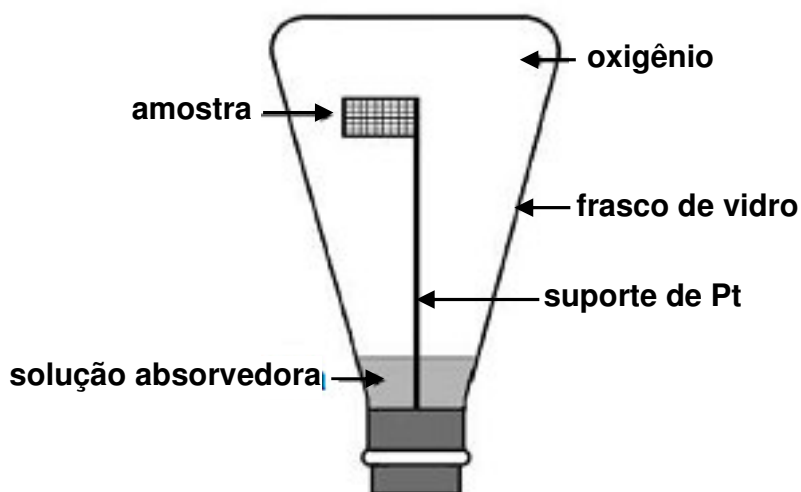


Figura 5. Etapas envolvidas no procedimento de combustão com frasco de Schöniger (Adaptado de Barin, 2006)¹⁶.

O método do frasco de combustão foi utilizado por Geng *et al.*⁵⁰ para posterior determinação de Hg em amostra de solo por espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVG AFS). Esse procedimento consistiu em adicionar um agente de combustão para auxiliar na volatilização do analito da matriz durante a combustão. Foi avaliada a eficiência de quatro agentes de combustão: naftaleno, fenantreno, celulose e grafite (50 mg) os quais foram misturados a massas de 100 a 300 mg de amostra. Como solução absorvedora foi utilizado KMnO_4 0,01 mol L⁻¹ e H_2SO_4 3% e o excesso de KMnO_4 remanescente foi decomposto com cloreto de hidroxilamina. Para comparação dos resultados, foi feita a decomposição da amostra por via úmida assistida por micro-ondas. Os autores concluíram que a volatilização do analito da matriz com o uso do frasco de combustão de Schöniger é um método simples e adequado para o preparo de amostras de solo e posterior determinação de Hg por CVG AFS. Com o uso de grafite, como agente de combustão, é possível liberar todo o Hg presente na amostra, e obter recuperações próximas a 100%.⁵⁰

2.2.5.3.3. Combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Nos últimos tempos, o método MIC tem sido aplicado em diversos trabalhos para a determinação de metais e não metais em diferentes materiais, como: ácidos húmicos,¹⁰¹ amostras de alimentos,^{37,38,74} amostras biológicas,⁴⁵ amostras industriais,^{80,95} amostras petroquímicas^{72,94} e carvão⁴⁷ por diferentes técnicas analíticas. Este procedimento associa as vantagens da digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados.¹⁶

A combustão iniciada por micro-ondas está baseada na queima da matéria orgânica e a consequente liberação dos analitos. O processo de combustão é facilitado pela adição de oxigênio aos frascos e a queima é iniciada pela incidência da radiação micro-ondas. Ainda, uma etapa de refluxo pode ser aplicada para assegurar a recuperação quantitativa dos analitos.

O primeiro trabalho utilizando a combustão iniciada por micro-ondas foi desenvolvido por Barin,¹⁵ em 2003, para a determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos. Neste método, a amostra foi encapsulada com papel de cigarro gomado e posicionada em um suporte de quartzo, o qual foi fixado na parte superior do frasco de decomposição, conforme pode ser observado na Figura 6. Para promover a ignição foi utilizada uma solução de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹ (50 µL). Além disso, foram adicionados ao frasco 5 mL de HNO_3 para absorver os produtos gerados na combustão.

Posteriormente, o frasco foi fechado e pressurizado com 5 atm de oxigênio. Em seguida, o frasco foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas e submetido ao programa de aquecimento (800 W durante 40 s). Neste trabalho foi avaliada a eficiência da aplicação de uma etapa de refluxo para garantir a recuperação quantitativa dos analitos. A determinação de elementos foi feita F AAS. Para Co, Cu, Na e Se a etapa de refluxo não foi necessária. Enquanto para Zn e Cd a etapa de refluxo foi necessária para assegurar a boa recuperação. Concordâncias superiores a 95% foram obtidas para todos os elementos após a etapa de refluxo. Baixos teores de carbono residual foram encontrados na solução obtida através desse método.

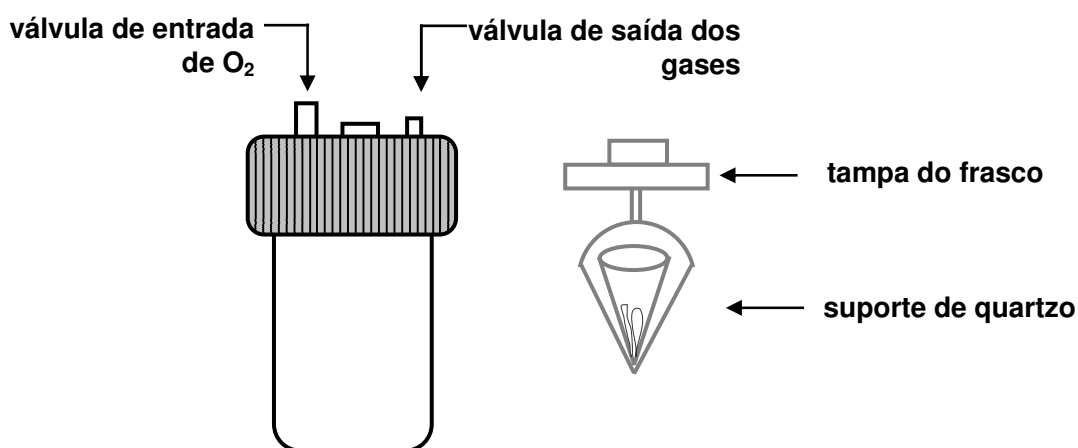


Figura 6. Sistema de decomposição por combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado desenvolvido por Barin (adaptado de Barin, 2003).¹⁵

Posteriormente, um trabalho semelhante foi desenvolvido por Flores *et al.*⁴⁵. Neste caso foi utilizado um forno de micro-ondas comercial para o preparo de amostra (Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System, Anton Paar) equipado com frascos de quartzo, que permite o uso de pressões de até 80 bar e temperatura de 280 °C. Neste trabalho, foram utilizadas amostras biológicas para posterior determinação de Cd e Cu. As amostras foram prensadas, na forma de comprimidos, e colocadas na base de um suporte de quartzo sobre um papel filtro umedecido com NH_4NO_3 . Para a escolha do volume e da concentração da solução para ignição, foram estudadas diferentes concentrações de NH_4NO_3 (entre 1 e 12 mol L^{-1}), em volumes entre 20 e 100 μL , onde 50 μL da solução de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} foi escolhida. Foram adicionados 6 mL de HNO_3 como solução absorvedora. Em seguida, o suporte foi colocado no dentro do frasco de quartzo e o sistema foi pressurizado com 15 bar de O_2 e levado ao interior da cavidade

do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado foi de 1400 (20 s) seguido de uma etapa de refluxo. A etapa de refluxo possibilitou recuperações entre 96 e 105% para ambos os analitos. Por fim, cabe ressaltar a elevada eficiência de decomposição de amostra do método do MIC através dos baixos valores de carbono residual encontrados, inferiores a 1,2%.

Em outro trabalho, Mesko⁷³ utilizou MIC para o preparo de amostras de leite em pó e fígado bovino para posterior determinação de Cu e Zn. As amostras foram prensadas, na forma de comprimidos, e colocadas na base de um suporte de quartzo sobre um papel filtro umedecido com 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} . Foram adicionados 6 mL de HNO_3 como solução absorvedora. Em seguida, o suporte foi colocado dentro do frasco de quartzo e o sistema foi pressurizado com 20 bar de O_2 por 2 min e levado ao interior da cavidade do forno de micro-ondas. O suporte utilizado neste trabalho foi desenvolvido no próprio laboratório, sendo perfeitamente adaptável ao frasco de quartzo disponível comercialmente pelo fabricante do forno de micro-ondas. A parte superior do suporte de quartzo tem formato cônico, o que permite que a solução absorvedora efetue uma lavagem efetiva da base do suporte, e, ainda, auxilie na proteção da tampa do frasco, impedindo o contato direto da chama originada na combustão com o material constituinte da tampa (Figura 7). Com aplicação da etapa de refluxo, a recuperação de ambos os analitos foi entre 93 e 104%. Por fim, cabe destacar a elevada eficiência de decomposição de amostra pelo método do MIC através dos baixos valores de carbono residual encontrados, inferiores a 0,4%.

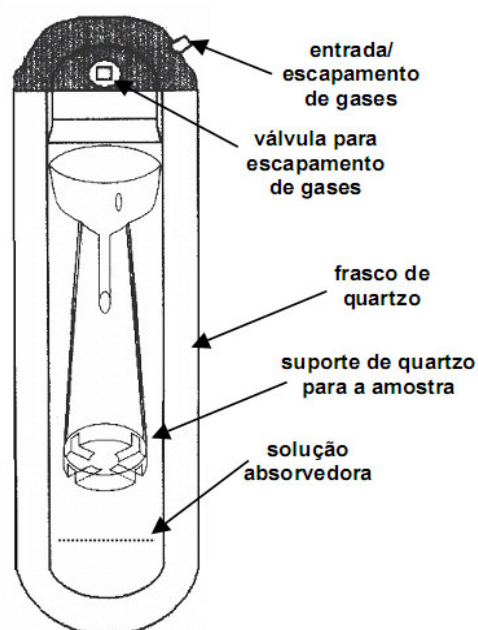


Figura 7. Frasco e suporte de quartzo utilizado para a combustão iniciada por micro-ondas (cortesia da referência 73).

Recentemente, Pereira *et al.*¹⁰¹, propuseram um método para a decomposição de ácidos húmicos, por MIC e posterior determinação de Cl, Br e I por ICP-MS e cromatografia de íons (IC). Para este estudo, foram avaliadas massas de amostra entre 100 e 500 mg, na forma de comprimidos. Como solução absorvedora, foram utilizado 6 mL de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 50 mmol L⁻¹ e 50 µL de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹ como iniciador da combustão. Por fim, o sistema foi pressurizado com 20 bar de O₂. Nesse trabalho, a exatidão do método foi verificada pela adição de analito e pelo uso de CRM. Concordâncias maiores que 97% foram obtidas para CRMs. Por fim, os autores concluíram que a MIC é um método de decomposição adequado para substituir os analisadores de halogênios totais utilizados atualmente visto que, quando é utilizada a MIC associada a ICP-MS é possível determinar a concentração de cada um dos halogênios, Cl, Br e I, com limites de detecção que chegam a 1,4, 0,03 e 0,002 µg g⁻¹, respectivamente. Cabe ressaltar que uma das diferenças entre os ácidos húmicos e as amostras de solo empregadas no presente trabalho é a concentração de matéria orgânica. Os ácidos húmicos são constituídos, majoritariamente, por compostos orgânicos que podem ser eliminados durante a combustão. Por outro lado, o solo, tem baixo teor de matéria orgânica e não pode ser totalmente eliminado durante a combustão.

De maneira geral, no método empregando MIC, as massas de amostras utilizadas são relativamente altas, na ordem de 500 mg e, mesmo nestas condições, baixos teores de carbono residual tem sido obtidos (menores que 1%). Esse método, normalmente, a vantagem do uso de ácidos diluídos como solução absorvedora para retenção de metais, e também, de soluções alcalinas ou água para os não metais. O uso de soluções diluídas reduz o risco de interferências na etapa de determinação, como no caso das técnicas de ICP-MS e ICP OES. Ainda, proporciona menores valores para os brancos e, conseqüentemente, menores limites de detecção. Além disso, minimiza a geração de resíduos, conforme princípios da química verde.⁶

Por fim, com relação à instrumentação, cabe ressaltar, que o forno de micro-ondas, o rotor e os frascos de quartzo utilizados nos trabalhos envolvendo MIC, exceto Barin 2003,¹⁵ são os mesmos utilizados na digestão convencional por via úmida com uso de radiação micro-ondas. Dessa forma, é necessário apenas inserir o suporte de quartzo no interior do frasco e pressurizar o sistema com oxigênio, para que a MIC possa ser utilizada.

2.3. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS

Até o presente momento, diversas técnicas analíticas estão disponíveis para a determinação de elementos traço em amostras ambientais, tais como solos. Dentre as técnicas mais amplamente empregadas estão a F AAS,^{13,70,121} GF AAS¹⁰⁸ e HG AAS,⁸¹ ICP OES,^{78,86,105,109,110} DRC-ICP-MS,⁵³ espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS),¹³⁰ espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ablação com laser (LA-ICP-MS),^{7,28} análise por ativação neutrônica (NAA),¹¹⁶ ED-P-XRF,⁵⁷ entre outras. Na Tabela 1, serão enumerados alguns dos trabalhos^{1,7,13,16,28,53,57,70,81,108,109,110,130} publicados nos últimos anos que envolvem essas técnicas para a determinação de elementos traço em solos.

Entretanto, a ICP-MS, com ou sem uso de sistemas hifenados, é uma das técnicas que tem ganho maior destaque para a determinação de elementos traço em solo, em função das vantagens inerentes a esta técnica, tais como a capacidade multielementar e os baixos limites de detecção obtidos.

2.3.1. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Atualmente, a técnica de ICP-MS tem sido amplamente empregada para a determinação de As, Bi, Hg, Pb e Se em solos, e tem ganho espaço em trabalhos de cunho ambiental. Cabe ressaltar que a presença desses elementos, mesmo em baixa concentração, pode caracterizar a poluição ambiental de um determinado solo. Dessa forma, o uso do ICP-MS tem aumentado nos últimos anos devido a suas aplicações devido suas diversas vantagens, como, elevada sensibilidade, baixos limites de detecção e quantificação.^{49,51,53,56,59,70,71,78,83,85,88,89,103,114,116,128}

A técnica de ICP-MS fundamenta-se no uso das altas temperaturas do plasma para a geração de íons positivamente carregados (M^+), os quais são, posteriormente, separados em um espectrômetro de massa e, finalmente, conduzidos até o detector.

Para a determinação de Hg, uma ampla variedade de técnicas analíticas tem sido utilizadas, tais como: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVG AAS)^{26,48}, espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVG AFS)²⁶, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas¹⁰² espectrometria de fluorescência atômica com atomização eletrotérmica e ablação com laser (LEAFS-ETA).⁹⁰ Entretanto, para aumentar a sensibilidade, geralmente, é acoplado o sistema de CVG à técnica de determinação de Hg. O sistema de geração de vapor frio é utilizado para reduzir o Hg ao seu estado de vapor. Os

agentes redutores mais utilizados para a geração de vapor de Hg são o SnCl_2 e o NaBH_4 , sendo este último um redutor mais forte. Na redução do Hg com NaBH_4 ocorre, adicionalmente, a produção de H_2 , o qual contribui para a remoção e transporte do vapor de Hg. Mesmo assim, é necessário o uso de um gás inerte para auxiliar neste transporte.

As soluções de NaBH_4 são, geralmente, preparadas diariamente em solução básica para garantir uma maior estabilidade do reagente. Cabe ressaltar que antes da reação de geração de vapor de Hg, é necessária a conversão de todas as espécies de Hg presentes na amostra para a forma inorgânica, para posterior redução do Hg^{2+} a Hg^0 . A forma mais utilizada é através da decomposição da amostra utilizando oxidantes, como HNO_3 e/ou HClO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ozônio, combinados com o aquecimento convencional ou por micro-ondas, radiação ultravioleta e a combinação destes.¹²⁵

Tabela 1. Trabalhos envolvendo a determinação de elementos-traço em solos por diferentes técnicas analíticas.

