



UFSM

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS E DETERMINAÇÃO EM LINHA
DE CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO AQUECIDO NA CHAMA**

Fabiane Regina Bartz

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2007

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS E DETERMINAÇÃO EM LINHA
DE CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO AQUECIDO NA CHAMA**

por

Fabiane Regina Bartz

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

Santa Maria, RS – Brasil

2007

**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

**COMBUSTÃO INICIADA POR MICROONDAS E DETERMINAÇÃO EM LINHA
DE CÁDMIO E CHUMBO EM PLANTAS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO AQUECIDO NA CHAMA**

elaborada por

Fabiane Regina Bartz

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda (UNICAMP-SP)

Dr. Reinaldo Calixto de Campos (PUC-RJ)

Santa Maria, 07 de fevereiro de 2007.

***Dedico este trabalho aos meus pais,
Claudio e Nelli, exemplos de trabalho,
humildade e dedicação à família.***

AGRADECIMENTOS

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de pesquisa concedida.

Ao Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores, orientador e exemplo de professor e pesquisador.

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, pelos conhecimentos transmitidos durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz, pela confecção das peças de vidro e quartzo, pelo auxílio e valiosas sugestões para o aperfeiçoamento destas.

Aos Profs. Drs. Marco Aurélio Zezzi Arruda e Reinaldo Calixto de Campos, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda pelo empréstimo do pirômetro óptico e pela cedência de tubos metálicos, contribuindo, desta forma, com a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Apoio ao Material Didático (Depto. Física) e ao funcionário Marcelo Fogaça pela usinagem dos tubos metálicos.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental, pela receptividade, contribuições, amizade e incentivo demonstrados.

Aos meus irmãos Fernando e Flavio e a minha cunhada Débora, pelas sinceras palavras de incentivo. Às minhas sobrinhas, Júlia e Milena, pelo carinho e momentos ímpares.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>xii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	<i>xiii</i>
RESUMO.....	<i>xv</i>
ABSTRACT.....	<i>xvi</i>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Cádmió e chumbo: aspectos ambientais e toxicológicos.....	4
2.2 Decomposição de amostras.....	7
2.2.1. Decomposição de amostras em fornos de microondas.....	9
2.2.1.1. Sistemas em linha.....	11
2.2.1.2. Considerações gerais sobre o processo de combustão.....	12
2.2.1.3. Sistemas baseados na combustão iniciada por radiação microondas.....	14
2.3 Utilização de tubos aquecidos para a atomização e substituição do processo de nebulização pneumática em F AAS.....	18
2.4 Análise de amostras por SS-AAS.....	23
2.4.1. Massa de amostra e homogeneidade.....	26
2.4.2. Tamanho de partícula e homogeneidade.....	27
2.4.3. Calibração.....	28
2.4.4. Sistemas de introdução de amostras por SS-AAS.....	30

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Instrumentação.....	40
3.2 Reagentes e soluções.....	42
3.3 Amostras.....	43
3.4 Materiais diversos.....	44
3.5 Limpeza da vidraria.....	45
3.6 Procedimento utilizado para a decomposição das amostras.....	45
3.7 Estudo da posição de maior incidência da radiação microondas no forno utilizado.....	46
3.8 Sistema proposto para determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS.....	47
3.8.1 Procedimento proposto para determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS.....	52
3.9 Estudo do volume de NH_4NO_3 50% (m/v) necessário para a combustão.....	53
3.10 Estudo da furação do tubo metálico utilizado no sistema de atomização.....	54
3.11 Estudo da vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto.....	54
3.12 Estudo da estequiometria da chama mais adequada para a determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS.....	54
3.13 Estudo da faixa de massa de amostra a ser utilizada no sistema proposto.....	55
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	56
4.1 Posição de maior incidência de radiação microondas	56
4.2 Sistema proposto para a determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS.....	58
4.3 Volume de NH_4NO_3 50% (m/v) necessário para o processo de combustão.....	61
4.4 Concentração de Cd e Pb no papel utilizado no processo de combustão.....	62

4.5	Tubo metálico utilizado no sistema de atomização	63
4.6	Vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto.....	66
4.7	Estequiometria da chama mais adequada para o sistema proposto.....	69
4.8	Intervalo de massa de amostra possível de ser utilizada no sistema proposto.....	72
5.	CONCLUSÕES.....	83
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Sistema de combustão iniciada por radiação microondas (cortesia da ref. 11).....	15
Figura 2.	Adaptação do sistema de combustão iniciado por radiação microondas a frascos de quartzo de um sistema comercial (cortesia da ref. 11).....	16
Figura 3.	Sistema “copo de Delves” (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 34).	19
Figura 4.	Sistema <i>slotted-tube atom trap</i> (adaptado da ref. 62).....	20
Figura 5.	Sistema BIFF-AAS (adaptado da ref. 17).....	21
Figura 6.	Sistema TS-FF-AAS (adaptado da ref. 16).....	22
Figura 7.	Sistema para SS-F AAS utilizando um motor elétrico para a introdução de amostras na base do queimador (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 31).....	32
Figura 8.	Sistema para SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 19).....	34
Figura 9.	Sistema para SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização das amostras e atomização em cela posicionada na chama do queimador (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 27).....	35
Figura 10.	Sistema para SS-F AAS utilizando encapsulamento da amostra em papel ou comprimidos de amostra com ágar, com vaporização e atomização na chama do queimador (adaptado da ref. 30).....	38
Figura 11.	Comprimidos de erva-mate.....	44
Figura 12.	Posições avaliadas na incidência da radiação microondas.....	46
Figura 13.	Componentes do sistema de combustão.....	48
Figura 14.	Forno de microondas utilizado para a combustão, com abertura para a entrada de oxigênio e para a saída dos produtos da combustão.....	49
Figura 15.	Ilustração das conexões para transporte dos produtos da combustão até o sistema de atomização.....	50

Figura 16.	a) Posicionamento do tubo no queimador do espectrômetro e, b) tubos de níquel utilizados para o estudo.....	51
Figura 17.	Queimador utilizado com o suporte para o tubo metálico.....	51
Figura 18.	Esquema geral do sistema proposto.....	52
Figura 19.	Distribuição da potência absorvida no forno de microondas doméstico utilizado.....	57
Figura 20.	Papel de filtro que não sofreu combustão.....	61
Figura 21.	Processo de combustão no sistema proposto.....	62
Figura 22.	Perfil do sinal analítico na determinação de a) Cd e de b) Pb em erva-mate por MIC-FF-AAS.....	63
Figura 23.	Estudo da furação do tubo metálico para a determinação de Cd.....	64
Figura 24.	Estudo da furação do tubo metálico para a determinação de Pb.....	65
Figura 25.	Estudo da vazão de O ₂ para a determinação de Cd.....	67
Figura 26.	Estudo da vazão de O ₂ para a determinação de Pb.....	68
Figura 27.	Estudo da razão ar/acetileno para a determinação de Cd.....	69
Figura 28.	Estudo da razão ar/acetileno para a determinação de Pb.....	70
Figura 29.	Temperatura ao longo do tubo utilizado para a determinação de Cd	71
Figura 30.	Temperatura ao longo do tubo utilizado para a determinação de Pb	72
Figura 31.	Estudo da faixa de massa de amostra possível de ser empregada para a determinação de Cd.....	73
Figura 32.	Estudo da faixa de massa de amostra possível de ser empregada para a determinação de Pb.....	73
Figura 33.	Resultados de concentração de Cd obtidos com o incremento de massa de amostra.....	74
Figura 34.	Resultados de concentração de Pb obtidos com o incremento de massa de amostra.....	75
Figura 35.	Câmara de combustão com material aderido nas paredes internas.....	76
Figura 36.	Perfil dos sinais analíticos para Cd após combustão de diversas amostras, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados. Os valores indicam a massa de Cd em ng.....	76

- Figura 37.** Perfil dos sinais analíticos para Pb após combustão de diversas amostras, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados. Os valores indicam a massa de Pb em ng..... 77
- Figura 38** Perfil do sinal de fundo para Cd, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados..... 78
- Figura 39** Perfil do sinal de fundo para Pb, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS.....	41
Tabela 2.	Programa de temperatura e tempo para as determinações de Cd e Pb por GF AAS.....	42
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de erva-mate.....	45
Tabela 4.	Resultados para Cd e Pb em erva-mate e material de referência certificado.....	77
Tabela 5.	Concentração de Cd e Pb em diferentes ervas-mate.....	80
Tabela 6.	Massa de amostra (m), limite de detecção e massa característica em diferentes técnicas de absorção atômica com chama.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*.
2. BCR, *Bureau Community of Reference*.
3. BIFF-AAS, do inglês *beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry*.
4. CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*.
5. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*.
6. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
7. HG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, so inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*.
8. HPLC, cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *high performance liquid chromatography*.
9. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*.
10. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*.
11. LD, limite de detecção.
12. LQ, limite de quantificação.
13. m/v, massa por volume.
14. MIC, combustão iniciada por microondas, do inglês *microwave induced combustion*.
15. MIC-FF-AAS, espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama após combustão iniciada por microondas, do inglês *microwave induced combustion flame furnace atomic absorption spectrometry*.
16. m_0 , massa característica.
17. NIST, *National Institute of Standards and Technology*.
18. OMS, Organização Mundial da Saúde

19. PTFE, politetrafluoroetileno.
20. PTFE-PFA, politetrafluoretileno-perfluoroalcóxido.
21. RSD, desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*.
22. SS, amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling*.
23. SS-AAS, espectrometria de absorção atômica com amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling atomic absorption spectrometry*.
24. SS-F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama com amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling flame atomic absorption spectrometry*.
25. SS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
26. STAT, tubo com fenda para trapeamento de átomos, do inglês *slotted-tube atom trap*
27. TS-FF-AAS, do inglês *thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*.

RESUMO

Neste trabalho é descrito um novo sistema para análise de amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama após combustão iniciada por microondas (MIC-FF-AAS). O procedimento foi aplicado para a determinação de cádmio e chumbo em plantas. No procedimento proposto as amostras foram moídas e prensadas na forma de comprimidos e colocadas sobre um papel de filtro posicionado em um suporte de quartzo. O suporte foi colocado no interior de uma câmara de vidro adaptada no interior de um forno de microondas. O forno de microondas foi modificado para possibilitar a entrada de oxigênio e a saída dos produtos da combustão. Uma solução de NH_4NO_3 50% (m/v) foi empregada como iniciador e O_2 foi utilizado para a combustão e para o carreamento dos vapores formados até o sistema de atomização. A atomização foi feita em um tubo metálico posicionado na chama de um espectrômetro de absorção atômica com chama do tipo ar + acetileno e corretor de fundo com lâmpada de deutério. A calibração foi realizada empregando soluções de referência após combustão pelo sistema proposto. Após avaliação das condições operacionais, os seguintes parâmetros foram escolhidos: combustão empregando 20 mg de papel de filtro, 20 μL de solução de NH_4NO_3 50% (m/v) e 1 L min^{-1} como vazão de O_2 , vazão de ar e acetileno de 14 e 2 L min^{-1} para Cd e 12 e 2 L min^{-1} para Pb, respectivamente, uso de tubos de níquel sem modificações (para Cd) e com 12 furos na base (para Pb). O sistema permitiu a introdução de até 60 mg de amostra e um limite de quantificação de 9,0 ng g^{-1} e 0,8 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Cd e Pb, respectivamente. A massa característica foi de 55 pg para Cd e 4,1 ng para Pb.

Resultados concordantes foram obtidos entre o sistema proposto e os valores para materiais de referência certificados ou com os obtidos por outras técnicas após digestão por via úmida (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado). O sistema pode ser facilmente adaptado a espectrômetros de absorção atômica com chama convencionais e permitiu uma frequência de 20 determinações por hora, incluindo a etapa de pesagem das amostras.

ABSTRACT

In this work a new procedure is proposed by solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry after microwave induced combustion (MIC-FF-AAS). The procedure was applied for the determination of cadmium and lead in botanical samples. Samples were ground, pressed and placed on a filter paper positioned on a quartz holder. The holder was placed in a glass device inside a microwave oven. The microwave oven was modified to make possible an oxygen inlet and the transport of the combustion products up to spectrometer. Ammonium nitrate solution 50% (w/v) was used for the ignition step and O₂ was used for combustion and transport of combustion products. Atomization was performed in a metallic heated tube positioned into air + acetylene flame. Deuterium background corrector was used throughout and calibration was carried out using reference solutions. After operational conditions optimization, the chosen parameters were: combustion using 20 mg of paper filter, 20 µL of NH₄NO₃ 50% (w/v), 1 L min⁻¹ O₂ flow rate and use of tubes without modifications (for Cd) and with 12 holes (for Pb). Air and acetylene flow rates were 14 and 2 L min⁻¹ (for Cd) and 12 and 2 L min⁻¹ (for Pb), respectively. The system allowed the introduction up to 60 mg of sample and a quantification limit of 9.0 ng g⁻¹ and 0.8 µg g⁻¹, for Cd and Pb, respectively. The characteristic mass obtained was 55 pg for Cd and 4.1 ng for Pb. No significant differences were observed comparing the results using the proposed procedure with certified reference materials values or with those obtained by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, after acid digestion. The device used for combustion and atomization may be easily coupled to flame atomic absorption spectrometers and the throughput was 20 determinations per hour, including the weighing step.

1. INTRODUÇÃO

As espécies vegetais podem absorver diversos elementos presentes no solo e essenciais para o seu metabolismo.⁹ Cádmio e chumbo são metais considerados tóxicos e, embora estes elementos não sejam essenciais às plantas, estas podem absorvê-los do solo, ficando distribuídos nas diversas partes e em diferentes concentrações.⁴⁷ Desta forma, o controle destes elementos em produtos vegetais para consumo humano, tais como chás, é muito importante, sendo essencial para a avaliação de eventuais riscos à saúde pública.⁸⁵ Por outro lado, o monitoramento de Cd e Pb permite uma avaliação das possíveis rotas de contaminação, facilitando a adoção de medidas preventivas.³⁵ Sob este aspecto, o desenvolvimento de técnicas de baixo custo e com boa sensibilidade, apresentando elevada frequência de determinações e que sejam acessíveis a laboratórios de pequeno porte, é importante para este tipo de controle.

Para a determinação da maioria dos metais nas mais diversas amostras, a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) tem sido amplamente utilizada. Entretanto, a necessidade de utilização de amostras na forma líquida implica, normalmente, na necessidade de sua solubilização e, mais comumente, de uma etapa de decomposição.⁸⁷ Além disso, uma limitação da técnica é a eficiência de nebulização relativamente baixa e a dispersão dos átomos dos analitos gerados na chama, resultando em menor sensibilidade e na obtenção de limites de detecção (LD) mais pobres,⁶² fazendo com que a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), mais

⁹ BAKER A. J. M., *J. Plant Nutr.* 3 (1981) 643-654.

³⁵ DUARTE, R. P. S., PASQUAL, A., *Energia na Agricultura* 15 (2000) 46-58.

⁴⁷ KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., Flórida: CRC Press, Inc., 1984. 315p.

⁶² MATUSIEWICZ, H., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

⁸⁵ WANG, G. *et al.*, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 127-135.

⁸⁷ WELZ, B., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

sensível, seja mais recomendada na determinação de elementos traços em amostras vegetais, por exemplo.

A decomposição é uma etapa que despende muito tempo, sendo este, normalmente, superior ao da própria etapa de determinação.⁵⁴ Além disso, nesta etapa podem ocorrer diversos erros, como a contaminação da amostra e/ou a perda de analito por volatilização, por exemplo. Apesar de fornos de microondas serem amplamente empregados para a decomposição de amostras, algumas limitações ainda permanecem, tais como o reduzido número de amostras que podem ser processadas simultaneamente e a eficiência de decomposição, o que, para algumas amostras, pode ser uma limitação. Adicionalmente, o uso de reagentes corrosivos e tóxicos, como ácidos concentrados, pode aumentar os riscos ao analista, além de implicar em uma etapa adicional para o tratamento dos resíduos gerados.¹⁴ O uso de microfrascos e radiação microondas pode contribuir com a melhora nos limites de detecção, pois além de utilizar menor volume de reagentes para a etapa de decomposição, todo o processo é realizado em um único recipiente, reduzindo as chances de contaminação. Porém, as baixas massas possíveis de serem pesadas nestes frascos, ainda são uma limitação do método.^{76,80}

Sob estes aspectos, o desenvolvimento de métodos que substituam a decomposição por via úmida das amostras,⁷⁴ aliados ao desenvolvimento de técnicas que melhorem o limite de quantificação (LQ) de sistemas convencionais, como F AAS, podem viabilizar a aplicação desta técnica para alguns elementos que não são passíveis de serem determinados empregando sistemas convencionais, com nebulização de soluções de amostras digeridas.⁶²

Recentemente, foi proposto um sistema de decomposição de amostras orgânicas por meio de uma etapa de combustão, envolvendo o uso de radiação microondas em sistema fechado.¹¹ Este trabalho demonstrou a possibilidade de ignição de materiais orgânicos por meio de irradiação com microondas na

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

¹⁴ BELARRA, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

⁵⁴ KURFÜRST, U., Berlin: Springer, 1998. 423p.

⁶² MATUSIEWICZ, H., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁷⁶ SAIDELLES, A. P. F., Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 1998.

⁸⁰ SPERLING, K. R., Weinheim: VCH, 1984. 385-401.

presença de oxigênio gasoso. Por outro lado, sistemas envolvendo a combustão de amostras, previamente à introdução em espectrômetros de absorção atômica com chama, permitiram melhorar o desempenho desta técnica com o emprego de amostras sólidas, evitando, assim, a etapa de decomposição.^{26,27} Adicionalmente, trabalhos recentes^{16,17,18} têm demonstrado o potencial do uso de tubos metálicos aquecidos em uma chama do tipo ar-acetileno para melhorar os LQs obtidos por F AAS convencional. Estes sistemas possuem como característica comum a relativa simplicidade, menor consumo de reagentes, além da fácil adaptação a sistemas comerciais.

Baseando-se nos trabalhos anteriormente descritos, o presente estudo teve por objetivo principal o desenvolvimento de um sistema de combustão, aplicado para amostras sólidas, iniciado por radiação microondas e seguido da introdução dos produtos da combustão em um tubo metálico aquecido pela chama de um espectrômetro de absorção atômica. Cádmio e chumbo foram escolhidos para demonstrar a potencialidade do procedimento proposto na análise de plantas, empregando-se soluções de referência para a calibração. Os parâmetros operacionais foram avaliados e os resultados de concentração obtidos foram comparados com os de materiais de referência certificados (CRM) ou com os obtidos por GF AAS e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após decomposição das amostras por via úmida em forno de microondas com frascos fechados.

¹⁶ BERNDT, H., DAVIES, J., *Anal. Chim. Acta* 479 (2003) 215-223.

¹⁷ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

¹⁸ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.

²⁶ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste trabalho, a revisão bibliográfica foi dividida nas seguintes partes: *i)* primeiramente, será abordada a importância da determinação de cádmio e chumbo em plantas; após, *ii)* serão descritos procedimentos para a decomposição de amostras, com maior destaque para as técnicas que utilizam a radiação microondas nesta etapa. Ainda, *iii)* serão relatadas algumas técnicas que utilizam tubos aquecidos para a atomização e/ou substituem a nebulização pneumática em F AAS para, finalmente, *iv)* serem apresentados procedimentos para a amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica (SS-AAS), mencionando suas vantagens e limitações, com ênfase para a utilização da chama como sistema de atomização.

2.1. Cádmio e chumbo: aspectos ambientais e toxicológicos

O cádmio tem muitas aplicações na tecnologia moderna, sendo usado na fabricação de pigmentos, em baterias, em células fotovoltaicas, em lâmpadas, etc. O chumbo é empregado largamente em nível industrial, destacando-se a indústria extrativa, petrolífera, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica, entre outras.⁵⁹

A maioria das espécies vegetais, crescendo em solos contaminados por metais pesados, não consegue evitar a absorção desses elementos.⁹ Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção, geralmente a concentração do elemento nos tecidos da raiz e partes aéreas é

⁹ BAKER A. J. M., *J. Plant Nutrit.* 3 (1981) 643-654.

