



Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM
CATALISADORES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E AMOSTRAGEM DIRETA DE
SÓLIDOS**

Luiz Frederico Rodrigues

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2006

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM
CATALISADORES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E AMOSTRAGEM DIRETA DE
SÓLIDOS**

por

Luiz Frederico Rodrigues

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

2006

**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 CÁDMIO, COBRE E CHUMBO EM
CATALISADORES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E AMOSTRAGEM DIRETA DE
SÓLIDOS**

elaborada por

Luiz Frederico Rodrigues

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Marco Aurélio Zezzi Arruda (UNICAMP-SP)

Dirce Pozebon (UFRGS-RS)

Santa Maria, 26 de julho de 2006.

Dedico este trabalho à minha família Luiz Carlos, Marlise e Lizandra os quais têm demonstrado as virtudes do amor de Jesus em vários momentos da minha vida.

Disse Jesus:

“Eis que estou à porta e bato; se alguém ouvir a minha voz e abrir a porta, entrarei em sua casa e cearei com ele, e ele, comigo”.

Apocalipse 3:20

AGRADECIMENTOS

A Deus, “pois, nele, foram criadas todas as coisas, nos céus e sobre a terra, as visíveis e as invisíveis, sejam tronos, sejam soberanias, quer principados, quer potestades. Tudo foi criado por meio dele e para ele”. Colossenses 1:16

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria, pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, pela sua orientação, confiança, amizade e pelo exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, pela disposição em esclarecer dúvidas durante a elaboração deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Marco Aurélio Zezzi Arruda e Dirce Pozebon, pela participação como banca examinadora e valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Msc. Julio Cezar Paz de Mattos, pela amizade, paciência e ensinamentos demonstrados durante este trabalho.

Aos amigos do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela amizade, entusiasmo profissional e coletivismo demonstrado.

Aos funcionários Ademir e Valéria, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|--------------|
| LISTA DE FIGURAS | <i>ix</i> |
| LISTA DE TABELAS | <i>xiii</i> |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | <i>xv</i> |
| RESUMO | <i>xvii</i> |
| ABSTRACT | <i>xviii</i> |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 3 |
| 2.1. Catalisadores industriais..... | 3 |
| 2.2. Controle de qualidade de catalisadores e suas matérias-primas..... | 7 |
| 2.2.1. Decomposição de amostras à base de óxidos..... | 8 |
| 2.2.2. Análise de amostras à base de óxido em solução..... | 9 |
| 2.2.3. Análise por diferentes técnicas..... | 11 |
| 2.3. Amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DSS-GF AAS)..... | 14 |
| 2.4. Características gerais da DSS-GF AAS..... | 15 |
| 2.5. Cominuição da amostra sólida..... | 17 |
| 2.6. Sistemas de introdução de amostras..... | 18 |
| 2.7. Calibração em análise de amostras sólida..... | 24 |
| 2.8. Uso de modificadores..... | 26 |
| 2.9. Incertezas nas determinações por DSS-GF AAS..... | 31 |
| 2.9.1. Influência do tamanho da partícula..... | 32 |
| 2.9.2. Influência da homogeneidade..... | 32 |
| 2.9.3. Limite de detecção..... | 33 |

| | |
|--|----|
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1. Instrumentação..... | 35 |
| 3.2. Reagentes..... | 37 |
| 3.3. Materiais diversos..... | 38 |
| 3.3.1. Amostras..... | 38 |
| 3.4. PROCEDIMENTO DE COMINUIÇÃO | 39 |
| 3.5. PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO | 39 |
| 3.5.1. Decomposição assistida por microondas..... | 39 |
| 3.5.2. Decomposição em sistema pressurizado com aquecimento convencion (sistema Berghoff)..... | 40 |
| 3.6. PROCEDIMENTO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS | 40 |
| 3.6.1. Parâmetros instrumentais do ICP OES e ICP-MS..... | 40 |
| 3.6.2. Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)..... | 41 |
| 3.6.3. Calibração..... | 42 |
| 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 45 |
| 4.1. Otimização das melhores condições de pirólise e atomização..... | 45 |
| 4.1.1. Otimização do programa de temperatura e tempo para cádmio..... | 46 |
| 4.1.2. Otimização do programa de temperatura e tempo para cobre..... | 50 |
| 4.1.3. Otimização do programa de temperatura e tempo para chumbo..... | 52 |
| 4.2. Efeito da massa de amostra introduzida no atomizador..... | 57 |
| 4.3. Curvas de calibração para as determinações por DSS-GF AAS..... | 64 |
| 4.4. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS | 68 |
| 5. CONCLUSÃO | 73 |
| 6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Interação de vários fatores que determinam o desempenho de um catalisador industrial (adaptado de Menon, 1991) ⁶¹ | 5 |
| Figura 2. Formas de introdução de amostras no atomizador em espectrometria atômica (adaptado de Sturgeon, 1997) ⁷⁹ | 14 |
| Figura 3. Vantagens e limitações do método de amostragem direta de sólidos (adaptado de Belarra <i>et al.</i> 2002) ⁹ | 17 |
| Figura 4. Sistema de introdução de amostra sólida “cup-in-tube” (adaptado de Butcher <i>et al.</i>) ^{13b} | 19 |
| Figura 5. Sistema de introdução de amostra sólida em forno de grafite, com microplataforma (adaptado de Butcher <i>et al.</i>) ^{13b} | 20 |
| Figura 6. Esquema da conexão da plataforma de L'vov com o tubo de grafite ⁷⁵ | 20 |
| Figura 7. Esquema e dimensões, em mm, da plataforma de grafite desenvolvida para amostragem direta de sólidos. (adaptado de Friese) ²⁶ | 21 |
| Figura 8. Sistema comercial (Analytik Jena) de introdução de amostra sólidas no atomizador: A) módulo principal, fixado no compartimento do forno de grafite; B) pinça metálica conectada no módulo principal usada para sustentar a plataforma de grafite. C) plataforma de grafite (adaptado de Nowka <i>et al.</i> , 1999) ⁶⁵ | 22 |
| Figura 9. Sistema automatizado de pesagem e amostragem direta de sólidos ¹ | 23 |
| Figura 10. Possíveis maneiras de atingir a vaporização ou a atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz (adaptado de Belarra <i>et al.</i> , 2002) ⁹ | 27 |
| Figura 11. Fluxograma dos procedimentos empregados para a determinação de Cd, Cu e Pb..... | 44 |
| Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para cádmio: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa (alíquota contendo 25 pg de cádmio, em HNO ₃ 2% v/v); Os valores de absorvância integrada para | |

- a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 47
- Figura 13.** Variação do sinal de fundo para Cd: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa. Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 47
- Figura 14.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para cádmio: ● - amostra sólida sem modificador químico; ● - amostra sólida com modificador químico (4 µg de Pd) ▲ - solução aquosa (alíquota contendo 25 pg de cádmio, em HNO₃ 2% v/v); ▲ - solução aquosa com modificador químico (alíquota contendo 25 pg de cádmio e 4 µg de Pd). Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra..... 49
- Figura 15.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para cobre: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa (alíquota contendo 2000 pg de cobre, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 0,2 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 51
- Figura 16.** Variação do sinal de fundo para cobre: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa. Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 0,2 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 51
- Figura 17.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para chumbo: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa (alíquota contendo 500 pg de Pb, em HNO₃ 2% v/v). Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 53

- Figura 18.** Variação do sinal de fundo para o chumbo: ● - amostra sólida; ▲ - solução aquosa. Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra. Cada ponto representa a média de três medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 53
- Figura 19.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para chumbo: ● - amostra sólida sem modificador químico; ● - amostra sólida com modificador químico (2 µg de Pd) ▲ - solução aquosa (alíquota contendo 500 pg de chumbo, em HNO₃ 2% v/v); ▲ - solução aquosa com modificador químico (alíquota contendo 500 pg de chumbo e 2 µg de Pd). Os valores de absorvância integrada para a amostra sólida foram normalizados para 1 mg de amostra..... 54
- Figura 20.** Perfil dos sinais analíticos e dos sinais de fundo em amostra sólida..... 56
- Figura 21.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para cádmio. ◇ representa uma medida da amostra sólida. A linha preta é a média da concentração da amostra e o adequado intervalo de massa de amostra introduzido no atomizador..... 58
- Figura 22.** Estudo da resposta linear do cádmio em solução aquosa; ● medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de cádmio; (—) reta obtida através das medidas da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados; (----) limite da faixa linear; (---) limites da faixa de trabalho..... 59
- Figura 23.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para cobre. ◇ representa uma medida da amostra sólida. A linha preta é a média da concentração da amostra e o adequado intervalo de massa de amostra introduzido no atomizador..... 60
- Figura 24.** Estudo da linearidade de resposta do cobre em solução aquosa; ● medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de cobre; (—) reta obtida através das medidas de cobre na solução de referência utilizando-se o método dos mínimos quadrados; ● medidas de cobre na amostra sólida, considerando-se um

| | |
|---|----|
| intervalo de 0,05 a 0,4 mg; (---) limite da faixa linear; (- - -) limites da faixa de trabalho..... | 61 |
| Figura 25. Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para chumbo. \diamond representa uma medida da amostra sólida. A linha preta é a média da concentração da amostra e o adequado intervalo de massa de amostra introduzido no atomizador..... | 62 |
| Figura 26. Estudo da linearidade de resposta do chumbo em solução aquosa; \bullet medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de chumbo; (—) reta obtida através das medidas da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados..... | 63 |
| Figura 27. Sinais analíticos dos elementos em solução aquosa e amostra sólida..... | 66 |
| Figura 28. Curvas analíticas (—) obtidas a partir das soluções de referência (\blacktriangle) e medidas dos analitos nas amostras sólidas (\bullet)..... | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Aplicações da DSS-GF AAS (adaptado de Butcher) ^{13c} | 23 |
| Tabela 2. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn em amostras à base de dióxido de zircônio (adaptado de Krivan e Janickova) ⁴⁹ | 28 |
| Tabela 3. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em pentóxido de nióbio (adaptado de Huang e Krivan) ³⁵ | 29 |
| Tabela 4. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza (adaptado de Hormung e Krivan) ³⁴ | 29 |
| Tabela 5. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni e Zn em alumina de alta pureza (adaptado de Lucic e Krivan) ⁵⁹ | 30 |
| Tabela 6. Parâmetros instrumentais para a determinação de Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn e Zn em titânio por DSS-GF AAS (adaptado de Krivan e Huang) ⁴⁷ | 31 |
| Tabela 7. Amostras investigadas no presente trabalho..... | 38 |
| Tabela 8. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP OES e ICP-MS..... | 40 |
| Tabela 9. Parâmetros instrumentais empregados para a determinação de Cd, Cu e Pb nas amostras de catalisadores por GF AAS..... | 41 |
| Tabela 10. Programa de temperatura e tempo para a determinação de Cd, Cu e Pb nas amostras de catalisadores por GF AAS..... | 41 |
| Tabela 11. Volumes das soluções de referência injetados na plataforma e as respectivas massas dos analitos para a obtenção das curvas de calibração de Cd, Cu e Pb por DSS-GF AAS..... | 42 |

| | |
|--|----|
| Tabela 12. Concentrações das soluções de calibração para determinação de Cd, Cu e Pb por GF AAS..... | 43 |
| Tabela 13. Programas de temperatura e tempo para a determinação de Cd (a), Cu (b) e Pb (c) em de alumina por DSS-GF AAS e sol-GF AAS..... | 55 |
| Tabela 14. Parâmetros das curvas de calibração obtidos com soluções de referência para a determinação de Cd, Cu e Pb por DSS-GF AAS..... | 65 |
| Tabela 15. Composição majoritária dos catalisadores..... | 68 |
| Tabela 16. Resultados da determinação de Cd em catalisadores à base de alumina por DSS-GF AAS, sol-GF AAS, ICP OES e ICP-MS (n=3)..... | 69 |
| Tabela 17. Resultados da determinação de Cu em catalisadores à base de alumina por DSS-GF AAS, sol-GF AAS, ICP OES e ICP-MS (n=3)..... | 70 |
| Tabela 18. Resultados da determinação de Pb em catalisadores à base de alumina por DSS-GF AAS, sol-GF AAS, ICP OES e ICP-MS (n=3)..... | 70 |
| Tabela 19. Limites de detecção obtidos pelas diferentes técnicas..... | 72 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*
2. ANOVA, análise de variância entre grupos, do inglês *Analysis of Variance*
3. CRMs, materiais de referência certificados, do inglês *Certified Reference Materials*
4. DSS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem direta de sólidos, do inglês *Direct Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
5. ETV-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico, do inglês *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
6. FCC, Fábrica Carioca de Catalisadores
7. GDMS, espectrometria de massa por descarga luminosa, do inglês *Glow Discharge Mass Spectrometry*
8. GFAAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
9. HMDC, hexametileno-ditiocarbamato
10. HPLC, cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*
11. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*
12. HR-ICP-MS, espectrômetro de ICP-MS de alta resolução, do inglês *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
13. ICP-QMS, espectrômetro de ICP-MS com quadrupolo, do inglês *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry*
14. LA-ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser, do inglês *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*
15. ICP OES, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*
16. LD, limite de detecção

17. LDs, limites de detecção
18. LQ, limite de quantificação
19. NAA, Análise de Ativação Neutrônica, do inglês *Neutron Activation Analysis*.
20. Petrobrás SA, Companhia de Petróleo Brasileiro
21. PTFE, politetrafluoretileno
22. R^2 , coeficiente de correlação
23. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*
24. SSMS, espectrometria de massa com fonte de centelha, do inglês *Spark Source Mass Spectrometry*
25. STPF, temperatura estável na plataforma do forno, do inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*
26. TXRF, espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total, do inglês *Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*

RESUMO

Neste trabalho foram determinadas baixas concentrações de Cd, Cu e Pb em catalisadores à base de alumina, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, com amostragem direta de sólidos (DSS-GF AAS). Os catalisadores analisados são utilizados extensamente na indústria petroquímica. As concentrações dos constituintes majoritários foram determinadas por ICP OES com o objetivo de caracterizar a matriz. Os seguintes parâmetros analíticos foram avaliados: temperaturas de pirólise e atomização, a praticidade da calibração com soluções de referência, a necessidade do uso de paládio como modificador e a influência da quantidade de massa introduzida no atomizador. Amostras entre 0,05 a 30 mg foram usadas e paládio foi considerado desnecessário para todos os elementos. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria atômica com forno de grafite (GF AAS). Utilizando a DSS-GF AAS para a determinação de Cd, Cu e Pb, o desvio padrão relativo menor foi menor que 10%, tendo uma boa concordância com os resultados por ICP-MS e GF AAS, enquanto que as massas características foram de 1,3; 8,9 e 22 pg para Cd, Cu e Pb, respectivamente. As calibrações com soluções de referência demonstraram uma boa linearidade durante a faixa de calibração, obtendo um coeficiente de correlação melhor que $R^2 = 0,997$. Limites de detecção (3σ , $n=10$) para Cd, Cu e Pb utilizando o procedimento proposto por DSS-GF AAS foram de 0,2; 22 e 1,2 ng g^{-1} , respectivamente.