Amostra	Método de preparo de amostras massa amostra / reagentes / tipo de aquecimento	Analitos	Técnica de determinação	Ano	Ref.
Solo	500 mg / HNO ₃ e HCl; H ₂ SO ₄	Cd, Pb	F AAS	2009	13
Sedimento	5 mg / introdução direta de sólidos	As	SS-GF AAS	2003	108
Solo	250 mg / HNO ₃ e HCl / banho de ultrassom	As, Bi, Se	HG AAS	2002	81
Solo	500 mg / HNO ₃ , HF, HClO ₄ e H ₂ O ₂ / banho-maria, chapa de aquecimento, autoclave, MW, mufla	Ba, Cr, Mn, Sr, Zn, Zr, Y	ICP-MS e F AAS	1998	70
Solo e sedimento	25 mg / HNO ₃ , HF e H ₂ O / MW	Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, V, Zn	ICP OES	2003	109
Sedimento	500 mg / água-régia + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / ultrassom	Pb	CVG-ICP-OES	2007	110
Solo	250 mg / HNO ₃ e HF / MW	Co, Cr, Cu, Hg, Pb	NAA e ICP-MS	2008	116
Solo	20 mg / H ₂ O + C ₆ H ₈ O ₆	As, Se	ETV-ICP-MS	2007	130
Solo	250 mg	Ag, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn	LA-ICP-MS	2010	7
Solo e sedimento	500 mg / HNO ₃ e HF / MW	Cd,	DRC-ICP-MS	2010	53
Solo	100 mg / HNO ₃ , HF e H ₂ O ₂ / MW	Cr, V	DRC-ICP-MS	2007	28
Solo	1000 mg / LiBO ₂ :Li ₂ B ₄ O ₇ / mufla	Al, As, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mn, Mg, Na, P, Pb, Si, Ti	ED-P-XRF	2004	57

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a digestão das amostras através da combustão iniciada por radiação micro-ondas, foi utilizado um forno de micro-ondas comercial Multiwave 3000® (Microwave Sample Preparation System, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria). Este sistema é equipado com 8 frascos de quartzo, os quais apresentam capacidade máxima de 80 mL. As condições máximas de operação para a potência, temperatura e pressão são de 1400 W, 280 °C e 80 bar, respectivamente. A Figura 8 mostra o forno de micro-ondas comercial e o rotor equipado com 8 frascos de quartzo.

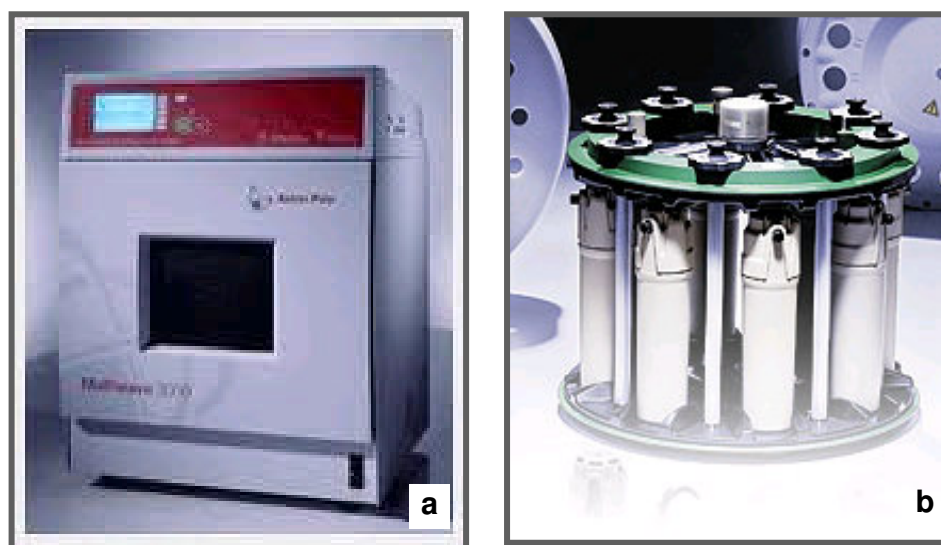


Figura 8. (a) Forno de micro-ondas Multiwave 3000® (b) rotor equipado com oito frascos de quartzo utilizados para a decomposição de amostras.⁷⁶

A determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se foi feita em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (PerkinElmer SCIEX, Model ELAN DRC II, Thornhill, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard®, Golden, EUA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion Inc., West Welbourn, Austrália) e tocha de quartzo com tubo injetor com diâmetro interno de 2 mm. As determinações de As foram conduzidas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado com vista axial (Spectro Ciros CCD) sempre que HCl foi utilizado para a decomposição das amostras.

Argônio de alta pureza (> 99,998%, White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado nas determinações por ICP-MS e ICP OES.

A determinação de Hg foi feita por geração de vapor frio acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CVG-ICP-MS). O sistema de geração de vapor frio foi desenvolvido no próprio laboratório e consiste em um sistema de injeção em fluxo (FI) composto por uma bomba peristáltica (MiniPuls 3, Gilson, Villiers le Bel, França), um injetor-comutador de acrílico para injeção da amostra e um separador gás-líquido do tipo em "U" (L = 10 cm; d.i. = 1,5 cm). As soluções foram transportadas por tubos de Tygon com diâmetro interno de 1,14 mm (HCl e NaBH₄) e 1,69 mm (água) e por tubos de polietileno com 0,8 mm (d.i.).

Na Tabela 2 são mostradas as condições operacionais utilizadas para a determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS, Hg por CVG-ICP-MS e As por ICP OES.

Tabela 2. Condições operacionais para a determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS, Hg por CVG-ICP-MS e As por ICP OES.

Parâmetros	ICP-MS	CVG-ICP-MS	ICP OES
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1300	1300	1400
Vazão de Ar: principal (L min ⁻¹)	15	15	14
auxiliar (L min ⁻¹)	1,2	1,2	1
nebulização (L min ⁻¹)	1,08	1,2	1
Cone de amostragem e "Skimmer"	Pt	Pt	-
Varreduras/leituras (Sweeps/reading)	3	1	-
Leituras/replicatas	3	1	3
Lente iônica	"Auto lens on"	"Auto lens off"	-
Isótopos monitorados (m/z)	⁷⁵ As ²⁰⁹ Bi ¹¹⁴ Cd ²⁰⁸ Pb ⁷⁸ Se	²⁰² Hg	
Linha espectral (nm)			As 189,042

Adicionalmente, para comparação dos resultados obtidos para As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se após a decomposição das amostras por MIC, foi feita a decomposição de uma amostra de solo (Solo A) por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema

fechado (modelo Ethos 1, Milestone, Sorisole, Itália), equipado com dez frascos de TFM (PTFE quimicamente modificado). Este equipamento contém um sistema de controle de temperatura e pressão máximas. Para o monitoramento destes parâmetros, são inseridos sensores de pressão e temperatura em apenas um dos frascos, o qual serve como referência para os demais.

Os ânions Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , presentes na solução obtida após a decomposição por MIC foram determinados por cromatografia de íons (IC), em equipamento com detector por condutividade (modelo 850 Professional IC, Metrohm, Herisau, Suíça). A fase móvel foi uma solução de Na_2CO_3 3,2 mmol L^{-1} e NaHCO_3 1 mmol L^{-1} . A coluna cromatográfica utilizada foi de troca aniônica com grupos de amônio quartenário suportados em poli(álcool vinílico) (modelo Metrosep A Supp 5, 250 x 4 mm i.d., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm) e uma pré-coluna com o mesmo material de preenchimento da coluna de troca iônica (modelo Metrosep A Supp 15 Guard 5 x 4 mm i.d., 5 μm de diâmetro de partícula, Metrohm).

A determinação dos valores de pH foi feita em um potenciômetro digital (modelo 781 pH/Íon Meter, Metrohm), com resolução de 0,01 unidades de pH, equipado com eletrodo de vidro combinado (modelo 6.0258.010, Metrohm) e sensor de temperatura (Metrohm).

A determinação do teor de cinza nas amostras de solo foi feita segundo a norma ASTM D 2974 00⁴ empregando em forno tipo mufla (modelo 0913, Jung, Blumenau, Brasil).

Para os procedimentos de pesagem foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil) com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g. Para o procedimento de secagem das amostras, foi utilizada uma estufa convencional com circulação de ar (modelo 400/2ND, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil). A determinação do tamanho de partícula da amostra de solo feita empregando o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido).

Para a decomposição por MIC as amostras de solo foram prensadas no formato de comprimido. Esse procedimento foi feito com auxílio de uma prensa hidráulica de aço Specac (Hidráulica Press 15 Ton, Orpington, Inglaterra). As amostras foram prensadas utilizando punção de 13 mm de diâmetro, por 3 min sob pressão de 3 T.

Para a descontaminação de materiais e limpeza de vidrarias, foi utilizado um banho de ultrassom (modelo Ultrasonic Cleaner 1440D - Série Evolution, Odontobrás, Ribeirão Preto, Campinas, Brasil) com potência de 100 W e frequência de 40 kHz. A

secagem dos materiais foi feita em capela de fluxo laminar (modelo CFLH 12, Veco do Brasil, Brasil).

3.2. REAGENTES

A água utilizada nos procedimentos envolvidos neste trabalho foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente, purificada em um sistema Milli-Q[®] (Millipore, com resistividade final de 18,2 MΩ cm).

Os ácidos nítrico p.a. (65%, Merck, Darmstadt, Alemanha) e clorídrico p.a. (37%, 1,19 kg L⁻¹, Merck) foram bidestilados em sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR[®] 2.01E, Milestone). Ácido fluorídrico p.a. (40%, 1,15 kg L⁻¹, Merck) também foi utilizado neste estudo.

As soluções de referência de Hg foram preparadas a partir da solução Tritrisol[®] (Merck) 1000 ± 0,002 mg de Hg e diluídas em HNO₃ 5% (v/v). As soluções de referência para determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se foram preparadas a partir de uma solução estoque multielementar SCP33MS 10 mg L⁻¹ (PlasmaCAL ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, Canadá) em HNO₃ 5% (v/v).

A fase móvel utilizada nas determinações de cloreto, fosfato, nitrato e sulfato por cromatografia de íons foi preparada a partir da dissolução de carbonato de sódio (Merck) e bicarbonato de sódio (Merck) em água. Ácido sulfúrico (J.T. Baker, Canadá) foi utilizado para preparação da solução de regeneração da supressora.

Para a determinação de Hg por CVG-ICP-MS foram preparadas soluções de tetraidroborato de sódio (Vetec, Duque de Caxias, Brasil) em NaOH (Vetec, Brasil).

Para o método de decomposição por MIC foi utilizado oxigênio com pureza de 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil). A solução de nitrato de amônio (Merck), utilizada como iniciador de combustão, foi preparada a partir da dissolução do sal em água.

A celulose microcristalina utilizada no método de combustão é de grau farmacêutico. Foram avaliadas duas amostras de celulose de diferentes farmácias de manipulação do comércio local.

3.3. AMOSTRAS

As amostras de solo utilizadas foram fornecidas pelo Laboratório de Física de Solos da Universidade Federal de Santa Maria e são oriundas das cidades de Lagoa Vermelha (1), Passo Fundo (2), Restinga Seca (3), Santo Ângelo (4), São Pedro do Sul (5) e Santa Maria (6), Rio Grande do Sul, Brasil.

Segundo Streck *et al.*¹¹⁵, os tipos de solos que predominam nestas regiões são: latossolo vermelho, nas regiões de Lagoa Vermelha, Passo Fundo e Santo Ângelo. Na região de Santa Maria, alissolo hipocrômico e em São Pedro do Sul, argiloso vermelho. O município de Restinga Seca não é citado nesta referência, porém os dois tipos de solo encontrados nesta região são do tipo chermossolo argilúvico ou argiloso vermelho-amarelo.¹¹⁵

Para avaliação da exatidão proposto foram empregados CRMs de solos e sedimentos: BCR 142 R (*Trace elements in a light sandy soil*), BCR 320 (*Trace elements in river sediment*), MESS-2 (*Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents*), NIST 2709 (*San Joaquin soil*), PACS-2 (*Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents*), SUD-1 (*A Sudbury sediment for trace elements*).

3.3.1. Preparo das amostras

As amostras de solo foram moídas utilizando um gral e um pistilo de ágata. Após, as amostras foram colocadas em uma estufa a 30 °C, durante 3 horas. Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula, uma alíquota de solo moída foi misturada com óleo mineral branco, utilizado como dispersante, e introduzida na célula de dispersão do equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido).

A Figura 9 mostra o procedimento feito para o preparo dos comprimidos de solo com celulose microcristalina. Para o método de decomposição por MIC, as amostras e a celulose microcristalina foram pesadas, (Figura 9a) e logo homogeneizadas (Figura 9b). A mistura foi prensada com auxílio de uma prensa hidráulica, adquirindo o formato de um comprimido (Figura 9c). O mesmo procedimento foi empregado para decomposição dos CRMs por MIC. Para os brancos, a combustão pelo sistema proposto foi executada empregando apenas comprimidos de celulose microcristalina.

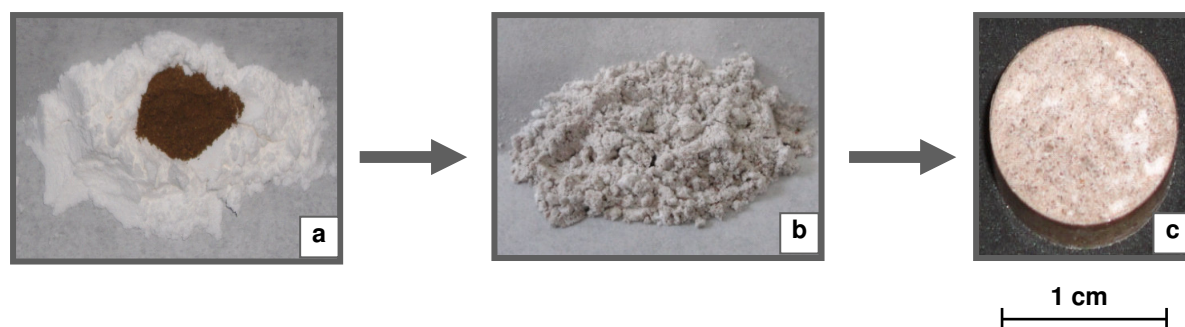


Figura 9. Preparo do comprimido de solo e celulose microcristalina. (1) amostra de solo e celulose microcristalina, (2) solo e celulose microcristalina homogeneizados, (3) comprimidos de solo e celulose microcristalina para a decomposição por MIC.

3.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICRO-ONDAS

Conforme recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas empregado no sistema proposto⁷⁶, foi feita a calibração para verificar a potência real irradiada. Para isso, um béquer contendo 1000 mL foi posicionado no interior da cavidade do forno de micro-ondas e a temperatura inicial foi medida. Após, a água foi aquecida por 60 s à potência de 1000 W, utilizando o programa de aquecimento apropriado (função *power check*). Ao final do programa, a temperatura da água foi medida novamente e os dados obtidos foram processados pelo próprio *software* do equipamento onde, automaticamente, foram feitas as correções necessárias.

3.5. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO DOS FRASCOS

Neste estudo, alguns cuidados foram tomados com relação à limpeza de materiais. Antes do procedimento de decomposição por MIC, os frascos e os suportes de quartzo foram descontaminados com 6 mL de HNO₃ concentrado. O programa de micro-ondas utilizado foi de 10 min de aquecimento, a 1000 W de potência, seguido de uma etapa de resfriamento de 20 min (0 W). Após, as tampas, os frascos e os suportes de quartzo foram lavados com água purificada, e secos com fluxo de argônio.

O papel filtro (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schuell, 589, 90 mm de diâmetro, Alemanha), utilizado para a adição da solução de nitrato de amônio, foi descontaminado em HNO₃ 10% (v/v), em banho de ultrassom por 20 min sendo, posteriormente, lavado com água purificada e seco em capela de fluxo laminar.