⁵⁹ LARINI, L., Manole Ltda.: São Paulo, 1997.

função de sua disponibilidade na solução do solo.⁴⁶ Os metais absorvidos sofrem um transporte radial na raiz, encontrando um primeiro filtro de difusão e de regulação na endoderme. Após, seguem via xilema e, em suas relações com as células vizinhas, podem induzir alterações na diferenciação do próprio sistema vascular, uma vez que, em concentrações menores, alcançam as folhas, podendo alterar a estrutura e a funcionalidade das células fotossintéticas.¹⁰ Variedades de uma mesma espécie vegetal, expostas a uma concentração similar de metais pesados, podem diferir na absorção e/ou distribuição interna desses na planta. Isso pode resultar em diferenças na capacidade de retenção do elemento absorvido nas raízes, e/ou variação na carga no xilema.⁷⁷

Por meio de um estudo realizado sobre a absorção de Pb, Cd, Zn e Cu por diversas plantas em solos contaminados, onde mudas em tamanho ideal para plantio foram transferidas para vasos com solo contaminado por estes metais, foi verificado que, após 90 dias, níveis mais elevados de Cd, Zn e Cu nas folhas e raízes, em relação às mudas plantadas em solo não contaminado. Chumbo foi o único elemento que não causou influência significativa. A contaminação variou de acordo com cada espécie e elemento, mostrando que a distribuição dos metais nas raízes e parte aérea das plantas se relaciona com o comportamento dessas ao excesso de metais pesados no solo.⁷⁹

Outros fatores, tais como estágio de desenvolvimento do vegetal, tempo de exposição ao metal e as diferentes espécies químicas dos elementos, podem também interferir nesses aspectos, refletindo nos teores dos metais nas diferentes partes da planta.² A regulação da absorção de metais pesados da rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância de espécies vegetais a metais pesados.⁶

Em termos geoquímicos, Cd encontra-se associado com o Zn (elemento essencial às plantas) e possui maior mobilidade que esse quando presente em

² ALLOWAY, B. J., New York: John Wiley, 1993. 339p.

⁶ ARDUINI, I. *et al.*, *Physiol. Plantarum* 97 (1996) 111-117.

¹⁰ BARCELÓ, J., POSCHENRIEDER, C., *Suelo y Planta* 2 (1992) 345-361.

⁴⁶ GUSSARSSON, M., *et al.*, *Plant and Soil* 171 (1995) 185-187.

⁷⁷ SHAW, A. J., New York: CRC, 1989. 355p.

⁷⁹ SOARES, C. R. F. S. *et al.*, *Rev. Bras. de Fisiol. Veg.* 13 (2001) 302-315.

solos mais ácidos, principalmente em pH entre 4,5 e 5,5. Assim, mecanismos de translocação podem ocorrer entre estes dois elementos nas diferentes partes da planta. Para o Pb, embora existam condições em que este elemento possa adquirir mobilidade do solo para as plantas, acredita-se que o principal processo para a acumulação de Pb no tecido das raízes é a deposição deste metal ao longo da parede celular. Ainda, a identificação dos mesmos complexos de Pb na raiz e demais partes da planta, sugere que este elemento fique depositado da mesma maneira no caule e folhas.⁴⁷

A ingestão de alimentos contendo Cd e Pb é a principal fonte de contaminação por parte destes elementos e conseqüente risco a saúde humana. Desta forma, seu controle em produtos alimentícios, como chás, é muito importante, sendo essencial a determinação dos teores presentes para avaliação de eventuais riscos à saúde pública.⁸⁵

Países como Canadá, Tailândia, China e Malásia permitem a presença de até 10 mg kg⁻¹ de Pb em plantas medicinais. Em Singapura este limite é de 20 mg kg⁻¹. No caso do Cd, este pode estar presente em até 0,3 mg kg⁻¹ nas plantas medicinais no Canadá e Tailândia e, na China, o limite é de 1 mg kg⁻¹. Para produtos herbários em geral, o Instituto Nacional de Saúde Pública dos Estados Unidos da América define como 10 mg kg⁻¹ e 0,3 mg kg⁻¹ os limites para Pb e Cd, respectivamente. Estes mesmos limites são indicados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para plantas medicinais.⁹⁰

Em seres humanos, a absorção de Cd e Pb é influenciada por fatores como a forma química do elemento e as condições nutricionais do indivíduo. Em nível gastrointestinal estima-se que os níveis de absorção do cádmio estejam em torno de 5%, sendo um elemento altamente cumulativo, com meia-vida biológica entre 19 e 40 anos. Algumas proteínas, bem como o cálcio, diminuem a absorção e toxicidade do Cd. Cerca de 50 a 75% do cádmio absorvido é depositado no fígado e nos rins. Pequenas quantidades estão presentes nos intestinos, ossos, músculos e no sistema nervoso central. Este elemento é um potente inibidor de

⁴⁷ KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., Flórida: CRC Press, Inc., 1984. 315p.

⁸⁵ WANG, G. *et al.*, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 127-135.

⁹⁰ World Health Organization, *Quality control methods for medicinal plant materials.*

sistemas enzimáticos a nível hepático, tendo a capacidade de deslocar metais de metaloenzimas, tornando-as inoperantes para o exercício de sua função.⁵⁹

Na via digestiva, cerca de 10%, do chumbo é absorvido, sendo distribuído pelo sangue aos diversos órgãos e sistemas. Contudo, em torno de 90% deste metal fica depositado nos ossos sob a forma de trifosfato. Pode atuar negativamente no sistema nervoso central, sistema renal e hepático, sendo que diversos estudos relacionam a contaminação por Pb com o aparecimento de tumores carcinogênicos.⁵⁹

Desta forma, o monitoramento de Cd e Pb permite uma avaliação das possíveis rotas de contaminação, facilitando a adoção de medidas preventivas. Sob este aspecto, o teor de metais encontrados nas plantas representa um alerta para o problema da poluição ambiental e para o risco da exposição ao ser humano.³⁵

2.2. Decomposição de amostras

Em geral, a decomposição das amostras é necessária como etapa preliminar da análise por espectrometria de absorção atômica.⁶⁵ Esta etapa costuma ocupar muito mais tempo, inclusive, do que a própria determinação instrumental.⁵⁴

Adicionalmente, erros podem estar associados à decomposição das amostras, como por exemplo, a contaminação e/ou a perda de analito por volatilização. Além disso, o uso de reagentes corrosivos e tóxicos, como os ácidos comumente empregados nas decomposições, podem aumentar os riscos ao analista, riscos com contaminação, além de implicar em uma etapa adicional para o tratamento dos resíduos gerados.¹⁴

Ao escolher a forma mais adequada para a determinação de elementos em baixas concentrações, é necessária uma avaliação dos eventuais problemas analíticos buscando a técnica que ofereça melhores limites de detecção,

¹⁴ BELARRA, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

³⁵ DUARTE, R. P. S., PASQUAL, A., *Energia na Agricultura* 15 (2000) 46-58.

⁵⁹ LARINI, L., Manole Ltda.: São Paulo, 1997.

simplicidade, menor custo e que permita maior frequência analítica, respeitando a precisão e exatidão desejadas.^{40,87}

Buscando a mínima contaminação, Sperling⁸⁰ descreveu métodos de decomposição por via úmida utilizando frascos de polipropileno com volume reduzido (microfrascos), objetivando a determinação de Cd em amostras ambientais por GF AAS. Massa reduzida de amostra, 5 ng, e baixo volume de ácidos, 50 µL, foram utilizados e a aferição (após aquecimento das amostras em estufa, seguido do resfriamento destas) foi realizada no próprio frasco.

Com o mesmo objetivo, Campos²⁸ determinou Cd, Pb, C e Zn em amostras de vegetais. Uma mistura de H₂SO₄ : HNO₃ (1:3), 50 µL, foi utilizada para a decomposição de 5 mg de amostra de tecido vegetal em frascos de polipropileno de 1,5 mL de capacidade. Após o repouso das amostras por 1 hora, os frascos foram colocados em estufa a 80 °C, por 12 horas. Os analitos foram determinados por GF AAS e F AAS.

Em 1997, Mortari⁶⁸ utilizou procedimento semelhante para a decomposição de amostras de cabelo, para posterior determinação de Se por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). À amostras de 10 mg, foram adicionados misturas ácidas diversas e, após o repouso das amostras, estas foram aquecidas em estufa a 80 °C, por 22 h.

Nestes trabalhos foi mencionado que, além da utilização de baixa massa de amostra e pequeno volume de reagentes, o mesmo recipiente foi utilizado durante todo o procedimento de preparo da amostra, contribuindo para os baixos valores de concentração obtidos para o branco analítico. Assim, verifica-se que procedimentos de decomposição de amostras utilizando microfrascos proporcionam menores chances de contaminação.

²⁸ CAMPOS, R. C., Tese de Doutorado, PPGQ, PUC, Rio de Janeiro/RJ, 1988.

⁴⁰ FLÓRIÁN, K. *et al.*, *Microchem. J.* 54 (1996) 375-383.

⁶⁸ MORTARI, S. R., Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 1997.

⁸⁰ SPERLING, K. R., Weinheim: VCH, 1984. 385-401.

⁸⁷ WELZ, B., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

2.2.1. Decomposição de amostras em fornos de microondas

As técnicas de preparo de amostras sofreram grandes modificações durante as últimas décadas, principalmente devido à introdução de sistemas que utilizam a radiação microondas para a etapa de decomposição. Estes sistemas aliam a alta eficiência da decomposição com o baixo tempo requerido para esta etapa.⁶⁵

Os dois mecanismos fundamentais, responsáveis pela transferência de energia do campo elétrico das microondas para uma substância, são a rotação de dipolo e a condução iônica. A rotação de dipolo é a interação na qual moléculas polares tentam se alinhar rapidamente à mudança de campo elétrico das microondas. Este movimento rotacional de alinhamento e retorno a “desordem” do sistema, resulta na transferência de energia com o conseqüente aquecimento das substâncias. Já a condução iônica, que ocorre de maneira similar, é a interação do campo elétrico oscilante com íons e espécies iônicas presentes no meio.⁶⁵

A primeira aplicação da radiação microondas para fins de decomposição de amostras foi feita em 1975 por Abu-Samra.¹ Amostras de tecido vegetal e animal foram decompostas para posterior determinação de diversos elementos por F AAS (Zn, Cu e Pb) e por análise por ativação neutrônica (As, Se, Co, Ni e Cr). Cerca de 500 mg de amostra foram colocadas em um erlenmeyer de 125 mL e 10 mL de uma mistura de ácido nítrico e perclórico (4:1) foi adicionada. O recipiente foi aquecido até, aproximadamente, 200 °C e os fumos ácidos formados foram recolhidos por um *trap* contendo óxido e carbonato de cálcio em solução aquosa e alcalina (NaOH). Resultados concordantes foram obtidos na determinação dos elementos em CRMs e destaque foi dado para a rapidez e segurança do procedimento proposto.

Flores,³⁹ em 1997, utilizou o aquecimento por microondas para decomposição de amostras vegetais e biológicas em microfascos, visando a determinação de Cu, Cr e Se por HG AAS e GF AAS. Uma mistura de H₂SO₄ e HNO₃ foi utilizada para a decomposição de 10 mg de amostra, obtendo-se boa concordância na determinação de Cu e Cr, demonstrando que o aquecimento das

¹ ABU-SAMRA, A. *et al.*, *Anal. Chem.* 47 (1975).

³⁹ FLORES, E. M. M., Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre/RS, 1997.

⁶⁵ MESTER, Z., STURGEON, R. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2003.

amostras em forno de microondas doméstico foi adequado, podendo ser utilizado de forma simples e no processamento de um grande número de amostras simultaneamente, com redução do tempo total necessário para esta etapa.

Em 1998, Saidelles⁷⁶ também utilizou o aquecimento por microondas para a decomposição de amostras de cabelo em frascos com volume reduzido, objetivando a determinação de As por HG AAS. À 10 mg de amostra, foram adicionados 50 µL de H₂SO₄ e 150 µL de HNO₃. Boa concordância foi obtida com o método, quando comparado ao método de aquecimento convencional (estufa). Como vantagem, foi citado o menor tempo necessário para a etapa de decomposição empregando a radiação microondas, onde foram necessárias 3 horas, em comparação as 20 horas necessárias empregando o aquecimento com estufa.

Nos anos seguintes, diversos trabalhos foram realizados com a utilização de microfascos e aplicação de radiação microondas para a etapa de decomposição.^{5,22,81} Todos os trabalhos atestaram como vantagens o reduzido tempo da etapa de decomposição, quando do emprego da radiação microondas para esta etapa e os baixos valores obtidos para os brancos analíticos, demonstrando baixa contaminação através do método proposto.

Inicialmente, os fornos de microondas domésticos foram modificados para aplicação como um dispositivo para o aquecimento rápido em sistemas com frascos abertos, demonstrando bom desempenho para este fim. A partir de 1980, iniciou-se o desenvolvimento de fornos de microondas para uso específico em laboratório, em especial para a decomposição de amostras com sistemas que possibilitassem a programação do aquecimento de acordo com o tipo de material de análise, proporcionando maior robustez ao método. Mais tarde, os fornos foram adaptados para a utilização de sistemas com frascos fechados, onde a perda de analitos por volatilização e a contaminação das amostras foram reduzidas. Em função da utilização de frascos pressurizados houve uma melhora na decomposição devido à possibilidade de aplicação de temperaturas mais

⁵ ARAÚJO, C. C. L. *et al.*, *Microchim. Acta* 144 (2004) 81-85.

²² BRANCALION, M. L., ARRUDA, M. A. Z., *Microchim. Acta* 150 (2005) 283-290.

⁶⁵ MESTER, Z., STURGEON, R. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2003.

⁷⁶ SAIDELLES, A. P. F., Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 1998.

elevadas.⁶⁵ Assim, matrizes orgânicas e inorgânicas puderam ser melhor decompostas do que com sistemas por aquecimento convencional, ampliando o número de amostras a serem analisadas e diminuindo o tempo e volume de reagentes necessários para esta etapa analítica.³²

2.2.1.1. Sistemas em linha

Com o objetivo de determinar elementos tóxicos e voláteis, sistemas em linha (*on-line*) também fizeram uso da radiação microondas na etapa de decomposição. Em geral, nestes sistemas, uma suspensão da amostra, em solução ácida ou mistura de ácidos, é preparada em um recipiente fechado e mantida sob agitação. A suspensão é aspirada com o auxílio de uma bomba peristáltica, passando por uma bobina localizada na cavidade do forno, onde ocorre a digestão da amostra. Na saída do forno de microondas, sistemas de resfriamento dos vapores formados e/ou sistemas para remoção dos gases gerados durante a etapa de decomposição podem ser acoplados, sendo a amostra então levada até o sistema de detecção com o auxílio de um fluxo carreador.⁷⁸

Em 1990, de la Guardia *et al.*³³ utilizaram um sistema *on-line* de digestão por microondas para determinação de Pb em sedimento marinho por F AAS. Foram adicionados 25 mL de ácido nítrico concentrado para cerca de 150 a 500 mg de amostra e uma barra magnética foi usada para agitação contínua. A suspensão formada foi, então, levada com o auxílio de uma bomba peristáltica até um forno de microondas doméstico, passando durante 5 minutos por uma bobina de 100 cm posicionada no interior de sua cavidade. Após, 100 µL da suspensão foram carreados até o queimador de um espectrômetro de F AAS. Resultados concordantes foram conseguidos na determinação de Pb em CRM. Em 1993, um

⁷ ARRUDA, M. A. Z. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 8 (1997) 39-45.

³² De la GUARDIA, M. *et al.*, *Talanta* 40 (1993) 1609-1617.

³³ De la GUARDIA, M. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 238 (1990) 417-421.

⁷⁸ SMITH, F. E., ARSENAULT, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

⁸¹ TREVISAN, L. C. *et al.*, *Talanta* 61 (2003) 81-86.

sistema semelhante ao anterior foi utilizado para determinação de Cu, Mn, Pb e Zn em vegetais, produtos dietéticos e sedimento marinho.³²

Em 1997, Arruda *et al.*⁷, propuseram um procedimento envolvendo decomposição em linha auxiliada por microondas para determinação de Pb em peixes por GF AAS. Uma mistura de 300 µL da amostra em suspensão (peixe liofilizado em solução de HNO₃ e Triton X-100) e 400 µL de solução de HNO₃ 6 mol L⁻¹ foi dirigida com o auxílio de uma bomba peristáltica para um reator de 500 cm de comprimento de politetrafluoretileno (PTFE), com 0,8 mm de diâmetro interno, posicionado dentro do forno de microondas. A amostra processada foi coletada em uma cubeta do amostrador de um espectrômetro de GF AAS. Os resultados obtidos foram concordantes com os indicados no CRM e com os obtidos após decomposição nítrico-perclórica da amostra, com valores de desvio padrão relativo (RSD) em torno de 10,5%.

Informações adicionais sobre os diversos trabalhos publicados desde o início do emprego da radiação microondas para o preparo e/ou para a decomposição das amostras até o emprego desta fonte de radiação em configurações mais atuais e tendências, podem ser obtidas em livros e *reviews*.^{8,51,65,70,72,78,93}

2.2.1.2. Considerações gerais sobre o processo de combustão

Normalmente, o processo de combustão envolve a reação química entre dois componentes principais, o combustível e o oxidante. Um sistema simples de combustão pode ser feito por meio da mistura destes dois componentes, na forma gasosa, aquecendo-os lentamente em um recipiente fechado. Se a temperatura liberada nesta reação não passar de um determinado valor, o calor liberado pode

⁸ ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E., *Quím. Nova* 20 (1997) 638-643.

¹² BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N., New York: Chapman and Hall, 1985. 308p.

⁵¹ KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B., ACS Professional Reference Book: Washington D. C., 1988.

⁶⁵ MESTER, Z., STURGEON, R. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2003.

⁷⁰ NÓBREGA, J. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 749-753.

⁷² OLIVEIRA, E., *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 174-182.

⁷⁸ SMITH, F. E., ARSENAULT, E. A., *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

⁹³ ZLOTORZYNSKI, A., *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25 (1995) 43-76.

ser dissipado pelas paredes do recipiente. Neste caso, a reação se processa lentamente.¹²

Porém, após certo limite de temperatura, dependente das propriedades físicas do combustível, do oxidante e do recipiente, a taxa de liberação de energia da reação química pode exceder a taxa de perda de energia pelo recipiente nos processos de transferência de calor. Se isto ocorrer, a temperatura aumenta com conseqüente aumento da velocidade da reação. Enquanto os componentes da reação estiverem disponíveis, a velocidade da reação aumenta indefinidamente, levando a uma auto-aceleração desta e a um aumento violento da pressão, podendo acarretar uma explosão. O estado no qual a auto-aceleração da reação ocorre é denominado de ignição, ao qual corresponde uma temperatura de ignição ou temperatura de auto-ignição.¹²

Em função da liberação de energia do processo de combustão ser na forma de calor, este tipo de fenômeno é classificado como explosão térmica. A auto-aceleração da reação ocorre porque a velocidade da reação varia exponencialmente com a temperatura e a transferência de energia pelo recipiente varia linearmente em função dessa. A energia também pode ser liberada quimicamente, na forma de intermediários altamente ativos, geralmente átomos ou radicais livres, que podem participar de reações em cadeia. Em cada etapa da reação em cadeia, uma molécula reativa é consumida e uma nova espécie, também reativa, é gerada.¹²

Praticamente, todos os fenômenos de combustão são acompanhados pela emissão de luz e, embora a maioria das informações disponíveis seja de estudos com chama, efeitos similares são observados para outros sistemas. Se uma chama estiver em completo equilíbrio termodinâmico, então os gases aquecidos devem emitir uma radiação contínua, de acordo com a sua temperatura.¹²

A maioria das espécies gasosas, presentes em uma chama, apresenta transições eletrônicas discretas. Este fato, aliado à ausência de transições eletrônicas dos produtos estáveis de uma combustão, é responsável pela baixa intensidade da radiação nas regiões do ultravioleta e visível. Entretanto, podem ser detectadas transições energéticas termodinamicamente mais estáveis, com

¹² BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N., New York: Chapman and Hall, 1985. 308p.

espectros discretos, em espécies intermediárias como OH, CH, CN, C₂, HCO, NH e NH₂.¹²

Apesar da oxidação de compostos orgânicos geralmente levar à formação de monóxido e dióxido de carbono, chamas ricas em combustíveis tendem a formar também carbono no estado sólido. Isto causa uma intensa coloração amarela destas chamas e pode levar à formação de partículas de carbono, chamadas de fuligem. Estas partículas podem se depositar em superfícies mais frias.¹²

A natureza da fuligem varia química e fisicamente com a posição na chama. Uma partícula chamada de “nova”, possui um diâmetro de, aproximadamente, 5 nm, que, por aglomeração, pode formar partículas de 200 nm ou mais. O conteúdo de hidrogênio na fuligem é cerca de 1% em massa, correspondendo à forma empírica C₈H. Microscopicamente, a fuligem apresenta-se como um aglomerado de várias partículas esféricas, medindo 1,3 a 2,1 nm.¹²

A reação de combustão em sólidos segue os mesmos fenômenos básicos observados nos gases, mas amostras sólidas possuem condutividade térmica uma ordem de magnitude maior e difusividades que são várias ordens de grandeza menores do que nos gases.¹²

Apesar de se tratar de materiais sólidos, a combustão raramente ocorre em fase sólida. A temperatura na zona de reação está bem acima do ponto de fusão do sólido, sendo que este pode entrar nesta zona como um líquido. Por outro lado, o material pode vaporizar e a reação pode ocorrer na fase gasosa.¹²

2.2.1.3. Sistemas baseados na combustão iniciada por radiação microondas

Recentemente, Barin¹¹ desenvolveu um procedimento para decomposição de amostras em sistema fechado através da combustão iniciada por microondas (MIC). O sistema foi adaptado em frascos comerciais de perfluoralcóxi (comumente utilizados para o preparo de amostras) e consiste de um dispositivo

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

¹² BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N., New York: Chapman and Hall, 1985. 308p.

de quartzo, fixado à tampa do frasco de decomposição, com um suporte para a amostra na extremidade inferior (Figura 1).