ABSTRACT

Trace impurities of Cd, Cu and Pb were determined in alumina-based catalysts using direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (DSS-GF AAS). The analyzed catalysts are widely used in petrochemical industry. Major elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) for matrix characterization. The following analytical parameters were evaluated: pyrolysis and atomization temperatures, feasibility of calibration with aqueous solutions, the use of palladium as chemical modifier, influence of sample mass introduced into the atomizer. Test samples between 0.05 and 30 mg were used and palladium was considered unnecessary for all elements. The obtained results were compared to those obtained by ICP OES, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). By using DSS-GF AAS the relative standard deviation was less than 10%, good agreement with results by ICP-MS and GF AAS, while characteristic masses were 1.3, 8.9 and 22 pg, for Cd, Cu and Pb, respectively. Calibration by means of aqueous solutions showed good linearity along the calibration range, being the correlation coefficient typically better than $R^2 = 0.997$. Limits of detection (3σ , $n = 10$) for Cd, Cu and Pb using the DSS-GF AAS proposed procedure were 0.2, 22, and 1.2 ng g⁻¹, respectively.

1. INTRODUÇÃO

Devido as suas propriedades físicas, térmicas e químicas, os catalisadores à base de alumina têm sido extensamente utilizados na indústria petroquímica para isomerização e oligomerização de olefinas, alquilação de compostos aromáticos, e craqueamentos catalíticos.²⁷ Entretanto, o tempo de uso dos catalisadores pode ser reduzido significativamente sob condições desfavoráveis de temperatura e pressão. A deterioração do catalisador pode ser causada, principalmente, por degradação térmica, desgaste mecânico ou por contaminantes químicos. Os contaminantes químicos reagem com o catalisador reduzindo, assim, sua atividade catalítica. Adicionalmente, sabe-se que pequenas quantidades de certos elementos podem ser depositadas na superfície do catalisador, os quais podem ser responsáveis pela sua desativação.⁶¹

A análise de catalisadores apresenta alguns inconvenientes relativos à dificuldades de decomposição ou solubilização das amostras para posterior determinação de elementos traços. Sob este aspecto, é importante mencionar que, quando é feita a decomposição, em alguns casos, os limites de quantificação (LQs) não são baixos o suficiente sendo, assim, necessário empregar etapas de pré-concentração e/ou etapas de separação de matriz.⁶⁹ Além disso, mesmo que técnicas com baixos limites de detecção sejam empregadas, o analito muitas vezes necessita ser separado da matriz da amostra devido ao risco de interferências.

Em outros estudos, a análise de suspensão também tem sido aplicada com sucesso na determinação de elementos traços em amostras à base de alumina por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS),^{36,42} ou espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).⁷⁶ Entretanto, para essas técnicas, é necessário assegurar a estabilidade das suspensões e a utilização de partículas de tamanhos muito pequenos para as análises.

²⁷ Gao, X., Wachs, I. E., *J. Catal.*, **192** (2000) 18-28

⁶¹ Menon, P. G., *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1021-1046

⁶⁹ Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B*, **49** (1994) 1251-1258

³⁶ Hyun, J. H., *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **342** (1997) 83-89

⁴² Karwowska, R., Jackson, K. W., *Spectrochim. Acta Part B*, **41** (1986) 947-957

⁷⁶ Slovak, Z., Dodekal, B., *Anal. Chim. Acta*, **129** (1981) 263-267

Outra técnica instrumental, que tem sido usada, é a análise por ativação neutrônica (NAA).²⁵ Embora a NAA possua um desempenho adequado para a determinação de elementos traços em óxido de alumínio, a dependência de reatores nucleares e laboratórios especiais limita sua aplicabilidade para análises de rotina.

Sendo assim, os métodos de análise direta de sólidos são atrativos, devido à rapidez, sensibilidade, menor contaminação, pequena quantidade de amostra empregada nas análises, baixo consumo de reagentes e limites de detecção favoráveis (abaixo de $\mu\text{g g}^{-1}$) para determinação de elementos traços. Entre as técnicas empregadas, pode-se citar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com ablação por *laser* (LA-ICP-MS),⁸⁹ a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico (ETV-ICP-MS),⁸⁸ a espectrometria de massa com fonte de centelha (SSMS),⁴¹ a espectrometria de massa por descarga luminosa (GDMS),²⁸ a espectrometria de fluorescência de raios-X com reflexão total (TXRF)⁶⁸ e a amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DSS-GF AAS). A DSS-GF AAS tem sido aplicada para a determinação de elementos traços em vários materiais inorgânicos (óxido de alumínio, óxidos de tântalo, pentóxido de nióbio, óxido de zircônio, titânio) os quais são usados em diferentes campos das aplicações tecnológicas.^{17,47}

Neste trabalho, Cd, Cu e Pb foram determinados por DSS-GF AAS em catalisadores à base de alumina. Parâmetros como temperatura de pirólise e atomização, calibração com solução de referência, necessidade do uso de paládio como modificador químico e influência da quantidade de massa introduzida no atomizador foram investigados. Finalmente, compararam-se os resultados com àqueles obtidos empregando-se a GF AAS, a ICP OES e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após a solubilização das amostras.

²⁵ Franek, M., Krivan, V., *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 199-207

⁸⁹ Westheide, J. T. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996) 661-666

⁸⁸ Wende, M. C., Broekaert, J. A. C., *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 1897-1904

⁴¹ Jochum, K. P. *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** (2001) 647-653

²⁸ Gijbels, R., Bogaerts, A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 326-330

⁶⁸ Peschel, U. B. *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1958-1964

¹⁷ Dong, H. M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656

⁴⁷ Krivan, V., Dong, H. M., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5312-5321

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catalisadores industriais

Catalisador pode ser definido como uma substância que acelera uma determinada reação, mas não sofre, no processo, modificações irreversíveis de natureza química. Sua função é diminuir a energia de ativação da reação, permitindo assim, numa certa temperatura, que a velocidade da reação catalisada seja maior do que a da não-catalisada.²

As pesquisas na área de catálise buscam, em sua maioria, a simplificação dos processos ou mudança de sistemas nos quais a seletividade ou o rendimento sejam baixos ou o gasto de energia seja muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em menores temperaturas e pressões é atraente e compensador.⁹² A catálise heterogênea tem-se mostrado promissora na conversão de biomassa em energia (células à combustível à base de metano) e na transformação de moléculas de baixo valor agregado (metano, metanol, hidrocarbonetos leves) em intermediários de grande interesse industrial (ésteres, aldeídos e ácidos carboxílicos).⁹² A catálise heterogênea é, basicamente, um fenômeno de superfície. Por essa razão, o conhecimento da composição química exata da superfície é o requisito principal para entender o funcionamento dos catalisadores sólidos.³²

Os catalisadores sólidos são, geralmente, constituídos de suportes revestidos com metais (Ni-Pt), podem ser baseados no uso de óxidos metálicos (Al_2O_3) ou, ainda, metais dispersos sobre a superfície porosa de suportes à base destes óxidos (Pd- Al_2O_3).³¹ Na indústria petroquímica e automobilística, têm-se utilizado extensamente os catalisadores sólidos.²⁷ Suportes revestidos com metais de Ni-Pt têm sido usados na isomerização de cadeias lineares de alquenos,⁹¹ enquanto que os suportes de Al_2O_3 são usados em processos de hidrodessulfurização, na desidrogenação de butanos e na

² Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 6ª ed., USA 1997 p. 65

⁹² Zamaraev, K I., *Catal. Today*, **35** (1997) 3-13

³² Hernández, N. C., *et al.*, *Surf. Sci.*, **575** (2005) 189-196

³¹ Guzman, J., *et al.*, *Langmuir*, **21** (2005) 3675-3683

²⁷ Gao, X., Wachs, I. E., *J. Catal.*, **192** (2000) 18-28

⁹¹ Yoshioka, C. M. N., *et al.*, *Catal. Today*, **107** (2005) 693-698

desidratação de álcoois⁸¹ e os suportes à base de alumina revestidos com metais (Pd-Al₂O₃) são usados nas reações de hidrodecloração.⁵⁸

Um dos maiores problemas da catálise heterogênea é a perda da atividade do catalisador com o decorrer do tempo. De acordo com Forzatti *et al.*²⁴, a desativação é inevitável, mas pode ser reduzida ou prevenida e algumas de suas conseqüências podem ser evitadas. A perda da atividade catalítica pode ser devida a forte adsorvidade química nos sítios ativos, com impurezas introduzidas através do processo industrial. Os contaminantes atuam bloqueando os sítios ativos do catalisador e, assim, a natureza química e o desempenho do catalisador são alterados.⁴

Desta forma, a desativação pode ocorrer através de diversos mecanismos químicos e físicos, sendo que um dos principais tipos de desativação é o envenenamento. Outros mecanismos de desativação incluem a perda dos elementos ativos por volatilização, erosão e atrito, entupimento/coqueificação, sinterização e transformação de fase. Vários estudos foram feitos sobre a característica do contaminante, principalmente na desativação de catalisadores a base de óxidos metálicos. A atividade dos catalisadores à base de óxidos é influenciada pela contaminação por vários elementos como Pb, Hg, As, Cd e Cu. Esses elementos reagem com o catalisador, geralmente, produzindo uma transformação permanente dos locais ativos, tornando-os inativos.²⁴

A Figura 1 mostra a interação de diversos fatores que determinam o desempenho do catalisador nos processos industriais.⁶¹ As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas a sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, do material de partida e dos métodos de preparação. Por exemplo, na preparação de um catalisador de níquel suportado, para a hidrogenação de benzeno, podem ser selecionados diferentes materiais de partida de níquel. Este catalisador pode envolver nitratos ou cloretos de níquel e, para suporte da fase metálica (p. ex., Ni), podem ser usados sílica ou alumina, ou óxido de magnésio, ou óxido de titânio.^{15,61}

⁸¹ Vaudry F., *et al.*, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1451-1464

⁵⁸ López, E., *et al.*, *Appl. Catal. Environ. Part B*, **62** (2006) 57-65

²⁴ Forzatti, P., Lietti, L., *Catal. Today*, **52** (1999) 165-181

⁴ Bartholomew, C. H., *Appl. Catal., A*, **212** (2001) 17-60

⁶¹ Menon, P. G., *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1021-1046

¹⁵ Catalina, A. G., *et al.*, *Appl. Catal., A*, **294** (2005) 208-214

Em geral, durante a produção do catalisador, deve-se controlar a composição química e a sua forma estrutural, enquanto que na sua aplicação é necessário controlar as variáveis da operação do processo industrial, como temperatura, pressão, concentração de reagentes e outros fatores como a composição da matéria-prima. Todos esses fatores determinam, finalmente, a natureza exata da composição química e concentrações relativas na superfície do catalisador. A compreensão da natureza exata das espécies na superfície e constantes pesquisas com o objetivo de um melhor desempenho do catalisador podem ser consideradas como as duas principais tarefas da indústria de catálise.⁶¹

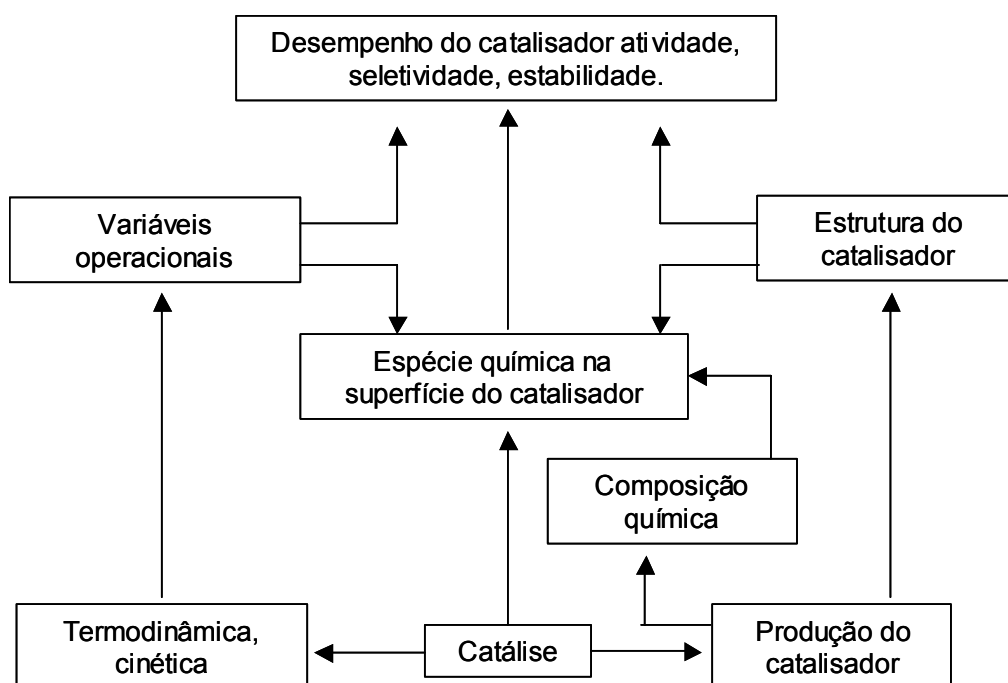


Figura 1. Interação de vários fatores que determinam o desempenho de um catalisador industrial (adaptado de Menon).⁶¹

Atualmente, são empregadas dezenas ou centenas de toneladas por ano de catalisadores na indústria. O custo de uma carga de catalisador na planta industrial pode variar de mil a alguns milhões de dólares. Uma inesperada e rápida desativação do catalisador conduzirá a uma parada na planta e uma não programada mudança do catalisador, o que poderá resultar em prejuízos econômicos. Por exemplo, no caso de

⁶¹ Menon, P. G., *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1021-1046

uma planta típica de síntese de estireno, a produção é de aproximadamente 400000 toneladas por metro cúbico ao ano. Uma mudança do catalisador em uso pode demorar entre 7 e 10 dias, sendo que um dia de parada poderá custar até 1 milhão de dólares. Esta é a razão principal para investigar como o catalisador foi desativado e prever ou impedir sua futura e eventual desativação.⁶¹