Todas as demais vidrarias e materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas e, posteriormente, lavados com água purificada.

3.6. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS

3.6.1. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Inicialmente, as amostras foram digeridas por via úmida em sistema fechado com radiação micro-ondas (Sistema Milestone, Ethos 1). Para este método, foram pesadas 250 mg de amostras de solo, previamente moídas, homogeneizadas e secas, e transferidas para um frasco de decomposição. A mistura ácida foi utilizada segundo recomendado pela EPA, através dos métodos 3051A¹²³ e 3052¹²⁴. O programa de aquecimento foi utilizado conforme sugestão do fabricante.⁷⁷ Dessa forma, foram adicionados os seguintes ácidos concentrados: 10 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 1 mL de HF. Posteriormente, os frascos foram fechados e levados a cavidade do forno de micro-ondas. O programa utilizado está descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de solo por via úmida em sistema fechado com radiação assistida por micro-ondas (Sistema Ethos 1-Milestone)*.

Etapa	Potência	Tempo	Rampa
1	1000 W	10 min	200 °C
2	1000 W	20 min	200 °C
3	0	20 min	-

* Pressão máxima de trabalho de 30 bar

Ao final do procedimento de digestão, as soluções resultantes foram transferidas para um frasco de polipropileno e aferidas a 30 mL com água purificada. Posteriormente, foi feita a determinação de As por ICP OES, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS.

3.6.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

Para o método de decomposição por MIC, foi colocado um disco de papel filtro de, aproximadamente, 15 mm de diâmetro e 12 mg, sobre a base do suporte de quartzo. Após foram adicionados 50 µL de uma solução de NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹. Esta solução foi utilizada para iniciar a combustão, conforme descrito anteriormente.^{45 46} Após, a amostra, no formato de comprimido foi posicionada no centro da base do suporte de

quartzo, o qual foi desenvolvido no Laboratório de Hialotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (Figura 10).

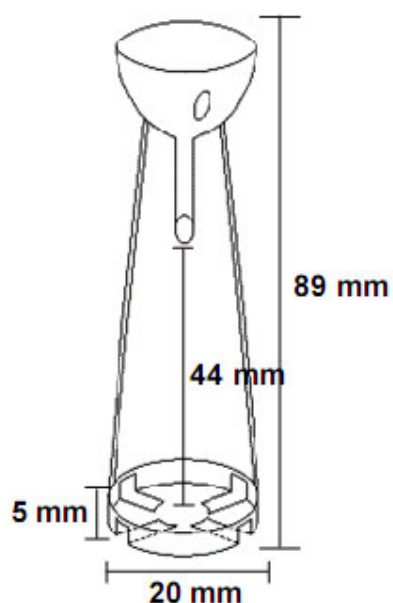


Figura 10. Suporte de quartzo utilizado no método de decomposição por MIC (cortesia da referência 73).

Posteriormente, foram adicionados 6 mL de solução absorvedora aos frascos de quartzo e o suporte contendo a amostra foi inserido no frasco de decomposição (Figura 11).



Figura 11. (1) Frasco de quartzo com suporte contendo a amostra de solo para a digestão por MIC (2) imagem aproximada do comprimido de solo e celulose microcristalina.

Em seguida, os frascos foram fechados, fixados no rotor e, imediatamente, foi feita a pressurização com 20 bar de O₂ por 1 min.¹⁰⁰ Para esta etapa, uma ponteira de PTFE foi posicionada no orifício utilizado para entrada/saída dos gases. A válvula de escape dos gases foi mantida parcialmente aberta, para permitir que o frasco fosse preenchido com oxigênio até que a pressão interna de 20 bar fosse atingida. Em seguida, a válvula foi fechada e procedeu-se a irradiação com micro-ondas (Figura 12).

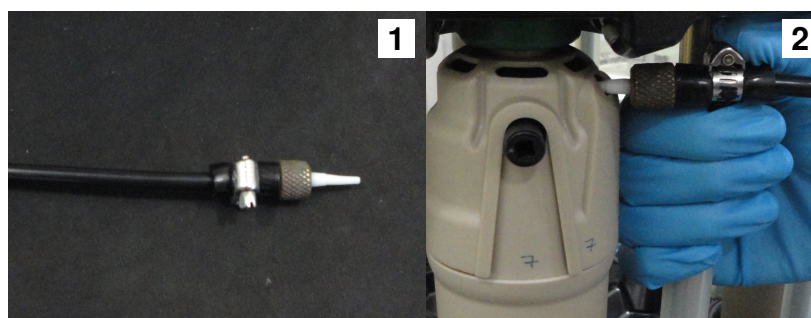


Figura 12. (1) Ponteira de PTFE utilizada para entrada de O₂ nos frascos de decomposição (2) etapa de pressurização dos frascos de decomposição por MIC.

Posteriormente, foi colocada a capa de proteção do rotor e o conjunto foi levado à cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado está descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras por combustão iniciada por micro-ondas.

Etapa	Potência	Rampa	Permanência	Exaustão
1	1400 W	-	5 ou 10 min	Fan 1
2	0	-	20 min	Fan 2

Temperatura máxima: 280 °C, pressão máxima: 80 bar, taxa de aumento de pressão, 3 bar s⁻¹.

Ao término da etapa de resfriamento, quando a temperatura de todos os frascos era menor que 50 °C, o rotor foi retirado da cavidade do forno de micro-ondas e a pressão interna dos frascos foi aliviada pela abertura da válvula de escape dos gases. Os frascos foram retirados do rotor e as soluções obtidas foram transferidas para frascos de polietileno. O suporte e as paredes internas dos frascos de quartzo foram lavados com água purificada para assegurar a transferência quantitativa dos analitos, o volume da solução foi completado para 30 mL.

3.7. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS RELACIONADOS AO MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS (MIC)

3.7.1. Determinação do intervalo de tempo de queima da amostra

O intervalo de tempo em que ocorre a queima de uma amostra utilizando MIC pode ser monitorado pela variação da pressão interna dos frascos, através do valor da pressão indicado no software do equipamento. Outra maneira para obter esta informação é utilizar um dos frascos com a capa protetora modificada, essa capa contém um corte frontal que permite que seja visualizado o processo de combustão.

O procedimento consiste em fixar os frascos no rotor e inseri-lo na cavidade do forno de micro-ondas, observando que o frasco com a capa modificada fique virado para frente (Figura 13) para que a queima possa ser acompanhada através da janela de visualização. Para o início da queima foi aplicada irradiação à potência de 1400 W, e a radiação foi imediatamente interrompida após a ignição. O processo de queima foi observado e o tempo da queima foi medido.

No forno de micro-ondas foi utilizado um programa recomendado para verificar a potência real irradiada (*power check*), pois esse programa não exige a utilização de todos os aparatos de segurança, como a capa de proteção do rotor.



Figura 13. Visualização da combustão de 100 mg de amostra de solo com 500 mg de celulose microcristalina.

3.7.2. Determinação da massa máxima de amostra decomposta por MIC

Para o estudo da máxima massa de solo e de celulose microcristalina que pode ser utilizada na decomposição por MIC, sem oferecer risco de aumento excessivo de pressão, foram preparados comprimidos com massa fixa de 500 mg de celulose e foi variada a massa de solo entre 100 e 500 mg. Os frascos foram, inicialmente, pressurizados com 20 bar de O₂. Então, o primeiro teste foi feito com a queima da mistura de 500 mg de celulose e a menor massa de amostra de solo (100 mg) e, assim avaliada a possibilidade de fazer as demais queimas de acordo com a pressão do sistema durante a etapa de combustão, indicado no *software* do equipamento.

3.7.3. Avaliação da solução absorvedora

A avaliação da solução absorvedora foi feita utilizando a amostra de Solo A. Cabe ressaltar que uma alíquota dessa amostra foi previamente decomposta por via úmida, utilizando uma mistura de ácidos concentrados em sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas (vide item 3.6.1.). Em uma etapa posterior, foi feita determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS para comparação dos resultados.

A recuperação quantitativa para As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se foi avaliada com a utilização de água (somente para a determinação de Hg), HNO₃ (0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8 e 14 mol L⁻¹), HCl (0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8 e 12 mol L⁻¹) e uma mistura destes dois ácidos (HCl 0,20 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8 e 14 mol L⁻¹) como solução absorvedora.

3.7.4. Avaliação do tempo de programa de decomposição por MIC

No método de decomposição por MIC, aplicado para as amostras de solo, foi avaliado o tempo necessário para a solução absorvedora promover a lavagem das paredes internas do frasco e do suporte de quartzo. Neste estudo, foram feitos testes aplicando uma etapa de refluxo de 10 min (1400 W de potência). Quando a melhor condição de solução absorvedora foi encontrada avaliou-se, também, a etapa de refluxo de 5 min (1400 W de potência).

3.7.5. Determinação do pH das soluções absorvedoras antes e após a etapa de combustão

Para a determinação de cloreto, fosfato, nitrato e sulfato por IC, o pH das soluções obtidas pela decomposição por MIC utilizando água como solução absorvedora foi determinado por potenciometria com eletrodo de vidro combinado.

Na Figura 14 é mostrado um fluxograma dos experimentos envolvendo MIC para o preparo de amostra de solo.

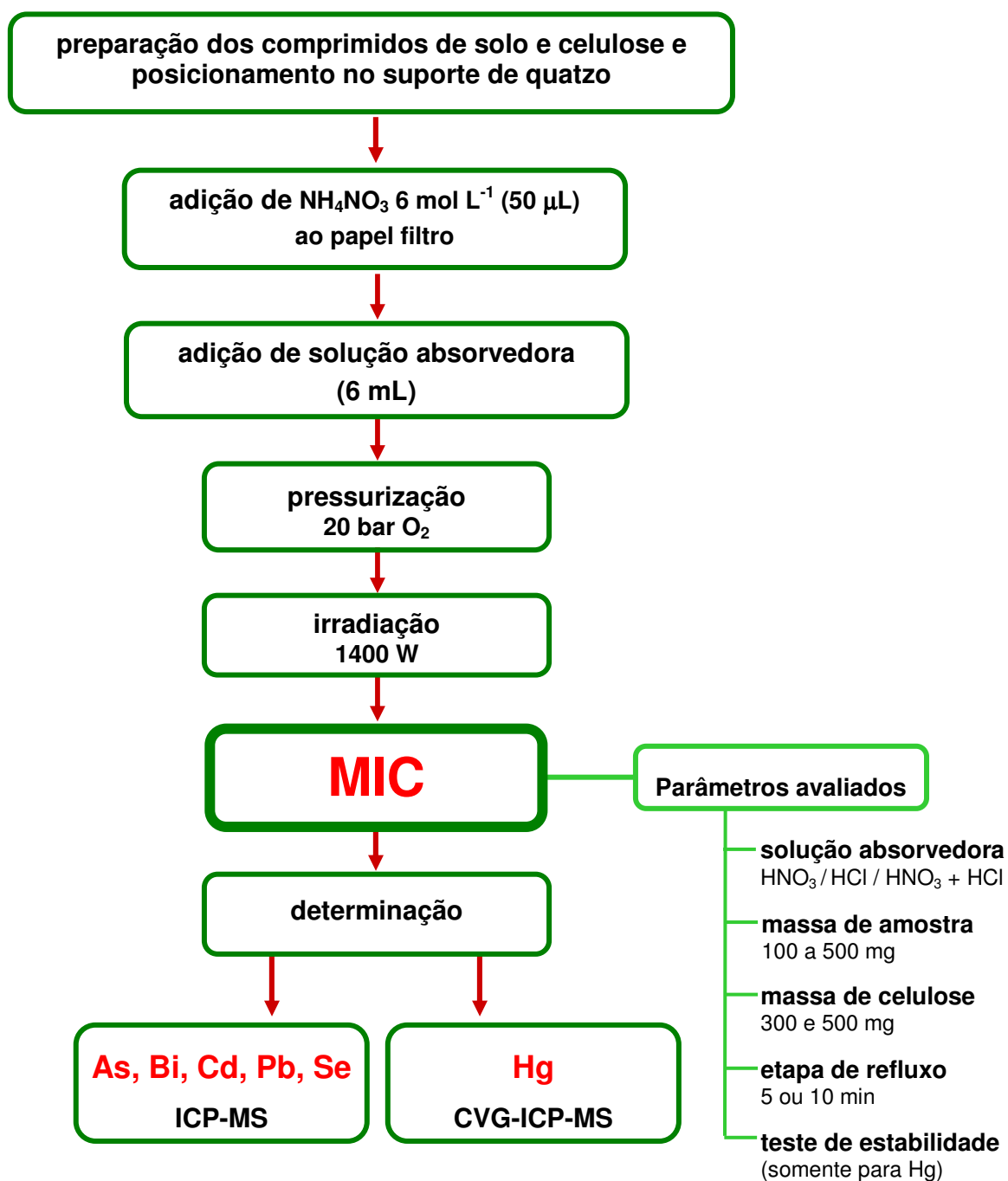


Figura 14. Sequência dos parâmetros avaliados no método de MIC para decomposição de amostra de solo e celulose microcristalina e posterior determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICRO-ONDAS

A calibração do forno de micro-ondas foi feita para determinar a potência total irradiada pelo equipamento (conforme descrito no item 3.4., *Materiais e Métodos*). A potência real calculada foi de 1039 W, correspondendo a 103,9% da potência selecionada para a calibração (1000 W). Esta potência foi, automaticamente, corrigida pelo equipamento.

4.2. MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO

Primeiramente, para a eliminação da umidade presente nas amostras de solo, as mesmas foram submetidas a uma etapa de secagem em estufa a 30 °C, durante 3 h. Essa temperatura, relativamente baixa, foi escolhida para minimizar risco de perdas por volatilização dos analitos durante a etapa de secagem. A temperatura escolhida foi com base no recomendando pela EPA (Método 3051A).¹²³ Posteriormente, com o objetivo de garantir a homogeneidade da amostra de solo, esta foi cominuída em um gral de ágata. Após a moagem, o tamanho das partículas das amostras de solo foi inferior a 150 µm.

4.2.2. Decomposição por via úmida assistida por radiação por micro-ondas

A decomposição da amostra de solo (Solo A) foi feita de acordo com método recomendado pela EPA (Métodos 3051A e 3052)^{123,124} a qual preconiza o uso de digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas para a decomposição de amostras de solo. Nestes métodos é recomendado o uso da mistura de HNO₃ e HCl e, ainda, o método EPA 3052 preconiza o uso de HF para a decomposição de materiais com alto teor de sílica. Para esse procedimento, foram pesadas 250 mg de amostra de solo e adicionados 10 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 1 mL de HF concentrados. Após, os frascos foram fechados e levados ao interior da cavidade do forno de micro-ondas. Os métodos da EPA 3051A e 3052 não especificam que condições devem ser aplicadas ao programa de aquecimento por radiação micro-ondas. Dessa forma, foi utilizado o programa de aquecimento recomendado pelo fabricante do equipamento para decomposição de solo por via úmida assistida por radiação micro-ondas (ver item 3.6.1., *Materiais e Métodos*). O programa de aquecimento, aplicado para a decomposição de

amostras de solo, teve duração de 30 min, seguidos de 20 min para arrefecimento dos frascos. As condições máximas de operação para potência, temperatura e pressão foram 1000 W, 200 °C e 30 bar, respectivamente. Os digeridos obtidos não apresentaram indícios de decomposição incompleta.

A determinação de Bi, Cd, Pb e Se foi feita por ICP-MS e de Hg por CVG-ICP-MS. Não foi possível fazer a determinação de As por ICP-MS devido à formação do íon poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, causada pelo excesso de Cl^- no digerido, que interfere no isótopo $^{75}\text{As}^+$. Dessa forma, a determinação de As após a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas foi feita, apenas, por ICP OES. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração de As, Cd, Bi, Hg, Pb e Se, (em $\mu\text{g g}^{-1}$) após decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Determinação feita por a) ICP-MS, b) ICP OES, c) CVG-ICP-MS (n = 6).