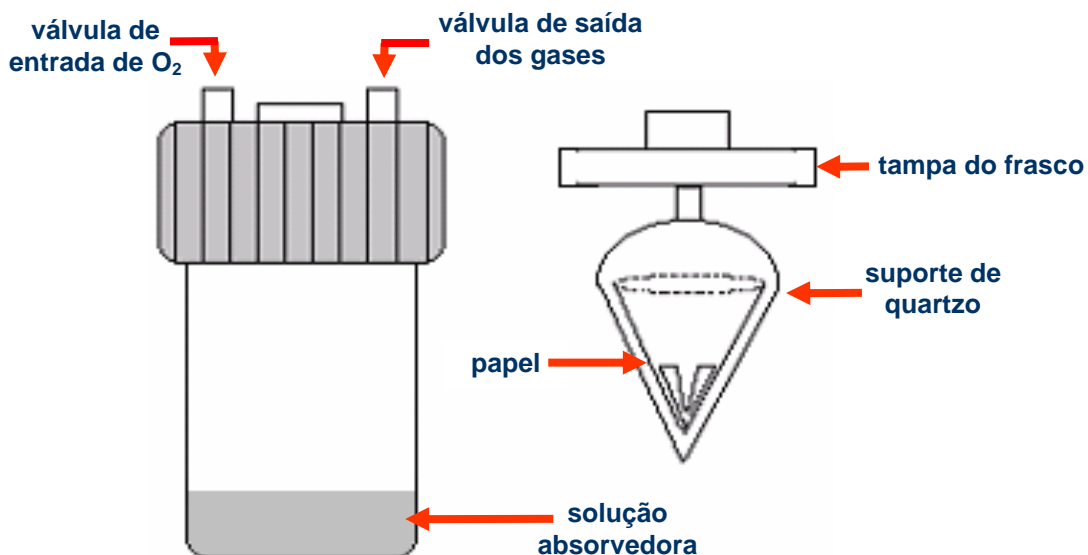


Figura 1. Sistema de combustão iniciada por radiação microondas (cortesia da ref. 11).

A amostra foi envolvida em um papel, ao qual foi adicionada uma solução de nitrato de amônio, utilizada como iniciador de combustão. No fundo do frasco foi adicionado ácido nítrico como solução absorvedora, sendo então o sistema fechado e colocado no interior de um forno de microondas doméstico. Uma vez iniciada a radiação com microondas, o tempo necessário para o início da combustão foi cerca de 15 s. O tempo de irradiação com microondas foi de 30 s e o tempo de combustão da amostra durava cerca de 10 s. Procedimentos para a determinação de metais e não metais foram desenvolvidos para amostras de estearato de magnésio e de fitoterápicos. A concordância entre os resultados encontrados com o referido para amostras certificadas de vegetais e leite em pó foi de 88 a 107%, quando empregada apenas a combustão para a decomposição, e de 95 a 107%, quando uma etapa adicional de refluxo foi realizada após a combustão. O teor de carbono residual nas amostras de estearato de magnésio, após a decomposição, foi menor que 1% e o consumo de ácido foi menor que 1,5%.¹¹

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

A partir do mesmo princípio do trabalho de Barin, Flores *et al.*³⁶ desenvolveram um procedimento para digestão de amostras orgânicas baseado na combustão iniciada por radiação microondas, empregando frascos de quartzo de um forno de microondas comercial para digestão de amostras em sistema fechado (Figura 2). Amostras certificadas de fígado bovino, rim suíno e leite desnatado, 50 a 250 mg, foram envolvidas em papel e posicionadas em um suporte de quartzo desenvolvido para este fim. O suporte foi colocado no frasco de quartzo do sistema comercial para digestão de amostras, contendo 6 mL de ácido nítrico concentrado (solução absorvedora).

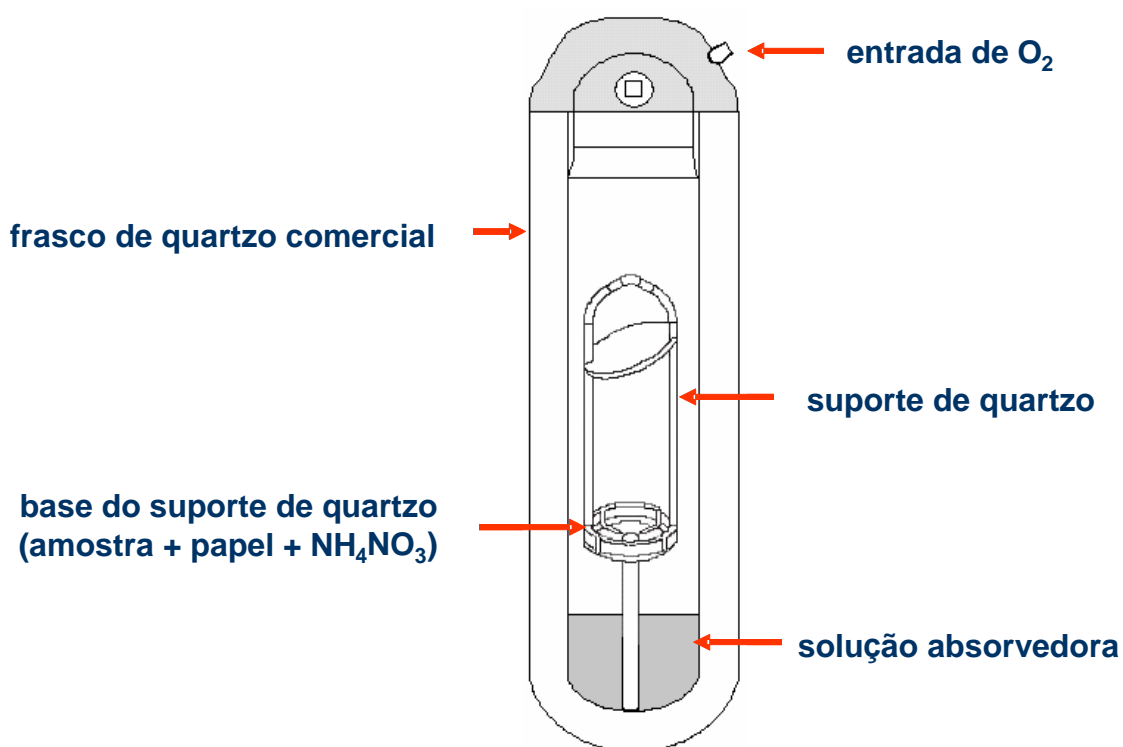


Figura 2. Adaptação do sistema de combustão iniciado por radiação microondas a frascos de quartzo de um sistema comercial (cortesia da ref. 11).

Foram adicionados ao papel que envolvia a amostra 50 μL de solução de nitrato de amônio 6 mol L^{-1} , como iniciador do processo de combustão. Este procedimento foi realizado para 4 frascos que, após fechados hermeticamente, foram posicionados no rotor e pressurizados com oxigênio (15 bar por 2 min cada)

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

³⁶ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

por meio do dispositivo original para despressurização do sistema no modo convencional. Para a etapa de combustão utilizou-se: 1400 W de potência por 20 s. O início da combustão ocorreu, em geral, após 3 s de irradiação e a pressão máxima atingida, para 250 mg de amostra, foi de 29 bar. As amostras decompostas foram retiradas dos frascos e aferidas a 25 mL. O carbono residual, para uma amostra de 250 mg de fígado bovino, após o término do procedimento, ficou em torno de 1,3%. Se uma etapa adicional de refluxo (8 min) era realizada após combustão, este valor diminuía para 0,4%. Através de uma titulação ácido-base, foi verificada a presença de 98 a 99% de ácido residual, indicando que o ácido nítrico não foi o principal agente da decomposição. Resultados na determinação de Cd e Cu nas amostras por GF AAS foram satisfatórios. Os autores mencionaram que o procedimento proposto se mostrou mais rápido do que a digestão das amostras pelo sistema convencional (utilizando um forno de microondas com frascos de quartzo e sistema fechado), consumindo menos reagente e reduzindo o tempo total da etapa de decomposição. Ainda, o suporte de quartzo utilizado é facilmente adaptável aos frascos do sistema convencional, demonstrando que este procedimento pode ser facilmente aplicado em análises de rotina.³⁶

Em 2006, Mesko *et al.*⁶⁴ utilizaram o sistema descrito para decomposição de fígado bovino, leite em pó e tecido de ostra, com posterior determinação de Cu e Zn por F AAS. Modificações foram feitas no suporte de quartzo, com o objetivo de proteger a tampa de PTFE da chama. Massas de amostra de até 500 mg foram empregadas e ácido nítrico concentrado, soluções de ácido nítrico 2 e 4 mol L⁻¹ e água foram estudados como soluções absorvedoras. Para determinação de Zn, água pode ser empregada como solução absorvedora, sem a necessidade de uma etapa adicional de refluxo. Já para a determinação de Cu, uma solução de ácido nítrico 4 mol L⁻¹ pode ser empregada, ao invés de ácido nítrico concentrado, se uma etapa de refluxo (5 min) fosse feita após a combustão da amostra, sendo que esta condição também é apropriada para Zn. Os resultados na determinação dos analitos foram concordantes, se comparados com o sistema

³⁶ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.

⁶⁴ MESKO, M. F. *et al.*, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

convencional de decomposição de amostras utilizando forno de microondas com sistema fechado, mas menos tempo foi requerido para a etapa de decomposição.

Também em 2006, Moraes,⁶⁷ utilizou este sistema para a decomposição de amostras de elastômeros (150 mg). Como iniciador de combustão, foram empregados 50 µL de solução de nitrato de amônio 6 mol L⁻¹ e, como solução absorvedora, 6 mL de HNO₃ concentrado. O procedimento foi empregado para posterior determinação de Al, Fe, Mn, Sr e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Todos estes sistemas de combustão demonstram a potencialidade da utilização da radiação microondas para a ignição de amostras sólidas, com vantagens como a redução do tempo total da digestão, emprego de menor volume de reagentes e segurança do método.

2.3. Utilização de tubos aquecidos para a atomização e substituição do processo de nebulização pneumática em F AAS

A espectrometria de absorção atômica com chama é uma técnica consolidada, sendo utilizada para determinações rotineiras de diversos metais em diversas amostras, mas apresenta limitações para concentrações abaixo do mg L⁻¹.^{4,62}

A sensibilidade da técnica convencional de F AAS é limitada por fatores como a dispersão dos átomos dos analitos gerados na chama, que passam rápida e continuamente através da região analítica durante a aspiração da amostra, e a baixa eficiência do sistema de nebulização pneumático que é de, no máximo, 10%.⁶²

Em função da F AAS ser uma técnica amplamente disponível, de baixo custo e fácil manutenção e operação, estão sendo realizados esforços no sentido de melhorar os limites de detecção e de quantificação e pesquisas estão sendo continuamente desenvolvidas.⁶²

⁴ ALVARADO, J., JAFFÉ, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 37-40.

⁶² MATUSIEWICZ, H., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

⁶⁷ MORAES, D. P., Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2006.

Robinson,⁷³ em 1962, utilizou pela primeira vez um tubo de quartzo aquecido sobre a chama de um espectrômetro de F AAS, com o objetivo de concentrar os analitos no feixe óptico, obtendo melhora no LD para Pt.

No ano de 1970, Delves³⁴ também desenvolveu um método que utilizou um tubo sobre a chama de um espectrômetro. Além da utilização de um tubo metálico de 100 mm de comprimento e 12,5 mm de diâmetro externo, por onde passava o feixe óptico, o sistema consistiu em um suporte de níquel, em forma de copo (“copo de Delves”), com 10 mm de diâmetro externo e 5 mm de profundidade, no qual a amostra foi colocada (Figura 3).

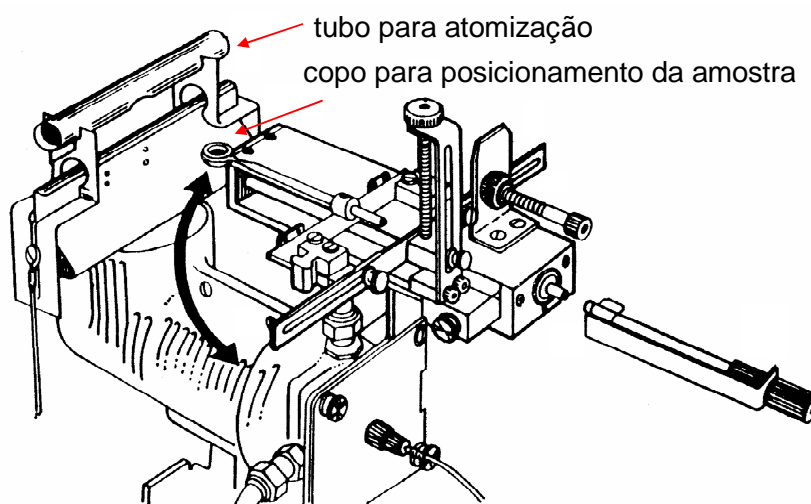


Figura 3. Sistema “copo de Delves” (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 34).

O tubo aumentou a densidade atômica do analito no feixe óptico durante a determinação e o copo possui a função de armazenar a amostra, sendo este levado até a chama sem a necessidade de utilização do sistema de nebulização pneumático. Amostras de sangue, 10 μL , foram colocadas no copo e previamente aquecidas a 140 $^{\circ}\text{C}$ por 30 s, sendo então adicionados 20 μL de peróxido de hidrogênio. A mistura foi aquecida até a secura e, então, posicionada na chama

³⁰ COSTA, A. B., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.

³⁴ DELVES, H. T., *Analyst* 95 (1970) 431-438.

⁷³ ROBINSON, J. W., *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 465-469.

do espectrômetro para determinação de Pb. A técnica apresentou massa característica (m_0) de 0,1 ng e RSD de 5,7 a 15,3%.³⁴

Em 1977, Watling⁸⁶ utilizou um tubo com fenda para trapeamento de átomos. O tubo foi aquecido na chama de um espectrômetro de absorção atômica. O sistema foi denominado de *slotted-tube atom trap* (STAT) e possuía duas fendas: uma fenda de entrada, por onde aos gases da chama e a amostra nebulizada entravam, e uma fenda de saída, menor, posicionada a um ângulo de 120° da primeira (Figura 4).

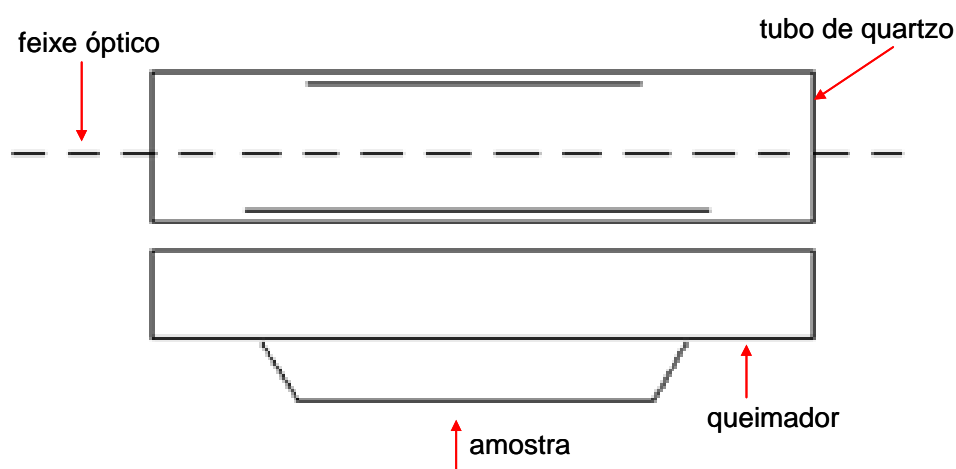


Figura 4. Sistema *slotted-tube atom trap* (adaptado da ref. 62).

Melhora no LD em um fator de 2 a 5 foi obtido na determinação de elementos como Ag, As, Bi, Cd, Sb, Se e Sn utilizando o sistema STAT.⁸⁶ O tubo de quartzo proposto por Watling foi utilizado por diversos pesquisadores e modificações foram propostas para o aprimoramento do sistema.²⁴

No ano de 2000, Gáspár e Berndt,¹⁷ introduziram o método denominado *beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry* (BIFF-AAS). O sistema emprega uma bomba de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para transporte de amostras líquidas a alta pressão até um tubo aquecido posicionado sobre a chama do espectrômetro. Assim, a nebulização pneumática

¹⁷ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

²⁴ BURNS, D. T. *et al.*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331 (1988) 814-817.

³⁴ DELVES, H. T., *Analyst* 95 (1970) 431-438.

⁶² MATUSIEWICZ, H., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

⁸⁶ WATLING, R. J., *Water SA* 3 (1977) 218-220.

do sistema convencional de F AAS também é substituída e a densidade atômica no feixe óptico é também ampliada. (Figura 5).

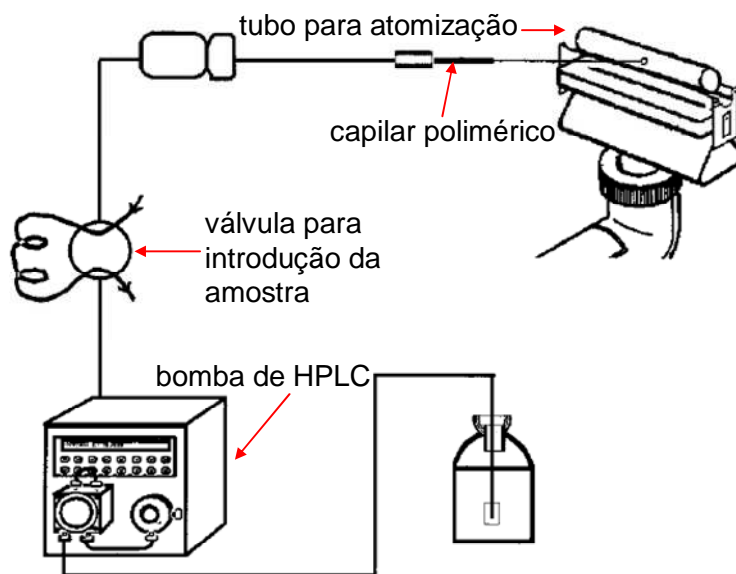


Figura 5. Sistema BIFF-AAS (adaptado da ref. 17).

No método de BIFF-AAS, as amostras bombeadas (aproximadamente 50 μL) passam por um capilar polimérico de 50 μm de diâmetro interno, distante 10 cm do tubo de atomização. Um jato da amostra líquida é formado, sendo que este se choca com a parede interna do tubo, onde ocorrem os processos de nebulização e atomização. Em comparação à técnica convencional de F AAS, melhores LDs foram obtidos na determinação de 17 elementos.¹⁷

Resultados positivos, em termos de melhora no LD da técnica convencional de F AAS, também foram obtidos através da técnica denominada *thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry* - TS-FF-AAS (Figura 6).¹⁸

¹⁷ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

¹⁸ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.

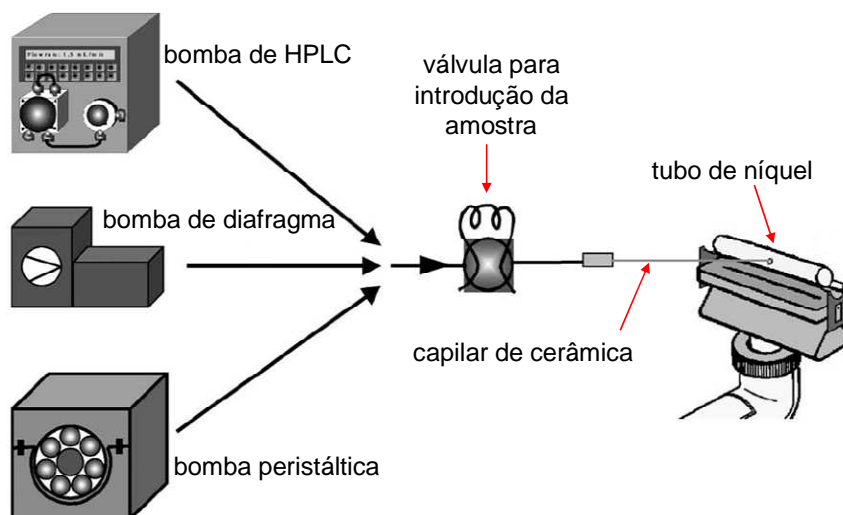


Figura 6. Sistema TS-FF-AAS (adaptado da ref. 16).