No Brasil, um dos principais objetivos da Companhia de Petróleo Brasileiro (Petrobrás S.A.), é adequar seu parque de refino ao processamento do óleo pesado brasileiro a exigências ambientais e a uma qualidade superior de óleo diesel e gasolina. Diversos investimentos têm sido feitos em unidades e processos que possibilitem a produção de diesel e gasolina com baixo teor de enxofre, tendo em vista o cumprimento de normas ambientais que vigoram a partir de 2006. A Petrobrás vem diminuindo esse teor de 2 mil ppm para 500 ppm, sendo que a preocupação se estende à gasolina, cujo teor de enxofre de 1000 ppm será reduzido para 50 ppm até 2009. Para isso, instalar-se-ão unidades de hidrodessulfurização para que a emissão de dióxido de enxofre na atmosfera seja reduzida 72 toneladas por dia. Cabe ressaltar, que o cumprimento desses objetivos está relacionado com os estudos de catálise para o desenvolvimento nacional de novas tecnologias.¹⁶

Outro avanço da indústria petroquímica brasileira tem sido a pesquisa para a produção de eteno, propeno e aromáticos através do craqueamento de cargas pesadas. O craqueamento catalítico é o mais importante processo de conversão de hidrocarbonetos pesados em diversas correntes de maior valor agregado, que compõem o conjunto de combustíveis das refinarias. Para isso, a Petrobrás contou com o apoio da Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC).²²

A FCC, com unidade industrial no Rio de Janeiro, investiu cerca de US\$ 23 milhões para expandir a capacidade de produção anual de catalisadores de 33 mil toneladas para 45 mil toneladas. O objetivo da empresa foi atender à crescente demanda por catalisadores, o qual é utilizado no processo de refino do petróleo. Dentre as principais utilizações, destacam-se os catalisadores que aumentam a produção de nafta pesada e o volume do destilado médio, os catalisadores direcionados para o aumento do rendimento do gás liquefeito de petróleo, bem como os catalisadores que

⁶¹ Menon, P. G., *Chem. Rev.*, **94** (1994) 1021-1046

¹⁶ Companhia de Petróleo Brasileiro, Petrobrás SA, <http://www.petrobras.com.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

²² Fábrica Carioca de Catalisadores, <http://www.fccsa.com.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

aumentam a produção de etileno, propileno e butilenos em níveis superiores aos atingidos com aditivos convencionais.²²

Estudos também estão sendo feitos para a produção de combustíveis menos poluentes, economicamente viáveis e de origem renovável. A Financiadora de Estudos e Projetos financiou US\$ 3 milhões em 2006 para apoiar processos de obtenção e purificação de biodiesel. Os projetos de pesquisas têm como objetivo desenvolver protótipos de bancada com capacidade de até 50 litros/dia e obter e/ou identificar catalisadores alternativos. Para que se alcancem produções industriais, existe a necessidade de se desenvolver catalisadores alternativos para diminuir os problemas de corrosão e formação de crostas nos reatores.⁷⁰

Além disso, o Instituto Nacional de Tecnologia, em parceria com o Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, deram início ao projeto geração de hidrogênio a partir da reforma do etanol, que busca desenvolver catalisadores que permitam a obtenção e a purificação do hidrogênio a partir do etanol, para ser usado na célula a combustível. Desta forma, será possível a geração de energia com o hidrogênio obtido a partir do etanol.³⁷

Assim, para o desenvolvimento de novas tecnologias, percebe-se a importância na produção de novos catalisadores bem como o estudo para evitar ou prevenir a desativação dos mesmos.

2.2. Controle de qualidade de catalisadores e suas matérias-primas

De acordo com Forzatti *et al.*,²⁴ pequenas quantidades de elementos traço depositados na superfície do catalisador são suficientes para ocasionar perda significativa da sua atividade. Tendo em vista a desativação de catalisadores sólidos por metais traços, verifica-se a importância do controle de qualidade dos reagentes utilizados na produção dos catalisadores, do processo industrial, da matéria-prima e dos catalisadores, antes e após o seu uso.

Neste capítulo, são mencionados alguns estudos feitos para a determinação de metais traço em materiais com diferentes aplicações industriais. Mesmo que estes

²² Fábrica Carioca de Catalisadores, <http://www.fccsa.com.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

⁷⁰ Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, <http://www.biodiesel.gov.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

³⁷ Instituto Nacional de Tecnologia, <http://www.int.gov.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

²⁴ Forzatti, P., Lietti, L., *Catal. Today*, **52** (1999) 165-181

tenham sido analisados para diferentes finalidades, selecionaram-se os trabalhos em que foram determinados metais traços em amostras à base de óxidos.

2.2.1. Decomposição de materiais sólidos à base de óxidos

Tendo-se em vista que materiais a base de óxidos são de difícil decomposição, métodos para tal finalidade são eficientes somente sob condições enérgicas. Um exemplo é o dióxido de zircônio que, para sua decomposição, necessita de fusão com reagentes alcalinos ou ácidos, seguidos de dissolução em água ou ácidos diluídos.^{45,56} Entretanto, a introdução de considerável quantidade de contaminantes e o excesso de sais, limita a aplicação desses métodos de decomposição para amostras de alta pureza.⁴⁹

Procedimentos usando misturas de ácidos minerais têm sido uma alternativa para a decomposição de amostras a base de óxidos. Mesmo assim, esses procedimentos não estão isentos de contaminação, requerem a aplicação de reagentes tóxicos, corrosivos, elevadas temperaturas, pressões e um longo tempo de digestão. A digestão do dióxido de zircônio em bombas de politetrafluoretileno (PTFE), por exemplo, necessita pressão, e também, temperaturas acima de 250 °C em um período de 4 a 40 horas. Os ácidos normalmente utilizados são HF,^{72,78} HF/HCl³⁹ e H₂SO₄^{38,56}

Mesmo com um tempo prolongado de digestão, o sinal do branco é reduzido significativamente quando comparado com a técnica de fusão, mas, ainda, o limite de detecção (LD) pode ser mais alto.⁴⁹ Desta forma, a análise de matrizes refratárias, requer o pré-tratamento da amostra para a análise tornando-se, dessa maneira, demorada e cara. Além das possíveis contaminações, para o pré-tratamento necessita-se reagentes tóxicos.²⁶ Portanto, as desvantagens e limitações da digestão da amostra têm estimulado gradativamente o desenvolvimento de métodos que não necessitam desta etapa, especialmente para a análise de materiais quimicamente inertes e/ou refratários.^{59,34}

⁴⁵ Kohl F., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 317-325

⁵⁶ Lobinski, R., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 569-580

⁴⁹ Krivan, V., Janickova P., *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1949-1957

⁷² Schneider, G., Krivan V., *Spectrochim. Acta Part B*, **50** (1995) 1557-1571

⁷⁸ Stulik K., *et al.*, *Talanta*, **25** (1978) 363-369

³⁹ Ishizuka, T., *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984) 285-291

³⁸ Ishizuka, T., *et al.*, *Bunseki Kagaku*, **34** (1985) 487-497

²⁶ Friese, K. C., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 1069-1078

⁵⁹ Lucic, M., Krivan, V., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 1133-1139

³⁴ Hornung, M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191

2.2.2. Análise de amostras à base de óxidos em solução

Várias técnicas, com bons limites de detecção, têm sido estudadas para a determinação de elementos traço em materiais à base de óxidos metálicos. Sabe-se que a produção de materiais de alta pureza requer um controle da exata concentração desses elementos. Para tanto, determinações multielementares têm sido feitas tanto por ICP OES quanto por ICP MS, para controlar a qualidade destes materiais.^{57,69}

Um dos problemas na análise por ICP-MS é o fato de que a solução da amostra necessita, normalmente, ser muito diluída, pois a concentração de sais resultantes pode ser muito alta. Isso aumenta os limites de detecção (LDs), no entanto, esse problema pode ser minimizado pela separação da matriz e a pré-concentração dos elementos traço antes de sua determinação.⁶⁹

Pollman *et al.*⁶⁹ determinaram elementos traços em amostras à base de alumina (Al_2O_3) por ICP-MS após a pré-concentração dos elementos em linha pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os elementos Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, V e Zn foram complexados com hexametileno-ditiocarbamato (HMDC) e posteriormente pré-concentrados em uma coluna C_{18} . A eluição foi feita com uma mistura de etanol e água. Para os elementos V, Fe, Ni, Co, Cu e Ga, houve uma recuperação em torno de 96 a 99%. Com este procedimento houve uma considerável melhora do LD, podendo ser comparado com procedimentos diretos, normalmente abaixo de 0,02 a 0,16 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Broekaert *et al.*¹² determinaram elementos traço em amostras à base de Al_2O_3 e à base de SiC por ICP-MS. Eles utilizaram-se HCl e H_2SO_4 para a decomposição do Al_2O_3 enquanto que o SiC foi decomposto com HNO_3 , HF e H_2SO_4 . Para melhorar o LD do método, foi empregado HMDC para a pré-concentração em linha dos elementos Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni e V. Com o desenvolvimento do sistema de pré-concentração em linha, eles obtiveram LDs em torno de 0,002 a 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,002 a 10 $\mu\text{g g}^{-1}$, para os elementos determinados no Al_2O_3 e SiC, respectivamente.

Beckmann e Wunsch⁶ analisaram amostras à base de titânio após decomposição com HNO_3 e HF. Os elementos Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In,

⁵⁷ Lobinski, R., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 563-568

⁶⁹ Pollman, D., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B*, **49** 1251-1258

¹² Broekaert, J. A. C., *et al.* *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 1063-1070

⁶ Beckmann, K., Wunsch, G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 469-472

Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Th, V, Zn foram determinados por ICP OES e os LDs dos elementos em uma solução com 1% de titânio ficou em torno de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Stoffers *et al.*⁷⁷ determinaram metais traços em amostra à base de titânio e óxido de titânio por ICP OES e ICP MS. Após a digestão da amostra com HF e HNO₃, os elementos de interesse foram separados da matriz através de uma coluna trocadora de cátions. A técnica de separação foi automatizada e, assim, o sistema de pré-concentração e eluição foi controlado por computador, diminuindo o risco de contaminação e a manipulação. Recuperações acima de 90% foram obtidas para 16 analitos e, para a maioria deles, os LDs situaram-se em torno de 1 a 10 ng g^{-1} .

Lobinski *et al.*⁵⁶ desenvolveram três diferentes procedimentos de digestão de ZrO₂ e, posteriormente, determinaram diversos elementos traço (Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Cu, Mn, V, Ca e Mg) por ICP OES. No procedimento I, pós de ZrO₂ foram decompostos por fusão com excesso de NH₄HSO₄ (10:1) e os produtos em seguida dissolvidos em água ou, após a evaporação do NH₄HSO₄, diluídos com HNO₃. Nesse procedimento, a solução foi diretamente analisada por ICP OES. No procedimento II, o Zr foi separado por extração com uma solução 6 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ de 2-tenoiltrifluoroacetona em xileno. Mais de 99,5% de Zr foi removido e mais de 95% dos elementos traço foram retidos. No procedimento III, a matriz foi separada pela precipitação do Zr sob a forma de ZrOCl₂·8H₂O mediante uma solução HCl-acetona (1:4). Mais de 98% de Zr foi removido e acima de 90% dos elementos traço foram retidos. O LD variou entre 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Ca) e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Al) e o desvio padrão obtido entre as medidas variou entre 1 a 10%. Uma boa concordância foi encontrada entre os resultados de 6 amostras comerciais à base de ZrO₂, analisadas através dos diferentes métodos para Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti. Uma boa concordância também ocorreu entre os resultados obtidos quando utilizaram a separação da matriz, para Cu, Mn e V, mas a concentração desses elementos encontrada pelo método sem a separação da matriz foi considerada mais alta. As concentrações desses elementos encontradas pelo método sem a separação da matriz não foram concordantes com os obtidos pelos métodos em que a matriz foi separada.

Jakubowski *et al.*⁴⁰ fizeram uma análise comparativa acerca do emprego de espectrômetro de ICP-MS, de baixa resolução com analisador de massa à base de quadrupolo (ICP QMS) e espectrômetro de alta resolução (HR-ICP MS). Eles

⁷⁷ Stoffers, K. P., *et al.*, *Journal Fur Praktische Chemie-Chemiker-Zeitung*, **338** (1996) 558-563

⁵⁶ Lobinski, R., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 569-580

⁴⁰ Jakubowski, N., *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11** (1996) 797-803

determinaram vários elementos traço (B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Ba, La and Ce) em amostras de Al_2O_3 , que foram decompostas com ácido clorídrico (2:3) a 240 °C durante seis horas em frascos de PTFE. O limite de detecção por ICP -QMS situou-se em torno de $6,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e, para a HR-ICP-MS, em torno de $1,4 \mu\text{g g}^{-1}$.

Nakane *et al.*⁶² decompuseram amostras de óxido de alumínio com ácido sulfúrico (1:4) a 230 °C por 16 horas, em frascos de PTFE, para posterior determinação de elementos traço (Na, Mg, Al, Ca; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb e Bi) por HR-ICP-MS. Os LDs obtidos foram inferiores a $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ para a maioria dos elementos. Medidas comparativas por ICP OES e HR-ICP-MS foram feitas e os resultados obtidos demonstraram uma boa concordância.

2.2.3. Análise por diferentes técnicas

Outra forma de analisar amostras à base de óxidos é através da introdução de suspensões nos equipamentos. A análise de suspensões não necessita da etapa de decomposição de amostras. Desta forma, as incertezas provenientes de processos de digestão não influenciarão nas incertezas das medidas. Além disso, a eliminação da etapa de decomposição evita perda de analitos e riscos de contaminações.¹⁰

Krivan *et al.*⁴⁸ determinaram Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na e Ni em trióxido de tungstênio por GF AAS, utilizando amostragem em suspensão. Neste trabalho, aproximadamente 15 a 750 mg de amostra foram pesados e adicionados 10 mL de HNO_3 2% (v/v) em recipientes de plástico (*vials*) de 15 mL. Utilizaram ultra-som, com uma potência de 8 W para a homogeneização da suspensão durante 25 s, antes das medições por GF AAS. Além disso, as amostras foram decompostas por dois procedimentos diferentes. Aproximadamente, 70 a 110 mg de trióxido de tungstênio foram tratados com 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m/m) em água a 80 °C durante 8 a 17 h. No segundo procedimento, 60 a 165 mg de trióxido de tungstênio foram digeridos com 10 mL de amônia (25% m/m) por 1 a 3 h em uma temperatura de 80 °C. O elevado sinal de fundo que apareceu durante a atomização foi reduzido com a volatilização da matriz na etapa da pirólise. Os resultados obtidos mediante a análise da suspensão mostraram-se concordantes com os resultados obtidos quando as amostras

⁶² Nakane, K., *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **369** (1998) 79-85.

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6** (1991) 353-374

⁴⁸ Krivan, V., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 167-174

foram digeridas e posteriormente analisadas por GF ASS. Os LDs da técnica de amostragem de suspensão foram cerca de 1 ng g^{-1} (Ca, K, Mg, Na) a 210 ng g^{-1} (Cu).