Elementos	Solo A, $\mu\text{g g}^{-1}$	NIST 2709, $\mu\text{g g}^{-1}$	
		valor encontrado	valor certificado
As ^b	$3,79 \pm 0,20$	$16,9 \pm 1,2$	$17,7 \pm 0,8$
Bi ^a	$0,070 \pm 0,003$	-	-
Cd ^a	$0,079 \pm 0,004$	$0,40 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$
Hg ^c	$0,025 \pm 0,001$	$1,36 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,08$
Pb ^a	$2,56 \pm 0,11$	$19,5 \pm 1,0$	$18,9 \pm 0,5$
Se ^a	$0,462 \pm 0,025$	$1,49 \pm 0,08$	$1,57 \pm 0,08$

Os resultados da determinação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se na amostra de solo decomposta por via úmida assistida por radiação micro-ondas foram adotados como referência para comparação com os resultados obtidos nos procedimentos envolvendo MIC. Adicionalmente, o mesmo procedimento de decomposição por via úmida foi aplicado ao material de referência certificado de solo NIST 2709, onde foram obtidas concordâncias superiores a 95% para todos os analitos estudados. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 5.

4.2.3. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)

O método da combustão iniciada por micro-ondas, utilizado neste trabalho, é baseado no mesmo princípio do método proposto por Barin¹⁵ Em 2004, o método foi aperfeiçoado⁷³ e passou a ser disponibilizado comercialmente. Desde então, o método de MIC tem sido amplamente aplicado para a decomposição de diversos materiais, dentre eles: ácidos húmicos,¹⁰¹ carvão,⁴⁷ produtos petroquímicos^{96,99,100} e amostras de alimentos.^{37,38,74}

A instrumentação utilizada neste trabalho é a mesma empregada para a decomposição de amostras por via úmida assistida por radiação por micro-ondas⁷⁶ Os suportes de quartzo utilizados foram desenvolvidos no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria. A escolha pelo uso deste tipo de suporte foi baseada em algumas vantagens conferidas ao seu modelo tais como: parte superior com formato de funil, que permite a lavagem efetiva da base do suporte, lixiviando os resíduos que ocasionalmente tenham permanecido após a combustão. Ainda, a base do suporte possui ranhuras que facilitam o contato da amostra com o oxigênio presente no frasco, auxiliando o processo de combustão. Além disso, o uso desse suporte apresenta a vantagem de proteger a tampa do frasco das chamas oriundas da combustão da amostra.⁷³

Desta forma, neste trabalho não serão avaliados alguns parâmetros já estabelecidos em trabalhos anteriores, como volume e concentração da solução iniciadora da combustão e pressão inicial de oxigênio. Assim, foi utilizado, como auxiliar de ignição 50 µL de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹. Mesko⁷³ avaliou volumes maiores da solução de NH_4NO_3 , onde a etapa da combustão era prejudicada por umedecer em excesso o papel filtro. Para volumes menores da solução de NH_4NO_3 , a decomposição por combustão não apresentava boa repetitividade dos resultados.⁷³

A pressão de inicial de oxigênio utilizada neste estudo foi de 20 bar. Esta pressão é a mesma utilizada em outros trabalhos^{38,72,80,94,96,100,101} empregando MIC para decomposição de diversos tipos de materiais.

4.2.3.1. Avaliação dos parâmetros relacionados ao método de combustão iniciada por micro-ondas

Alguns parâmetros, os quais serão apresentados a seguir, foram avaliados neste estudo envolvendo o método da combustão iniciada por micro-ondas para a decomposição de amostras de solo.

4.2.3.1.1. Determinação do intervalo de tempo de combustão

Uma das maneiras de verificar o tempo de combustão e a duração da queima da amostra de solo foi com a utilização de uma função do *software* do equipamento de micro-ondas⁷⁶ que não exige que alguns dos itens de segurança sejam utilizados. Essa modificação dispensa o uso da capa de proteção do rotor. Para esse procedimento, um dos frascos de quartzo contendo um corte frontal na capa de proteção foi utilizado, e através dessa abertura, foi possível visualizar o processo de combustão. Cabe ressaltar, que devem ser tomados os devidos cuidados quando essa modificação é empregada, já que o sistema opera sem os principais itens de segurança podendo causar danos ao operador e ao equipamento. Por esse motivo, esse procedimento foi aplicado somente na primeira vez em que foi feita a combustão da amostra de solo.

A determinação do tempo de combustão também pode feita através do acompanhamento de medida de pressão efetuada pelo equipamento. Normalmente, no momento em que ocorre a combustão há um aumento rápido da pressão, causado pela liberação dos gases originados da queima da amostra e da celulose. Neste momento, o sistema suspende, imediatamente, a irradiação com micro-ondas e mostra uma mensagem que a taxa de aumento da pressão interna dos frascos excedeu 3 bar s^{-1} , sendo que esse aviso pode ser o indicativo que ocorreu o início da combustão da amostra. Os resultados obtidos para o tempo de ignição e duração da queima da amostra de solo são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros observados durante a queima da amostra de solo e celulose microcristalina por MIC* (n = 3).

Amostra	Tempo de ignição (s)	Duração da queima (s)
Solo	6 ± 2	10 ± 3
solo + celulose	5 ± 2	36 ± 3

* Resultados obtidos para a decomposição da mistura de 100 mg de solo + 500 mg de celulose, 6 mL de água como solução absorvedora, $50 \mu\text{L NH}_4\text{NHO}_3$ 6 mol L^{-1} , 20 bar de O_2 , 30 s de irradiação a 1400 W.

Conforme mostrado na Tabela 6, foi verificado que o tempo ignição, tanto para o solo, como para solo homogeneizado com celulose microcristalina, é próximo de 5 s após o início da irradiação com micro-ondas. Porém, quando foi feita a combustão sem adição de celulose, a combustão teve duração de apenas 10 s, provavelmente devido ao baixo teor de matéria orgânica contida nesse material. Por outro lado, quando o solo foi misturado com celulose microcristalina, o tempo de duração da queima foi de 36 s.

4.2.3.1.2. Pressões máximas atingidas durante o processo de combustão

Foi feito um estudo para avaliar a massa máxima de amostra de solo que poderia ser decomposta por MIC. Para estes testes, foram preparados comprimidos da mistura de solo e celulose microcristalina, onde a massa máxima de celulose microcristalina foi fixada em 500 mg e a massa de amostra de solo foi variada entre 100 e 500 mg. Foi monitorada a pressão máxima atingida pelo sistema após a queima das amostras. Em todos os testes foram utilizados 6 mL de água (solução absorvedora), 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} (iniciador da combustão), 20 bar de oxigênio (pressão inicial). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 15.

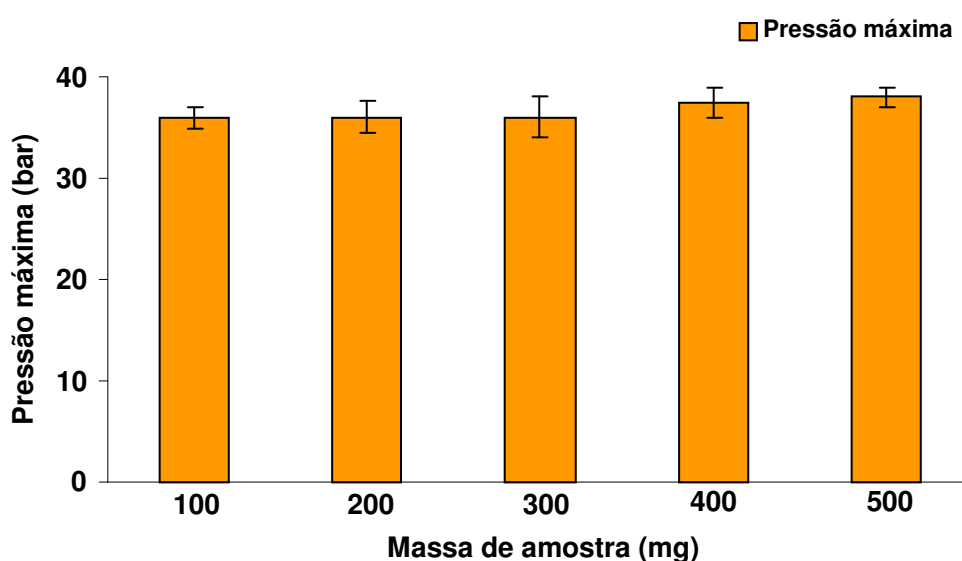


Figura 15. Pressão máxima atingida durante a decomposição por MIC para a mistura de solo e celulose microcristalina. Pressão inicial de 20 bar de oxigênio (n = 3).

Observando a Figura 15, pode-se verificar que, mesmo com o uso de diferentes massas de solo (100 a 500 mg), não foi observada diferença significativa (ANOVA, nível de confiança de 95%) entre as pressões máximas atingidas durante a decomposição por MIC. Dessa forma, fica evidenciado que o aumento da pressão durante a decomposição, provavelmente, não acontece devido à queima da amostra de solo mas, devido, principalmente, à queima da celulose microcristalina. Cabe ressaltar que, inclusive quando foram utilizadas massas de amostra de solo de até 500 mg, a pressão máxima atingida foi inferior a 50% da pressão máxima de operação do instrumento (80 bar). Portanto, a decomposição de uma mistura de solo e celulose microcristalina pode ser considerada segura, mesmo quando foram utilizadas elevadas massas de amostra de solo e de celulose microcristalina.

4.2.3.1.3. Escolha do material utilizado como auxiliar na combustão da amostra de solo

Neste trabalho, ao contrário dos anteriores, o método de combustão iniciada por micro-ondas foi aplicado para amostras inorgânicas. Entretanto, visto que diversas amostras de natureza inorgânica não reagem com O₂, foi estudada uma forma de promover a volatilização dos analitos da matriz através da adição de um agente auxiliar de combustão. Alguns materiais já foram estudados anteriormente para auxiliar na volatilização de Bi, Cd e Se de solos, tais como celulose, fenantreno, grafite e naftaleno⁵⁰ e ácido silícico, celulose, cloreto de magnésio e nitrato de lantânio⁵⁴ onde a celulose foi escolhida em ambos os trabalhos, como sendo o melhor auxiliar na volatilização dos analitos.

A amostra de solo utilizada no presente estudo contém um elevado teor de matéria inorgânica (> 90% cinzas) e dessa forma, a matriz da amostra não pode ser eliminada em sua totalidade durante a combustão. Por conseguinte, foi adicionada celulose microcristalina à amostra de solo com o objetivo de propiciar o aumento da temperatura durante a combustão da celulose. Esse aumento de temperatura é fundamental para promover a volatilização de analitos da matriz, tais como As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se. Neste sentido, antes de iniciar o trabalho foi feita a decomposição de duas amostras de celulose microcristalina de grau farmacêutico e, posteriormente, foi feita a determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS para escolha da amostra com menor concentração destes elementos.

As amostras de celulose foram submetidas a dois métodos digestão. Primeiramente, foi feita a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.⁷⁶ Neste procedimento, foram utilizados 500 mg da celulose microcristalina e 6 mL de HNO₃ concentrado. O programa de aquecimento empregado foi 1000 W (10 min) seguidos de 20 min para arrefecimento dos frascos. Adicionalmente, as amostras de celulose foram decompostas por MIC. Para este procedimento, foram utilizados comprimidos com 500 mg de celulose, 50 µL NH₄NO₃ 6 mol L⁻¹ e 6 mL de HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora.¹⁰⁰ O programa de aquecimento empregado foi 1000 W (5 min) seguidos de 20 min para arrefecimento dos frascos. Ao final, os procedimentos de digestão, os digeridos foram transferidos para frascos de polipropileno e a solução aferida para 30 mL com água. Os resultados obtidos para as duas amostras de amostras celulose microcristalina são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se, ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de celulose microcristalina* (n = 3).

Elementos,	Celulose 1, $\mu\text{g g}^{-1}$		Celulose 2, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	MIC	via úmida	MIC	via úmida
As	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012
Bi	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cd	0,012 \pm 0,005	0,010 \pm 0,002	< 0,002	< 0,002
Hg	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Pb	0,029 \pm 0,003	0,026 \pm 0,002	< 0,012	< 0,012
Se	0,052 \pm 0,008	0,046 \pm 0,001	< 0,014	< 0,014

* A determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se foi feita por ICP-MS e Hg por CVG-ICPMS.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 7, a celulose 2 foi escolhida para ser adicionada às amostras de solo para os procedimentos envolvendo MIC, em virtude de apresentar menor concentração dos elementos estudados. Cabe salientar que, em todos procedimentos envolvendo MIC, os brancos foram avaliados empregando comprimidos de celulose microcristalina, com a mesma massa de celulose adicionada às amostras de solo. De maneira geral, durante toda a execução deste trabalho, os valores obtidos para os brancos para As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se foram muito baixos e, algumas vezes, puderam ser desprezados, o que atesta que a celulose microcristalina utilizada para auxiliar na combustão da amostra de solo é virtualmente isenta de contaminação para os analitos estudados. Além disso, os baixos valores obtidos para os brancos evidenciam a alta pureza dos reagentes utilizados e a possível ausência de contaminação por outras fontes.

Adicionalmente, após a escolha da celulose microcristalina, foram otimizados diversos outros parâmetros para a combustão da amostra de solo. Primeiramente, foi escolhida a solução absorvedora mais adequada para a absorção de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se após MIC. Nesses ensaios foram utilizados comprimidos de uma mistura 100 mg de solo e 500 mg de celulose microcristalina. A escolha da massa de amostra e de celulose foi feita arbitrariamente.

4.2.3.1.4. Avaliação da solução absorvedora e do intervalo de tempo do programa de irradiação

Neste trabalho, foi estudada a solução absorvedora mais adequada para a absorção de As, Cd, Bi, Hg, Pb e Se. Para este estudo, foram utilizados 100 mg do solo e 500 mg de celulose microcristalina, 50 μL de NH_4NO_3 6 mol L^{-1} e 6 mL de solução absorvedora (volume mínimo recomendado pelo fabricante do forno de micro-ondas)⁷⁶ A pressurização foi feita com 20 bar de O_2 , durante 1 min. Em todos os ensaios foi aplicada uma etapa de 10 min de refluxo. As soluções avaliadas foram: HNO_3 em concentrações de 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 14 mol L^{-1} (Figura 16 A); HCl em concentrações de 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 12 mol L^{-1} (Figura 16 B); HCl 0,20 mol L^{-1} + HNO_3 em concentrações de 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 14 mol L^{-1} (Figura 16 C); HCl 4 mol L^{-1} + HNO_3 3,5 mol L^{-1} (Figura 17). Os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 16 (AC) e 17.

Cabe salientar que a amostra de solo utilizada nos estudos da escolha da solução absorvedora para MIC, foi digerida, previamente, por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Os valores obtidos da decomposição da amostra por via úmida foram considerados como referência para os ensaios de MIC.