Nesta técnica, um capilar de cerâmica com diâmetro interno de 50 μm e comprimento de 15 cm é introduzido 1 mm em um tubo posicionado sobre a chama do espectrômetro. Volumes discretos de amostra (aproximadamente 10 μL) são introduzidos para a obtenção de um sinal transiente. Os autores verificaram que o *spray* térmico é formado já na extremidade do capilar de cerâmica (aquecido através do contato com o tubo de atomização). Para Cd, Cu, Hg, Pb e Tl, o LD foi 57, 14, 67, 31 e 17 vezes melhor, respectivamente, em comparação a F AAS convencional.¹⁸

Ainda por meio da técnica de TS-FF-AAS, diferentes bombas de propulsão foram utilizadas para o carregamento da amostra até o sistema de atomização. Neste trabalho, não foram observadas diferenças significativas no perfil do sinal analítico quando bombas de HPLC, peristáltica e de diafragma operavam numa mesma vazão. Isto demonstrou que o sistema de propulsão da amostra não necessitava de bombas operando a altas pressões.¹⁶

Utilizando filmagens à alta velocidade de aquisição, Brancalion²² avaliou a formação do *spray* térmico na técnica de TS-FF-AAS, com a utilização de uma bomba de propulsão operando a baixas pressões. Através deste trabalho, foi verificado que parte da amostra líquida evapora no interior do capilar de cerâmica, aquecido pelo contato com o tubo metálico, favorecendo o processo de

¹⁶ BERNDT, H., DAVIES, J., *Anal. Chim. Acta* 479 (2003) 215-223.

¹⁸ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.

²² BRANCALION, M. L., ARRUDA, M. A. Z., *Microchim. Acta* 150 (2005) 283-290.

vaporização. Somente o restante da amostra, na forma de pequenos jatos, formados na saída deste capilar, que sofre o efeito de Leidenfrost, ao se chocar com a parede interna do tubo de atomização. Sendo assim, o autor concluiu que o ganho em sensibilidade desta técnica é em função desta vaporização parcial da amostra no interior do capilar de cerâmica.^{21,43}

Sob este aspecto, verifica-se a constante preocupação no que se refere à melhora do LD e do LQ da técnica convencional de F AAS, com a finalidade de ampliar o leque de aplicações pertinente à uma técnica de baixo custo e amplamente disponível.

2.4. Análise de amostras por SS-AAS

Ainda, no que diz respeito à forma mais adequada para a determinação de elementos em baixas concentrações, a SS-AAS também pode ser considerada como uma boa alternativa para a análise de traços, podendo ser aplicada em diversas áreas, como química ambiental e forense, biologia e medicina, principalmente onde somente pequena massa de amostra está disponível ou essa se caracteriza por ser de difícil decomposição.⁷⁴

Técnicas analíticas cada vez mais sensíveis estão sendo desenvolvidas, exigindo menor massa de amostra para a análise dos seus componentes e/ou contaminantes. Equipamentos que permitiam somente a introdução de amostras no estado líquido, como na técnica de GF AAS, por exemplo, passaram a permitir a introdução direta de amostras sólidas também.⁹²

A amostragem de sólidos (SS) oferece importantes vantagens, resultantes da eliminação da etapa de decomposição. O risco de contaminação e perda de analito é reduzido, já que há menor manipulação da amostra. O LD melhora em função da não diluição do material de análise e, geralmente, massas pequenas são requeridas e não há a necessidade de utilização de reagentes tóxicos e corrosivos, tornando o método mais econômico e gerando menos resíduos.⁸²

²¹ BEZUR, L., VARGA, J., *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

⁴³ GOTTFRIED, B. S. *et al.*, *Int. J. Heat Mass Transfer.* 9 (1966) 1167-1187.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁹² ZEISLER, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998) 360 376-379.

⁵⁵ L'VOV, B. V., *Spectrochim. Acta Part 17* (1961) 761-770.

A SS-AAS foi empregada pela primeira vez por Boris L'vov,⁵⁵ no mesmo período em que a GF AAS foi implementada. L'vov usou um equipamento de GF AAS e cristais de cloreto de sódio como amostra para, em 1957, demonstrar os princípios da espectrometria de absorção atômica (AAS). Nos anos seguintes, outros grupos de pesquisa trabalharam no desenvolvimento de acessórios para amostragem de sólidos, visto a dificuldade de introdução da amostra no sistema de atomização convencional.⁸⁷

Dois procedimentos para análise por SS-AAS são, geralmente, empregados: a amostragem direta de sólidos e a análise de suspensões. A amostragem direta de sólidos foi a primeira a ser empregada, utilizando um sistema de atomização comercial, em 1971. A análise de suspensões alia as vantagens da análise por SS com a possibilidade de utilização do sistema convencional de introdução de amostras líquidas. Os problemas associados ao desenvolvimento de atomizadores para amostragem direta de sólidos, a heterogeneidade das amostras, a não uniforme distribuição dos analitos e o elevado sinal de fundo verificado naquela época, fizeram com que, a partir de 1974, os estudos fossem direcionados para análise de suspensões. Nestes estudos, uma maior massa de material pode ser utilizada, sendo a necessidade de se manter a suspensão homogênea e estável durante a análise o maior desafio neste procedimento.^{87,25} Por outro lado, a análise de suspensões pode apresentar algumas desvantagens que não ocorrem na amostragem direta de sólidos, como os problemas associados à sedimentação do material de análise e à extração e distribuição do analito entre as duas fases.⁸²

Juntamente com o advento da SS, melhorias também foram realizadas no espectrômetro de G FAAS, contribuindo com a melhoria das análises por SS-GF AAS. Primeiramente, foi introduzida a plataforma de L'vov ao tubo de grafite, contribuindo com a homogeneidade de temperatura ao longo desta durante os processos de aquecimento da amostra. Logo em seguida, mais precisamente em 1981, o conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) foi definido. Este, baseia-se em um conjunto de condições que melhoraram a performance da plataforma e, conseqüentemente, a determinação dos analitos como um todo.

⁸² VALE, M. G. R. *et al.*, *Appl. Spect. Reviews* 41 (2006) 377-400.

⁸⁷ WELZ, B., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

Resumidamente, caracteriza-se na aplicação de uma elevada taxa de aquecimento durante a etapa de atomização, na interrupção do fluxo de argônio durante a atomização da amostra, no emprego de uma eletrônica rápida para aquisição dos sinais analíticos, na integração do sinal em área de pico, no uso de grafite pirolítico recobrando os tubos, no uso de modificadores químicos e na utilização de um sistema de correção de fundo eficiente.⁸⁸

O desenvolvimento de técnicas que possibilitassem a amostragem de sólidos foi requerido, principalmente, devido à necessidade na determinação de contaminantes em materiais de alta pureza. Estas análises passaram a exigir uma técnica que reduzisse as chances de contaminação da amostra e que possuísse um baixo LD.⁸⁷

A SS pode ser aplicada em diversas áreas, como química ambiental e forense, biologia e medicina, podendo ser considerada como uma boa alternativa para análise de traços por AAS, principalmente quando pequena massa de amostra está disponível.^{14,64}

Na determinação de contaminantes em materiais de alta pureza, como superligas e cerâmicas supercondutoras, a amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GF AAS) é muito empregada em função de seu alto poder de detecção.⁷⁴ Krivan *et al.* determinaram Cu, Fe, Mg, Na e Zn em pó de tântalo por SS-GF AAS, obtendo boa concordância nos resultados (comparados com a técnica de GF AAS), precisão e baixos LDs.⁵²

Quando amostras sólidas são analisadas diretamente, normalmente existe a necessidade de tratamento físico, como secagem, cominuição, peneiramento e mistura, sendo que estas tarefas também podem ser requeridas quando da utilização da etapa de decomposição do material de análise.⁵⁴

Por outro lado, na análise por SS-AAS, a dificuldade de introdução da amostra no atomizador tem sido mencionada, bem como a dificuldade na

¹⁴ BELARRA, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

⁵² KRIVAN, V. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1223-1233.

⁶⁴ MESKO, M. F. *et al.*, *Microchem. J.* 82 (2006) 183-188.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁸⁷ WELZ, B., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

⁸⁸ WELZ, B., SPERLING, M., Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941p.

¹⁴ BELARRA, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

calibração e os altos valores de RSD.⁴⁰ Contudo, sistemas comerciais de introdução de amostra já foram desenvolvidos para a SS-GF AAS, facilitando esta etapa.¹⁴ Em F AAS, embora vários trabalhos utilizando amostragem de sólidos tenham sido publicados, ainda não existe nenhum sistema comercial para análise por amostragem de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama (SS-F AAS).^{29,37,38}

2.4.1. Massa de amostra e homogeneidade

Um dos principais problemas na análise por SS é a pequena massa de amostra utilizada. Em SS-GF AAS, normalmente são empregadas massas entre 0,5 e 2 mg.¹⁴ Neste sentido, a precisão das determinações pode ficar comprometida em função da composição da matriz da maior parte dos materiais sólidos. Materiais de referência certificados, utilizados para calibração do equipamento e/ou para validação da metodologia desenvolvida, geralmente possuem homogeneidade garantida para massas superiores a 100 mg.⁹²

Neste sentido, tem-se uma importante aplicação da SS-AAS, que é a verificação do grau de homogeneidade de uma amostra, no controle de qualidade na produção de CRMs sólidos, por exemplo.^{74,87} Naturalmente, os materiais sólidos apresentam certa heterogeneidade, podendo esta ser reduzida por meio dos processos de moagem, peneiramento e mistura. O método preferencial para determinar o grau de homogeneidade de um elemento em um determinado material é por meio da análise estatística de diversas determinações de um grande número de pequenas massas de amostra de um mesmo material. Por meio da decomposição, esta tarefa costuma ser mais difícil, pois, geralmente,

²⁹ COSTA, A. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 583-588.

³⁷ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.

³⁸ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2187-193.

⁴⁰ FLÓRIÁN, K. *et al.*, *Microchem. J.* 54 (1996) 375-383.

⁵⁴ KURFÜRST, U., Berlin: Springer, 1998. 423p.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁸⁷ WELZ, B., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

⁹² ZEISLER, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998) 360 376-379.

requer grande massa de amostra e está sujeita a contaminação e/ou volatilização do analito. Assim, o uso da SS-AAS pode ser uma boa alternativa, já que massas pequenas podem ser analisadas diretamente, sem nenhuma diluição do analito.⁷⁴

O conhecimento dos efeitos que causam a distribuição heterogênea do analito na amostra deve ser conhecido, possibilitando o emprego de ferramentas que possibilitem a solução deste problema.⁵⁴ Para contornar o problema de heterogeneidade, uma massa maior de amostra pode ser utilizada, porém, os atomizadores comercialmente disponíveis para análise por SS-GF AAS, por exemplo, possuem limitação quanto a capacidade máxima de introdução de amostra sólida.¹³ Porém, se considerarmos o número de aplicações desta técnica apresentadas na literatura, verifica-se, em muitos casos, uma precisão aceitável quando os resultados são comparados com outros métodos para a determinação de elementos em baixas concentrações.⁷⁴

Materiais de referência certificados feitos a partir de compósitos, como ligas e vidros, podem garantir homogeneidade para massas menores, podendo, então, ser aplicados em técnicas de amostragem de sólidos que utilizam pequenas massas de amostra.⁹²

2.4.2. Tamanho de partícula e homogeneidade

Para melhorar a homogeneidade de uma amostra, a redução do tamanho de partícula pode ser necessária.⁹² Kashiki,⁵⁰ em 1970, demonstrou a relação direta entre tamanho de partícula da amostra e o sinal de absorbância, na determinação de metais por SS-F AAS. Segundo Kurfürst,⁵⁴ o analito pode estar distribuído de forma diferente devido ao tamanho de partícula da amostra e/ou pode haver segregação de uma certa fração de partículas. Quando massas pequenas são empregadas, partículas grandes, conhecidas como “nuggets”, podem conter o analito em concentração maior do que no restante da amostra. Sendo assim, partículas de diferentes tamanhos e formas podem agregar o

¹³ BELARRA, M. A. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 489-494.

⁵⁰ KASHIKI, M., OSHIMA, S., *Anal. Chim. Acta* 51 (1970) 387-392.

⁵⁴ KURFÜRST, U., Berlin: Springer, 1998. 423p.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁹² ZEISLER, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998) 360 376-379.

analito de diferentes maneiras, causando diferente distribuição desse na amostra.⁵⁴

A utilização de equipamentos de cominuição, como os moinhos criogênicos, mecânicos e a jato de ar, podem auxiliar na homogeneização das amostras e melhoria no que diz respeito à obtenção de valores exatos e precisos.^{54,74,92} Segundo Zeisler,⁹² partículas com diâmetro menor melhoram a homogeneidade das amostras, possibilitando a utilização destas para determinação de analitos em técnicas de SS que utilizam pequena massa de amostra.

Belarra *et al.*¹³ reduziram o RSD de 41,4 para 17,4% quando uma amostra de arroz foi moída e peneirada em peneira de 100 Mesh. Os mesmos autores também afirmaram que a redução no tamanho de partícula não é garantia de melhora nos valores de RSD para todo o tipo de amostra, pois melhora insignificante foi obtida para materiais como cereal e complexo vitamínico.⁵⁴ Entretanto, este procedimento aumenta o tempo total da análise e amplia a possibilidade de contaminação ou perda do analito devido a maior manipulação da amostra.⁵⁴ Por exemplo, para uma amostra de sulfeto de ferro, contendo 1 mg L⁻¹ de Hg, o RSD foi reduzido de 232 para 6,7% quando o diâmetro de partícula foi alterado de 105 para 10 µm, demonstrando a importância do tamanho de partícula na análise de amostras de sólidas.⁵⁸

2.4.3 Calibração

Na SS, a calibração do equipamento de AAS parece necessitar de maior atenção, pois os processos de vaporização e atomização nem sempre são semelhantes para amostra sólida e padrão aquoso, já que a matriz possui

¹³ BELARRA, M. A. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 489-494.

⁵⁴ KURFÜRST, U., Berlin: Springer, 1998. 423p.

⁵⁸ LANGMYHR, F. J., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 654-656.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁹² ZEISLER, R., *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998) 360 376-379.

importante papel nestas etapas. O método utilizado para a calibração pode ser considerado adequado quando a precisão desejada é atingida na análise.^{40,54}

A confiabilidade no resultado final é determinado, em grande parte, pela relação entre o comportamento químico e físico do analito durante a calibração e durante o processo de análise da amostra. Idealmente, o material de calibração deve ter a mesma composição do material de análise, com a concentração semelhante do analito. Como a composição da amostra pode ser desconhecida e possui grandes variações, dificilmente haverá material disponível para calibração para todas as amostras.⁵⁴

Quando o padrão de calibração é líquido, oferece as vantagens de ser de preparo simples e rápido e apresentar menores problemas com heterogeneidade, em relação a amostras sólidas. Para poder ser empregado na calibração para posterior análise de amostras sólidas, o número de átomos livres durante a atomização deve possuir a mesma relação entre solução de calibração e amostras de mesma concentração.¹⁵ Modificadores químicos, responsáveis por alterar a temperatura de volatilização da matriz e/ou alterar a temperatura de atomização do analito, podem ser empregados para possibilitar a calibração com soluções de referência por SS-GF AAS.¹⁴

Em SS-AAS, a intensidade e o perfil do sinal analítico dependem da taxa de formação dos átomos livres que, por sua vez, é dependente da temperatura, das reações que podem ocorrer no feixe óptico e da composição da matriz. Para evitar problemas referentes à taxa de formação dos átomos livres, determinações de concentração em área de pico, e não em altura, podem ser feitas para calibração do equipamento e quantificação das amostras sólidas.⁸³

Com o objetivo de contornar possíveis erros de calibração, no que diz respeito ao efeito da matriz na vaporização/atomização do analito, materiais de referência certificados sólidos também podem ser empregados, sendo o elevado

¹⁴ BELARRA, M. A. *et al.*, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

¹⁵ BENDICHO, C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

⁴⁰ FLÓRIÁN, K. *et al.*, *Microchem. J.* 54 (1996) 375-383.

⁵⁴ KURFÜRST, U., Berlin: Springer, 1998. 423p.

custo destes materiais uma desvantagem apontada.⁵⁴ Se o material de análise não possuir CRM com mesma matriz, pode ser adicionado óxido do analito a ser determinado à uma matriz artificial, misturada com pó de grafite, por exemplo. Neste caso, riscos com contaminação e heterogeneidade da amostra são ampliados.⁴⁰

O ideal seria a utilização de materiais sólidos com matriz semelhante à da amostra e homogeneidade garantida para a massa de material a ser utilizada na calibração, o que nem sempre, é possível. Também, para obter boa precisão um maior número de determinações deve ser realizado na etapa de calibração, o que aumenta o tempo da análise.⁵⁴

2.4.4. Sistemas de introdução de amostras por SS-AAS

Durante as últimas décadas, uma grande variedade de aplicações da SS-AAS foi relatada na literatura.⁷⁴ Vários procedimentos foram desenvolvidos para SS-AAS sendo que, atualmente, amostras sólidas são analisadas principalmente por SS-GF AAS, devido à facilidade de introdução das amostras nos atomizadores de tubo de grafite, se comparado aos procedimentos que utilizam chamas como sistema de atomização.⁵⁴

Devido às limitações apresentadas pela técnica de F AAS, quando alto conteúdo de sólidos está presente nas amostras, podem ser verificados problemas em sistemas por SS-F AAS, quando da introdução de suspensões pelo sistema convencional de nebulização.³

Uma boa alternativa é a separação das etapas de vaporização e atomização da amostra sólida, fazendo com que esta atinja a chama já na forma de um gás e/ou um aerossol, sem a necessidade de passar pelo sistema convencional de nebulização.²¹ Ainda, celas ou copos contendo a amostra sólida

³ ALVARADO, J., JAFFÉ, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1297-1300.

²¹ BEZUR, L., VARGA, J., *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

⁷⁴ ROSSBACH, M., GROBECKER, K., *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

⁸³ VANHAECKE, F. *et al.*, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4310-4316.

podem ser posicionadas na chama, podendo ocorrer a vaporização do material sólido na própria chama ou por aquecimento elétrico prévio.^{3,34}

A seguir, alguns trabalhos utilizando a técnica de SS-F AAS serão apresentados, demonstrando os esforços realizados a fim de eliminar a etapa de decomposição do material sólido de análise e todas as desvantagens associadas a esta etapa, bem como aumentar o LD da técnica de F AAS.

Os primeiros dispositivos desenvolvidos para análise por SS, basearam-se na utilização de unidades independentes que primeiramente vaporizassem a amostra sólida para que, depois, os vapores, gases e/ou aerossol de partículas formadas fossem atomizadas nos sistemas convencionais de GF AAS e F AAS.

O primeiro atomizador baseado no aquecimento independente e prévio da amostra foi desenvolvido em 1959 por L'vov e denominado de "*graphite cuvette*". Era baseado na aplicação de uma corrente contínua sobre um eletrodo de grafite contendo a amostra, vaporizando e atomizando-a em um sistema de GF AAS. Mais tarde, em 1969, um eletrodo de grafite contendo a amostra, foi posicionado sob um queimador de Méker para análise por F AAS, onde a amostra, vaporizada, era imediatamente atomizada pela chama, sendo o sistema chamado de "*furnace-in-flame atomizer*". Ambas as técnicas foram primeiramente aplicadas para microanálise de resíduo seco de amostras líquidas e, após, modificações foram propostas para análise de suspensões.⁵⁶

Em 1967, Venghiattis⁸⁴ também propôs o uso de um espectrômetro de absorção atômica para análise por SS. Ao material de análise foi adicionado uma mistura de combustível e oxidante, para formação de comprimidos que foram dispostos logo abaixo do feixe óptico do equipamento. A amostra, colocada sobre um cilindro de aço inoxidável, sofria a ignição através de um filamento incandescente, sendo então analisada. Na determinação de bismuto e mercúrio em amostras geológicas, foi alcançado um LD inferior a F AAS convencional. Porém, problemas de precisão foram apontados pelo autor. O sistema também foi utilizado para determinação de amostras líquidas, misturadas à mesma combinação de combustível e oxidante utilizada para as amostras sólidas.

³ ALVARADO, J., JAFFÉ, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1297-1300.

³⁴ DELVES, H. T., *Analyst* 95 (1970) 431-438.

⁵⁶ L'VOV, B. V., *Talanta* 23 (1976) 109-118.

⁸⁴ VENGIATTIS, A. A., *At. Absorp. Newsl.* 6 (1967) 9.

A determinação de cobalto e molibdênio em catalisadores à base de alumina foi feita pela técnica de SS-F AAS, utilizando o método de introdução de amostras convencional (nebulização pneumática) para introdução das amostras na forma de suspensão. O material de análise foi macerado, peneirado e uma suspensão com metanol foi preparada, a qual foi mantida sob agitação com o auxílio de um vibrador eletromagnético. O método mostrou-se adequado para análise de catalisadores a base de alumina e os LDs foram de 6 e 12 mg L⁻¹ para Co e Mo, respectivamente. A concordância entre os valores certificados e determinados foi entre 92,8 e 98,8%.⁵⁰

Coudert e Vergnaud³¹ desenvolveram um método para determinação de paládio em catalisadores, com a introdução de amostras sólidas diretamente no fluxo de gás do queimador (Figura 7). Os materiais de análise foram primeiramente misturados com carbonato de cálcio de alta pureza, numa proporção de 1:100, para, depois, serem introduzidos, com o auxílio de um motor elétrico, até um canal projetado para o desenvolvimento da técnica.