Entretanto, a análise de suspensões por GF AAS apresenta algumas limitações. É necessário o uso de partículas de tamanhos muito pequenos. Para partículas em que o elemento está distribuído homogeneamente, os tamanhos das mesmas podem ser acima de $500 \mu\text{m}$, mas para partículas em que há uma distribuição heterogênea do analito, os tamanhos devem ser abaixo de $10 \mu\text{m}$. Assim, dependendo da distribuição do analito, se não forem usadas partículas de tamanhos apropriados, a exatidão do método pode ser afetada. Na maioria das suspensões, utilizam-se agentes dispersantes. A adição desses agentes pode causar contaminação e, mesmo com o uso desses agentes, a suspensão não poderá ficar mantida por um longo tempo. Desta forma, a amostra não será mais homogênea e os resultados terão uma maior incerteza.¹⁰ Portanto, a aplicação da técnica de amostragem de suspensão é limitada pelas propriedades que afetam a estabilidade da suspensão, o tamanho e a densidade da partícula.^{10,48}

Hyun *et al.*³⁶ introduziram suspensões de Al_2O_3 , no plasma, para a determinação de elementos traço por ICP OES. Para a preparação da suspensão, 5 g da amostra foram misturadas com 50 g de grânulos de zircônia (ZrO_2) e 10 mL de etanol em um *vial* de 50 mL. O material foi homogeneizado e posteriormente secado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Uma suspensão de 1% (m/v) foi preparada para a análise. Foram estudadas a influência do tamanho da partícula e a vazão do gás do aerossol sobre a intensidade do sinal de emissão do analito. Constataram diferença de intensidade de sinal, comparando partículas com tamanhos de 0,2 a $30 \mu\text{m}$, além de uma dependência do pH para a estabilização da suspensão. As amostras à base de Al_2O_3 foram digeridas para posterior comparação com a análise de suspensões. Pós de Al_2O_3 foram colocados em um cadinho de platina, onde foram acrescentados 15 mL de H_2SO_4 (1:4). A mistura foi depois transferida para frascos de PTFE onde permaneceu reagindo por 18 h a $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lobinski *et al.*⁵⁷ otimizaram as condições do equipamento de ICP OES através da nebulização de suspensão, para a análise de pós de ZrO_2 . A amostra foi adicionada de água e a mistura acidificada a pH 2. Foram estudados o efeito do tamanho da

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

⁴⁸ Krivan, V., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 167-174

³⁶ Hyun, J. H., *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **342** (1997) 83-89

⁵⁷ Lobinski, *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 563-568

partícula, do pH e o tempo de estabilidade da suspensão. Os LDs de Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ti e V ficaram em torno de $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ a $10 \mu\text{g g}^{-1}$ e o desvio padrão relativo abaixo de 10%. Seis amostras comerciais de ZrO_2 foram analisadas, por ICP OES, com nebulização convencional. Obtiveram resultados concordantes com aqueles obtidos por ICP OES após a decomposição das amostras. Desta forma, eles concluíram que as suspensões analisadas por ICP OES ou ICP MS também devem possuir uma boa estabilidade, pois a não homogeneidade induzirá à agregação das partículas durante o transporte ao nebulizador e a baixa reprodutibilidade dos resultados. Assim, as aplicações das técnicas de amostragem de suspensão por GF AAS, ICP OES e ICP-MS são limitadas pelas propriedades que afetam a estabilidade da suspensão, o tamanho e a densidade da partícula.^{23,29,30}

Outra técnica instrumental para a determinação de elementos traço em produtos à base de Al_2O_3 é através da análise de ativação neutrônica (NAA). Esta técnica tem sido empregada em vista de sua sensibilidade adequada para a determinação de um grande número de elementos. O método de análise por NAA apresenta vantagens em relação aos métodos químicos de análise, por eliminar o ataque químico às amostras, pela ausência de branco analítico, necessidade de pequena quantidade de amostra, além de precisão, exatidão e sensibilidade adequadas.⁴⁶

Embora a NAA possa oferecer o desempenho necessário para a determinação de vários elementos em amostras a base de óxido de alumínio, permitindo a determinação dos elementos em concentrações da ordem de parte por bilhão até porcentagens do elemento na amostra, a dependência de reatores nucleares e em laboratórios radioquímicos limita sua aplicabilidade para a análise rotineira.⁴⁶

Além das técnicas mencionadas anteriormente, pode-se analisar amostras à base de óxidos utilizando métodos de análise direta de sólidos como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com sistema de LA-ICP-MS,⁸⁹ ETV-ICP-MS,⁸⁸ SSMS,⁴¹ GDMS,²⁸ TXRF⁶⁸ e DSS-GF AAS.

²³ Farinas, J. C. *et al.*, J. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994) 841

²⁹ Goodall, P., *et al.*, L., *Spectrochim. Acta Part B*, **48** (1993) 1563

³⁰ Guevremont, R., Nimalasiri K. de S., *Spectrochim. Acta Part B*, **46** (1991) 67-78

⁴⁶ Krivan V, Janickova P., *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1949-1957

⁸⁹ Westheide, J. T., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996) 661-666

⁸⁸ Wende, M. C., Broekaert, J. A. C., *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 1897-1904

⁴¹ Jochum, K. P., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** (2001) 647-653

²⁸ Gijbels, R., Bogaerts, A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 326-330

⁶⁸ Peschel, U. B., *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1958-1964

2.3. Amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (DSS-GF AAS)

Os métodos convencionais de análise, normalmente, necessitam que as amostras a serem analisadas estejam na forma de solução.⁸⁰ Entretanto, outras formas de introdução de amostra têm sido estudadas (Figura 2) como alternativa para sistemas convencionais.

Desde o início do desenvolvimento da GF AAS, amostras sólidas foram analisadas diretamente mas somente a partir de 1980 ocorreu um grande avanço na DSS-GF AAS, quando foram introduzidos sistemas de correção de fundo baseados no efeito Zeeman.^{51a}

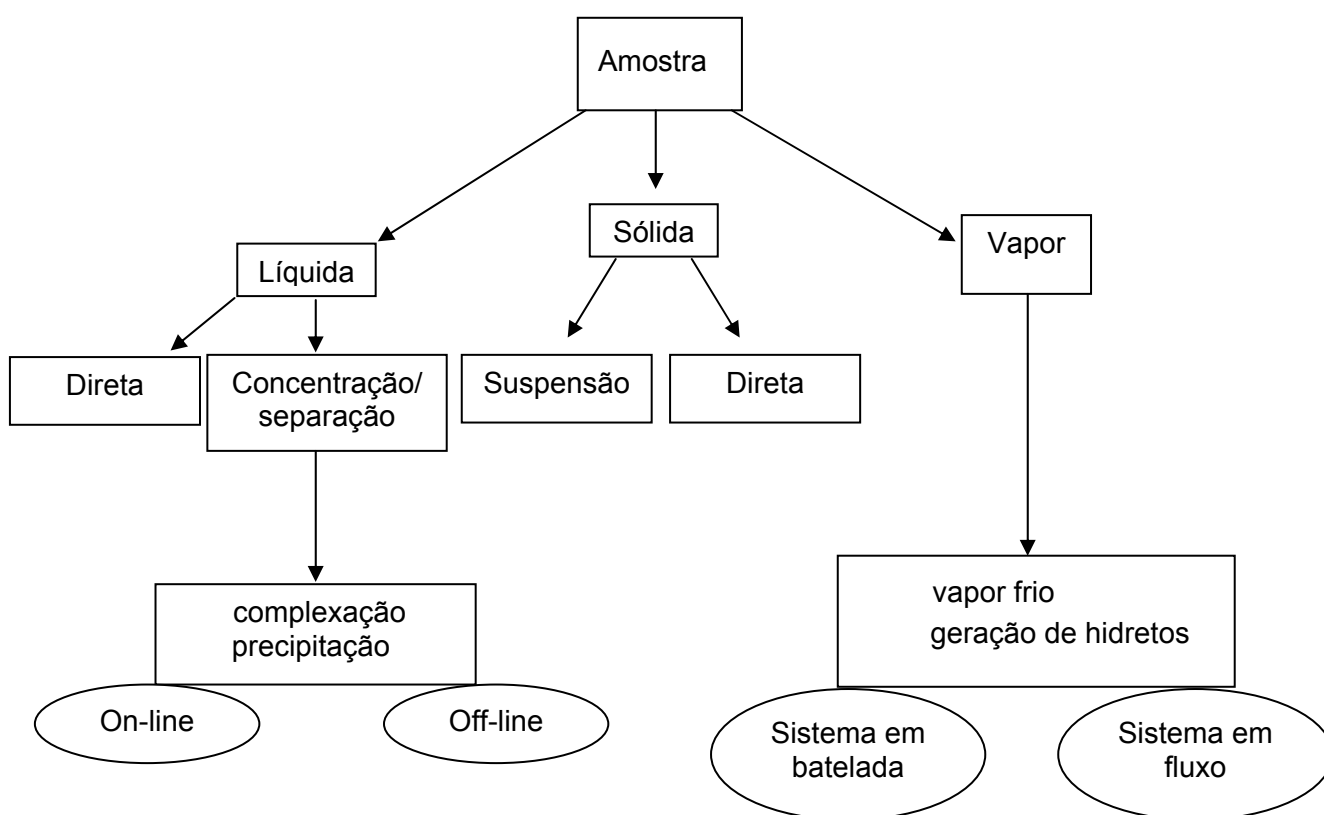


Figura 2. Formas de introdução de amostras no atomizador em espectrometria atômica (adaptado de Sturgeon).⁷⁹

⁸⁰ Sulcek, Z., Povondra, P., Boca Raton – Florida, (1989) 325

^{51a} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 2-4

⁷⁹ Sturgeon, R. E., *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 1451-1457

Novas investigações permitiram desenvolver o espectrômetro de absorção atômica especialmente para a análise de amostras sólidas. O espectrômetro foi projetado para a manipulação e introdução de amostras sólidas em tubos de grafite com plataforma e diferentes componentes foram combinados para proporcionar um sistema completo.^{51a}

O desenvolvimento em três diferentes linhas foi levado em consideração para a utilização da amostragem sólida como uma técnica confiável: o formato do atomizador de grafite especialmente adaptado para manipulação de amostras sólidas, a automação na introdução das amostras no tubo de grafite e a utilização do conceito STPF (*stabilized temperature platform furnace*).¹⁰

Estudos recentes foram feitos por Krivan *et al.*⁴⁶ em materiais de alta pureza. A partir desse estudo, a amostragem direta de sólidos tornou-se uma metodologia alternativa para a determinação de metais em materiais de alta pureza como dióxido de zircônio, óxidos de nióbio, titânio,^{17,35,47} trióxido de tungstênio^{33,34} e óxido de alumínio.⁵⁹ Através desses trabalhos pioneiros, foi demonstrado que os limites de detecção obtidos com a DSS-GF AAS, freqüentemente da ordem de 0,01 a 10 ng g⁻¹, são superiores aos das outras técnicas utilizadas para essa análise.⁸⁵

2.4. Características gerais da DSS-GF AAS

O interesse por métodos analíticos rápidos e confiáveis em aplicações industriais para o controle de processos tem aumentado. De acordo com algumas características da amostragem direta de sólidos mencionados a seguir, entende-se que a DSS-GF AAS pode ser empregada com sucesso em análises de rotina industrial.^{51b}

Rapidez: os resultados são obtidos mais rapidamente quando comparados com àqueles obtidos por técnicas que necessitam de uma etapa de decomposição da amostra. A decomposição constitui a etapa mais onerosa e demorada da análise, sendo

^{51a} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 2-4

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

⁴⁶ Krivan V, Janickova P., *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1949-1957

¹⁷ Dong, H. M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656

³⁵ Huang, M. D., Krivan, V., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 227-234

⁴⁷ Krivan, V., Dong, H. M., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5312-5321

³³ Hornung, M., Krivan, V., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3444-3451

³⁴ Hornung, M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191

⁵⁹ Lucic, M., Krivan, V., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 1133-1139

⁸⁵ Welz, B., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 2081-2094

^{51b} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 5-11

esse tempo raramente inferior a duas horas, e assim, a eliminação dessa etapa proporciona mais rapidez à análise.^{5,51c}

Economia: menos investimento e espaço são requeridos, pois não são necessários instrumentação e equipamentos especiais para a preparação de amostras. É preciso, apenas, um espectrômetro com seus acessórios, um computador e uma microbalança. Não é necessária a purificação de reagentes químicos e uma pequena quantidade de amostra é usada para análise.^{5,51c}

Diminuição dos erros analíticos: os erros inerentes à etapa de decomposição da amostra são omitidos, assim, a análise pode ser feita sem a adição de reagentes e sem qualquer etapa de separação e pré-concentração. Desta forma, as perdas de analito por volatilização ou decomposição incompleta da matriz da amostra e a contaminação da amostra pelos reagentes utilizados são consideravelmente reduzidas.^{43,53}

Adequabilidade: mesmo que esforços contínuos venham sendo feitos para obter melhores LDs, a decomposição da amostra é geralmente acompanhada da subsequente diluição. Assim, é necessário melhorar de uma a duas ordens de grandeza o LD para compensar a redução da concentração do analito em um determinado volume de amostra diluída. Para a análise por amostragem direta amostras sólidas não há diluição, e isso favorece a obtenção de melhores LDs.^{5,51c}

Apesar das vantagens citadas acima, a DSS-GF AAS possui algumas limitações, conforme mostrado na Figura 3. De acordo com Belarra *et al.*,⁹ os riscos de contaminação e perda de analito são reduzidos, mas há uma baixa precisão dos resultados quando as amostras são heterogêneas. Dependendo do sistema de introdução, há uma certa dificuldade na introdução de amostras sólidas no interior do forno de grafite. Devido a sua elevada sensibilidade, as análises são limitadas para amostras que apresentam uma baixa concentração de analito. Por ser uma técnica mono elementar, a DSS-GF AAS possui uma baixa frequência de determinações, além disso, há uma dificuldade na calibração do instrumento dependendo da técnica utilizada.⁹

⁵ Baxter D. C., Fredch, W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 253-263

^{51c} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 23

⁴³ Knapp, G., *Mikrochim. Acta*, **2** (1991) 445-455

⁵³ Langmyhr F. J., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322** (1985) 654-656