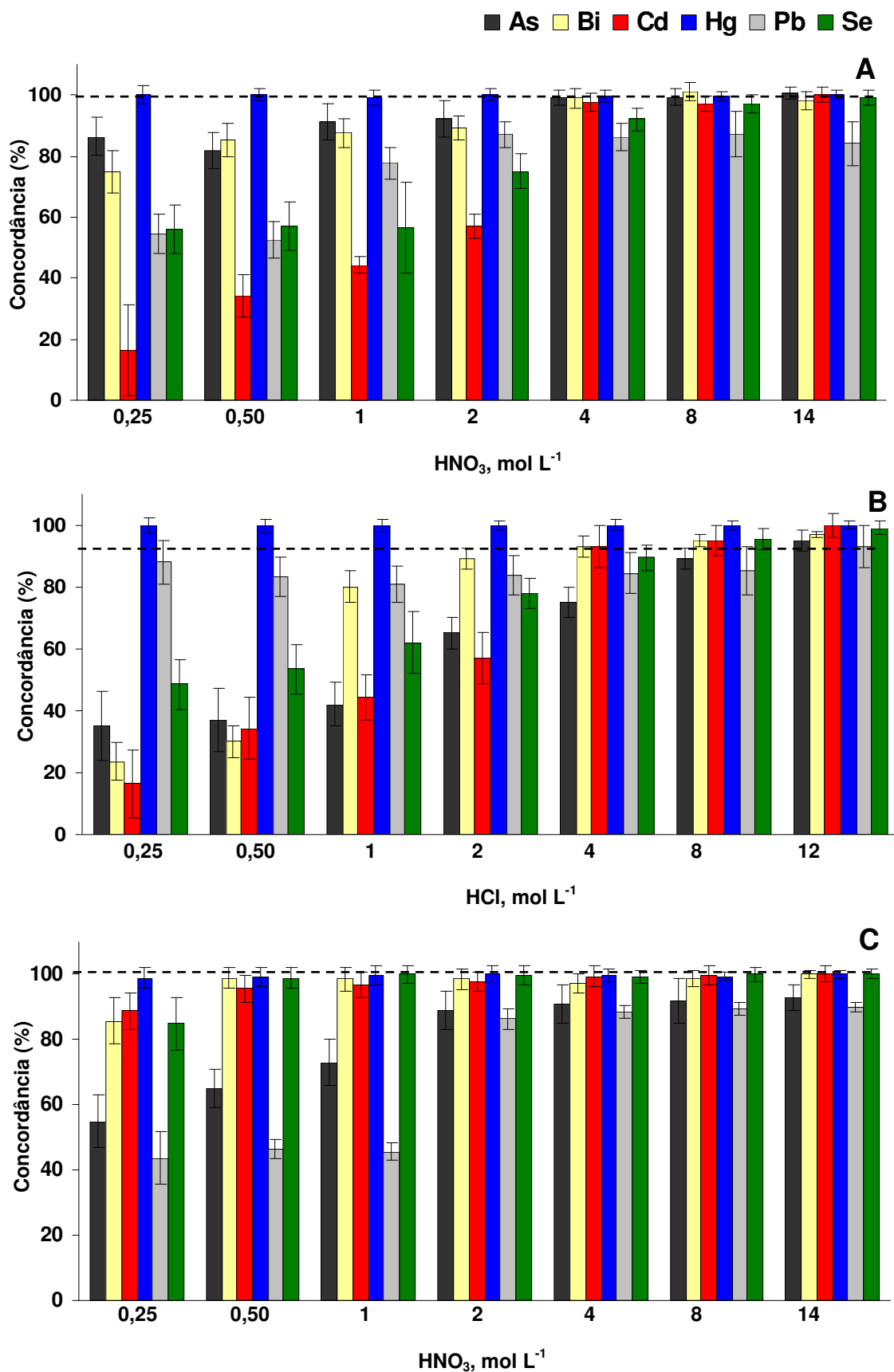


Figura 16. Resultados empregando solução absorvedora a) HNO₃ 0,25 a 14 mol L⁻¹; b) HCl 0,25 a 12 mol L⁻¹; c) foi mantida fixa a concentração em 0,20 mol L⁻¹ de HCl e variada a concentração de HNO₃ na decomposição de amostra de solo e posterior determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS (n = 3).

Os resultados mostrados na Figura 16-A demonstram que, com a utilização de HNO_3 (0,25 a 14 mol L^{-1}), foram obtidos valores para Hg concordantes com os valores obtidos da decomposição da amostra de solo por via úmida (teste *t-student* nível de confiança de 95%). Os valores obtidos para As e Bi utilizando HNO_3 até 2 mol L^{-1} não foram satisfatórios. Porém, com o uso de soluções mais concentradas de HNO_3 (4 a 14 mol L^{-1}) os resultados obtidos foram estatisticamente iguais aos adotados como referência (teste *t-student* nível de confiança de 95%). Os melhores resultados, tanto para As como para Bi, com uso do HNO_3 em concentração igual ou maior que 4 mol L^{-1} podem ser atribuídos a solubilidade destes analitos em soluções mais concentradas deste ácido possibilitando que fossem obtidos resultados satisfatórios. Os resultados obtidos para Cd mostraram que com o uso HNO_3 4 mol L^{-1} ou soluções mais concentradas desse ácido, os resultados foram estatisticamente iguais aqueles obtidos pela decomposição da amostra de solo por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Para Se, foi verificado que, com o uso de HNO_3 4 mol L^{-1} (ou soluções mais diluídas), os resultados foram estatisticamente diferentes quando comparado ao valor utilizado como referência. Contudo, com o uso de HNO_3 8 e 14 mol L^{-1} os resultados obtidos para Se foram concordantes com o valor de referência.

Os resultados obtidos para Pb, para todas as soluções de HNO_3 avaliadas, foram estatisticamente diferentes (teste *t-student* nível de confiança de 95%) dos valores da decomposição da amostra de solo por via úmida. Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira *et al.*⁹⁸ em um trabalho utilizado o método de MIC para decomposição de amostras de polímeros e posterior determinação de chumbo por ICP-MS. Nesse trabalho, os autores atribuem as baixas recuperações de Pb à possível formação de óxidos de chumbo após a combustão devido as condições oxidantes do meio reacional. Esses óxidos possivelmente ficam aderidos ao suporte da amostra ocasionando a baixa recuperação deste analito. Recuperações quantitativas de chumbo foram obtidas somente utilizando uma solução de HCl 4 mol L^{-1} e HNO_3 2 mol L^{-1} .

Com o objetivo de obter recuperações quantitativas para todos os elementos estudados, foi avaliado o uso de HCl como solução absorvedora para a decomposição de amostras de solo por MIC. O HCl concentrado é um dos ácidos sugeridos pela EPA para decomposição deste tipo de material. Neste contexto, foi utilizado HCl nas concentrações de HCl de 0,25 a 12 mol L^{-1} para a decomposição de amostra de solo por MIC e posterior determinação de Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS. Contudo, quando foi utilizado HCl como solução absorvedora, as determinações de As não puderam ser feitas por ICP-MS, devido à interferência poliatômica de $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ sobre

o sinal de $^{75}\text{As}^+$.³⁹ Portanto, conforme já mencionado, a determinação de As foi feita por ICP OES. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 16 B.

Conforme mostrado na Figura 16 B, os valores obtidos para Hg com a utilização de soluções de HCl (0,25 a 12 mol L⁻¹) foram estatisticamente iguais (teste *t-student* nível de confiança de 95%) aos valores obtidos após a decomposição da amostra de solo por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Cabe salientar que, com excesso de HCl, o Hg pode formar o clorocomplexo $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, solúvel no meio ácido, sendo esta uma possível forma que o Hg seja encontrado na solução obtida por MIC.

Com relação ao Bi, com o uso de HCl em concentração superior a 0,50 mol L⁻¹, foram obtidos resultados concordantes (teste *t-student* nível de confiança de 95%) com os valores de referência. Esse resultado pode ser atribuído à formação de BiOCl devido ao excesso de HCl, sendo que esse composto possui elevada solubilidade em HCl.¹⁴

Conforme pode ser observado na Figura 16 B para Cd e Se, com o uso de HCl 0,25 a 4 mol L⁻¹, os resultados obtidos não foram estatisticamente iguais (teste *t-student* nível de confiança de 95%) aos obtidos pela digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Todavia, com o uso de HCl 8 ou 14 mol L⁻¹ os valores obtidos foram concordantes com os valores de referência.

Adicionalmente, para As com o uso de HCl em concentração até 8 mol L⁻¹, não foram obtidos resultados concordantes com os valores utilizados como referência. Entretanto, com o uso de HCl concentrado, o resultado para As foi estatisticamente igual (teste *t-student* nível de confiança de 95%) ao obtido após a decomposição da amostra por via úmida. Resultados semelhantes foram obtidos para Pb sendo que tal comportamento pode ser explicado pela formação de PbCl₂. Por outro lado, com o uso de HCl diluído ocorre, possivelmente, a hidrólise deste composto.⁶³

Conforme pode ser observado na Figura 16 (A e B), somente com o uso dos ácidos HCl ou HNO₃ em concentrações mais elevadas foi possível obter resultados concordantes para Bi, Cd, Se e Pb. Por esse motivo, foram estudadas misturas desses dois ácidos como solução absorvedora para os elementos estudados nesse trabalho. Cabe ressaltar que a concentração de HCl foi fixada em 0,20 mol L⁻¹ e foram variadas as concentrações de HNO₃ de 0,25 a 14 mol L⁻¹. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 16-C.

Conforme pode ser observado na Figura 16 C, com a utilização da mistura dos ácidos HCl 0,20 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ os valores obtidos para As, Bi, Cd, Pb, e Se não foram satisfatórios. Por outro lado, para Hg, os valores foram concordantes (teste *t-*

student nível de confiança de 95%) com os obtidos com a decomposição da amostra de solo por via úmida assistida por radiação micro-ondas.

Adicionalmente, pode-se verificar que, com o uso de HCl 0,20 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,50 mol L⁻¹ como solução absorvedora, os valores obtidos para Bi, Cd, Hg e Se foram estatisticamente iguais (teste *t-student* nível de confiança de 95%) aos obtidos pela técnica de referência. Dessa forma, pôde ser evidenciado que o método de MIC pode ser utilizado para a decomposição de amostras de solo para posterior determinação de Bi, Cd, Hg e Se utilizando apenas ácidos diluídos. Cabe ressaltar que todas as demais misturas ácidas mais concentradas avaliadas apresentaram resultados concordantes com os valores adotados como referência para estes analitos, conforme pode ser visto na Figura 16-C. No entanto, para Pb, mesmo com o aumento da concentração de HCl ou HNO₃, não foram obtidos resultados estatisticamente iguais (teste *t-student* nível de confiança de 95%).

Neste contexto, houve a necessidade de que outros ensaios fossem feitos para que uma condição de solução absorvedora apropriada para a determinação de Pb fosse encontrada. Por esse motivo, foram feitos testes utilizando mistura de HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 17.

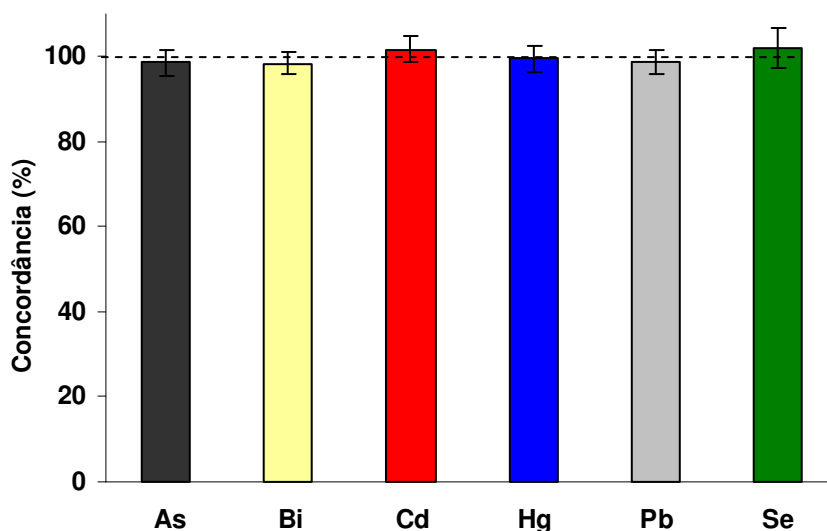


Figura 17. Resultados empregando solução absorvedora HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ na decomposição de amostra de solo e posterior determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS (n = 3).

Pode-se verificar que com uso da mistura dos HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ os valores encontrados para As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se foram concordantes com os valores obtidos da decomposição de amostra de solo por via úmida assistida por radiação

micro-ondas. Em todos os ensaios prévios para a escolha da solução absorvedora ainda não tinham sido obtidos resultados concordantes com os de referência para Pb (teste *t-student* nível de confiança de 95%). Todavia, com o uso da mistura de HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹, foi possível obter resultados quantitativos para todos os analitos. Tal resultado pode ser explicado pela presença de excesso de Cl⁻, podendo formar íons complexos com Pb, impedindo que o Pb esteja na forma de óxido insolúvel na solução ácida ou no suporte de quartzo.⁶³

Através desses ensaios também foi avaliado o tempo do programa de irradiação micro-ondas para que a solução absorvedora promova a lixiviação dos analitos que porventura tenham ficado aderidos à superfície do suporte ou do frasco de quartzo depois da combustão da amostra. Neste trabalho, foram avaliados os tempos de 5 ou 10 min de aquecimento (Figura 18). De maneira geral, a combustão ocorre logo no primeiro minuto de irradiação com micro-ondas e, no tempo restante, a irradiação com micro-ondas provoca o aquecimento da solução, com conseqüente refluxo, que auxilia na limpeza das paredes do frasco e do suporte. Os resultados obtidos foram comparados com os valores obtidos pela decomposição da amostra de solo por via úmida assistida por radiação micro-ondas e são mostrados na Figura 18. Para estes ensaios foram preparados comprimidos com 100 mg de amostra e 500 mg de celulose microcristalina, a solução absorvedora utilizada foi HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ (6 mL). O sistema foi pressurizado com 20 bar de O₂.

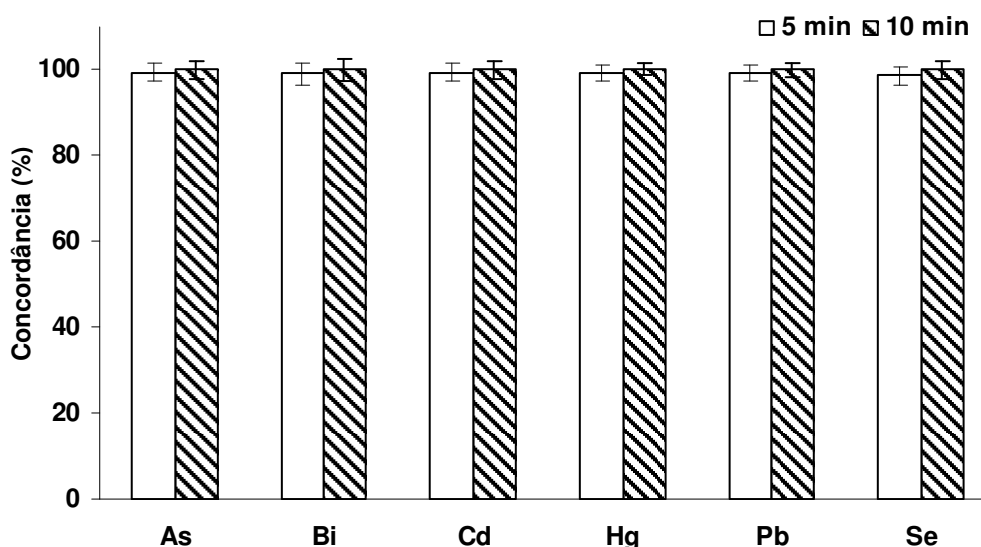


Figura 18. Efeito do tempo de refluxo na decomposição de amostras de solo. Foi utilizada como solução absorvedora HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ (n = 3).

Foi possível verificar (Figura 18) que os resultados obtidos foram concordantes para os dois tempos de refluxo estudados (teste *t-student* nível de concordância de 95%). De acordo com esses resultados, os demais testes foram feitos aplicando uma etapa de 5 min de refluxo.

Adicionalmente, para avaliar a eficiência de decomposição do método proposto por MIC foi feita a decomposição de CRMs de matrizes semelhantes a da amostra de solo, a solução HCl 0,20 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,50 mol L⁻¹ para a determinação de Cd, Bi e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos para a decomposição de CRMs por MIC e posterior determinação de Bi, Cd, Hg e Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS e Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) por CVG-ICP-MS* (n = 3).