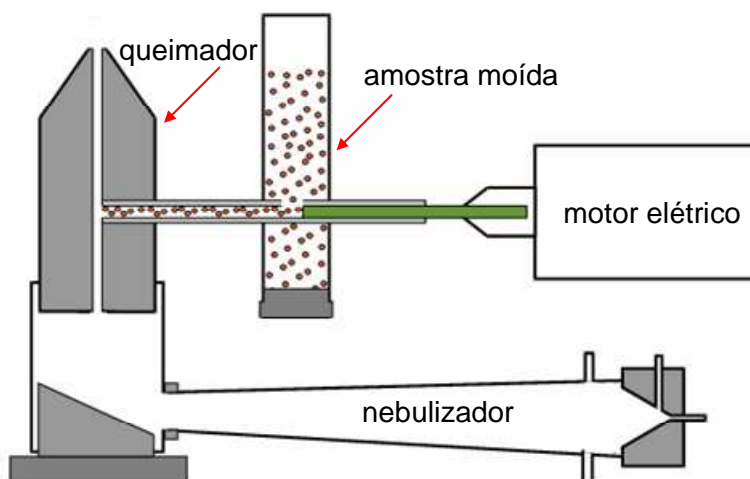


Figura 7. Sistema para SS-F AAS utilizando um motor elétrico para a introdução de amostras na base do queimador (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 31).

³⁰ COSTA, A. B., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.

³¹ COUDERT, M. A., VERGNAUD, J. M., *Anal. Chem.* 42 (1970) 1303-1304.

⁵⁰ KASHIKI, M., OSHIMA, S., *Anal. Chim. Acta* 51 (1970) 387-392.

Em função da diferença de tamanho de partícula entre os materiais de análise e o carbonato de cálcio, foi observada uma diferença na sensibilidade. A curva de calibração mostrou-se linear para concentrações de Pd abaixo de 5%.³¹

Para análise de amostras sólidas por SS-F AAS, Govindaraju *et al.*⁴⁴ utilizaram uma haste de ferro de 3 mm de diâmetro e 13 cm de comprimento para a introdução de amostras geológicas sólidas diretamente na chama do queimador. A haste foi polida em uma de suas extremidades e limpa com acetona. O material de análise, previamente macerado, foi misturado com Na₂CO₃ ou NaCl, numa proporção de 1:2 sendo que, aproximadamente, 80 mg da amostra era impregnada na haste após a sua introdução numa solução de acetona a 5% (v/v) em água. Este sistema foi utilizado para a determinação de rubídio, lítio e célio. Em geral, foram observados valores de RSD de 10 a 15% para concentrações que variaram de 1 a 10 ppm. Em 1974, Govindaraju *et al.*,⁴⁵ utilizaram o mesmo dispositivo (denominado de “*iron screw rod technique*”) para a determinação de Pb em material geológico, sem a necessidade de decomposição da amostra. Para determinação desse analito, a haste metálica foi tratada com álcool etílico antes da adsorção da amostra. A massa impregnada variou de 45 a 75 mg, de acordo com a densidade e o tamanho de partícula do material. O RSD foi de, aproximadamente, 5% para concentrações de 70 mg L⁻¹ de Pb e 15% para 10 mg L⁻¹ de Pb.

Kántor *et al.*⁴⁹ utilizaram um sistema de ablação a *laser*, para vaporização de amostras sólidas, associado ao sistema de atomização convencional da técnica de F AAS para a determinação de metais. Um laser de neodímio é aplicado sobre a amostra sólida e o vapor gerado é recolhido numa câmara de vidro. Após, a amostra vaporizada é aspirada pela câmara de nebulização até a chama do espectrômetro, onde ocorre a atomização. Quantificações de Fe em ligas de níquel foram realizadas, com RSD de 7%. A técnica também foi aplicada para a determinação de Na, Fe, Cd, Cu e Zn em soluções, sendo obtido 80 mg kg⁻¹ como LD para Na, 100 mg kg⁻¹ para Cd e Zn e 400 mg kg⁻¹ para Cu.

¹⁹ BERNDT, H., *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1121-1128.

³¹ COUDERT, M. A., VERGNAUD, J. M., *Anal. Chem.* 42 (1970) 1303-1304.

⁴⁴ GOVINDARAJU, K. *et al.*, *At. Absorp. Newsl.* 4 (1973) 73-76.

⁴⁵ GOVINDARAJU, K. *et al.*, *Anal. Chem.* 12 (1974) 1672-1675.

⁴⁸ KÁNTOR, T. *et al.*, *Anal. Chem. Acta* 102 (1978) 15-23.

⁴⁹ KÁNTOR, T. *et al.*, *Talanta* 23 (1976) 585-586.

Uma técnica empregando a nebulização térmica foi utilizada para vaporizar amostras de cobre utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos, objetivando determinar Pb, Cd e Zn por SS-F AAS. A produção de um arco elétrico entre eletrodos de grafite vaporiza a amostra que se encontra sob um suporte, também de grafite. Uma melhora de até duas ordens de magnitude no LD, em relação a F AAS convencional, foi observado para os analitos.⁴⁸

Em 1984, Berndt¹⁹ propôs a vaporização de amostras sólidas através da incidência de radiação infravermelha, provinda de duas lâmpadas de 150 W, com o objetivo de quantificar metais voláteis em amostras biológicas sólidas por F AAS (Figura 8). O material de análise foi posicionado sobre uma plataforma de grafite e os vapores formados foram carreados até o sistema de nebulização do espectrômetro com auxílio de um fluxo de ar.

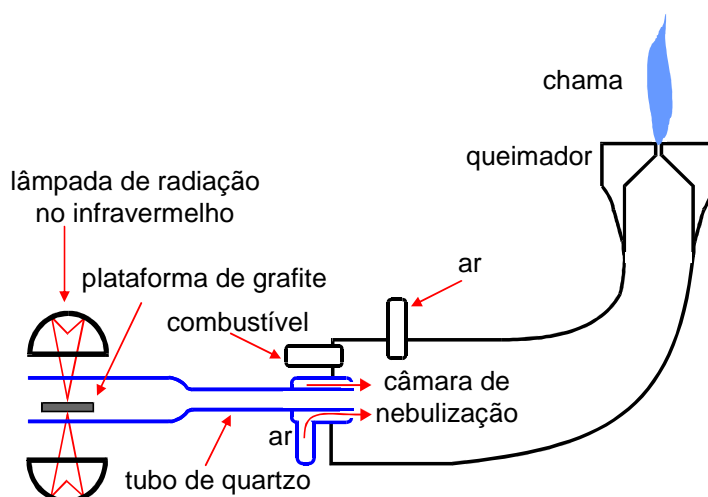


Figura 8. Sistema para SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 19).

Até 10 mg de amostra puderam ser utilizadas nesta técnica e o LD para Pb, em amostras de tecido vegetal, foi de 20 ng, com RSD em torno de 3%.¹⁹

Este sistema foi usado, com algumas adaptações, para a determinação de Pb, Cd, Zn e Cu em amostras biológicas. Três lâmpadas de infravermelho foram focadas sobre uma plataforma de grafite que continha a amostra. A radiação das

¹⁹ BERNDT, H., *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1121-1128.

³⁰ COSTA, A. B., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.

⁴⁸ KÁNTOR, T. *et al.*, *Anal. Chem. Acta* 102 (1978) 15-23.

lâmpadas vaporizou a amostra que, através de um fluxo de ar, foi carregada até o sistema de nebulização pneumática do espectrômetro. Alíquotas de 0,1 a 10 mg de amostra puderam ser introduzidas no sistema e sensibilidade de cerca de uma ordem de grandeza melhor foi obtida em comparação a F AAS convencional.²⁶

A sensibilidade foi melhorada quando, no mesmo sistema, introduziu-se os produtos do sistema de vaporização em um tubo metálico e/ou quartzo posicionado sobre o queimador, aquecido eletricamente ou por uma chama (Figura 9).²⁷

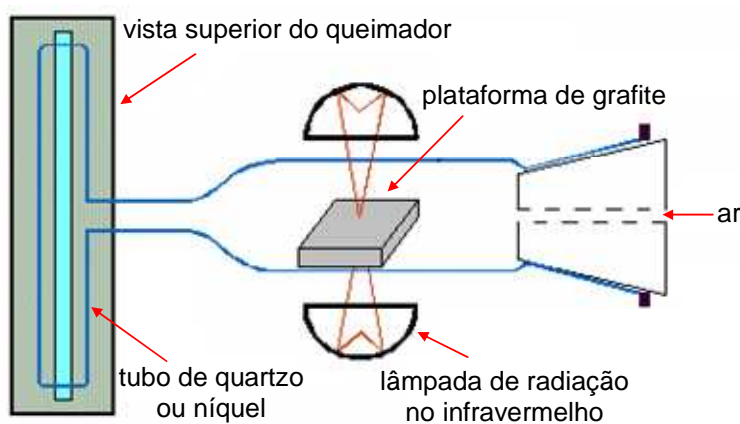


Figura 9. Sistema para SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização das amostras e atomização em cela posicionada na chama do queimador (cortesia da ref. 30, adaptado da ref. 27).

A massa de amostra utilizada neste sistema foi de 0,1 a 2 mg obtendo-se massa característica de 260, 6, 450, 650, 350, 360 e 33 pg para Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Tl e Zn, respectivamente.²⁷

Magalhães *et al.*⁶¹ determinaram Hg em sedimento de rio utilizando, também, 3 lâmpadas de infravermelho (150 W) para vaporização de material sólido. A amostra (2 a 60 mg), seca e moída, foi colocada em um sistema de quartzo e, após a incidência da radiação infravermelha, um fluxo de ar carregou os vapores, que foram direcionados a uma pré-coluna de amalgamação, posicionada antes do sistema de detecção. Para reter interferentes da matriz da amostra foi

²⁶ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

³⁰ COSTA, A. B., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.

utilizada uma pré-coluna de vidro, preenchida com alumina, sílica e óxido cúprico. Uma coluna de quartzo, preenchida com sílica e recoberta por ouro, mantida sob atmosfera de argônio, foi utilizada para amalgamar o Hg presente nos vapores da amostra. O mercúrio amalgamado, após dessorção térmica, foi carregado até o sistema de detecção. O LD foi de 0,26 ng e o RSD foi de 7% para 4 mg de amostra.

Bezur e Varga²¹ utilizaram diferentes dispositivos para vaporização de amostras sólidas, associados direta ou indiretamente ao sistema de atomização por F AAS. Os sistemas de vaporização eram compostos por um copo ou tubo de grafite ou quartzo, com controle de temperatura por radiação infravermelha, podendo ser exposto à atmosfera de gases como, por exemplo, ar-acetileno ou atmosfera inerte. Quando associado diretamente na chama do espectrômetro, foi denominado de *direct thermo-AAS* e caracterizava-se por não haver interface entre o sistema de vaporização e atomização da amostra. Assim, perdas por transporte e diluição dos vapores do material sólido de análise poderiam ser menores. Quando associado indiretamente, o sistema foi designado de *indirect thermo-AAS*. Neste caso, a interface entre o sistema de vaporização e atomização está sob temperatura ambiente e os vapores condensados, na forma de um aerossol seco altamente disperso, são transferidos até a câmara de nebulização e, após, para a chama do espectrômetro. O copo ou tubo de ambos os sistemas eram aquecidos eletricamente, por meio de eletrodos de grafite, e possuíam um sistema de resfriamento com água. O comportamento térmico do Cd em compostos como cloreto, nitrato, carbonato e sulfato foi avaliado. Para tal avaliação, gráficos de absorvância *versus* temperatura foram gerados e comparados com gráficos da análise termogravimétrica e termogravimetria derivada *versus* temperatura.

Em 1998, Alvarado e Jaffé,^{3,4} também descreveram um método para melhorar o LD da técnica de F AAS, na determinação de Pb em sedimento de rio. Para tal, um tubo de grafite móvel foi empregado para suportar a amostra e aumentar a densidade atômica no feixe óptico, denominado de *tube in flame*. A introdução da amostra foi feita em uma extremidade do tubo e o encaixe deste

³ ALVARADO, J., JAFFÉ, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1297-1300.

⁴ ALVARADO, J., JAFFÉ, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 37-40.

²¹ BEZUR, L., VARGA, J., *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

com o suporte, foi feito na extremidade contrária, em função de uma melhor uniformidade de temperatura ser observada desta maneira, obtendo-se melhores valores de RSD nas determinações. A chama mais rica em combustível proporcionou melhores resultados em termos de sensibilidade e reprodutibilidade. Os autores atribuíram este fato, não somente a um incremento em temperatura, mas também devido à parte da chama entrar pelas extremidades do tubo, melhorando o ambiente de atomização. O método foi primeiramente empregado para análise de soluções obtendo-se, mais tarde, resultados de RSD que variaram de 8,5 a 13% com a introdução de suspensões. A suspensão, formada a partir de 300 mg de amostra e 100 mL de água, foi filtrada e discos de 3,2 mm de diâmetro do material retido, com o filtro, foram introduzidos no tubo.

Flores *et al.*³⁷ desenvolveram, em 2001, um dispositivo para introdução de amostras sólidas em um espectrômetro de F AAS. Amostras de fígado bovino, 0,05 a 1 mg, foram pesadas em um pequeno recipiente de polietileno e transferidas para uma câmara de vidro. Um fluxo de ar transferiu a amostra até uma cela de quartzo com uma fenda na parte superior, posicionada na chama do queimador, logo abaixo do feixe óptico. Assim, a vaporização da amostra ocorre na chama, seguida imediatamente da atomização do analito. Na determinação de cobre, resultados estatisticamente iguais foram obtidos pelo método proposto, em comparação com a análise da amostra digerida e introduzida no espectrômetro na forma convencional. Massa característica de 1,5 ng foi obtida para o metal em estudo e RSD de aproximadamente 5% foi verificado nas determinações.

Em 2002, o mesmo dispositivo foi utilizado para determinar Cd em amostras biológicas e de sedimentos. Para as amostras biológicas foram introduzidas até 2 mg de amostra e a massa característica obtida foi de 0,29 ng e RSD entre 3,8 e 6,7%, sendo que os valores estavam de acordo com os obtidos pela análise das amostras digeridas por GF AAS. Para as amostras de sedimentos, puderam ser introduzidas até 1,5 mg no sistema e massa característica de 0,2 ng foi obtida. A concordância obtida, com valores de CRM ou valores obtidos por GF AAS, ficou entre 97 e 103 %.³⁸

³⁷ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.

³⁸ FLORES, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2187-193.

Em 2004, este sistema foi modificado, para possibilitar a utilização de massas maiores de amostra (Figura 10). O sistema proposto foi confeccionado em quartzo e dois procedimentos de introdução das amostras foram investigados: o encapsulamento das amostras em papel e a produção de comprimidos das amostras utilizando ágar como aglutinante.^{29,30}

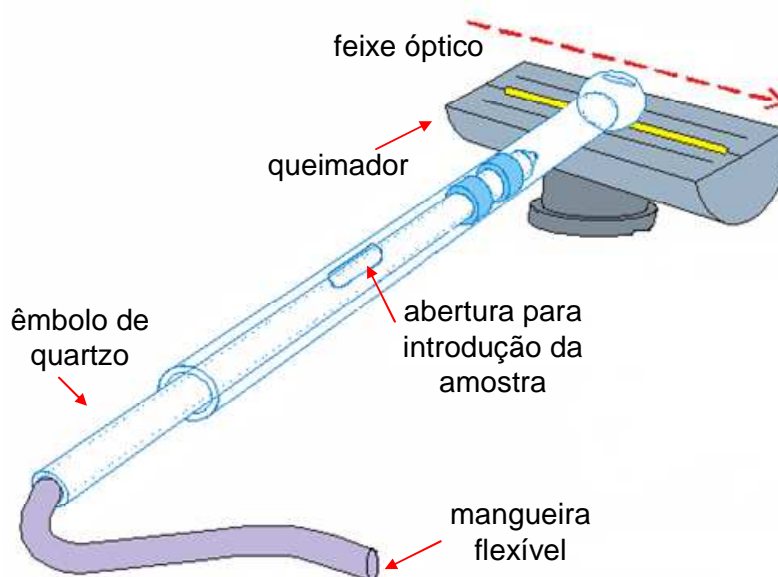


Figura 10. Sistema para SS-F AAS utilizando encapsulamento da amostra em papel ou comprimidos de amostra com ágar, com vaporização e atomização na chama do queimador (adaptado da ref. 30).

Determinações de cádmio em amostras biológicas foram feitas e os valores foram comparados aos obtidos por GF AAS. Os melhores resultados foram obtidos com amostras na forma de comprimidos com ágar, permitindo a introdução de até 21 mg de amostra no sistema. O LQ foi de 37 ng g⁻¹ para os comprimidos e 750 ng g⁻¹ para cápsulas. A massa característica foi de 0,34 ng e 0,19 ng para os procedimentos de encapsulamento com papel e comprimidos de amostra com ágar, respectivamente.^{29,30}

²⁹ COSTA, A. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 583-588.

³⁰ COSTA, A. B. Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2004.

Saidelles⁷⁵ determinou Cd, Cu e Pb em plantas medicinais por SS-F AAS, utilizando o sistema proposto por Costa²⁷. As amostras foram misturadas com grafite, prensadas na forma de comprimidos e, após, colocadas no sistema de introdução de amostras sólidas no atomizador (com chama ar+acetileno). Oxigênio foi utilizado como auxiliar da combustão dos comprimidos e a calibração foi realizada através da queima de comprimidos de grafite com adição de solução de referência (para Cd e Cu) ou através da queima de comprimidos de grafite com CRM sólido (para Pb). Foi possível o emprego de até 25 mg de amostra na produção dos comprimidos utilizados no sistema, resultando em um limite de quantificação de 0,03; 0,52 e 0,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ e massas características de 0,05; 0,9 e 1 ng para cádmio, cobre e chumbo, respectivamente.

⁷⁵ SAIDELLES, A. P. F., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2005.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Para a etapa de combustão das amostras, foi utilizado um forno de microondas doméstico Panasonic[®] (modelo NN-S52 B, www.panasonic.com.br, Brasil) com frequência de operação de 2450 MHz, consumo de energia de 1450 W, potência útil de 900 W e capacidade para 28 L.

As determinações de Cd e Pb nas amostras sólidas foram feitas em espectrômetro de absorção atômica Varian[®] (modelo SpectrAA 600, www.varianinc.com, Austrália) equipado com queimador convencional (fenda de 10 cm de comprimento) para chama ar + acetileno (acetileno comercial, mín. 99,5% de pureza, White Martins, São Paulo, Brasil). Lâmpadas de cátodo oco foram empregadas como fonte de radiação e uma lâmpada de deutério para correção de fundo. Os comprimentos de onda selecionados foram 228,8 e de 283,3 nm para Cd e Pb, respectivamente. A largura da fenda foi de 0,5 nm para ambos os elementos e a corrente da lâmpada foi de 4 mA para Cd e de 10 mA para Pb. As medidas foram feitas em absorbância integrada, por 30 s, e não foi empregado nenhum algoritmo para o alisamento dos sinais.

Outros equipamentos também foram utilizados, como moedor criogênico Spex[®] Certi Prep (modelo 6750, <http://www.spexcsp.com/sampleprep>, Metuchen, EUA), estufa convencional com circulação de ar Nova Ética (modelo 400/2ND, Brasil), balança eletro-mecânica Sartorius com resolução de 1 µg e tara máxima de 2 g (modelo M2P, www.sartorius.com, Alemanha), prensa de aço Specac (modelo Hydraulic Press 15 Ton, Inglaterra), pirômetro óptico Ircon (modelo Ultimax 20 Infrared Thermometer, <http://ircon.com>, EUA) e forno de microondas

Milestone (modelo ETHOS 1, <http://www.milestonesci.com>, Itália), equipado com 10 frascos de politetrafluoretileno-perfluoroalcóxido (PTFE-PFA).

Com a finalidade de se obter uma amostra com concentração conhecida de Cd e Pb, para os estudos de otimização do sistema proposto, amostras de erva-mate foram analisadas por ICP-MS e GF AAS, após decomposição por via úmida em forno de microondas com frascos fechados. As determinações de Cd e Pb por ICP-MS foram feitas empregando-se um equipamento PerkinElmer-SCIEX (modelo ELAN[®] DRC II, <http://www.perkinelmer.com>, EUA), equipado com nebulizador pneumático (Meinhard tipo A, <http://www.meinhard.com>, EUA), com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., <http://www.geicp.com>, Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, White Martins, <http://www.whitemartins.com.br>, Brasil). Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS.

Tabela 1. Parâmetros de operação do equipamento de ICP-MS.