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

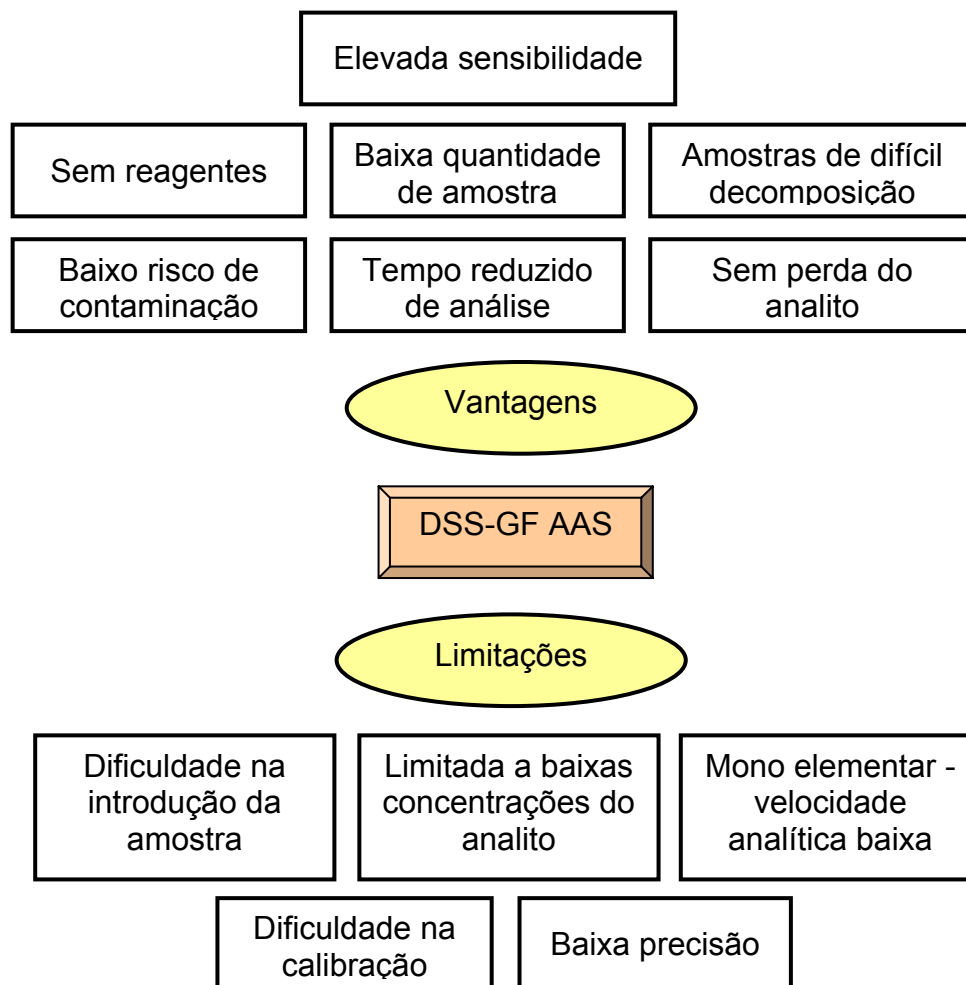


Figura 3. Vantagens e limitações do método de amostragem direta de sólidos (adaptado de Belarra *et al.*).⁹

2.5. Cominuição da amostra sólida

Se a quantidade de amostra introduzida no atomizador for menor que 100 mg, os elementos traço podem não estar homogeneamente distribuídos, levando à obtenção de resultados não reprodutíveis nas análises.⁶⁶ Geralmente, a heterogeneidade encontrada em pequenas massas de amostra é devido a presença de partículas grandes chamadas “*nuggets*”, nas quais podem estar contidas concentrações de

⁹ Belarra, M. A., Resano M., Vanhaecke, F., *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

⁶⁶ Pauwels, J., Hofmann, C., Vandecasteele, C., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348** (1994) 418-421

elementos traço muito maiores do que aquelas encontradas em toda a amostra.⁵⁰ Para contornar esse tipo de problema, deve-se reduzir o tamanho das partículas das amostras, utilizando procedimentos de moagem.

Existem diversos tipos de moinhos que podem ser utilizados, entre eles, os moinhos mecânicos, os moinhos de jato de ar e os moinhos criogênicos, os quais a moagem é feita em baixas temperaturas, na presença de nitrogênio líquido (-196 °C).⁴⁴

Nomura *et al.*^{63,64} fizeram um estudo da moagem, tamanho de partículas, massa de amostra e homogeneidade na determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em fígado bovino. Após a homogeneização das amostras com a utilização de diferentes moinhos, todos os materiais apresentaram homogeneidade adequada para serem aplicados em análise de massas inferiores a 100 µg, exceto o Pb, cuja massa mínima foi de 600 µm.

2.6. Sistemas de introdução de amostras sólidas no tubo de grafite

A introdução de amostras sólidas no tubo de grafite, normalmente, envolve as seguintes etapas: separação de uma alíquota de amostra, pesagem da amostra em uma microbalança, transporte da amostra até o forno e posterior introdução no interior do tubo de grafite.⁵

Com o desenvolvimento da técnica de DSS-GF AAS, vários sistemas de introdução de amostras sólidas foram desenvolvidos com seus respectivos acessórios.^{51c}

Os suportes de grafite utilizados no interior do forno podem variar em dimensão e formato. Dentre os sistemas comerciais para a amostragem sólida pode-se destacar o sistema “*cup-in-tube*” (Figura 4) desenvolvido por Carnrick *et al.*¹⁴ A amostra é pesada diretamente em uma cápsula e inserida radialmente através de um orifício localizado no centro do tubo de grafite. Com uma abertura de 3,5 x 4,2 mm, a cápsula tem capacidade para armazenar 180 mg de amostra.

O mecanismo de aquecimento é por condução através das paredes da cápsula e, conseqüentemente, a vaporização ocorre em atmosfera relativamente fria.^{13a} A

⁵⁰ Kurfürst, U., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 556-559

⁴⁴ Koglin, D., *et al.*, *Chemosphere*, **34** (1997) 2041-2047

⁶³ Nomura, C. S., Oliveira, P. V., *Quim. Nova* **29** (2006) 234-239

⁶⁴ Nomura, C. S., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (2005) 673-680

⁵ Baxter D. C., Fredch, W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 253-263

^{51c} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 23

¹⁴ Carnrick, G. R., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1** (1986) 443

^{13a} Butcher, D. J., Sneddon J., Wiley-Interscience, Ney York, United States of América p. 139

aplicação da técnica “*cup-in-tube*” foi aplicada para a análise de plantas, solos, fígado bovino, carvão, materiais particulados, materiais biológicos e ligas à base de Ni.¹⁰

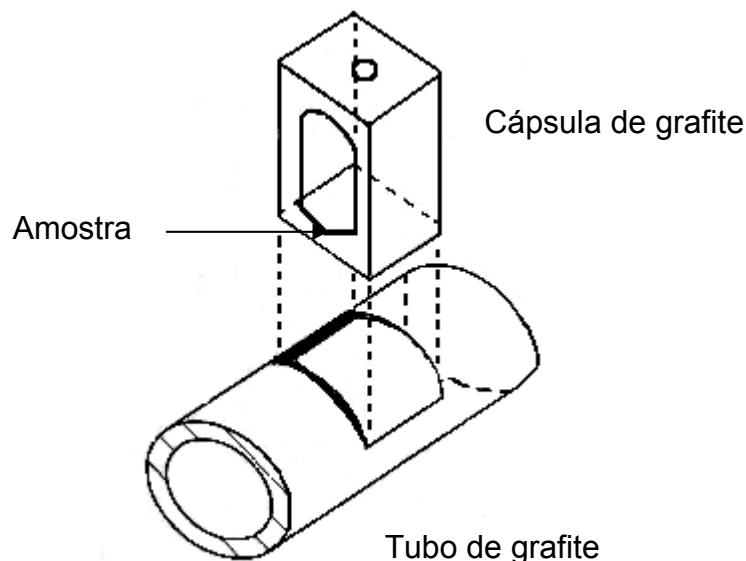


Figura 4. Sistema de introdução de amostra sólida “*cup-in-tube*” (adaptado de Bucher *et al.*).^{13b}

A microplataforma¹⁹ é um sistema de amostragem sólida que utiliza uma superfície retangular plana de grafite, de 6 x 4 mm, com uma cavidade para armazenar, no máximo, 120 mg de amostra. O transporte da microplataforma é feito por um orifício, através de uma pinça especial, até o interior do tubo de grafite. A microplataforma é inserida radialmente no tubo de grafite através de uma fenda estreita conforme mostrado na Figura 5.¹⁰

Devido o contato direto com a parede do forno de grafite, a microplataforma é aquecida simultaneamente às paredes do tubo. Assim, a atomização ocorre em uma atmosfera relativamente fria.⁷⁵

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

^{13b} Butcher, D. J., Sneddon J., Wiley-Interscience, Ney York, United States of América p. 140

¹⁹ Dulude, G. R., Sotera J. J., *Spectrochim. Acta Part B*, **39** (1984) 511

⁷⁵ Slavin, W., Manning, D. C., *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980) 701-714

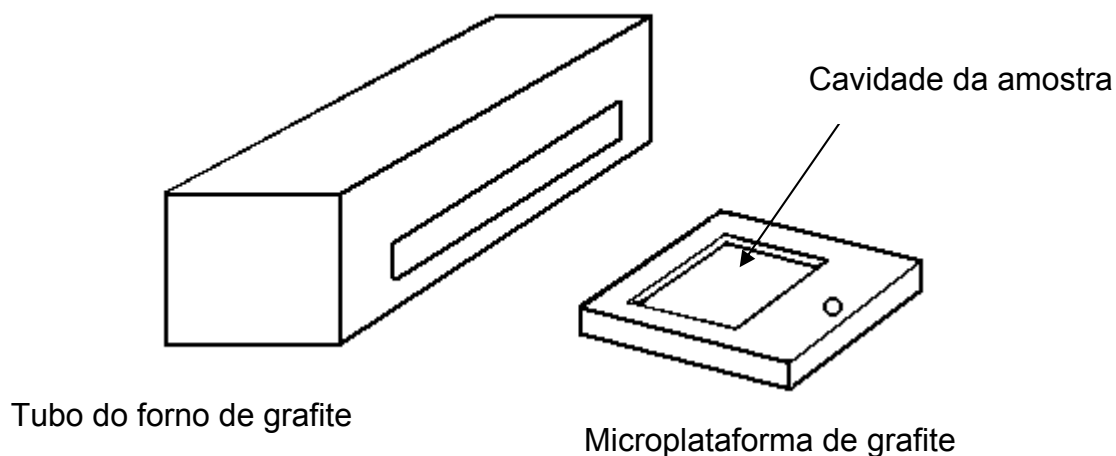


Figura 5. Sistema de introdução de amostra sólida em forno de grafite, com microplataforma (adaptado de Bucher *et al.*).^{13b}

A Figura 6 mostra outro sistema de introdução de amostragem sólida que utiliza uma plataforma de grafite pirolítico inserida dentro de um tubo de grafite. A amostra é depositada no suporte de grafite, o qual é aquecido, principalmente pela radiação da parede do tubo. Como resultado, ocorre um tempo de retardo na vaporização da amostra, comparado com a vaporização na parede do tubo. Conseqüentemente, o vapor atômico é formado em uma atmosfera isotérmica. Após alguns anos, este sistema desenvolvido para líquidos passou também a ser empregado na DSS-GF AAS. Neste sistema, a plataforma de L'vov é inserida de forma axial no tubo de grafite e comporta até 75 mg de amostra.⁷⁵

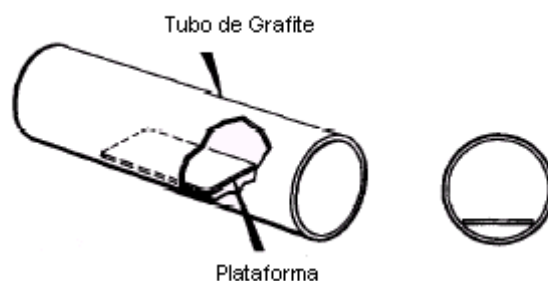


Figura 6. Esquema da conexão da plataforma de L'vov com o tubo de grafite.⁷⁵

^{13b} Butcher, D. J., Sneddon J., Wiley-Interscience, Ney York, United States of América p. 140

⁷⁵ Slavin, W., Manning, D. C., *Spectrochim. Acta*, **35B** (1980) 701-714

Entretanto, o suporte mostrado na Figura 6 é inadequado para a pesagem de amostras sólidas porque parte da amostra pode ser perdida durante a operação de inserção no tubo de grafite. Assim, foi estudado outro modelo de plataforma, baseado no sistema de plataforma de L'vov, para permitir o manuseio de amostras sólidas. Esta plataforma tem um formato de barco (Figura 7), cuja área de deposição é de 7 x 4 mm e tem capacidade para conter até 74 mg de amostra.¹⁰

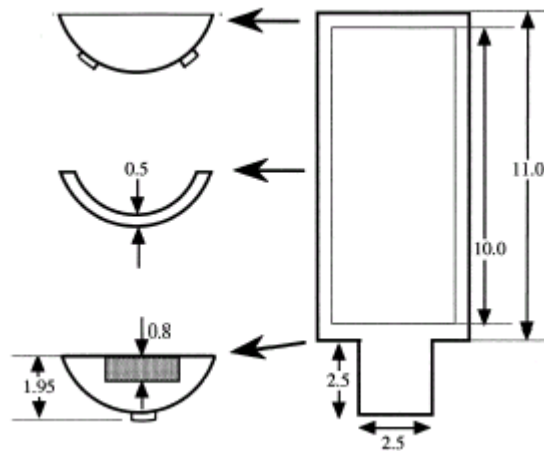


Figura 7. Esquema e dimensões, em mm, da plataforma de grafite desenvolvida para amostragem direta de sólidos (adaptado de Friese).²⁶

A plataforma mostrada na Figura 7 é transferida da microbalança para o atomizador através de um sistema manual especial (Figura 8) e introduzida de forma axial no tubo de grafite.¹⁰

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. of Analytical Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

²⁶ Friese, K. C., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 1069–1078

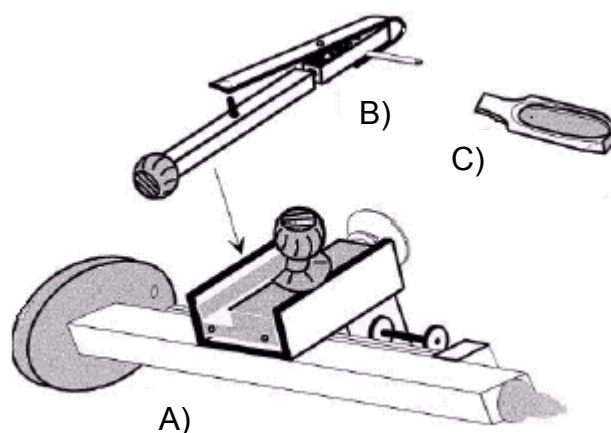


Figura 8. Sistema comercial (Analytic Jena) de introdução de amostra sólida no atomizador: A) módulo principal, fixado no compartimento do forno de grafite; B) pinça metálica conectada no módulo principal usada para sustentar a plataforma de grafite. C) plataforma de grafite (adaptado Nowka *et al.*).⁶⁵

O instrumento proposto por Kurfürst *et al.*,⁵² equipado com um sistema automático de introdução da plataforma no tubo de grafite, amenizou o problema de introdução de amostras. Neste sistema as partículas são pesadas e transferidas automaticamente até o interior do atomizador.