Material de referência certificado								
Elemento	BCR 142, $\mu\text{g g}^{-1}$		BCR 320, $\mu\text{g g}^{-1}$		MESS 2, $\mu\text{g g}^{-1}$		SUD 1, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	valor encontrado	valor certificado	valor encontrado	valor certificado	valor encontrado	valor certificado	valor encontrado	valor certificado
Bi	-	-	-	-	-	-	$1,77 \pm 0,09$	$1,840 \pm 0,160$
Cd	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,04$	$0,522 \pm 0,022$	$0,533 \pm 0,026$	$0,236 \pm 0,011$	$0,24 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,11$	$1,88 \pm 0,74$
Hg	$0,065 \pm 0,003$	$0,067 \pm 0,011$	$1,01 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,13$	$0,093 \pm 0,006$	$0,092 \pm 0,009$	$0,095 \pm 0,006$	$0,098 \pm 0,029$
Se	-	-	$0,209 \pm 0,011$	$0,214 \pm 0,034$	$0,688 \pm 0,044$	$0,72 \pm 0,09$	$2,61 \pm 0,11$	$2,75 \pm 0,74$

* Foi utilizado como solução absorvedora HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ com HNO_3 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (6 mL).

Conforme pode ser observado na Tabela 8, os resultados apresentaram concordância entre 94,9 e 101% para Bi, Cd, Hg e Se nos quatro CRMs avaliados. Ainda, o RSD foi menor que 6,5%. Neste sentido, pode-se afirmar que uma solução diluída de HCl 0,20 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,50 mol L⁻¹ é adequada para ser utilizada na decomposição de amostras de solo utilizando MIC e posterior determinação de Bi, Cd, Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS. Por outro lado, caso seja necessária a determinação de As e Pb em solo, faz-se necessário o uso de uma mistura dos ácidos HCl 4 mol L⁻¹ + HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Dois CRMs de solo e sedimento foram decompostos por MIC. Nestes procedimentos foram utilizados, aproximadamente, 100 mg de CRM e 500 mg de celulose. A determinação de As foi feita por ICP OES; Bi, Cd, Pb, Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para os dois CRMs estudados.

Tabela 9. Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS* (n = 3).

Elemento	NIST 2709, µg g ⁻¹		SUD 1, µg g ⁻¹	
	valor encontrado	valor certificado	valor encontrado	valor certificado
As	16,9 ± 0,9	17,7 ± 0,8	29,9 ± 1,5	31,1 ± 5,0
Bi	-	-	1,77 ± 0,09	1,840 ± 0,160
Cd	0,40 ± 0,02	0,38 ± 0,01	1,86 ± 0,11	1,88 ± 0,74
Hg	1,48 ± 0,09	1,40 ± 0,08	0,102 ± 0,006	0,098 ± 0,029
Pb	18,0 ± 1,1	18,9 ± 0,5	53,1 ± 2,7	56,3 ± 24,1
Se	1,50 ± 0,09	1,57 ± 0,08	2,61 ± 0,11	2,75 ± 0,74

* Foi utilizado HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Resultados em µg g⁻¹

Como pode ser observado na Tabela 9, a concordância dos resultados obtidos para os dois CRMs avaliados foi entre 94,1 e 105,7% e os RDS foram menores que 6%. Então, foi possível verificar que o uso de uma mistura de HCl 4 mol L⁻¹ + HNO₃ 2 mol L⁻¹ é adequada para a decomposição de amostras de solo por MIC e posterior determinação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se.

Posteriormente, o método de decomposição, utilizando a combustão iniciada por micro-ondas proposto neste estudo, foi aplicado para cinco amostras de solo oriundas diferentes cidades do RS. A solução absorvedora utilizada foi escolhida com base nos resultados obtidos do estudo da escolha da solução absorvedora (Figura 17). Os

resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10. Neste estudo foram utilizados 300 mg de amostra de solo + 300 mg de celulose microcristalina, 6 mL de solução absorvedora e foi aplicada uma etapa de refluxo de 5 min.

Tabela 10. Resultados obtidos para a decomposição de amostras de solo por MIC e determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS* (n = 3).

Solo	As	Bi	Cd	Hg	Pb	Se
1	3,79 ± 0,20	0,070 ± 0,003	0,079 ± 0,004	0,025 ± 0,001	2,56 ± 0,11	0,462 ± 0,025
2	< 0,500	0,085 ± 0,005	< 0,002	0,152 ± 0,010	< 0,012	< 0,014
3	< 0,500	0,109 ± 0,007	< 0,002	0,022 ± 0,001	< 0,012	0,398 ± 0,023
4	3,46 ± 0,42	0,055 ± 0,004	1,49 ± 0,01	0,035 ± 0,002	1,11 ± 0,02	0,398 ± 0,013
5	2,31 ± 0,22	0,091 ± 0,003	2,17 ± 0,01	0,031 ± 0,001	0,09 ± 0,01	< 0,014

* Foi utilizado HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Resultados em µg g⁻¹

4.2.3.1.5. Influência da massa de amostra e de celulose microcristalina

Inicialmente, as amostras de solo foram decompostas por MIC sem o uso de celulose microcristalina. Para este procedimento, foram preparados comprimidos de solo com massas entre 100 e 500 mg. Foi utilizada como solução absorvedora, uma mistura de HCl 4 mol L⁻¹ + HNO₃ 2 mol L⁻¹. A determinação de As foi feita por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.

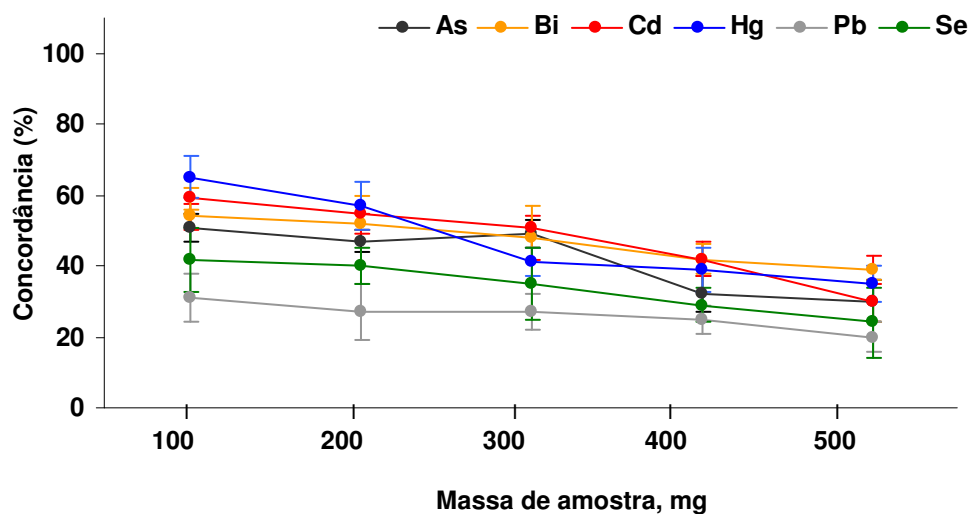


Figura 19. Resultados obtidos da decomposição de amostra de solo por MIC sem adição de celulose microcristalina. Foi utilizado HCl 4 mol L⁻¹ + HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora (n = 3).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 19, foi observado que a volatilização dos analitos da matriz não foi completa e os valores obtidos por MIC foram estatisticamente diferentes (teste *t-student* nível de concordância de 95%) daqueles considerados como referência. Possivelmente, a volatilização dos analitos da matriz não tenha sido completa, visto que a queima do solo puro não propicia o aumento suficiente da temperatura para que os analitos sejam volatilizados do solo.

Com o objetivo de alcançar maior temperatura e, conseqüentemente, favorecer a volatilização completa dos analitos da matriz, a amostra de solo foi misturada com celulose microcristalina. Dessa forma, é esperado que a queima da celulose, por ser uma matriz de constituição orgânica, aumente a temperatura do sistema e auxilie na liberação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se do solo. Foram avaliadas massas de celulose microcristalina de 300 ou 500 mg e massas de amostras de solo na faixa de 100 a 500 mg. Foi utilizado como solução absorvedora 6 mL da mistura de HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ para a posterior determinação de As por ICP OES; Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS; Hg por CVG-ICP-MS. Os resultados referentes ao uso de 300 mg celulose estão mostrados na Figura 20 A, e os referentes ao uso de 500 mg de celulose são mostrados na Figura 20 B.

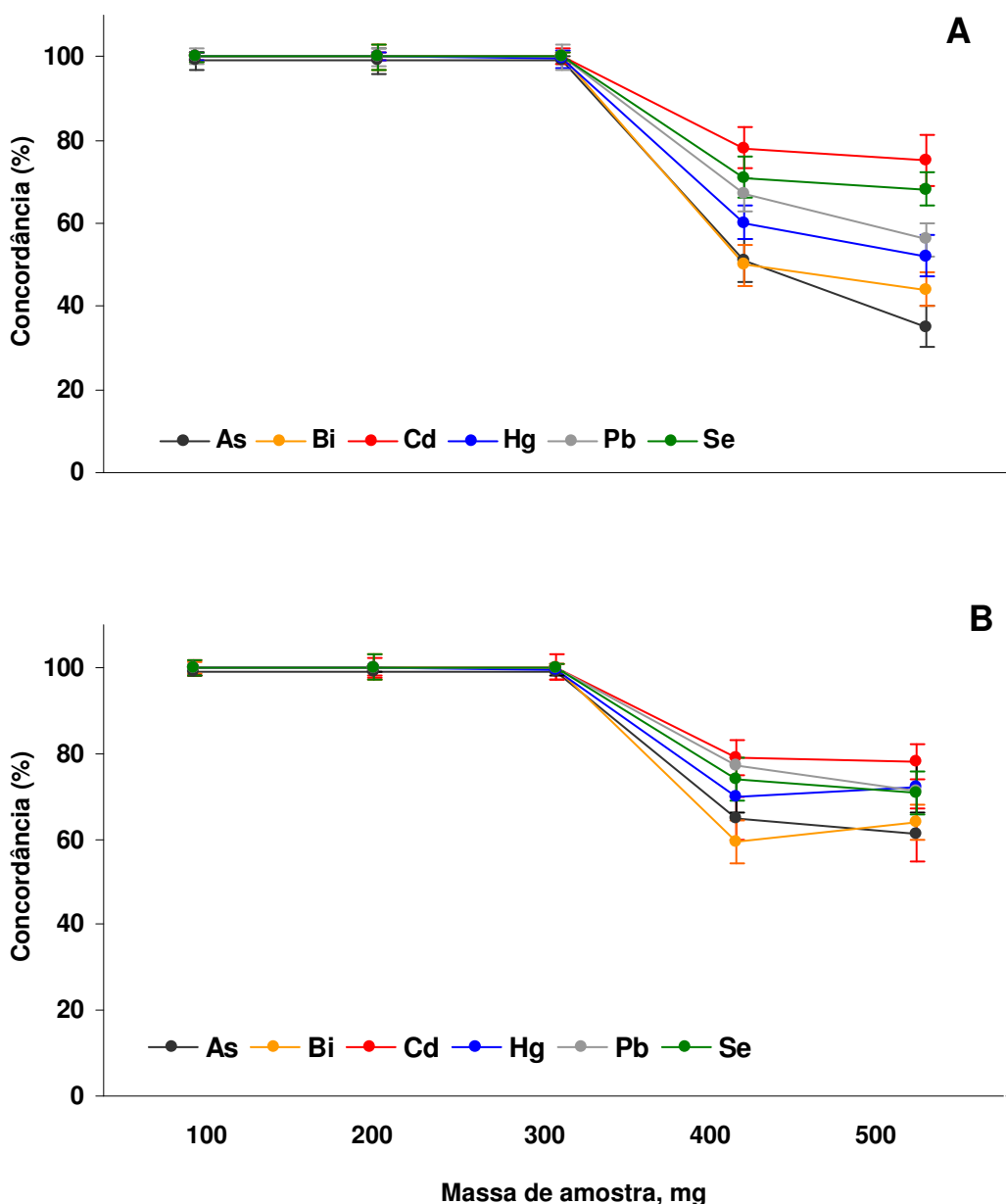


Figura 20. Influência na volatilização de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se de solos com uso de A) 300 mg B) 500 mg de celulose microcristalina. Foi utilizado HCl 4 mol L⁻¹ e HNO₃ 2 mol L⁻¹ como solução absorvedora (n = 3).

Conforme verificado nas Figuras 20-A e 20-B, foram obtidos resultados concordantes (teste *t-student* nível de confiança de 95%) com os valores adotados como referência para massas de até 300 mg de solo. Todavia, independente da massa de celulose utilizada (300 ou 500 mg) não houve a volatilização completa dos analitos de massas de solo superiores a 300 mg.

Na Figura 21 pode ser observado o aspecto do comprimido de 300 mg de solo + 300 mg de celulose microcristalina, antes (Figura 21 a) e após a aplicação de MIC (Figura 21 b). Em ambos os casos, os comprimidos encontram-se sobre o suporte de quartzo. Durante a queima, a celulose microcristalina é eliminada, mas isso não ocorre da mesma forma com o solo utilizado neste estudo, devido ao alto teor de materiais inorgânicos presentes neste material. Dessa forma, grande parte da amostra de solo fica retida sobre a base do suporte de quartzo. Assim, ocorre a separação dos analitos da matriz, sendo que estes são volatilizados do solo durante a queima da celulose e os demais constituintes da matriz ficam retidos na base do suporte de quartzo (Figura 21 b). Essa é uma das principais vantagens da utilização do método de combustão iniciada por micro-ondas para a decomposição de solo e posterior determinação de elementos traço, pois a separação dos analitos dos demais constituintes da matriz faz que sejam minimizadas as possíveis interferências na etapa de determinação.

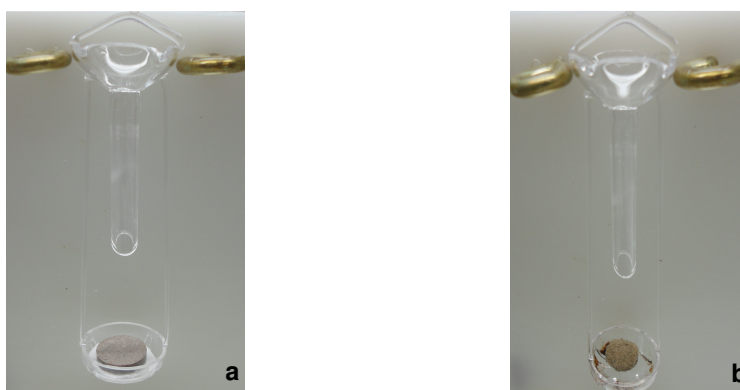


Figura 21. Aspecto do comprimido com 300 mg de solo + 300 mg celulose microcristalina: (a) antes aplicação de MIC, (b) após a decomposição por MIC.

4.2.3.2. Ensaio adicionais para Hg

Com a execução deste trabalho foi verificado que todas as soluções absorvedoras avaliadas foram adequadas para absorção de Hg (Figuras 16 a 18). Então, foi avaliada a eficiência do uso da água como solução absorvedora para este elemento. Para estes testes foram preparados comprimidos com 300 mg do Solo A + 300 mg de celulose microcristalina e foi utilizado 6 mL de solução absorvedora. Os resultados estão mostrados na Figura 22. Cabe salientar, que na Figura 22 foram inseridos os resultados obtidos usando HCl e HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ como solução

absorvedora (somente quando estes ácidos foram utilizados separadamente). A compilação desses resultados foi feita para auxiliar na comparação dos resultados.