Potência RF	1400 W
Vazão de Ar: principal	15 L min ⁻¹
Intermediário	1,20 L min ⁻¹
Nebulizador	1,15 L min ⁻¹
Cone de amostragem e <i>Skimmer</i>	Pt
Resolução	0,7 u
m/z monitorado	¹¹¹ Cd e ²⁰⁷ Pb
Varreduras/leitura	3
Replicatas	3
Leituras/replicata	3
Tempo de leitura	20 ms
Lente iônica	" <i>Auto lens</i> "
Modo de medida	" <i>Peak hopping</i> "
Modo de operação do detector	" <i>Dual</i> "
Modo de operação do instrumento	Sem cela de reação dinâmica
Tempo morto do detector	40 ns

Para as determinações por GF AAS foi empregado um equipamento Analytik Jena (modelo AAS Zeenit 60, <http://analytik-jena.com.br>, Alemanha), com sistema de correção de fundo por efeito Zeemann, com tubo de grafite com plataforma de L'vov e utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente para as lâmpadas de cátodo oco. Na Tabela 2 são mostrados os dados do programa de temperatura, bem como o tempo utilizado nas determinações por GF AAS, sendo que os parâmetros foram adotados baseando-se no trabalho de Saidelles.⁷⁵

Tabela 2. Programa de temperatura e tempo para as determinações de Cd e Pb por GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa de temperatura (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência	Vazão de Argônio
Secagem	120	15	30	máxima
Pirólise	800	30	40	máxima
Auto Zero	50	0	5 ^a , 6 ^b	zero
Atomização	2200	3000	4 ^a , 6 ^b	zero
Limpeza	2500	1000	4	máxima

a: cádmio, b: chumbo; volume de amostra: 20 µL. Para Cd, utilizou-se 4 µg de Pd como modificador químico.

3.2. Reagentes e soluções

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em uma coluna trocadora de íons e purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA). O ácido nítrico concentrado P.A. (65%, 1,14 kg L⁻¹, Merck, Alemanha) foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em sistema de destilação de quartzo (Milestone, modelo duoPur 2.01E, Itália). Nitrato de amônio de grau P.A. (Merck) foi utilizado como iniciador de combustão (solução 50% m/v, preparada a partir da dissolução do sal em água).

⁷⁵ SAIDELLES, A. P. F., Tese de Doutorado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 2005.

As soluções estoque de Cd e Pb foram preparadas a partir de solução de referência comercial Spex Certi Prep CLMS-2 (Metuchen, EUA) e/ou a partir de soluções Titrisol (Merck, Darmstadt, Alemanha), diluídas a 1000 mL com HNO₃ 2% (v/v), de acordo com o emprego para análise multi-elementar em ICP-MS ou análise mono-elementar em GF AAS e em F AAS, respectivamente. As soluções de referência foram preparadas a partir da diluição da solução estoque com HNO₃ 0,2% (v/v). Oxigênio, com pureza 99,9991% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado no procedimento de combustão e para transferência dos vapores gerados até o sistema de atomização. A elevada pureza do oxigênio empregado foi em função de sua disponibilidade no laboratório, sendo que oxigênio com grau de pureza inferior (comercial) provavelmente poderá ser utilizado.

3.3. Amostras

Amostras comerciais de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) foram adquiridas no comércio local e um pré-tratamento inicial foi feito, passando por um processo de secagem (em estufa, 80 °C, até peso constante) e de cominuição em moinho criogênico (dois ciclos de 2 min, com velocidade igual a 10 batimentos por segundo, e resfriamento de 1,5 min, resultando em tamanho de partícula inferior a 200 µm). Uma fração desta amostra foi utilizada para a determinação de Cd e Pb por GF AAS e ICP-MS, após decomposição por via úmida em forno de microondas com frascos fechados. Dentre as amostras, uma foi selecionada para ser utilizada nos estudos de otimização do procedimento proposto, sendo que os resultados de concentração foram concordantes entre os métodos de quantificação utilizados. Da amostra selecionada, foram feitos comprimidos para facilitar o manuseio desta, tanto durante a pesagem, como no ato da combustão, onde o fluxo de oxigênio por vezes espalhava a amostra em pó pela câmara de vidro, impedindo a combustão completa. Foram confeccionados comprimidos de 50 e 100 mg (Figura 11) com o auxílio de uma prensa hidráulica (50 mg de amostra moída: 2 ton por 3 min ou 100 mg de amostra moída: 5 ton por 3 min).



Figura 11. Comprimidos de erva-mate de a) 50 mg e b) 100 mg, com diâmetro de 5 e 13 mm respectivamente.

A pressão e o tempo empregados na produção dos comprimidos não foram otimizados, mas os parâmetros escolhidos foram considerados adequados no sentido de evitar a desagregação dos comprimidos durante o seu manuseio. Os comprimidos foram partidos mecanicamente, com o auxílio de uma pinça, para a obtenção de massas de amostra de até 60 mg. Materiais de referência certificados (NIST 1575-*Pine Needles* e BCR 60-*Aquatic Plant*) foram usados para a verificação da concordância entre os valores indicados e os obtidos pelo método proposto. Estes materiais sofreram o mesmo tratamento de prensagem que as amostras comerciais de erva-mate.

3.4. Materiais diversos

Papel filtro CarlSchleicher & Schüll (n.º 589³, Alemanha) foi utilizado na base do suporte de quartzo do sistema de combustão, para adição da solução de NH_4NO_3 50% (m/v) e/ou das soluções de referência, bem como para envolver as amostras sólidas.

3.5 Limpeza da vidraria

Toda a vidraria e materiais comuns de laboratório foram lavados e descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por, pelo menos, 24 horas e enxaguados com água purificada imediatamente antes do uso.

3.6. Procedimento utilizado para a decomposição das amostras

As amostras analisadas por GF AAS e ICP-MS foram decompostas por via úmida em forno de microondas com frascos fechados de PTFE-PFA. Cerca de 100 mg de amostra foram pesadas e transferidas para os frascos, sendo adicionados 8 mL de HNO₃ concentrado. Após repouso das amostras por uma hora, os frascos foram fechados e colocados no interior da cavidade do forno, sendo submetidos ao programa de aquecimento mostrado na Tabela 3, de acordo com as recomendações do fabricante.⁶⁶

Tabela 3. Programa de aquecimento utilizado para a decomposição de erva-mate.

Etapas	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	10	200	1000
2	20	200	1000

Temperatura máxima: 180 °C, pressão máxima: 30 bar.

Após a decomposição, as amostras foram aferidas a 25 mL com água em frascos de polipropileno, sendo então determinados Cd e Pb.

O mesmo procedimento foi usado para a decomposição do papel de filtro utilizado no sistema de combustão, visando quantificar Cd e Pb por ICP-MS.

⁶⁶ Milestone, *Application notes for digestion*, Milestone, Itália: 2006.

3.7. Estudo da posição de maior incidência da radiação microondas no forno utilizado

Para a avaliação da homogeneidade da distribuição da radiação microondas, fez-se um estudo baseado nos trabalhos de Flores³⁹ e Nascentes *et al.*⁶⁹ Para este estudo, foram utilizados béqueres de polietileno de 100 mL e um termômetro com variação de temperatura de 0 a 100 °C. Colocou-se 50 mL de água no recipiente e mediu-se a temperatura antes da irradiação. Então, o béquer foi disposto em uma posição pré-definida dentro da cavidade do forno e irradiado por 30 s a potência máxima. Após o aquecimento, a temperatura da água foi medida e a potência calculada. Este procedimento foi adotado para 18 posições (n = 4), sendo 9 posições na base do forno de microondas e 9 posições a 10 cm de altura da base do forno, conforme mostrado na Figura 12.

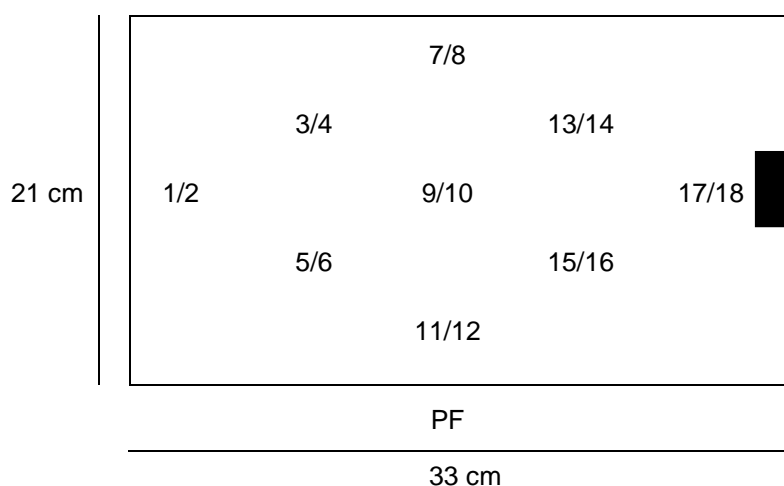


Figura 12. Posições avaliadas na incidência da radiação microondas. Vista superior da cavidade do forno de microondas. ■ Saída da radiação de microondas. PF: parte frontal do forno. Números ímpares correspondem ao béquer posicionado na base do forno de microondas. Números pares correspondem ao béquer posicionado a 10 cm de altura da base do forno de microondas.

³⁹ FLORES, E. M. M., Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre/RS, 1997.

⁶⁹ NASCENTES, C. C. *et al.*, *Quím. Nova* 27 (2004) 1012-1015.

A potência em cada uma das posições foi determinada de acordo com a equação:

$$\text{Potência} = (k \cdot cp \cdot m \cdot \Delta T) / t$$

Onde “k” é o fator de conversão de calorias s^{-1} para W (= 4,184 cal s^{-1}), “cp” representa o calor específico da água (1 cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), “m” a massa de água utilizada (g), “ ΔT ” a diferença entre a temperatura antes e depois da incidência de microondas ($^\circ\text{C}$) e “t” o tempo de aquecimento (s).

3.8. Sistema proposto para determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS

O sistema proposto para a combustão das amostras baseia-se na inserção de uma câmara de combustão de vidro borossilicato e um suporte de quartzo no interior de um forno de microondas doméstico (Figura 13a). A câmara de combustão e o suporte foram desenvolvidas para o sistema proposto no Laboratório de Hialotecnica da UFSM. O suporte de quartzo foi adaptado à extremidade de uma junta esmerilhada NS 14/23 macho, onde as amostras são posicionadas (Figura 13c), e a câmara de combustão foi adaptada à extremidade de uma junta esmerilhada NS 14/23 fêmea. O sistema possui entrada para oxigênio e saída para os produtos gerados durante a combustão (Figura 13b).

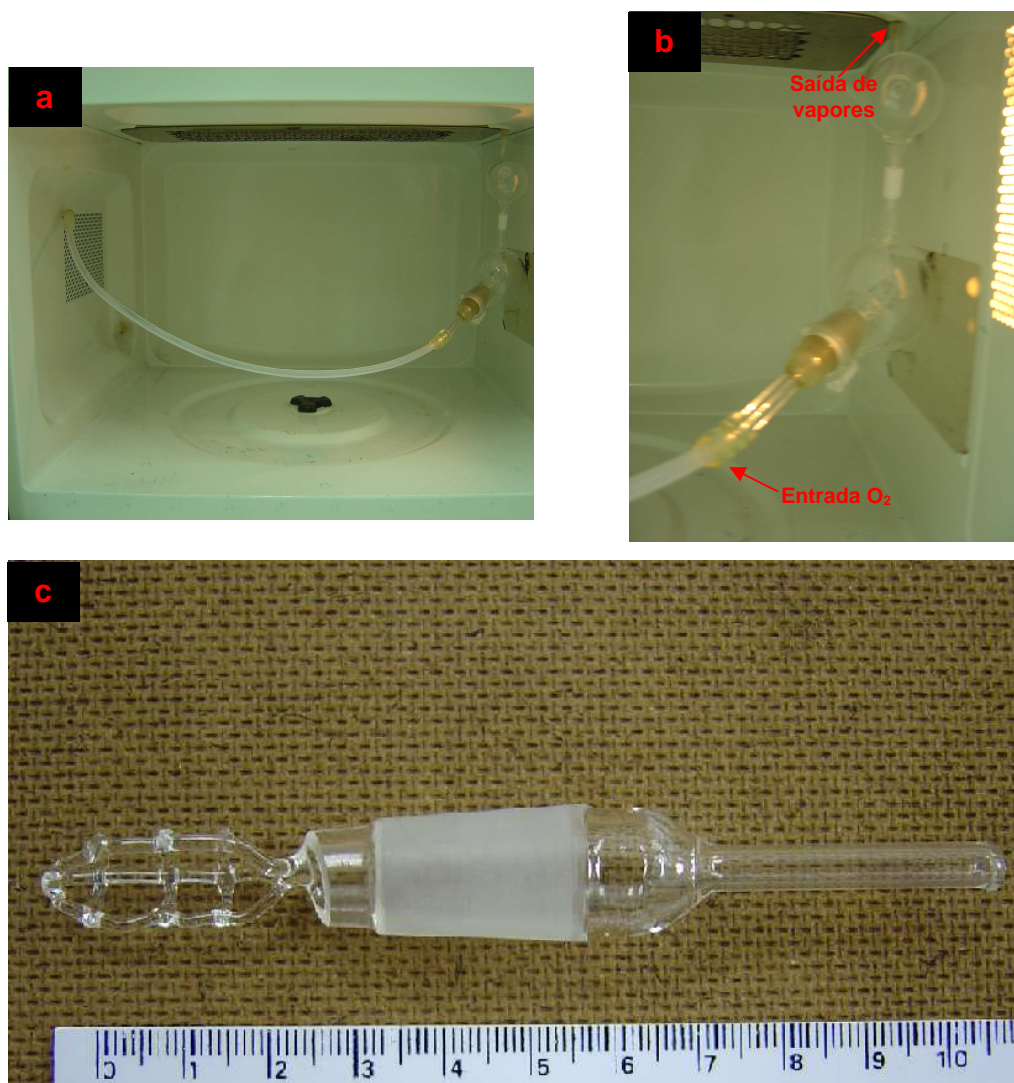


Figura 13. Componentes do sistema de combustão: a) disposição do sistema na cavidade do forno de microondas, b) sistema com entrada para O_2 e saída para os produtos da combustão e, c) suporte de quartzo usado para as amostras.

Para a utilização desta câmara de combustão, foi necessário fazer dois orifícios no forno de microondas: um para a entrada de oxigênio e outro para a saída dos produtos da combustão (Figura 14).

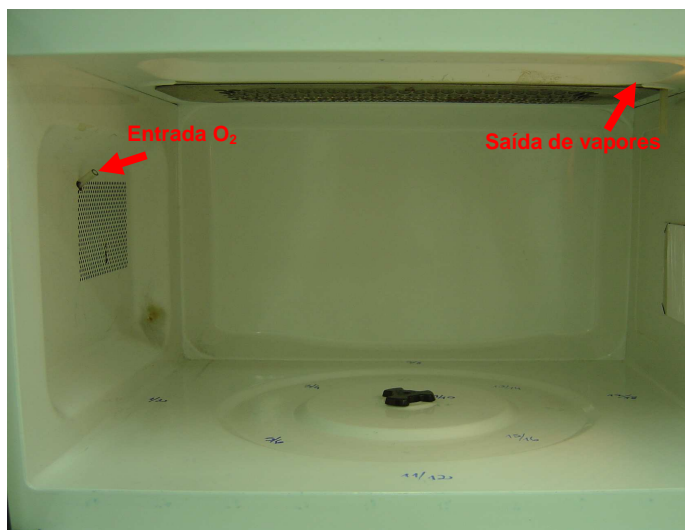


Figura 14. Forno de microondas utilizado para a combustão, com abertura para a entrada de oxigênio e para a saída dos produtos da combustão.

Os vapores gerados durante a combustão foram transportados até o sistema de atomização por meio de um tubo de PTFE-PFA de 3 mm de diâmetro interno e 90 mm de comprimento, conectado à saída da câmara de combustão e inserido no orifício de saída dos produtos da combustão do forno de microondas. Este tubo foi conectado a um outro tubo, de vidro e em forma de “U”, de 3 mm de diâmetro interno e 40 mm de comprimento, que foi ligado a mais um tubo de PTFE-PFA, de 3 mm de diâmetro interno e 200 mm de comprimento, sendo que este último foi conectado a um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento (Figura 15).

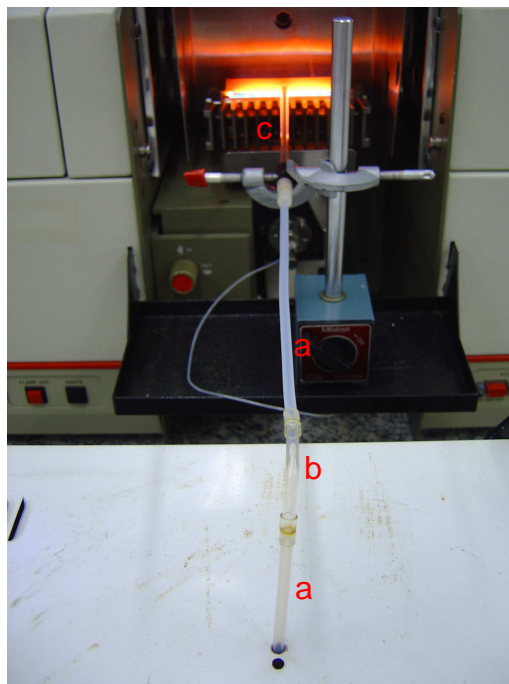


Figura 15. Ilustração das conexões para transporte dos produtos da combustão até o sistema de atomização. a) tubo de PTFE-PFA, b) tubo de vidro e, c) tubo de quartzo.

O tubo de quartzo foi introduzido em um tubo metálico com orifício central de 6 mm de diâmetro, posicionado sobre o queimador de um espectrômetro de absorção atômica, conforme Figura 16a. O tubo metálico (Inconel[®] 600, Camacam, www.camacam.com.br, São Paulo), composto de 72% de Ni, 15% de Cr, 8% de Fe, 0,5% de Cu e 0,3% de Ti, possui as dimensões de 9 mm de diâmetro interno, 11 mm de diâmetro externo e 100 mm de comprimento. Variações quanto à presença de orifícios ou fenda na base do tubo de Ni foram feitas. Tubos com fenda, 12 e 6 furos (com 2 mm de diâmetro cada) e sem nenhuma modificação na parte inferior em relação ao queimador foram utilizados (Figura 16b).

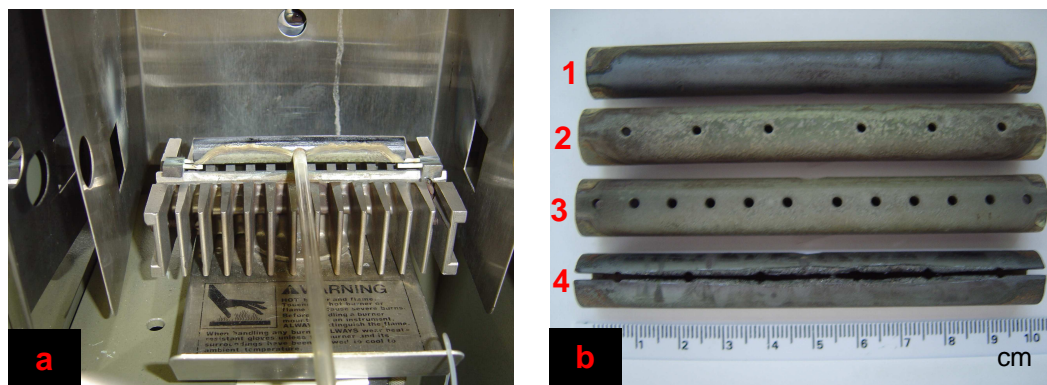


Figura 16. a) Posicionamento do tubo no queimador do espectrômetro e, b) tubos de níquel utilizados para o estudo: 1) tubo sem modificação na base, 2) tubo com 6 furos, 3) tubo com 12 furos e, 4) tubo com fenda.

Modificações também foram feitas no queimador do espectrômetro: duas peças de aço-inox (com ajuste de altura) foram fixadas nas extremidades do queimador, com o objetivo de suportar barras de cerâmica, onde o tubo metálico utilizado foi posicionado (Figura 17).



Figura 17. Queimador utilizado com o suporte para o tubo metálico. a) Suporte de aço-inox e, b) barras de cerâmica.

Na Figura 18 é mostrado um esquema geral do sistema proposto.