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar algumas aplicações da DSS-GF AAS. Recentemente, foi introduzido um equipamento comercial automatizado para a DSS- GF AAS. Assim, a moderna tecnologia do forno de grafite, cuja instrumentação é mostrada na Figura 9, possibilitou a aplicação da DSS-GF AAS em análises de rotina.⁸⁵

⁶⁵ Nowka, R., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364** (1999) 533-540

⁵² Kurfürst., U., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 248-252

⁸⁵ Welz, B., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 2081-2094

Tabela 1. Aplicações da DSS- GF AAS (adaptado de Butcher).^{13c}

| Amostra (s) | Analito (s) | Introdução da amostra sólida |
|------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Sangue, fígado | Cd | Sistema automatizado |
| Materiais certificados | Cd, Pb | Sistema automatizado |
| PVC, fígado | Cr, Pb, Cu | <i>Cup-in-tube</i> |
| Ligas à base de Ni | Se | Microplataforma |
| Ligas à base de Ni | Bi, Pb, Se, Te, Tl, | <i>Cup-in-tube</i> |
| Prata | Au, Pd, Pt | <i>Cup-in-tube</i> |
| Ouro | Si | <i>Cup-in-tube</i> |
| Carvão, | Cd, Ni | <i>Cup-in-tube</i> |
| Tântalo | Cu, Fe, Mn, Na, Zn | Plataforma |
| Molibdênio | Cu, K, Mg, Mn, Na | Plataforma |
| Alimento para animais | Cu | Plataforma |

**Figura 9.** Sistema automatizado de pesagem e amostragem direta de sólidos.¹^{13c} Butcher, D. J., Sneddon J., Wiley-Interscience, Ney York, United States of América p. 141¹ Analytik-Jena, <http://www.analytik-jena.com>, acessado em 25/05/2006

2.7. Calibração em análise de amostras sólidas

Apesar das vantagens características da amostragem direta de sólidos, a calibração sempre foi considerada problemática, pois o processo de vaporização e atomização do analito depende da forma na qual o analito se encontra na amostra sólida e o quanto este processo pode ser influenciado pela matriz. Desta forma, a identificação do procedimento mais adequado à calibração e a seleção de materiais são fundamentais na determinação por DSS-GF AAS.^{9,51d}

Três tipos de calibração têm sido usados na DSS-GF AAS: adição de padrão, calibração com materiais de referência certificados e calibração com soluções de referência.¹¹

Na adição de padrão pode-se (i) manter constante a massa da amostra e variar a concentração das soluções de referência (há consideráveis problemas práticos neste caso, pois há dificuldade na pesagem e transferência de idênticas massas de amostra para o atomizador), (ii) variar a massa da amostra sólida e acrescentar concentrações fixas de analito e (iii) variar tanto a concentração da solução de referência quanto à massa de amostra. A massa da amostra sólida (mg) e a massa de analito acrescentada (pg) são variáveis independentes em um modelo de calibração tridimensional, assim, o problema da não linearidade da curva de calibração é reduzido e os valores do branco são compensados.¹¹

Diversos autores^{11,20,51e,93} indicam que a utilização de materiais de referência certificados (CRMs) é a técnica de calibração mais apropriada para a amostragem direta de sólidos na espectrometria de absorção atômica. O uso de CRMs permite compensar os efeitos da matriz, desde que as amostras e o CRM sejam afetados da mesma maneira. Para isso, os CRMs devem possuir matriz e concentração do analito semelhante ao da amostra.^{51e} Entretanto, nem para todas as amostras sólidas avaliadas existem CRMs com composições semelhantes. Além disso, muitos materiais, principalmente os biológicos, requerem condições de estocagem especiais como temperaturas e umidades controladas.³ Os CRMs são produtos relativamente caros,

⁹ Belarra, M. A., Resano M., Vanhaecke, F., *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

^{51d} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 35

¹¹ Berglund, M., Baxter, D. C., *Spectrochim. Acta Part B*, **47** (1992) E1567-E1586

²⁰ Eames, J. C., Matousek, J. P., *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1248-1251

^{51e} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 35-49

⁹³ Zaray, G., et al., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 1042-1046

³ Atsya, I., Itoh K., *Spectrochim. Acta Part B*, **38** (1983) 1259-1264

pois além da exigência de manter a qualidade da produção analítica, a sua produção é muito complexa.^{67,82}

A utilização de soluções de referência para calibração possui algumas vantagens em relação aos métodos citados anteriormente: o material de preparo da solução de referência é facilmente disponível, possui um menor custo e a calibração é rápida e fácil de executar. Embora a matriz dos materiais sólidos tenha grande influência no processo de vaporização e atomização do analito, resultados exatos também têm sido obtidos mediante curvas de calibração preparadas com soluções aquosas de referência. Isso é possível através da integração do sinal analítico e adequado controle das temperaturas de atomização ou vaporização do analito.⁹

A atomização do analito, seja na análise de soluções ou de amostras sólidas, depende, fundamentalmente, dos seguintes fatores: da temperatura atingida pelo sistema de atomização, da taxa de aquecimento, das reações que ocorrem na cela de atomização e da decomposição da matriz, influenciando desta forma, na altura e perfil do sinal de absorção atômica produzido.⁵⁴ Deve-se ter em conta que a medida da absorbância em altura do pico reflete a densidade atômica máxima em um determinado volume do sistema de atomização, enquanto que a absorbância integrada representa o produto do número de átomos pelo seu tempo de residência em determinado volume de observação.^{87b} Desta forma, a medida da absorbância em altura de pico está sujeita aos efeitos cinéticos que ocorrem durante a vaporização da amostra e atomização do analito. Assim sendo, o registro do sinal de absorção atômica em área de pico ao invés de altura do pico é recomendado.^{51e,54}

Com o controle da temperatura, pode-se separar o analito da matriz na etapa de atomização. Se, durante esta etapa, não ocorrer nenhuma interferência na fase gasosa, será possível utilizar soluções aquosas de referência para a calibração.¹⁷

De acordo com Hornung e Krivan,³⁴ a massa característica é um bom indicativo para avaliar se a técnica de calibração aquosa fornecerá resultados exatos e precisos.

⁶⁷ Pauwels, J., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338** (1990) 515-519

⁸² Venelinov, T., Quevauviller, P., *Trends Anal. Chem.*, **22** (2003) 15-18

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

⁵⁴ Langmyhr, F. J., *Analyst*, **104** (1979) 993-1016

^{87b} Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p.198

^{51e} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 35-49

⁵⁴ Langmyhr, F. J., *Analyst*, **104** (1979) 993-1016

¹⁷ Dong, H. M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656

³⁴ Hornung, M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191

Para isso, a massa característica do analito na solução de referência e na amostra deve possuir a mesma magnitude.

Shuttler e Schlemmer⁷³ estudaram a estabilidade da massa característica através de um estudo interlaboratorial, envolvendo dezesseis laboratórios. O estudo comprovou que os valores das massas características da Ag, do Cr e Pb são estáveis. O desvio padrão relativo foi 20%, em relação à média interlaboratorial.

Quando a massa característica do analito na solução de referência for diferente daquele do analito na amostra, os efeitos da matriz são pronunciados. Alguns problemas têm suas origens nas diferenças entre a fração liberada de analito na amostra ou na diferença da eficiência de atomização. Esses efeitos freqüentemente podem ser resolvidos pelo emprego de modificadores químicos.^{9,17,51d}

2.8. Uso de modificadores

Para a modificação da matriz, utiliza-se uma substância denominada modificador químico. O conceito de modificador químico foi proposto por Ediger²¹ em 1973: “Modificadores químicos podem ser definidos como compostos que são introduzidos no forno de grafite (atomizador) simultaneamente com a amostra e drasticamente diminuem os efeitos de matriz”.

Um detalhamento, envolvendo as propriedades de um modificador químico ideal foi descrito por Welz e Schlemmer⁸⁶ em 1986 e podem ser relacionadas:

- ser efetivo para um grande número de analitos;
- ser efetivo para diferentes formas de analitos;
- exibir ou causar baixa absorção de fundo;
- não causar desgaste ou qualquer efeito negativo na vida útil do tubo de grafite;
- estar disponível em alta pureza;
- não é desejável que sejam elementos rotineiramente determinados através da GF AAS (ex: Pb, Cd, Se, As);

⁷³ Shuttler, I. L., Schlemmer, G., *Spectrochim. Acta Part B*, **46** (1991) 583-602

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

¹⁷ Dong, H. M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656

^{51d} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 35

²¹ Ediger, R. D., *At. Absorpt. Newslett.* **14** (1975) 127-130

⁸⁶ Welz, B., Schlemmer, G., *Spectrochim. Acta Part B*, **41** (1986) 1157 – 1165

- deve apresentar baixa toxicidade;
- ser estável durante longo tempo de estocagem;
- deve ser de baixo custo.

O mecanismo de ação da maioria dos modificadores químicos consiste na remoção da matriz da amostra na etapa de pirólise, enquanto que compostos do analito permanecem no atomizador.^{84,87a} Entretanto, na prática existem muitas situações possíveis, que, de maneira geral, podem ser reduzidas a três casos gerais conforme mostra a Figura 10:

- matriz mais volátil que o analito;
- analito mais volátil que a matriz;
- matriz e analito com volatilidades similares.

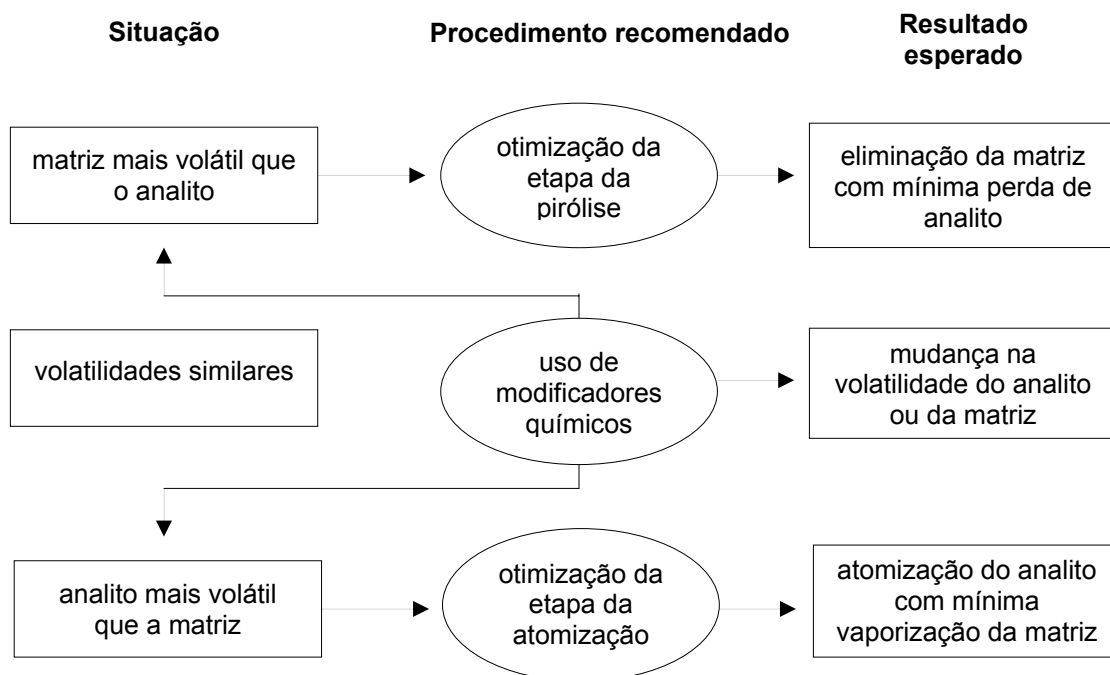


Figura 10. Possíveis maneiras de atingir a vaporização ou a atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz (adaptado de Belarra *et al.*).⁹

⁸⁴ Walsh, A., *Spectrochim. Acta*, **7** (1955) 108-117

^{87a} Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p. 35-37

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

Segundo Volynskii,⁸³ até 2003 foram publicados mais de 3000 estudos descrevendo a utilização de diferentes compostos químicos como modificadores matrizes. Dentre alguns dos principais modificadores utilizados na GF AAS podem ser citados: HNO₃, NH₄OH, NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂ e Pd(NO₃)₂. Outros elementos também são utilizados como modificadores permanentes, entre os quais: W, Rh, Ru e Pd.

Krivan e Janickova⁴⁹ determinaram Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn em amostras à base de dióxido de zircônio, utilizando a DSS-GF AAS. As temperaturas de pirólise e atomização para os elementos, estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni e Zn em amostras a base de dióxido de zircônio. (adaptado de Krivan e Janickova).⁴⁹

| Etapa | Cd | Co | Cr | Cu | Fé | Li | Mn | Ni | Zn |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pirólise (°C) | 500 | 1200 | 1300 | 1100 | 1100 | 900 | 1200 | 1100 | 700 |
| Atomização (°C) | 1200 | 2200 | 2600 | 2000 | 2200 | 2300 | 2400 | 2400 | 1200 |

Com as condições otimizadas de temperatura, foi possível separar os analito da matriz sem nenhuma modificação química. Para a determinação de Cr, a plataforma foi revestida com pós de carbono para facilitar a evaporação e eliminar interferências de matriz.

Em outros estudos, Dong e Krivan¹⁷ determinaram Si em materiais à base de pentóxido de nióbio, dióxido de zircônio e dióxido de titânio. Interferências não-espectrais e a absorvância de fundo causaram sérios problemas na determinação de Si na amostra de pentóxido de nióbio. Para modificação da matriz, eles acrescentaram metano durante a etapa da pirólise para converter o pentóxido de nióbio em carbeto de nióbio, o qual é termicamente mais estável. Ao contrário da atomização do Si em pentóxido de nióbio, nenhuma supressão do sinal do analito ou interferência do sinal de fundo foi observada nas amostras de dióxido de titânio e dióxido de zircônio. A temperatura de pirólise e atomização nas amostras a base de pentóxido de nióbio, dióxido de zircônio e dióxido de titânio foram de 1200 °C e 2600 °C, respectivamente.