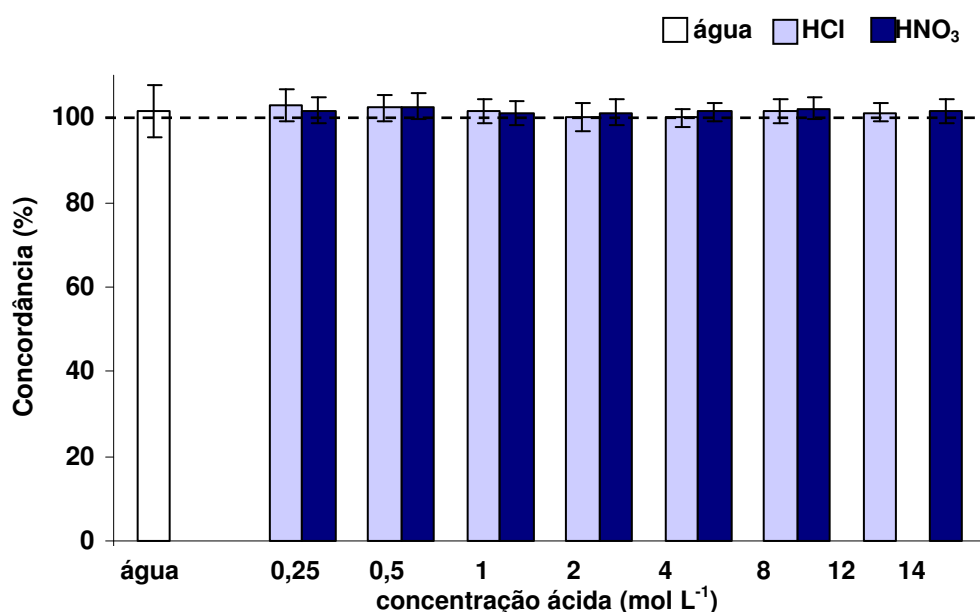


Figura 22. Influência da solução absorvedora para determinação de Hg em amostra de solo após MIC usando água, HCl e HNO₃ 0,25 mol L⁻¹. A determinação de Hg foi feita por CVG-ICP-MS (n = 3).

Conforme pode ser observado na Figura 22, assim como as demais soluções ácidas avaliadas, água pode ser utilizada como solução absorvedora para Hg. Os resultados obtidos para o uso de água como solução absorvedora foram estatisticamente iguais (teste *t-student* nível de confiança de 95%) aos obtidos com o uso de HCl ou HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ como solução absorvedora. Entretanto, é possível observar que os desvios obtidos para água foram um tanto maiores que aqueles obtidos para as soluções de HNO₃ e HCl 0,25 mol L⁻¹ ou mais concentradas.

Adicionalmente, foi feito um estudo para avaliar a estabilidade do Hg nas soluções obtidas por MIC. Para este estudo foram preparados comprimidos com 300 mg do Solo A + 300 mg de celulose microcristalina e foram utilizados 6 mL de solução absorvedora. Esse estudo foi feito apenas em água ou nas soluções ácidas mais diluídas pois entende-se que, se a concentração de Hg for estável por um determinado tempo em uma solução mais diluída, será tanto quanto estável na solução mais concentrada do mesmo ácido pelo mesmo tempo. Cabe destacar que os digeridos obtidos por MIC foram armazenados em frascos de polipropileno e mantidos sob refrigeração (4 °C). As determinações foram feitas diariamente até o 7º dia de estocagem e no 14º dia de

estocagem também foi feita a determinação de Hg. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 23.

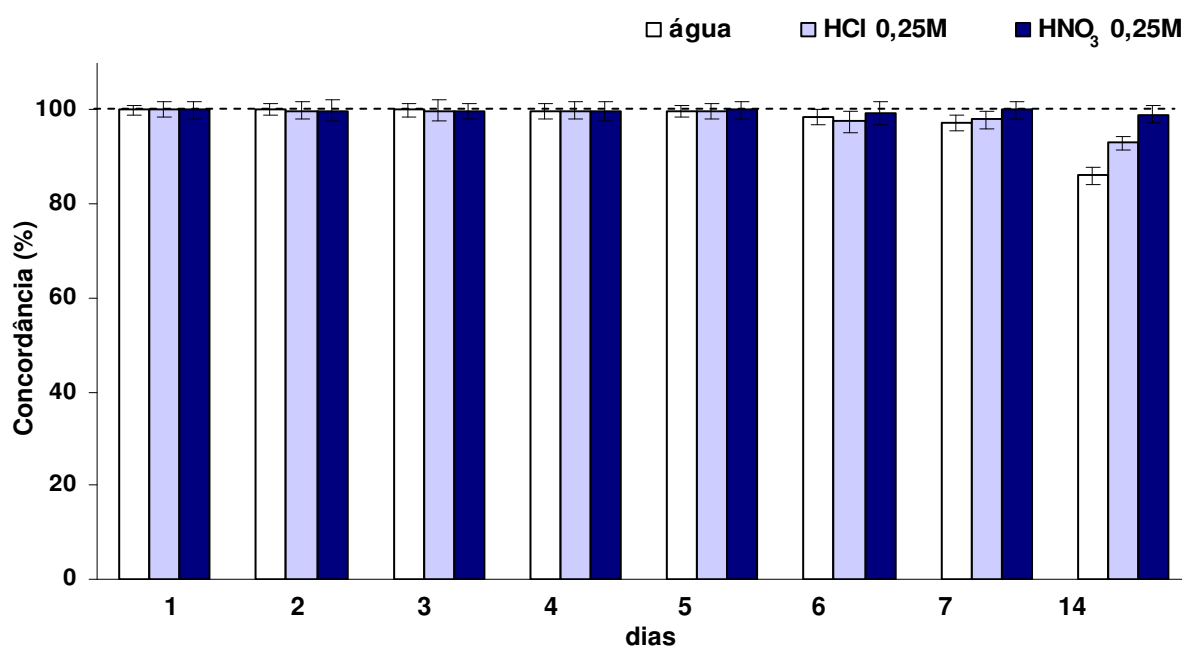


Figura 23. Estabilidade do Hg em solução após MIC (solo A) com 6 mL de solução absorvedora. As determinações foram feitas por CVG-ICP-MS ($n = 3$).

Conforme pode ser observado na Figura 23, as soluções obtidas por MIC utilizando água, HCl e HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ podem ser armazenadas por até 5 dias sem que perdas significativas de Hg sejam observadas (teste *t-student* nível de confiança de 95%). Para 14 dias de estocagem, foram observadas perdas de Hg de, aproximadamente, 7 e 14% da concentração original de Hg para HCl e água, respectivamente. Entretanto, para soluções de HNO₃ 0,25 mol L⁻¹ não foram observadas perdas significativas de Hg (teste *t-student* nível de confiança de 95%) mesmo após 14 dias de estocagem.

Esse resultado foi inesperado devido ao expressivo número de dados na literatura que relatam perdas de Hg durante a estocagem.¹⁰⁷ Uma possível explicação para a considerável estabilidade do Hg em água pode ser devida à diminuição do pH (aproximadamente 2,3) devido ao CO₂ liberado na queima da celulose microcristalina e também à presença de alguns elementos liberados da matriz do solo. Como análise complementar, foi feita a determinação dos íons PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ por IC nos digeridos obtidos por MIC, onde foram obtidas concentrações na ordem de 0,2; 2,8; 2,6 e 2795 mg L⁻¹, respectivamente. A contribuição para a estabilidade do Hg dos ânions

PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} deve ser desconsiderada devido as baixas concentrações encontradas. Entretanto, a presença de alta concentração de NO_3^- , em parte devido à contribuição do NH_4NO_3 utilizado para ignição da combustão, provavelmente, tenha contribuído para a estabilidade do Hg em solução.

Adicionalmente, para avaliar a exatidão do método de MIC para decomposição de amostras de solo, utilizando água como solução absorvedora foram feitas decomposições de seis CRMs de solos e sedimentos. Neste procedimento, foram utilizados comprimidos com a mistura de aproximadamente 100 mg de CRM e 500 mg de celulose microcristalina. Os resultados estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos para a decomposição dos CRMs por MIC e determinação de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) por CVG-ICP-MS* (n = 3).

CRM	Hg, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	valor encontrado	valor certificado
BCR 142 (soil)	0,065 ± 0,002	0,067 ± 0,011
BCR 320 (river sediment)	0,099 ± 0,003	1,03 ± 0,13
MESS 2 (marine sediment)	0,088 ± 0,004	0,092 ± 0,009
NIST 2709 (soil)	1,35 ± 0,06	1,40 ± 0,08
PACS 2 (marine sediment)	2,89 ± 0,12	3,04 ± 0,20
SUD 1 (sediment)	1,02 ± 0,04	0,098 ± 0,02

* Foi utilizado água como solução absorvedora.

Os resultados da determinação de Hg após MIC (utilizando água como solução absorvedora) para os CRMs estudados apresentaram concordância entre 95 e 104% e os RSDs foram inferiores a 4%.

Tabela 11. Comparação entre o método de MIC e o método de decomposição por via úmida recomendado pela EPA (3051 A e 3052)

Parâmetro	Métodos de preparo de amostra	
	Método 3051A e 3052 EPA	MIC
Massa de amostra	500 mg	300 mg
Reagentes	9 mL de HNO ₃ 65% 2 mL HCl 37% 3 mL HF 40%	NH ₄ NO ₃ 6 mol L ⁻¹ (50 µL) HCl (4 mol L ⁻¹) HNO ₃ (2 mol L ⁻¹) H ₂ O
Técnica de determinação	ICP-MS: As, Bi, Cd, Pb, Se ICP OES: As CVG-ICP-MS: Hg	ICP-MS: As, Bi, Cd, Pb, Se ICP OES: As CVG-ICP-MS: Hg
Número de digestão, h ⁻¹	9	16
Aplicação da etapa de refluxo	30 min	5 min
Controle de pressão	Disponível	Disponível

Assim, conforme pode ser observado na Tabela 11, uma das principais vantagens do procedimento proposto é dispensar a utilização de reagentes concentrados, dentro eles, HNO₃, HCl e, principalmente, o HF. Embora, esses ácidos ainda tem sido amplamente empregados na etapa de decomposição de amostras de solo, visando promover a completa eliminação da matriz e posterior obtenção dos analitos em uma solução, eles podem danificar os materiais de quartzo, geralmente utilizados nos sistemas de introdução de amostras em equipamentos como ICP-MS e ICP OES. Ainda, a utilização de ácidos diluídos possibilita que menores valores de limites de detecção sejam obtidos nas técnicas de determinação. Ademais, até 16 amostras podem ser decompostas por hora, possibilitando uma frequência analítica elevada. Por fim, sendo uma das principais vantagens do método de MIC proposto para decomposição de amostras de solo, e que deve ser evidenciada é a completa separação do analito da matriz. O que diminui o risco de interferência dos demais componentes da matriz do solo no plasma.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que o sistema de combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado é adequado para a decomposição de amostras de solo e posterior determinação de As, Bi, Cd, Pb e Se por ICP-MS e Hg por CVG-ICP-MS. O princípio da aplicação de MIC para amostras de solo está baseado na volatilização dos analitos da matriz do solo com auxílio da celulose microcristalina. Durante a combustão ocorre a volatilização de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se da matriz do solo. A aplicação de uma etapa de refluxo após a combustão foi responsável por assegurar recuperações quantitativas para os analitos.

Foi observado que utilizando água ou uma solução de HNO_3 ou HCl ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) foi obtida uma concordância superior a 96% para Hg. Para Bi, Cd e Se, os resultados apresentaram concordância maior que 95% com $\text{HCl } 0,20 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 \text{ } 0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Para As e Pb, uma concordância superior a 94% foi obtida utilizando uma solução de $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 \text{ } 2 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, a mistura de $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 \text{ } 2 \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada adequada como solução absorvedora para os analitos estudados.

Com o uso do sistema de combustão proposto, o tempo necessário para a decomposição da amostra de solo é de apenas 5 min (com etapa de refluxo) seguidos de 20 min de arrefecimento dos frascos, o que é uma vantagem frente ao método de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (tempo total de decomposição de 50 min). Além disso, a aplicação do método de MIC para a decomposição de amostra de solo e posterior determinação de As, Bi, Cd, Hg, Pb e Se dispensa o uso de ácidos concentrados e, principalmente, o uso de HF, o qual pode, ocasionar danos aos equipamentos com materiais de quartzo. Ainda, MIC apresenta a principal vantagem de possibilitar a separação efetiva do analito da matriz, o que minimiza o risco de interferência na técnica de determinação.

Por fim, cabe destacar que o método proposto utilizando MIC está de acordo com as tendências atuais para a etapa de preparo de amostras, tais como o uso de pequenos volumes de ácidos concentrados, rapidez, segurança, eficiência de decomposição e adequabilidade às técnicas de determinação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abumaizar, R. J., Smith, E. H., Heavy metal contaminants removal by soil washing, *J. Hazard. Mater.* 70 (1999) 71-86.
2. Acosta, J. A., Faz, A., Martinez-Martinez, S., Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean in a city (SE Spain), *Environ. Monit. Assess* 169 (2010) 519-530.
3. Anderson, R., Sample pretreatment and separation, John Wiley & Sons, New York, 1987; a) 60-65, b) 81-124.
4. Annual Book of ASTM Standards, D 2974 00, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 2000.
5. Antes, F. G., Duarte, F. A., Flores, E. L. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro, *Quim. Nova* 33 (2010) 1130-1134.
6. Armenta, S., Garrigues, S., Guardia, M., Green analytical chemistry, *Trend. Anal. Chem.* 27 (2008) 497-511.
7. Arroyo, L., Trejos, T., Hosick, T., Machermer, S., Almirall, R. J., Gardinali, P., Analysis of soils and sediments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): an innovative tool for environmental forensics, *Environ. Forensics* 11 (2010) 315-327.
8. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quim. Nova* 20 (1997) 638-643.
9. Arruda, M. A. Z., Trends in Sample Preparation, Nova Science Publishers, New York, 2006.
10. Asplund, G., Grimvall, A., Pettersson, C., Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water, *Sci. Total Environ.* 81 (1989) 239-248.
11. Asplund, G., Grimvall, A., Jonsson, S., Determination of the total and leachable amounts of organohalogens in soil, *Chemosphere* 28, (1994) 1467-1475.
12. Associação Brasileira de Medicina Biomolecular, disponível em: <http://www.medicinacomplementar.com.br>, acesso em 30/12/2010.
13. Atayese, M. O., Eigbadon, A. I., Oluwa, K. A., Adesodun, J. K., Heavy metals contamination of Amaranthus grown along major highways in Iagos, Nigeria, *Afri. J. Crop Sci.* 16 (2009) 225-235.
14. Atkins, P. W., Overton, T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T., Armstrong, F. A., Shriver & Atkins Química Inorgânica, Bookman, 2008, p. 217.
15. Barin, J. S., Determinação de metais e não-metals em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêutica, UFSM, Santa Maria/RS, 2003. Dissertação (mestrado).
16. Barin, J. S., Flores, E. M. M., Knapp, G., em: Arruda, M. A. Z., (Ed.), Trends in sample preparation, Nova Science, New York, 2006.
17. Becker, R., Buge, H-G., Nehls, I., The determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) in soil: Interlaboratory comparisons and reference materials, *Accred. Qual. Assur.* 12 (2007) 647-651.