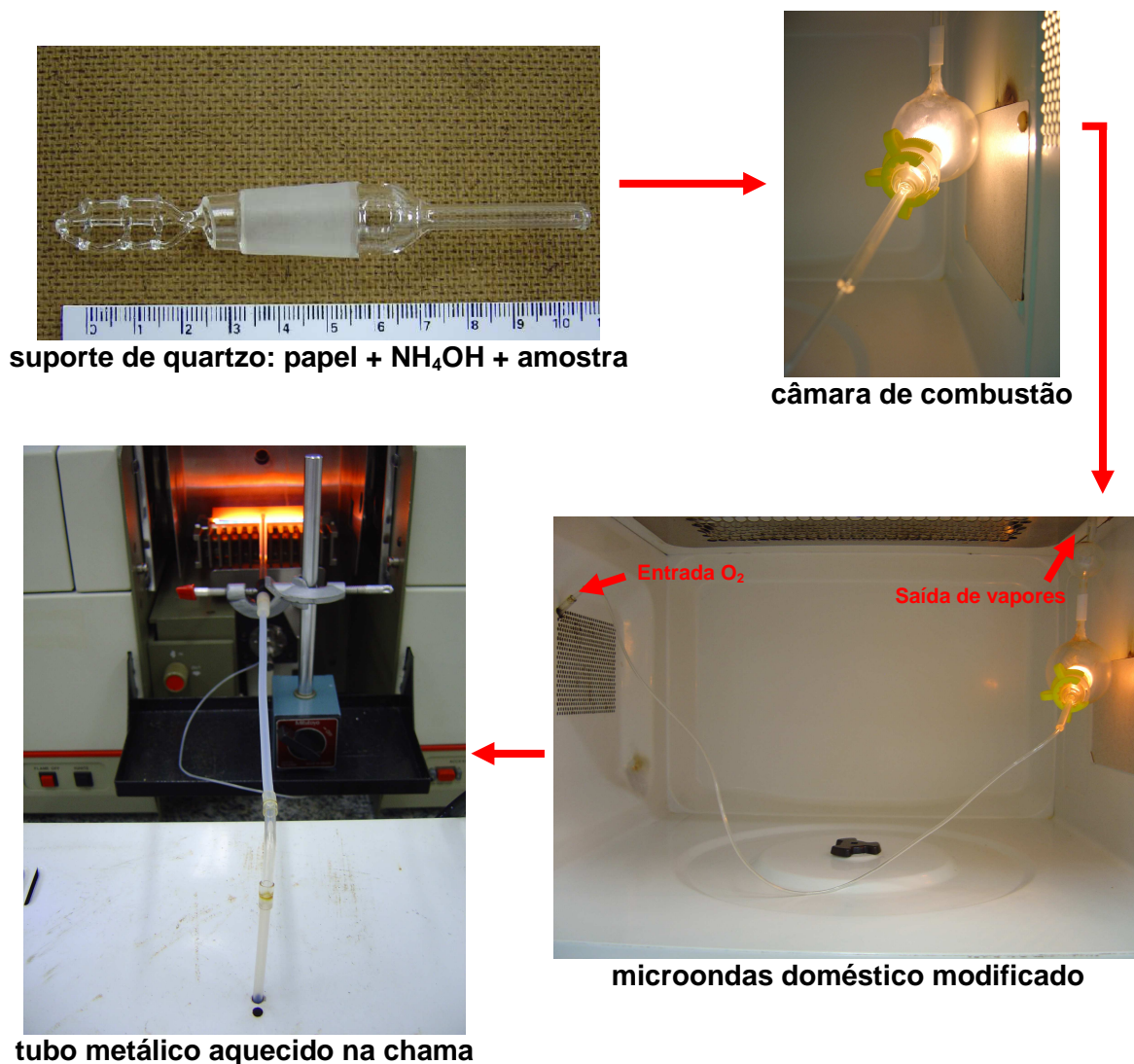


Figura 18. Esquema geral do sistema proposto.

3.8.1. Procedimento proposto para determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS

Para a calibração do equipamento de F AAS, foram adicionados volumes que variaram de 1 a 10 μL das soluções de referência de Cd (1 mg L^{-1} ou 5 mg L^{-1}) ou Pb (50 mg L^{-1} ou 100 mg L^{-1}) e solução de NH_4NO_3 50% (m/v) sobre um pedaço de papel filtro, posicionado no suporte de quartzo utilizado no sistema de combustão.

O suporte foi posicionado no forno (Figura 18), a válvula do fluxômetro de O₂ foi aberta e o forno de microondas foi acionado. Quando foi detectado o início da combustão (através da observação visual do início da queima), foi interrompida a irradiação microondas e a leitura de absorbância foi iniciada ao mesmo tempo do momento de ignição.

Para a combustão das amostras, pesaram-se os comprimidos conforme descrito no item “3.3. Amostras” sendo estes, então, envolvidos pelo papel filtro utilizado na calibração. Então, uma solução de NH₄NO₃ 50% (m/v) foi adicionada sobre o papel, seguindo o mesmo procedimento de posicionamento do suporte e irradiação microondas.

3.9. Estudo do volume de NH₄NO₃ 50% (m/v) necessário para a combustão

Para este estudo, volumes variados de solução de NH₄NO₃ 50% m/v (entre 5 e 50 µL) foram adicionados sobre um papel de filtro e posicionados na câmara de combustão. A vazão de O₂ foi de 1 L min⁻¹ e o sistema foi irradiado, verificando-se o tempo necessário para o início da combustão. É importante ressaltar que a concentração da solução de NH₄NO₃ utilizada (50% m/v) foi definida em função de um trabalho prévio feito por Barin.¹¹ Durante este estudo, foi medida a temperatura na câmara no momento da combustão com um pirômetro óptico. O volume de solução de NH₄NO₃ 50% m/v, definido nesta otimização, foi utilizado em todos os estudos subseqüentes.

Nas otimizações descritas nos itens 3.10, 3.11 e 3.12, o procedimento utilizado e as concentrações de Cd e Pb na solução de referência e amostra sólida são os descritos a seguir. Para a determinação de Cd, 5 µL de uma solução 1 mg L⁻¹ (correspondendo a 5 ng) foram adicionados sobre o papel de filtro. Após a adição de NH₄NO₃ 50% (m/v), o papel foi posicionado sobre o suporte de quartzo, sendo, então, inserido no sistema. A radiação microondas foi aplicada até o início da combustão, acompanhando-se as medidas de absorbância. Subseqüentemente, foram posicionados comprimidos de erva-mate (10 mg, correspondendo a 4,5 ng de Cd) sobre um papel filtro com adição de solução de

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

NH_4NO_3 50% (m/v), sendo realizado o mesmo procedimento utilizado para a solução de referência. Para Pb, empregou-se o mesmo procedimento, mas o volume de solução de referência utilizado foi de 4 μL de uma solução 50 mg L^{-1} (correspondendo a 200 ng) e a massa de erva-mate foi de 20 mg (correspondendo a 190 ng de Pb). Testes estatísticos, utilizando o programa Graph Pad Software, Inc. (Insttat 2.1), foram feitos para avaliar os resultados obtidos.

3.10. Estudo da furação do tubo metálico utilizado no sistema de atomização

Tubos de níquel com fenda, 12 e 6 furos na parte inferior com relação ao queimador e sem modificação foram utilizados para este estudo (Figura 16b). A vazão de O_2 utilizada na etapa de combustão foi de 1 L min^{-1} e a vazão de ar e de acetileno da chama foram mantidas em 12 e 2 L min^{-1} , respectivamente.

3.11. Estudo da vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto

Variou-se a vazão de oxigênio (na faixa compreendida entre 0,5 e 2,5 L min^{-1}) para a combustão e transferência dos vapores gerados até o sistema de combustão. A vazão de ar e acetileno da chama do espectrômetro foi fixada em 12 e 2 L min^{-1} . Este estudo foi feito com os tubos de níquel conforme otimização descrita no item 3.10.

3.12. Estudo da estequiometria da chama mais adequada para a determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS

Razões das vazões de ar e acetileno iguais a 5, 6, 7, 8 e 9 foram empregadas para o estudo da melhor estequiometria da chama. Os tubos de níquel e a vazão de O_2 utilizados estavam de acordo com suas respectivas otimizações, realizadas anteriormente.

A escolha do melhor tubo para a atomização, da melhor vazão de oxigênio e da melhor estequiometria da chama para Cd e Pb no sistema proposto foi feita por meio da análise do perfil do sinal analítico obtido e da massa característica calculada para a solução de referência e amostra sólida.

Após a escolha do melhor tubo para a atomização e da melhor estequiometria da chama, para Cd e Pb, um pirômetro óptico foi utilizado para a realização de medidas de temperatura ao longo dos tubos metálicos.

3.13. Estudo da faixa de massa de amostra a ser utilizada no sistema proposto

Neste estudo, curva analítica para Cd e Pb foram obtidas através da combustão de solução de referência destes analitos, verificando a linearidade da curva. Ainda, gráfico da concentração destes elementos *versus* massa de amostra foram gerados pela combustão de diferentes massas de erva-mate, com o objetivo de avaliar a dispersão dos valores de concentração com o acréscimo de massa de amostra. Para tanto, empregaram-se massas entre 2 e 85 mg. Os demais parâmetros adotados para Cd e Pb (como tubo metálico, vazão de O₂ e vazão de ar e acetileno) foram adotados conforme as otimizações já efetivadas.

Após a definição da faixa de massa a ser empregada no sistema de combustão proposto, materiais de referência certificados (BCR 60 e NIST 1575) foram utilizados para a comparação dos resultados de concentração de Cd e Pb. Ainda, foi verificada a concentração de Cd e Pb em amostras de erva-mate por MIC-FF-AAS, sendo que uma das amostras de erva-mate também foi decomposta por via úmida em forno de microondas com frascos fechados, para posterior determinação de Cd e Pb por GF AAS e ICP-MS.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Posição de maior incidência de radiação microondas

Para a aplicação do sistema de combustão, adaptou-se um forno de microondas doméstico para a introdução de tubulações que permitissem a entrada de oxigênio e remoção dos produtos da combustão (Figura 14). Primeiramente, foi feito um estudo da homogeneidade da distribuição das microondas em sua cavidade. Este estudo foi feito devido ao tamanho da câmara de combustão usada, que é relativamente pequena quando comparada à cavidade do forno de microondas.^{7,39}

Uma desvantagem na utilização de fornos de microondas domésticos é que a distribuição da potência irradiada em seu interior não é uniforme, e varia muito de acordo com o fabricante. Contudo, quando utilizados para irradiar recipientes contendo líquidos com área superficial relativamente grande, isto não representa um problema grave, pois um possível aquecimento localizado em determinada região pode ser dissipado para o restante da amostra. Entretanto, ao se trabalhar com pequenas massas de amostras sólidas, este fator torna-se importante, pois pequenas variações na posição onde a amostra é colocada podem implicar em diferenças na potência absorvida, influenciando na taxa de aquecimento da mistura e, conseqüentemente, no tempo de início e na repetitividade da combustão.^{11,41,91}

Estas observações são de grande importância se considerarmos o sistema utilizado para a combustão das amostras, pois a combustão depende da

⁷ ARRUDA, M. A. Z. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 8 (1997) 39-45.

¹¹ BARIN, J. S., Dissertação de Mestrado, PPGCTF, UFSM, Santa Maria/RS, 2003.

³⁹ FLORES, E. M. M., Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre/RS, 1997.

⁴¹ FUENTE, M. A., JUÁREZ, M., *Analyst* 120 (1995) 107-111.

⁹¹ YBÁÑEZ, N. *et al.*, *J. Anal. Spectrom.* 6 (1991) 379-384.

densidade de radiação incidida sobre o papel contendo a amostra e a solução de NH_4NO_3 50% (m/v). Sendo assim, inicialmente, fez-se um estudo da posição onde há maior incidência de radiação microondas na cavidade do forno (conforme item 3.7), calculando-se a potência real em 18 posições na cavidade do forno (Figura 12). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.

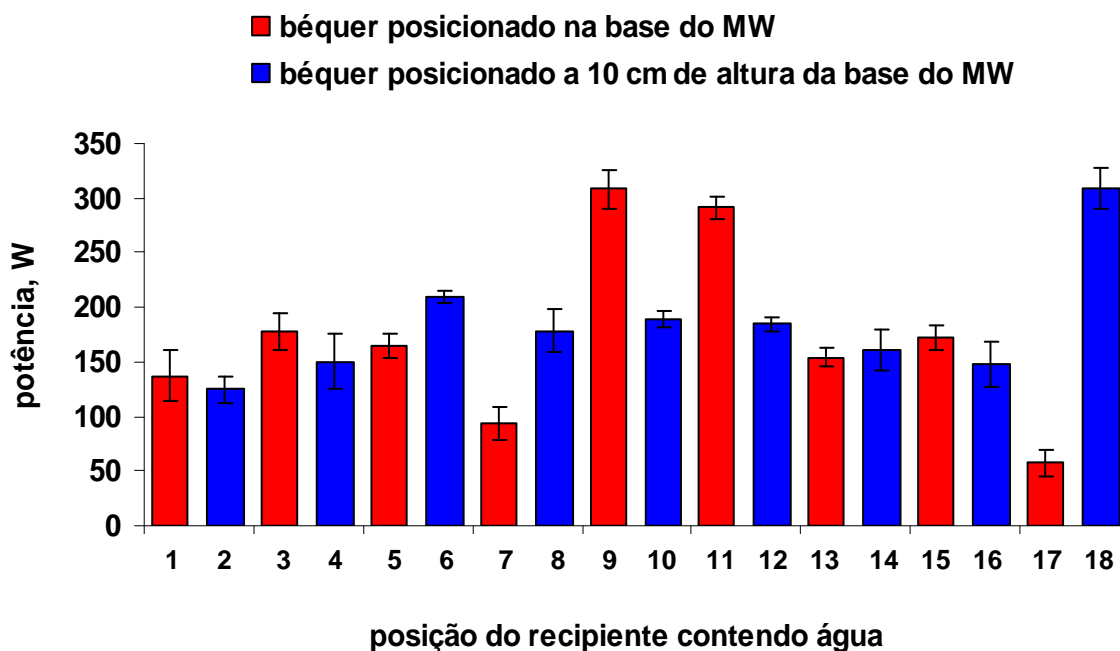


Figura 19. Distribuição da potência absorvida no forno de microondas doméstico utilizado.

Pode-se observar a falta de homogeneidade na distribuição das microondas na cavidade do forno, onde a potência absorvida calculada variou de $57,5 \text{ W} \pm 11,9 \text{ W}$ até $309,6 \text{ W} \pm 18,8 \text{ W}$. A variação de potência absorvida calculada entre as 18 posições estudadas foi de 37,8%. As posições 9, 11 e 18 (Figura 12) foram as que apresentaram maiores valores de potência absorvida, sendo as mais indicadas para o posicionamento do sistema de combustão. Devido à facilidade de adaptação da câmara de combustão e do suporte de quartzo na posição 18, optou-se pelo posicionamento do sistema neste ponto, localizado na lateral direita do forno, a 10 cm de altura de sua base, conforme Figura 13a. Nesta posição, a média de potência foi de $309,6 \pm 18,8 \text{ W}$.

4.2. Sistema proposto para determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS

O suporte utilizado para o posicionamento da amostra foi desenvolvido com o objetivo de possuir menor massa de quartzo possível, já que uma área superficial muito grande poderia contribuir com a diminuição da temperatura durante o processo de combustão favorecendo, assim, a formação de fuligem.¹² Cabe destacar que diversos testes foram feitos com diferentes tipos de suportes, câmaras, modo de introdução de oxigênio, etc, até a obtenção de um sistema adequado para os propósitos do presente estudo. Dentre os diversos suportes testados, o que favoreceu a mínima formação de fuligem e material depositado, foi o que apresentou ranhuras (aberturas) na sua superfície (Figura 13c).

Câmaras de combustão de diversos tamanhos e formatos foram utilizadas, sendo que todas possuíam um aspecto circular (em formato de balão). As câmaras maiores (capacidade para 60 mL) evitavam que as chamas mais volumosas, geradas no processo de combustão de amostras, aquecessem demasiadamente a tubulação de PTFE-PFA conectada a elas. Porém, em função de possuir uma área superficial maior, estas também acumulavam mais os produtos da combustão, interferindo na piora repetitividade dos resultados analíticos. Visando a mínima formação de fuligem e a mínima condensação dos produtos da combustão ao longo do sistema, escolheu-se uma câmara que era composta de dois balões. O balão inferior da câmara possuía 4 cm de diâmetro (capacidade para 30 mL), a entrada esmerilhada da junta NS 14/23 fêmea (onde o suporte de quartzo é inserido) e uma saída com 3 mm de diâmetro interno, onde o segundo balão é conectado. O balão superior possuía 2,5 cm de diâmetro (capacidade para 5 mL) e uma entrada e uma saída de 3 mm de diâmetro interno (Figura 13b). O balão superior da câmara de combustão foi utilizado com a finalidade de evitar o aquecimento demasiado do tubo de PTFE-PFA conectado ao sistema. Além disso, com o uso do balão superior, foi observada menor formação de vapor d'água e de fuligem ao longo dos tubos de vidro, de PTFE-PFA e de quartzo (empregados para carrear os vapores até o sistema de atomização). Provavelmente, um gradiente de temperatura foi formado entre

¹² BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N., New York: Chapman and Hall, 1985. 308p.

estes dois balões e os tubos, diminuindo, assim, a condensação durante o processo de transferência dos vapores até o sistema de atomização. Os dois balões são independentes e podem ser desconectados facilmente para a limpeza da câmara de combustão. Considerando o pequeno volume da câmara de combustão empregada no procedimento utilizado, um béquer contendo 100 mL com água foi posicionado na cavidade do forno de microondas. Com isto, pretendeu-se minimizar eventuais danos ao magnetron, por reflexão das microondas não absorvidas.^{32,93}

Os tubos utilizados para carrear os vapores da combustão até o sistema de atomização foram escolhidos arbitrariamente e nenhum estudo adicional foi feito em relação ao diâmetro interno destes. Porém, todos foram adequados quanto à facilidade de montagem, limpeza e transferência de vapores até o atomizador.

No sistema de combustão proposto, objetivou-se empregar a mínima massa de papel de filtro possível, evitando que este se tornasse uma fonte de contaminação. Após a realização do processo de combustão de amostras com diversas massas de papel filtro, verificou-se que 20 mg foi a massa mínima para envolver a amostra e absorver a solução de NH_4NO_3 50% (m/v) utilizada como iniciador de combustão.

O material do tubo metálico utilizado no sistema de atomização deve apresentar algumas características, como boa estabilidade térmica e resistência frente à ação da chama ar + acetileno do espectrômetro de absorção atômica, bem como do ataque dos gases da combustão carreados até o seu interior. Berndt e Gáspár¹⁷ preferiram tubos de níquel, em comparação a tubos de cerâmica e de quartzo, utilizando a técnica BIFF-AAS.

No procedimento proposto, inicialmente um tubo de quartzo foi utilizado para a atomização. Contudo, este material mostrou-se inadequado, devido à sua baixa vida útil, pois o tubo quebrava após cerca de 8 horas de uso (quando a chama do espectrômetro era desligada). Assim, o tubo de quartzo foi substituído por um tubo metálico. Este tubo apresentou melhor resistência e durabilidade. Adicionalmente, diferenças significativas de sensibilidade para os tubos de níquel

¹⁷ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

³² De la GUARDIA, M. *et al.*, *Talanta* 40 (1993) 1609-1617.

⁹³ ZLOTORZYNSKI, A., *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25 (1995) 43-76.

e quartzo não foram observadas na determinação de 5 ng de solução de referência Cd com o sistema proposto. Em virtude da menor vida útil do tubo de quartzo, estudos adicionais para Pb não foram feitos, com tubos deste material.

Foram feitas modificações na parte inferior do tubo (com relação ao queimador) com o objetivo de aumentar a temperatura em seu interior (Figura 16b). Cabe ressaltar que a vida útil do tubo variou de acordo com estas modificações. Um tubo sem nenhuma modificação apresentou-se adequado ao uso durante todo o estudo. Tubos com 12 e 6 furos na base apresentaram vida útil semelhante entre eles, porém de, aproximadamente, 200 h. Já no tubo com fenda, iniciou-se um processo de desgaste na parte inferior após 8 h de uso, além de perda de sensibilidade na determinação de Pb com o aumento deste desgaste.

É importante destacar que sempre que um tubo com furos na base for empregado sobre a chama do espectrômetro, este deve ser posicionado sobre o queimador após a ignição da chama. Caso contrário, o tubo poderá ser preenchido por uma mistura de gases ar + acetileno, ficando ali confinada e formando uma mistura explosiva no momento da ignição da chama.¹⁸

Baseado nos trabalhos de Nóbrega *et al.*⁷¹ e de Berndt,^{18,20} definiu-se a distância do tubo metálico da base do queimador. Na determinação de Pb por TS-FF-AAS, por exemplo, um incremento de até 25% foi obtido quando o tubo foi aproximado de 1,5 a 0,3 cm da base do queimador.¹⁶ Os autores atribuíram este incremento de sensibilidade ao aumento de temperatura com a aproximação do tubo da base do queimador. Berndt *et al.*,^{16,20} em alguns de seus trabalhos, indicou a distância de 4 e 6 mm como a utilizada para seus estudos com TS-FF-AAS e BIFF-AAS, respectivamente. Após a avaliação destes trabalhos, optou-se por utilizar no sistema proposto a distância de 4 mm entre o tubo metálico e a base do queimador do espectrômetro.

As duas peças de aço-inox fixadas nas extremidades do queimador (Figura 17), com o objetivo de suportar as barras de cerâmica, onde o tubo metálico foi

¹⁶ BERNDT, H., DAVIES, J., *Anal. Chim. Acta* 479 (2003) 215-223.

¹⁸ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.

²⁰ BERNDT, H., RATKA, A., *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 416-422.

⁷¹ NÓBREGA, J. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1855-1876.

posicionado, proporcionaram praticidade em relação ao posicionamento e retirada dos tubos.

4.3. Volume de NH_4NO_3 50% (m/v) necessário para o processo de combustão

Avaliou-se a influência do volume de solução de NH_4NO_3 50% (m/v) no processo de combustão utilizado, variando-se de 5 a 50 μL o volume adicionado sobre o papel de filtro. Com volumes inferiores a 20 μL de solução de NH_4NO_3 50% (m/v) a combustão ocorria em apenas cerca de 50% da vezes em que era tentada a ignição e, com volumes superiores a 40 μL , isto também acontecia. A Figura 20 mostra o aspecto do papel de filtro quando a combustão não ocorria.