Huang e Krivan³⁵ desenvolveram um método utilizando o sistema de amostragem direta de sólidos para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn,

⁸³ Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.*, **58** (2003) 905-921

⁴⁹ Krivan, V., Janickova P., *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1949-1957

¹⁷ Dong, H. M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656

³⁵ Huang, M. D., Krivan, V., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 227-234

Na, Ni e Zn em pentóxido de nióbio. Os elementos Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn foram determinados sem a adição de modificadores químicos. Entretanto, para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni foi necessário converter o pentóxido de nióbio em carbeto de nióbio, utilizando o gás metano na etapa da pirólise. As temperaturas de pirólise e atomização dos elementos investigados, estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em pentóxido de nióbio (adaptado de Huang e Krivan).³⁵

| Etapa | Al | Co | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Zn |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pirólise (°C) | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 800 | 1000 | 1450 | 2200 | 1450 | 400 |
| Atomização (°C) | 2700 | 2600 | 2600 | 2400 | 2600 | 2200 | 2200 | 2400 | 2200 | 2600 | 1800 |

Hornung e Krivan³⁴ determinaram, por DSS-GF AAS, os elementos Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza. A elevada absorvância de fundo causada pela evaporação do óxido de tungstênio foi eliminada pela redução do metal, utilizando o gás hidrogênio durante a etapa da pirólise. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas, estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza (adaptado de Hornung e Krivan).³⁴

| Etapa | Ca | Co | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Zn |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pirólise (°C) | 1100 | 1200 | 1300 | 1200 | 1300 | 1000 | 1100 | 1200 | 1200 | 1300 | 600 |
| Atomização (°C) | 2600 | 2600 | 2400 | 2600 | 2600 | 2000 | 2100 | 2400 | 2000 | 2600 | 1500 |

Lucic e Krivan⁵⁹ determinaram, por DSS-GF AAS, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn em amostras de óxido de alumínio de alta pureza. O elevado sinal de fundo causado pelos óxidos formados foi eliminado pela otimização da temperatura de atomização, tempo de integração do sinal analítico e pelo revestimento pirolítico do tubo de grafite.

³⁵ Huang, M. D., Krivan, V., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 227-234

³⁴ Hornung, M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191

⁵⁹ Lucic, M., Krivan, V., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 1133-1139

As temperaturas de pirólise e atomização para a determinação dos elementos investigados, estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn em alumina de alta pureza. (adaptado de Lucic e Krivan).⁵⁹

| Etapa | Co | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Ni | Zn |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pirólise (°C) | 1000 | 1300 | 1000 | 1100 | 800 | 700 | 1000 | 900 | 400 |
| Atomização (°C) | 2600 | 2600 | 2400 | 2600 | 2000 | 2000 | 2200 | 2500 | 1800 |

Krivan e Huang⁴⁷ utilizaram a DSS-GF AAS para a determinação de Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn e Zn em titânio de alta pureza. Enquanto os elementos Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb e Zn puderam ser determinados sem nenhuma modificação química, pó de carbono foi acrescentado para facilitar a vaporização do As, Co, Fe, Ni e Sn e eliminar a interferência da matriz na determinação de Al e Cr. As temperaturas de pirólise e atomização, bem como a utilização ou não de modificador químico, estão descritas na Tabela 6.

⁵⁹ Lucic, M., Krivan, V., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 1133-1139

⁴⁷ Krivan, V., Dong, H. M., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5312-5321

Tabela 6. Parâmetros e condições instrumentais para a determinação de Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn e Zn em titânio por DSS-GF AAS (adaptado de Krivan e Huang).⁴⁷

| Elemento | Pirólise (°C) | Atomização (°C) | Modificador |
|----------|---------------|-----------------|-------------|
| Al | 1600 | 2700 | Carbono |
| As | 600 | 2600 | Carbono |
| Ca | 1000 | 2500 | — |
| Co | 1400 | 2600 | Carbono |
| Cr | 1000 | 2500 | Carbono |
| Cu | 1200 | 2200 | — |
| Fe | 1000 | 2600 | Carbono |
| K | 1000 | 2100 | — |
| Mg | 900 | 2000 | — |
| Mn | 1000 | 2400 | — |
| Na | 1000 | 2200 | — |
| Ni | 1100 | 2600 | Carbono |
| Pb | 600 | 2000 | — |
| Sn | 1000 | 2600 | Carbono |
| Za | 400 | 1600 | — |

2.9. Incertezas nas determinações por DSS-GF AAS

A incerteza dos resultados obtidos é uma das principais limitações da DSS-GF AAS.^{8,9} O desvio padrão relativo (RSD) pode ser em torno de 10% a 20%, mas, dependendo da característica da amostra, pode situar-se entre 30% e 40%.

Diferentes pesquisas têm atribuído a baixa precisão da DSS-GF AAS a diversos fatores como: problemas de pesagem, transporte da amostra para o atomizador, condições de trabalho diferentes das condições STPF (utilização do argônio na etapa de atomização), a variação do posicionamento da amostra no interior do sistema de atomização, o tamanho das partículas que constituem, a homogeneidade e massa de amostra.^{8,55}

⁴⁷ Krivan, V., Dong, H. M., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5312-5321

⁸ Belarra, M. A., *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 489-494

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

⁵⁵ Lindberg I., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988) 497

2.9.1. Influência do tamanho da partícula

Partículas com diferentes tamanhos e formatos podem conter diferentes teores de analito, levando a problemas de precisão.^{51f}

Para materiais refratários como rochas e minerais, por exemplo, a vaporização do analito é influenciada pelo tamanho da partícula. Eames e Matousek observaram uma melhora na precisão dos resultados obtidos na determinação de Ag em rochas quando o tamanho da partícula foi reduzido a 10 µm pela moagem.²⁰

Segundo Kurfurst,^{51h} um menor diâmetro das partículas é importante na DSS-GF AAS para assegurar a representatividade da amostra e, desta forma, melhorar o contato entre a superfície do atomizador e a amostra sólida. Na GF AAS, partículas de 500 µm de diâmetro, ou maiores, podem ser utilizadas quando o analito encontra-se homogeneamente distribuído na amostra. Entretanto, para amostras com distribuição heterogênea do analito, deve-se utilizar partículas com diâmetros inferiores a 50 µm.

2.9.2. Influência da homogeneidade

Nem sempre a diminuição do diâmetro das partículas da amostra proporciona uma melhora na precisão. Belarra *et al.*^{9,10} afirmaram que a imprecisão ocorre, principalmente, devido aos problemas de homogeneidade do analito na amostra, sendo mais crítica em procedimentos que utilizam massas pequenas de amostra (0,5 - 2 mg).

Quando se utiliza pequena massa de amostra, existem problemas relacionados com incertezas de pesagem e com a presença de partículas com alta concentração de analito, principalmente em amostras nas quais a distribuição do analito é heterogênea.⁹⁴

Segundo Belarra *et al.*,⁷ poucos trabalhos relataram o efeito da quantidade de massa de amostra introduzida no sistema de atomização. De acordo com os autores, para GF AAS, existe uma faixa de trabalho onde a massa característica é constante e os erros são menores. Esta faixa depende do elemento a ser determinado e da matriz da amostra. Neste estudo, foram realizadas 293 determinações de Cu em complexo

^{51f} Kurfurst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 62

²⁰ Eames, J. C., Matousek, J. P., *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1248-1251

^{51h} Kurfurst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p. 262

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

⁹⁴ Zeisler, R., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 376-379

⁷ Belarra, M. A., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 1855-1860

vitamínico. Os autores observaram que, para Cu, com massas inferiores a 0,5 mg de amostra, foram encontrados valores acima do esperado. Com massas superiores a 1,2 mg os valores foram subestimados.

A precisão pode ser melhorada com a moagem da amostra e com a introdução de maior quantidade de massa de amostra no atomizador.¹⁰ Belarra *et al.*⁹ descrevem que, para amostras homogêneas, o aumento no número de replicatas de 20 para 60 pode reduzir a metade os valores de desvio padrão relativo.

Lundberg e Frech⁶⁰ estudaram a distribuição de diversos elementos traço em metais e concluíram que é mínima a influência da heterogeneidade na precisão, quando são utilizadas massas da ordem de 2 mg de amostra. Siemer e Wei⁷⁴ também observaram que a homogeneidade não afetou a precisão dos resultados para massas na ordem de 1 mg, na determinação de Pb em rochas e vidros.

Embora alguns autores tenham demonstrado que o uso de linhas não ressonantes ou a manutenção do gás de arraste na etapa de atomização leva a um decréscimo da precisão dos resultados,⁵ essa desvantagem parece insignificante se for comparado com a heterogeneidade da amostra.⁸

2.9.3. Limite de detecção (LD)

Os baixos LDs da DSS-GF AAS são apropriados para a determinação de elementos em níveis de ng g^{-1} . A ausência das etapas de decomposição e diluição da amostra, permite a técnica alcançar LDs inferiores aos das técnicas que necessitam a etapa de digestão.³⁵

Hornung e Krivan³⁴ determinaram Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn em trióxido de tungstênio de alta pureza. Comparando com outros métodos convencionais (análise de soluções), eles obtiveram resultados de sensibilidade relativa entre 3 e 240 vezes melhores. Entretanto, quando a concentração do analito na amostra encontra-se em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou mg g^{-1} , a elevada sensibilidade torna-se uma desvantagem para a

¹⁰ Bendicho, C., Loos-Vollebregt de, M. T. C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* **6** (1991) 353-374

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

⁶⁰ Lundberg, E., Frech, W., *Anal. Chem. Acta*, **104** (1979) 67-74

⁷⁴ Siemer, D. D., Wei, H. Y., *Anal. Chem.*, **50** (1978) 147-151

⁵ Baxter D. C., Fredch, W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 253-263

⁸ Belarra, M. A., *et al.*, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13** (1998) 489-494

³⁵ Huang, M. D., Krivan, V., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 227-234

³⁴ Hornung, M., Krivan, V., *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191

aplicação da DSS-GF AAS, pois procedimentos de diluição de amostras sólidas geralmente não são possíveis.^{9,51g,87b}

Esses problemas causados pela alta sensibilidade do método são resolvidos pela medida da absorbância em comprimentos de onda que permitem uma menor sensibilidade, ou ainda pela manutenção do fluxo de gás de arraste durante a etapa de atomização o que diminui o número de átomos no caminho ótico.⁹

⁹ Belarra, M. A., *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (2002) 828-839

^{51g} Kurfürst, U., Springer-Verlag, Berlin, Germany (1998) p.143-151

^{87b} Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p. 198

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

As determinações diretas de Cd, Cu e Pb em amostras sólidas foram feitas empregando-se um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite Analytik Jena (modelo AAS ZEE nit 60 equipado com atomizador de grafite aquecido transversalmente e efeito Zeeman como sistema de correção de fundo). Esse sistema de correção permite variar a intensidade do campo magnético de 0,05 T a 0,8 T. Neste trabalho foi fixada a intensidade do campo magnético em 0,8 T. Utilizou-se um sistema manual de amostragem sólida (modelo SSA 6Z), tubos de grafite revestidos piroliticamente e plataformas de grafite especiais para amostras sólidas. As amostras foram cominuídas em um moinho criogênico (modelo 6750, Metuchen, E.U.A) e pesadas diretamente na plataforma. Uma balança eletro mecânica (Sartorius M500P, Göttingen, Alemanha) integrada ao espectrômetro de absorção atômica foi utilizada. Esta balança possui resolução de 0,001 mg e tara máxima de 2 g.

Antes da quantificação de Cd, Cu e Pb, foi otimizado o programa de tempo e temperatura para cada elemento em amostra sólida e amostra em solução aquosa. Posteriormente, estudou-se a influência da quantidade de amostra introduzida no atomizador para estabelecer as faixas de trabalho para cada elemento e, finalmente, após a calibração do instrumento com soluções de referência, foi possível fazer a quantificação de Cd, Cu e Pb em catalisadores à base de alumina por DSS-GF AAS. Também investigou-se a necessidade do uso de paládio como modificador químico. Para isso, fixaram-se as temperaturas de pirólise e atomização e acrescentou-se, antes de cada medida, 4 μL de uma solução de 1 g L^{-1} de paládio, sobre a superfície da amostra previamente pesada.

Para comparação dos resultados, as amostras foram decompostas em um forno de microondas sob alta pressão, modelo Multiwave 3000, da Anton Paar, Graz, Áustria.

As amostras foram pesadas em uma balança eletro mecânica (modelo AG245, Mettler Toledo, Alemanha) com resolução de 0,01 mg e transferidos para um frasco de quartzo. Para as amostras que não foram decompostas por esse sistema, utilizou-se um sistema de digestão sob alta pressão, com aquecimento convencional, usando um bloco digestor Velp Scientifica (modelo DK 42, Itália) e bomba Berghoff (modelo DAH 902, Alemanha).

As determinações de Cd, Cu e Pb na solução da amostra foram feitas por GF AAS, no modo convencional, utilizando-se um amostrador automático Analytik Jena (modelo MPE 60).

Neste trabalho utilizou-se também um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado PerkinElmer (modelo Optima 4300 DV, equipado com uma câmara de nebulização Scott[®] e um nebulizador pneumático modelo GemCone[®], acoplado em um tubo injetor de alumina). Com este equipamento, determinou-se a os constituintes majoritários das amostras e determinou-se Cd, Cu e Pb para comparação dos resultados obtidos por DSS-GF AAS.

As determinações por ICP OES foram feitas na solução da amostra digerida. Ajustou-se a potência do plasma, a vazão do gás principal, do gás auxiliar e do gás de nebulização. Utilizaram-se as seguintes linhas espectrais: Cd (I) 214,440, Pb (I) 220,353, Ag (I) 328,068, Al (I) 396,153, Ca (I) 317,933, Fe (I) 238,204, Mn (I) 257,610, Ni (I) 231,604, Cu (I) 324,752, Si (I) 251,611, Na (I) 589,592 nm e vista axial do plasma. Mediram-se os sinais no modo área de pico usando três pontos por pico, enquanto dois pontos foram usados para correção de fundo.

Após a otimização do procedimento proposto, os elementos Cd, Cu e Pb foram determinados por ICP-MS (PerkinElmer, modelo ELAN DRC II equipado com câmara de nebulização ciclone e nebulizador concêntrico modelo Meinhard). Ajustou-se a potência do plasma, a vazão do gás principal, do gás auxiliar e do gás de nebulização. As amostras foram introduzidas na ICP-MS na forma líquida e os isótopos monitorados foram ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{114}Cd , ^{63}Cu , ^{65}Cu e ^{208}Pb .