18. Bernard, J. A., Bradley, J. N., Flame and combustion, Chapman and Hall, 1985; a) 163 b) 172.
19. Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C., Determination of heavy metals in soil sand sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Anal. Chim. Acta* 424 (2000) 289-296.
20. Biddappa, C. C., Chino, M., Kumazawa, K., Migration of heavy metals in two Japanese soils, *Plant Soil*, 66 (1982) 299-316.
21. Biester, H., Scholz, C., Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 233-239.
22. Bizarro, V. G., Meurer, E. J., Tatsch, F. R. P., Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil, *Cienc. Rural* 38 (2008) 247-250.
23. Blackwell, P.A., Cave, M. R., Davis, A. E., Malik, S. A., Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection, *J. Chromatogr. A* 770 (1997) 93-98.
24. Bohn, H. L., McNeal, B. L., O'Connor, G. A., Soil Chemistry, John Wiley & Sons, Canadá, 2001, p. 1.
25. Botto, R. I., in: Mester, Z.; Sturgeon, R. Comprehensive analytical chemistry, Elsevier, 2003, 683-721.
26. Burguera, J. L., Quintana, I. A., Salager, J. L., Burguera, M., Rondón, C., Carrero, P., Salager, R. A., Petit de Peña, Y., The use of emulsions for the determination of methylmercury and inorganic mercury in fish-eggs oil by cold vapor generation in a flow injection system with atomic absorption spectrometric detection, *Analyst* 124 (1999) 593-599.
27. Campos, M. L., Silva, F. N., Neto, A. E. F., Guilherme, L. R. G., Marques, J. J., Antunes, A. S., Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha, *Pesq. Agropec. Bras.*, 40 (2005) 361-367.
28. Chia-Yi. K., Shiu-Jen J., Sahayam, A. C., Speciation of chromium and vanadium in environmental samples using HPLC-DRC-ICP-MS, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 22 (2007) 636-641.
29. Costa, C. N., Meurer, E. J., Bissani, C. A., Selbach, P. A., in: Meurer, E. J., Fundamentos de química do solo, 2ª Ed., Gênese, Porto Alegre, 2004, 261 p.
30. Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R., Dee, S., Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soil using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography, *Anal. Chim. Acta* 371 (1998) 217-223.
31. Das, A. K., Guardia, M. de la., Cervera, M. L., Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions, *Talanta* 55 (2001) 1-28.
32. Davis, A. P., Hotha, B. V., Washing of various lead compounds from a contaminated soil column, *J. Environ. Eng.* 124 (1998) 1066-1075.
33. Dermont, G., Bergeron, M., G. Mercier, Richer-Lafleche, M., Soil washing for metal removal: A review of physical chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mat.* 152 (2008) 1-31.
34. Djedidi, Z., Drogui, P., BenCheikh, R., Mercier, G., Blais, J.-F., Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 305-314.
35. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. L. M. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.

36. Dressler, V. L., Pozebon, D., Flores, E. M. M., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 334-338.
37. Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Antes, F. G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Organic, inorganic and total mercury determination in fish by chemical vapor generation with collection on a gold gauze and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 513-519.
38. Duarte, F. A., Pereira, J. S. F., Barin, J. S., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G., Seafood digestion by microwave-induced combustion for total arsenic determination by atomic spectrometry techniques with hydride generation, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 224-227.
39. Duarte, F. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Goldschmidt, F., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., Evaluation of liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for arsenic speciation in water from industrial treatment of shale, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 978-984.
40. Elliott, H. A., Shastri, N. L., Extractive decontamination of metal polluted soils using oxalate, *Water Air Soil Pollut.* 110 (1999) 335-346.
41. Eng-Shi O., Yuk-Lin Y., Sôo-On W., Lek-Kim L., Determination of mercury in Chinese-prepared medicine using closed vessel microwave digestion with cold-vapor atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.* 16 (2000) 391-395.
42. Finzgar, N., Lestan, D., Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants, *Chemosphere* 63 (2006) 1736-1743.
43. Finzgar, N., Lestan, D., Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA, *Chemosphere* 66 (2007) 824-832.
44. Flores, E. L. M., Flores, E. M. M., Duarte, F. A., Barin, J. S., Dressler, V. L., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VIII Workshop sobre preparo de amostras, maio de 2010, São Paulo, SP, p. 157.
45. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
46. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Mesko, M. F., Knapp, G., Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.
47. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
48. Gallignani, M., Bahsas, H., Brunetto, M. R., Burguera, M., Burguera, J. L., Petit de Peña, Y., A time-based flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry system with on-line microwave sample pre-treatment for the determination of inorganic and total mercury in urine, *Anal. Chim. Acta* 369 (1998) 57-67.
49. Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., Zorzi, P., Jaćimović, R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U., The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results, *Accred. Qual. Assur.* 12 (2007) 84-93.
50. Geng, W., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Determination of mercury in ash and soil samples by oxygen flask combustion method-cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS), *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 325-330.

51. Górecka, H., Chojnacka, K., Góreckia, H., The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners, *Talanta* (70) 2006 950-956.
52. Gu, W., Zhou, C. Y., Wong, M. K., Gan L. M., Orthogonal array design (OAD) for the optimization of mercury extraction from soils by dilute acid with microwave heating, *Talanta* 46 (1998) 1019-1029.
53. Guo, W., Hu, S., Xiao, Y., Zhang, H., Xie X., Direct determination of trace cadmium in environmental samples by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, *Chemosphere* 81 (2010) 1463-1468.
54. Han, H. B., Kaiser, G., Tölg, G., Decomposition of biological materials, rocks and soil with simultaneous volatilization of trace elements in pure oxygen under dynamic conditions, *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 3-11.
55. Han, H. B., Kaiser, G., Tölg, G., Decomposition of biological materials, rocks and soil in pure oxygen under dynamic conditions for the determination of selenium at trace levels, *Anal. Chim. Acta* 128 (1981) 9-21.
56. Hassan, N. M., Rasmussen, P. E., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Chen, H., Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: maximizing total element recoveries, *Water Air & Soil Pollut.* 178 (2007) 323-334.
57. Hettipathirana, T. D., Simultaneous determination of parts-per-million level Cr, As, Cd and Pb, and major elements in low level contaminated soils using borate fusion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with polarized excitation, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 223-229.
58. Isoyama, M., Wada, S. I., Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophonic soil, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 636-642.
59. Ivanova, J., Djingova, R., Korhammer, S., Markert, B., On the microwave digestion of soil and sediment for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Talanta* 54 (2001) 567-574.
60. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B., Pendias, H., Trace elements from soil to human, Springer, New York, 2007; a) 295 p b) 296 p c) 371 p d) 384 p, e) 396 p
61. Krug, F. J., (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VI Workshop sobre preparo de amostra, maio 2010, São Paulo, SP.
62. Lastincová, J., Pospisilová, L., Matusková, L., Beinrohr, E., Determination of total contents of Cd, Pb, Cr, Ni, As, Cu, Zn, Co, V, Mo in some Slovak soils, *Chem. Pap.* 57 (2003) 131-135.
63. Lee, J. D., Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blücher LTDA., 2001.
64. Linge, K. L., Trace element determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and applications reported during 2006 and 2007, *Geostand. Geoanal. Res.* 32 (2008) 453-468.
65. Magalhães, C. E. C., Flores, E. M. M., Krug, F. J., Barin, J. S., Mesko, M. F., in: Krug, F. J. (Ed.), Apostila: "Métodos de preparo de amostras" VIII Workshop sobre preparo de amostras, maio de 2010, São Paulo, SP, 157-206.
66. Malavolta, E., Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980, 251 p. L. A. Daniels, Selenium metabolism and bioavailability, *Biol. Trace Elem. Res.* 54 (1996) 185-199.

67. Marin B., Chopin E. I. B., Jupinet, B., Gauthier D., Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils, *Talanta*, 77 (2008) 282-288.
68. Matusiewicz H., Development of a high pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation, *Anal. Chem.* 66 (1994) 751-755.
69. McBride, B. M., Environmental chemistry of soil, Oxford University Press, New York, 1994, 328 p.
70. Medved', J., Stresko, V., Kubová, J., Polakovicova, J., Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 219-224.
71. Melaku, S., Dams, R., Moens, I., Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction, *Anal. Chim. Acta* 543 (2005) 117-123.
72. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Knapp, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.
73. Mesko, M. F., Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para decomposição de amostras biológicas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2004. Dissertação (mestrado).
74. Mesko, M. F., Mello, P. A., Bizzi, C. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 1125-1131.
75. Meurer, E. J., Fundamentos de química do solo, 2ª Ed., Genesis, Porto Alegre, 2004, 249 p.
76. Microwave Sample Preparation System, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria.
77. Milestone, model DuoPur, Sorisole, Italy.
78. Moor, T. L., Dietrich, V. J., Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS, *Microchim. Acta* 136 (2001) 123-128.
79. Moraes, A. F., Horn, A. H., Vulnerabilidade química dos solos a contaminação por chumbo, em área com extração e calcinação de calcário no estado de Minas Gerais - Brasil, *Geonomos*, 17 (2009) 11-18.
80. Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Paniz, J. N. G., Knapp, G., Flores, E. M. M., Evaluation of sample preparation methods for elastomers digestion for further halogens determination, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 563-570.
81. Moreda-Pineiro, J., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., Prada-Rodríguez, D., Determination of As, Bi and Se in acidified slurries of marine sediment, soil and coal samples by hydrate generation electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 17 (2002) 721-726.
82. Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V., Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities, *Chemosphere* 63 (2006) 1632-1640.
83. Muramatsu, Y., Yoshida, S., Tagami, K., Uchida, S., Rithm, W., ICP-MS analysis of environmental plutonium, *Radioactiv. Environ.* 1 (2001) 63-77.

84. Nedwed, T., Clifford, D. A., Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions, *Environ.Prog.* 19 (2000) 197-206.
85. Njofang, C., Matschullat, J., Amougou A., Tchouankoue, J. P., Heilmeier, H., Soil and plant composition in the Noun river catchment basin, Western Cameroon: a contribution to the development of a biogeochemical baseline, *Environ. Geol.* 56 (2009) 1427-1436.
86. Norrström, A. C., Jacks, G., Comparison and fractionation of heavy metals in roadside soil receiving de-icing salts, *Sci. Total Environ.* 218 (1998) 161-174.
87. Öberg, G., Grøn, C., Sources of Organic Halogens in Spruce Forest Soil, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1573-1579.
88. Ochida, S., Tagami, K., Tabei, K., Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS, *Anal. Chim. Acta* 535 (2005) 317-323.
89. Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J. R., The optimization of microwave digestion procedures and application to an evaluation of potentially toxic element contamination on a former industrial site, *Talanta* 82 (2010) 1421-1425.
90. Pagano, S.T., Smith, B. W., Winefordner, J. D., Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization, *Talanta* 41 (1994) 2073-2078.
91. Paliulionyte, V., Meisel, T., Ramminger, P., Kettish, P., High pressure ash digestion and an isotope dilution-ICP-MS method for the determination of platinum-group element concentration in chromitite reference materials CHR-Bkg, GAN Pt-1 and HHH, *Geostand. Geoanal. Res.* 30 (2006) 87-96.
92. Pantuzzo, F. L., Silva, J. C. J., Ciminelli, V. S. T., A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1636-1638.
93. Papassiopi, N., Tambouris, S., Kontopoulos, A., Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching, *Water Air Soil Pollut.* 109 (1999) 1-16.
94. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Knapp, G., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chloride determination, *Energy Fuels* 23 (2009) 6015-6019.
95. Pereira, J. S. F., Antes, F. G., Diehl, L. O., Knorr, C. L., Mortari, S. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogens determination, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 1268-1274.
96. Pereira, J. S. F., Diehl, L. O., Duarte, F. A., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *J. Chromatogr. A* 2 (2008) 249-252.
97. Pereira, J. S. F., Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque de resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2007. Dissertação (mestrado).

98. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Diehl, L. O., Enders, M. S. P., Paniz, J. N. G., Knapp, G., Flores, E. M. M., Polymers digestion by microwave-induced combustion for further metals determination by ICP-MS In 11th Rio Symposium on Atomic Spectroscopy, Anais, Mar Del Plata, Argentina, 2010.
99. Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Moraes, D. P., Duarte, F. A., Dressler, V. L., Knapp, G., Flores, E. M. M., Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta. Part B* 64 (2009) 554-558.
100. Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion, *Microchem. J.* 96 (2010) 4-11.
101. Pereira, J. S. F., Moreira, C. M., Albers, C. N., Jacobsen, O. S., Flores, E. M. M., Determination of total organic halogen (TOX) in humic acid after microwave-combustion, *Chemosphere* 3 (2011) 281-286.
102. Pereiro, I. R., Diaz, A. C., Speciation of mercury, tin, and lead compounds by gas chromatography with microwave-induced plasma and atomic-emission detection (GC-MIP-AED), *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 74-90.
103. Prohaska, T., Wenzel, W. W., Stingeder, G., ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb, *Int. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 243-250.
104. Putschew, A., Keppler, F., Jekel, M., Differentiation of the halogen content of peat samples using ion chromatography after combustion (TX/TOX-IC), *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 781-785.
105. Qiao, C. C., Huang, Y., Liu, Y., Lin, A., Zheng, Y., Characterization of soil heavy metal contamination and potential health risk in metropolitan region of northern China, *Environ. Monit. Assess.* 172 (2011) 353-365.
106. Rice, T. D., Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta* 35 (1988) 173-178.
107. Rosain, R. M., Wai, C. M., The rate of loss of mercury from aqueous solution when stored in various containers, *Anal. Chim. Acta* 65 (1973) 279-284.
108. Sahuquillo, A., Rauret, G., Rehnert, A., Muntau, H., Solid sample graphite furnace atomic absorption spectroscopy for supporting arsenic determination in sediments following a sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta* 476 (2003) 15-24.
109. Sandroni, V., Smith, C. M. M., Donovan, A., Microwave digestion of sediment, soil and urban particulate matter for trace metal analysis, *Talanta* 60 (2003) 715-723.
110. Santos, E. J., Herrmann, A. B., Frescura, V. L. A., Welz, B., Curtius, A. J., Determination of lead in sediments and sewage sludge by on-line hydride-generation axial-view inductively-coupled plasma optical-emission spectrometry using slurry sampling, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 863-868.
111. Schramel, P., Wolf, A., Seif, R., Klose, B. J., New device for ashing of biological-material under pressure, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980) 62-64.
112. Selin, H. M., Sparks, D. L., Heavy metals release in soils, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2001; a) 207 b) 191.

113. Sneddon J., Hardaway C., Bobbadi K. K., Reddy A. K., Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectrometry - an overview and select recent applications, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 1-14.
114. Stone, J., A rapid fusion method for separation of beryllium-10 from soils and silicates, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 62 (1998) 555-561.
115. Streck, E. V., Kämpf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C., Schneider, P., Solos do Rio Grande do Sul, EMATER/RS, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2002.
116. Suciú, I., Cosma, C., Todica, M., Bolboacă, J., Jäntschi, S. D. L., Analysis of soil heavy metals pollution and pattern in central Transylvania, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 434-453.
117. Sulcek, Z., Povondra, P., Methods of Decomposition in Inorganic Analysis, CRC Press, Boca Raton, 1989; a) 167-179, b) 269-304.
118. Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E., McGrath, S. P., Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environ. Pollut.* 113 (2001) 111-120.
119. Taflick, T., Decomposição de suplemento mineral por pirolíse para a determinação de halogênios, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2006. Dissertação (mestrado).
120. Tampouris, S., Papassiopi, Paspaliaris, N., I., Removal of contaminant metals from grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 297-319.
121. Tuzen, M., Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.* 74 (2003) 289-297.
122. Uchida, S., Tagami, K., Tabei, K., Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS, *Anal. Chim. Acta* 535 (2005) 317-323.
123. United States Environmental Protection Agency, EPA 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, Washington, DC, 2007.
124. United States Environmental Protection Agency, EPA 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and Organically based matrices, Washington, DC, 1996.
125. Uria, J. E. S., Sanz-Medel, A., Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples, *Talanta* 47 (1998) 509-524.
126. Vieira E. C., Kamogawa M. Y., Lemos, S. G., Nóbrega J. A., Nogueira, A. R. A., Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis, *R. Bras. Ci. Solo* 29 (2005) 547-553.
127. Wasay, S. A., Parker, W. J., VanGeel, P. J., Removal of lead from a calcareous soil by chloride complexation, *Soil Sediment. Contam.* 11 (2002) 841-859.
128. Yang, X. J., Low, G. K-C., Validation of digestion procedure for ICP-AES and dynamic reaction cell ICP-MS for trace elemental analysis in environmental samples, *Environ.Chem. Lett.* 7 (2009) 381-387.
129. Yawata, A., Oishi, Y., Anan, Y., Ogra, Y., Comparison of selenium metabolism in three Brassicaceae plants, *J. Health Sci.* 56 (2010) 699-704.

130. Yen-Jia T., Chung-Chang L., Shiu-Jen J., Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of As and Se in soil and sludge, *Anal. Chim. Acta* 588 (2007) 173-178.
131. Zhang, W., Lo, I. M. C., EDTA-enhanced washing for remediation of Pb and/or Zn contaminated soils, *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 1282-1288.