3.2. REAGENTES

A água utilizada foi destilada, desionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente desionizada em um sistema Milli Q (Millipore, Bedford, USA). O ácido nítrico concentrado P.A. (Art. n° 100452.1000, 65% m/m, 1,4 kg L⁻¹, Merck, Darmstad, Alemanha) foi bidestilado em sistema de sub-ebulição Milestone (modelo duoPUR 2.01E, Bergamo, Itália).

Prepararam-se as soluções estoque de Cd, Cu e Pb a partir de soluções Titrisol[®] Merck [Pb (NO₃)₂ Cat. n° 1.09969, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 g L⁻¹ de Pb em HNO₃ 2% v/v, CuCl₂, Cat. n° 1.09987, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 g de Cu em HNO₃ 2% v/v, CdCl₂, Cat. n° 1.09960, com 1000 mg L⁻¹ ± 0,002 g de Cd em HNO₃ 2% v/v]. Utilizaram-se também soluções estoques multielementares SPEXCertiPrep[®] Group, Metuchen, USA (CLMS-2, Lot. 25-61 AS, com 10 mg L⁻¹ ± 0,0002 g de Al, Ag, As, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Na, Sr, Tl, U, V, Zn em HNO₃ 5%, CLMS-3, Lot. 7-161VY, com 10 mg L⁻¹ ± 0,0002 g de Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te em HNO₃ 1% e HCl 10% e CLMS-4, Lot. 25-63 AS com 10 mg L⁻¹ ± 0,0002 g de B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr em água e traços de HF). Prepararam-se as soluções de referência a partir da diluição das correspondentes soluções estoque em HNO₃ 2% v/v.

A solução de paládio foi preparada a partir de solução estoque com 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ de Pd, na forma de Pd (NO₃)₂ em HNO₃ 15% v/v, Merck Art. n° 107289). Esta solução foi ainda diluída 10 vezes empregando-se HNO₃ 0,2 % v/v.

O gás utilizado para a determinação dos elementos por ICP OES e ICP-MS foi argônio de 99,999% de pureza proveniente da empresa White Martins.⁹⁰

⁹⁰ White Martins, <http://www.whitemartins.com.br>, acessado em 28 de agosto de 2006

3.3. MATERIAIS DIVERSOS

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados por imersão em HNO_3 10% v/v durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água. Calibrou-se a balança e os pipetadores utilizados, antes do início de cada rotina de trabalho, empregando-se pesos para calibração e comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente.

3.3.1. Amostras

As amostras de catalisadores foram, inicialmente, secadas a 100 °C por 2 horas e, posteriormente, moídas em um moinho criogênico. Após a moagem, as amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno. A identificação e composição básica das amostras dos catalisadores foram determinadas por ICP OES e são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 Amostras investigadas no presente trabalho.

| Composição | Cat1 | Cat2 | Cat3 | Cat4 | Cat5 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Al_2O_3 (%) | 66 | 80 | 76 | 86 | 92 |
| Ag (%) | - | - | - | 0,05 | 3,6 |
| Ni (%) | 11 | 12,2 | 13 | - | - |

3.4. PROCEDIMENTO DE COMINUIÇÃO

As amostras foram moídas em um moinho criogênico para homogeneizar a distribuição do analito na amostra. Para a moagem criogênica, introduziu-se em torno de 1 a 2 g de amostra em um tubo cilíndrico de policarbonato juntamente com uma barra magnética de aço inoxidável. Fechou-se o tubo nas extremidades com duas tampas de aço inoxidável e, após um período de pré-congelamento do conjunto em argônio líquido, foi iniciada a moagem. A frequência média foi de 20 impactos por segundo. O programa de moagem utilizado foi: 3 min de pré-congelamento e 2 ciclos de 2 min de moagem, sendo este intercalado com 1 min de congelamento.

3.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

3.5.1. Decomposição assistida por microondas

Cerca de 250 mg de amostra foram pesados, transferidos para os frascos de quartzo para decomposição e, posteriormente, foram adicionados 6 mL de HNO₃ concentrado bidestilado³. A decomposição das amostras foi feita através de aquecimento em forno de microondas (40 min a 1400 W). A decomposição foi executada com pressão máxima de 70 atm e temperatura máxima de 280 °C. As amostras branco foram preparadas com os mesmos reagentes e submetidas ao mesmo tratamento descrito anteriormente.

A amostra Cat4 não foi totalmente decomposta por meio deste procedimento e, então, foi utilizado o sistema Berghoff. As soluções das amostras foram transferidas para frascos graduados de polipropileno e diluídas com água ultrapurificada até 50 mL. Essa solução foi, ainda, diluída 10, 100 ou 1000 vezes, conforme a técnica usada e o elemento determinado.

3.5.2. Decomposição em sistema pressurizado com aquecimento convencional (sistema de Berghoff)

Transferiu-se cerca de 250 mg de amostra para um frasco de politetrafluoretileno (PTFE) de 250 mL e adicionaram-se 1 ml HNO₃ e 9 ml de HF para a decomposição da amostra Cat4. Em seguida, o frasco foi fechado e o sistema aquecido a 150 °C durante 2 h. Após arrefecimento, a solução foi transferida para frasco de polipropileno de 50 mL e diluída com água ultra purificada até volume de 50 mL. Essa solução foi, posteriormente, diluída 10, 100 ou 1000 vezes, conforme a técnica usada e o elemento determinado. Prepararam-se as amostras em branco com os mesmos reagentes, às quais foi dado o mesmo tratamento descrito anteriormente.

3.6. PROCEDIMENTO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS

3.6.1. Parâmetros instrumentais do ICP OES e ICP-MS

Os parâmetros instrumentais empregados nas determinações por ICP OES e ICP-MS para a determinação de elementos majoritários e elementos traço estão descritos na Tabela 8. Cabe ressaltar que a vista de observação no equipamento de ICP OES foi de 15 mm.

Tabela 8. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação por ICP OES e ICP-MS.

| Técnica | Potência da radiofrequência (W) | Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹) | | |
|---------|---------------------------------|---|----------|-------------|
| | | Principal | Auxiliar | Nebulização |
| ICP OES | 1400 | 15 | 1,2 | 1,1 |
| ICP-MS | 1300 | 16 | 0,2 | 0,8 |

3.6.2. Parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite

As condições experimentais foram determinadas com base nas curvas de pirólise e atomização de Cd, Cu e Pb obtido a partir das amostras Cat3 Cat2 e Cat4 respectivamente. Os programas otimizados para a determinação de Cd, Cu e Pb em todas as amostras de catalisadores são mostrados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Parâmetros instrumentais empregados para a determinação de Cd, Cu e Pb nas amostras de catalisadores por GF AAS.

| Elemento | Comprimento de onda (nm) | Corrente da lâmpada de cátodo oco (mA) | Largura de banda espectral (nm) |
|----------|--------------------------|--|---------------------------------|
| Pb | 283,3 | 8,0 | 0,5 |
| Cu | 324,8 | 3,0 | 0,8 |
| Cd | 228,8 | 4,0 | 0,5 |

Tabela 10. Programa de temperatura e tempo para a determinação de Cd, Cu e Pb nas amostras de catalisadores por GF AAS.

| Etapa | Temperatura (°C) | Rampa (°C s ⁻¹) | Tempo (s) | Vazão de argônio (L min ⁻¹) |
|------------|------------------|-----------------------------|-----------|---|
| Secagem | 120 | 15 | 25 | 2 |
| Pirólise | 350-1000 | 100 | 30 | 2 |
| Az | 350-1000 | 0 | 6 | 0 |
| Atomização | 1700-2500 | 3000 | 4-12 | 0 |
| Limpeza | 2600 | 3000 | 5 | 2 |

3.6.3. Calibração

Pesou-se, na plataforma, 0,2 mg a 1,6 mg de amostra para a determinação de Cd, Cu e Pb por DSS-GF AAS, transferindo-se a plataforma até o interior do tubo de grafite onde o ciclo de medidas foi realizado. Para se obter a curva de calibração, foram adicionados na plataforma volumes crescentes da solução de referência com a utilização de uma micropipeta conforme mostrado na Tabela 11. As amostras tiveram as suas concentrações determinadas a partir das curvas de calibração.

Tabela 11. Volumes das soluções de referência injetados na plataforma e as respectivas massas dos analitos para a obtenção das curvas de calibração de Cd, Cu e Pb por DSS-GF AAS.

| Elemento | Soluções de referência ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Volumes pipetados da solução de calibração (μL) | Massa de analito (pg) |
|----------|--|---|--------------------------|
| Pb | 100 | 2, 4, 6, 8, 10 | 200, 400, 600, 800, 1000 |
| Cd | 5 | 1, 2, 4, 8, 10 | 5, 10, 20, 40, 50 |
| Cu | 500 | 2, 4, 6, 8 | 1000, 2000, 3000, 4000 |

Para a determinação dos elementos Cd, Cu e Pb por GF AAS foram preparadas curvas analíticas através das soluções de referência em HNO_3 0,2% v/v, conforme mostrado na Tabela 12. O amostrador automático foi programado para pipetar um volume total de 20 μL , através do qual do qual foram feitas as devidas diluições a partir da solução de referência de origem. As concentrações das amostras foram determinadas a partir das curvas de calibração.

Tabela 12. Concentrações das soluções de calibração para determinação de Cd, Cu e Pb por GF AAS.

| Elemento | Soluções de origem ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Soluções de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------|--|---|
| Pb | 25 | 2,5, 5, 10, 20, 25 |
| Cu | 100 | 10, 20, 40, 60, 80, 100 |
| Cd | 5 | 0,5, 1, 2, 4, 5 |

A partir da solução de referência multielementar CLMS-2 (descrita no item **3.2**) foram preparadas curvas analíticas com soluções de calibração contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em 2% de HNO_3 v/v, para a determinação dos elementos Cd, Cu e Pb, por ICP MS. Esses elementos também foram determinados por ICP OES, cuja calibração do instrumento foi feita usando-se soluções de referência de 10 a $750 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% v/v, preparadas a partir das soluções multielementares CLMS-2, CLMS-3 e CLMS-4 (descritas no item **3.2**). Após cada série de medições dos analitos na amostra, foram feitas as medidas dos mesmos nos brancos para verificar a ocorrência de efeito memória ou contaminação. Assim, tanto para a ICP OES quanto para a ICP-MS, as concentrações dos analitos nas amostras foram determinadas a partir das curvas de calibração, sendo feita à diluição adequada de acordo com a concentração dos analitos em cada amostra.

A Figura 11 mostra um fluxograma geral dos procedimentos empregados neste trabalho.

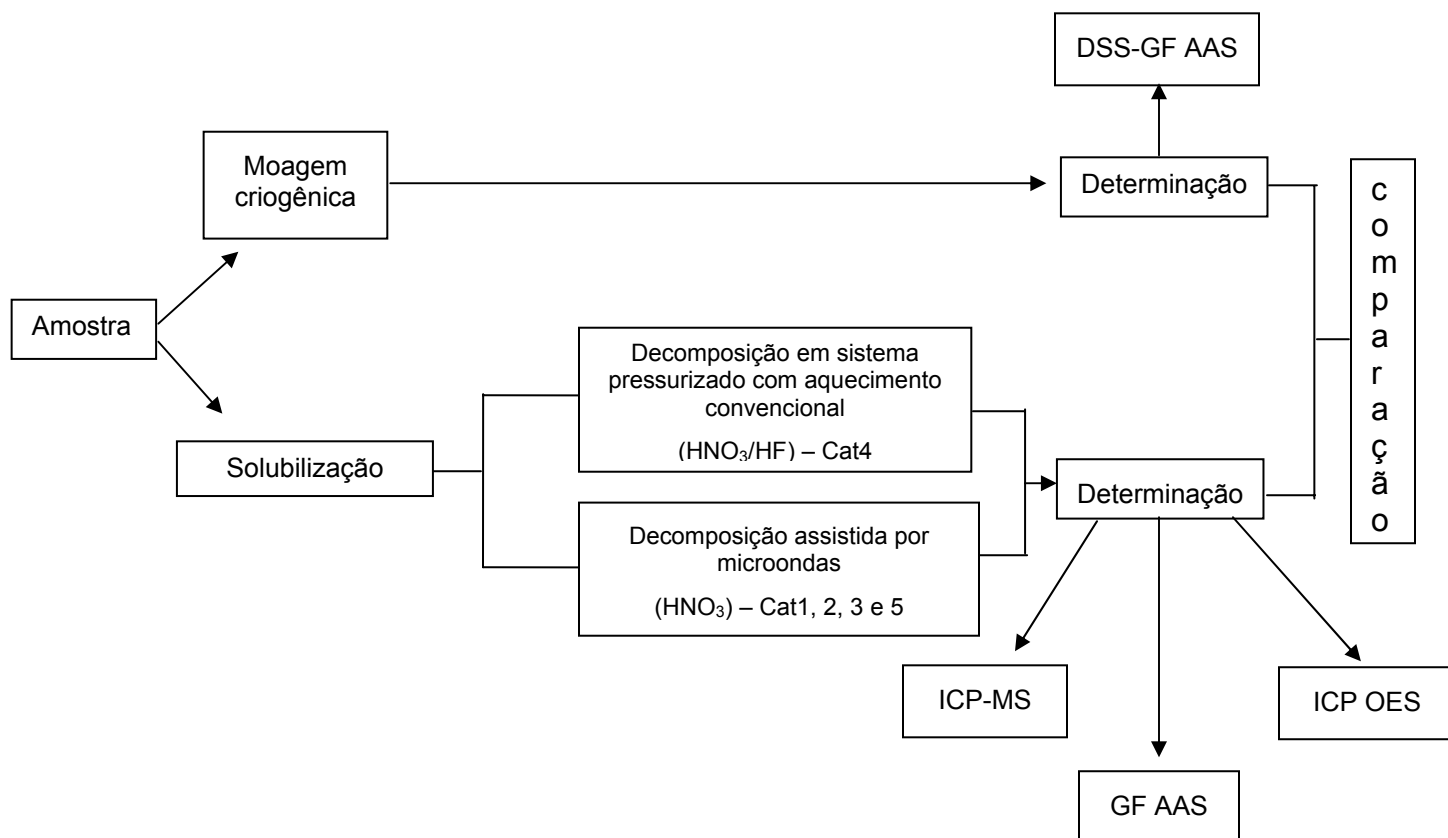


Figura 11 - Fluxograma dos procedimentos empregados para a determinação de Cd, Cu e Pb em catalisadores à base de alumina.

Conforme demonstrado na Tabela 7, verifica-se que os catalisadores possuem praticamente a mesma composição majoritária. Ao contrário do Cat4, todos os catalisadores obtiveram uma boa solubilização aparente quando foi utilizado somente ácido nítrico durante a etapa de decomposição da amostra. Com o objetivo de melhorar a solubilização do Cat4, fez-se uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico, de acordo com o item **3.5.2**.