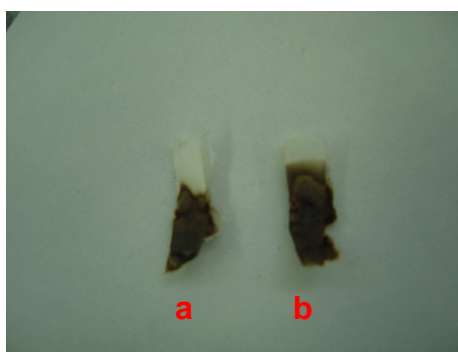


Figura 20. Papel de filtro que não sofreu combustão com: a) 15 μL e, b) 45 μL de solução de NH_4NO_3 50% (m/v).

Provavelmente, volumes inferiores a 20 μL não foram suficientes para garantir uma boa repetitividade da combustão em função da baixa quantidade de NH_4NO_3 presente. Todavia, o motivo pelo qual volumes superiores a 40 μL não favoreceram uma boa repetitividade da combustão seja, provavelmente, devido ao grande volume de água presente no sistema. Pode-se supor que o volume para a combustão (de 20 a 40 μL) possa ser influenciado pelo tamanho da câmara utilizada, assim como pela potência do forno de microondas e, ainda, pela vazão de O_2 empregada (Figura 21). O tempo requerido para o início da combustão variou entre 10 e 20 s para os volumes entre 20 e 40 μL .

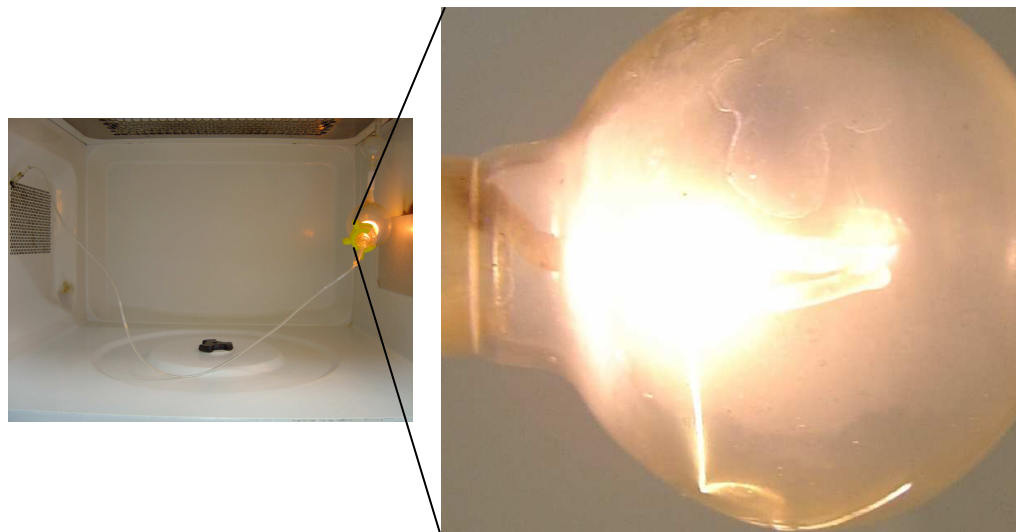


Figura 21. Processo de combustão no sistema proposto.

Cabe destacar que não foram feitos testes com amostras sólidas nesta etapa, mas a faixa de volume de NH_4NO_3 50% (m/v) que proporcionava a combustão do papel de filtro contendo a solução de referência foi suficiente para a combustão do papel de filtro contendo as amostras utilizadas no estudo. Sendo assim, decidiu-se por utilizar o volume mínimo necessário para a combustão, ou seja, 20 μL de solução de NH_4NO_3 50% (m/v). Durante a combustão, foram medidas temperaturas de até 1100 $^\circ\text{C}$ na câmara, para solução de referência e amostra sólida.

4.4. Concentração de Cd e Pb no papel utilizado no processo de combustão

O papel de filtro utilizado no processo de combustão foi decomposto para avaliação da concentração de Cd e Pb, conforme item “3.6. Procedimento utilizado na decomposição das amostras”. Se o papel empregado no sistema de combustão proposto apresentar concentrações relativamente elevadas dos elementos em estudo, este poderá ser uma fonte de contaminação, influenciando nos valores de LD e LQ do método proposto.

As determinações foram feitas por ICP-MS e os resultados foram de $0,07 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ e $< 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb e Cd, respectivamente. Considerando-se que a massa de papel utilizada no sistema proposto variou de 19 a 21 mg, pode-se

desconsiderar o papel de filtro como fonte de contaminação, pois o limite de quantificação para Cd e Pb, que serão apresentados posteriormente, são bastante superiores à massa de analito presente no papel (< 0,02 e 1,4 ng, aproximadamente, para Cd e Pb, respectivamente).

Após a descrição dos componentes do sistema proposto e antes de descrever os demais resultados obtidos nas otimizações realizadas, mostra-se na Figura 22, o perfil do sinal analítico obtido na determinação de Cd e Pb na amostra de erva-mate, para fins de ilustração apenas. É importante mencionar que as medições foram feitas sem o emprego de algoritmo para alisamento dos sinais.

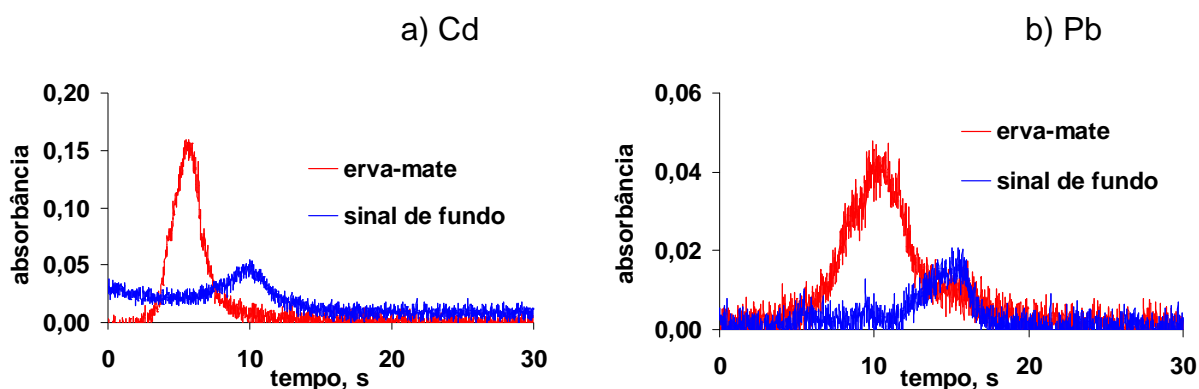


Figura 22. Perfil do sinal analítico na determinação de a) Cd e de b) Pb em erva-mate por MIC-FF-AAS.

4.5. Tubo metálico utilizado no sistema de atomização

Baseado no trabalho de Campos *et al.*²⁷ estudou-se o efeito do acréscimo de furos ou fenda na base do tubo metálico utilizado no sistema de atomização das amostras. O acréscimo de furos ou fenda permite que a chama do queimador do espectrômetro entre no tubo, aumentando a temperatura no seu interior e/ou melhorando o ambiente para a atomização. Na determinação de metais como Pb e Cu, por exemplo, Campos *et al.*²⁷ verificaram um aumento de sensibilidade quando empregaram um tubo metálico com 5 furos. Já na determinação de Hg e Cd, maior sensibilidade foi obtida com um tubo sem furos. A justificativa dos

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

autores para este fato foi que, para estes dois metais, o incremento de temperatura obtido não compensa o fato da chama dispersar mais a nuvem atômica quando da sua entrada no tubo.

No estudo realizado neste trabalho, utilizaram-se tubos com 6 e 12 furos e tubos sem nenhuma modificação na base para determinação de Cd na solução de referência e amostra sólida. Os resultados de massa característica para todas as situações estão apresentados na Figura 23.

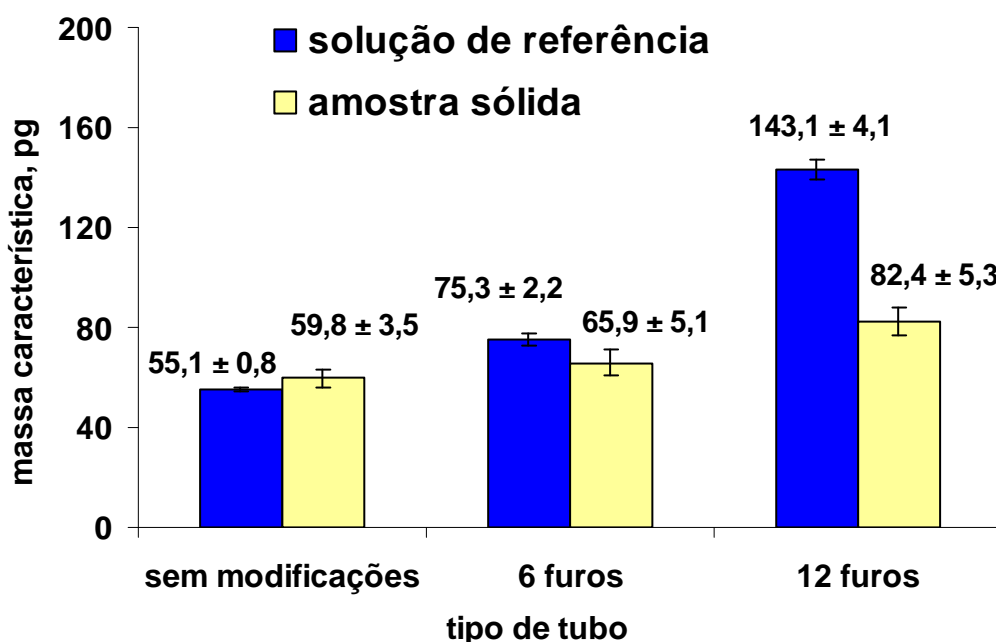


Figura 23. Estudo da furação do tubo metálico para a determinação de Cd. Vazão de O₂: 1 L min⁻¹, vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹, massa de Cd na solução de referência: 5 ng, massa de Cd na amostra sólida: 4,5 ng (10 mg de erva-mate); n = 5.

De acordo com a Figura 23, verifica-se que o tubo mais adequado para determinação de Cd é o que não apresenta modificações em sua base, da mesma forma que foi observado por Campos *et al.*²⁷ Foi nesta condição que obteve-se a melhor massa característica (55,1 pg para solução de referência e 59,8 pg para amostra sólida). Assim, conclui-se que, para Cd, não é necessário aumentar a temperatura no interior do tubo metálico pois, para os tubos onde as modificações foram realizadas, foi observada uma perda de sensibilidade e

²⁷ CAMPOS, R. C. et al., *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

diferença entre os valores de massa característica da solução de referência e amostra sólida (teste *t-student*, nível de confiança de 95%, $p < 0,05$).

Para Pb, verificou-se um comportamento inverso, ou seja, o tubo com 12 furos na base forneceu melhores resultados em termos de sensibilidade (Figura 24).

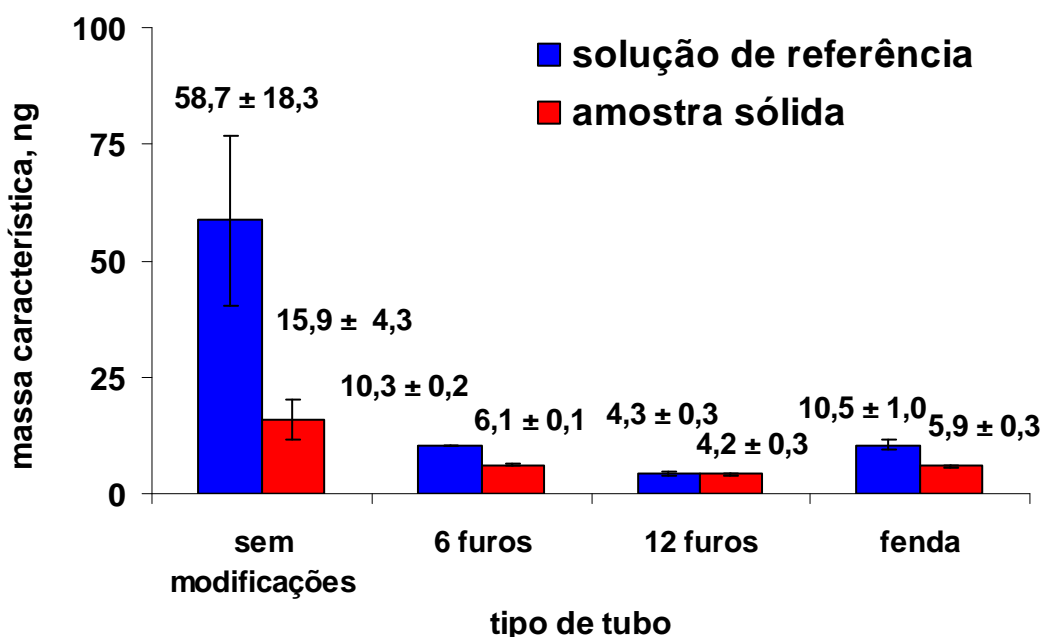


Figura 24. Estudo da furação do tubo metálico para a determinação de Pb. Vazão de O₂: 1 L min⁻¹, vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹, massa de Pb na solução de referência: 200 ng, massa de Cd na amostra sólida: 190 ng (20 mg de erva mate); n = 5.

Em função disto, empregou-se ainda um tubo com fenda neste estudo, sendo que este teve um comportamento semelhante (em termos de sensibilidade para Pb) ao do tubo com 6 furos. Entretanto, a vida útil foi bastante inferior (ver item 4.2). Sendo assim, conclui-se que há melhora de sensibilidade quando modificações na base do tubo metálico são efetivadas, quando da determinação de Pb. Provavelmente, há incremento de temperatura no tubo com 12 furos e isto contribui para a atomização deste elemento, conforme observado por Campos *et al.*²⁷ Obteve-se, nesta condição, a menor massa característica (4,3 ng para solução de referência e 4,2 ng para amostra sólida) e valores estatisticamente

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

iguais entre as massas características da solução de referência e amostra sólida (teste *t-student*, nível de confiança de 95%, $p < 0,05$).

4.6. Vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto

Além de ser utilizado como oxidante no processo de combustão, o oxigênio é responsável por transportar os vapores gerados durante a queima até o sistema de atomização. Campos *et al.*²⁷ realizaram a otimização da vazão de ar no sistema proposto em seu trabalho e mencionaram que um aumento na vazão do ar aumenta a eficiência na combustão das amostras, mas diminui a temperatura do tubo de atomização e dilui a nuvem atômica. Estes autores, também mencionaram que a vazão de ar ideal para a determinação de Cd foi dependente da matriz da amostra. Massas de amostra de até 2 mg foram utilizadas e vazões que variaram de 0,3 a 0,6 L min⁻¹ foram as que resultaram em maior sensibilidade. Ainda, os autores citaram que vazões superiores a 2 L min⁻¹ diminuiriam muito a sensibilidade do método proposto, principalmente quando da utilização de tubos sem modificação na base.

No presente trabalho, vazões que variaram de 0,5 a 2,5 L min⁻¹ foram utilizadas no estudo da vazão de oxigênio mais adequada para a combustão e transferência dos vapores. Entretanto, somente vazões entre 1 e 2 L min⁻¹ proporcionaram melhor repetitividade no processo de combustão. O processo de combustão utilizando vazões inferiores a 1 L min⁻¹ e superiores a 2 L min⁻¹ nem sempre iniciava, ou seja, em torno de 50% das vezes a combustão não ocorria. Provavelmente, com vazão inferior a 1 L min⁻¹, não há O₂ suficiente para o processo de combustão. Como o fluxo de oxigênio não é interrompido enquanto o papel, a amostra e a solução de NH₄NO₃ são colocados sobre o suporte de quartzo, para vazões superiores a 2 L min⁻¹ pode ocorrer a secagem do papel (que contém a solução de NH₄NO₃) antes mesmo do aquecimento do sistema pela irradiação com microondas. Ainda, para vazões inferiores a 1 L min⁻¹, quando a queima ocorria, mais material condensava nas paredes dos tubos utilizados para transferência dos vapores, principalmente quando massas maiores de

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

amostra eram utilizadas. Cabe ressaltar que este efeito deve ser influenciado pelo sistema utilizado no processo de combustão.

Os resultados obtidos nesta otimização, para Cd e Pb, estão demonstrados na Figura 25 e 26, respectivamente.

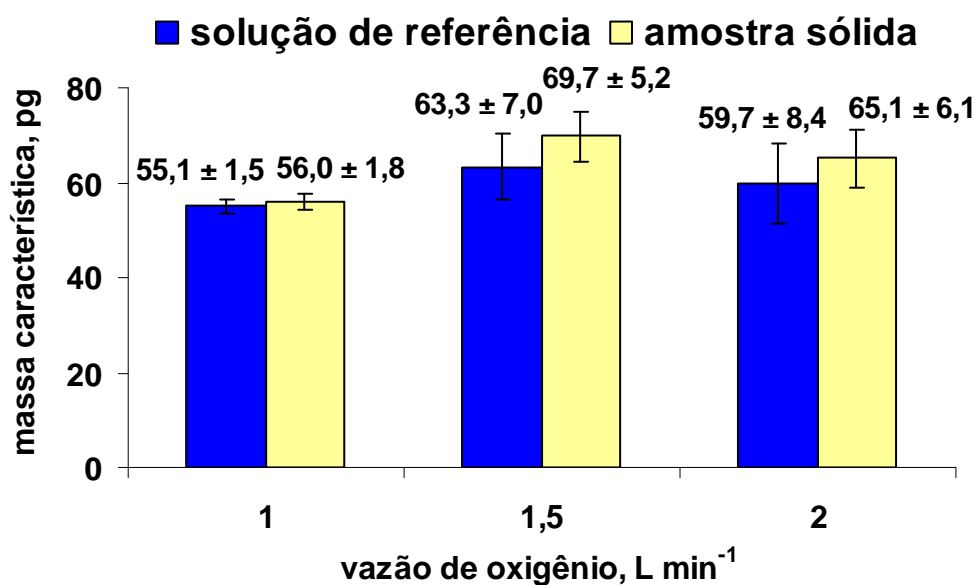


Figura 25. Estudo da vazão de O₂ para a determinação Cd. Vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹, tubo sem modificações, massa de Cd na solução de referência: 5 ng, massa de Cd na amostra sólida: 4,5 ng (10 mg de erva-mate); n = 5.

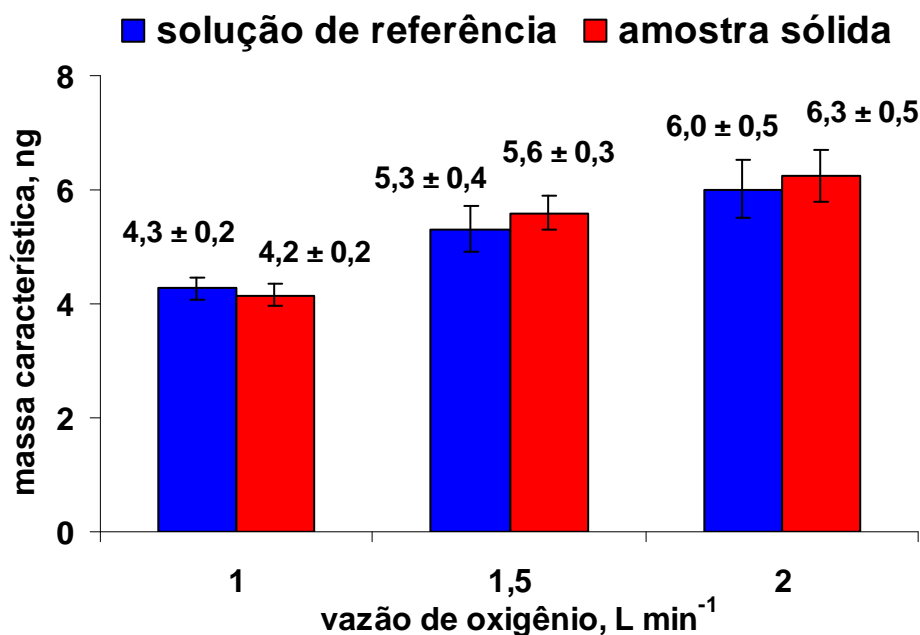


Figura 26. Estudo da vazão de O₂ para a determinação de Pb. Vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹, tubo com 12 furos, massa de Pb na solução de referência: 200 ng, massa de Pb na amostra sólida: 190 ng (20 mg de erva-mate); n = 5.

Em termos de sensibilidade, a vazão de 1 L min⁻¹ foi a melhor para a combustão e transferência dos vapores até o sistema de atomização para ambos os metais em estudo. Provavelmente, há menor diluição da nuvem atômica com esta vazão. Para Pb, o RSD entre massa característica da solução de referência e amostra sólida foi menor do que 5,7% para as três vazões estudadas. Para Cd, o RSD foi de 1,6% para vazão de 1 L min⁻¹. Para as outras vazões estudadas, 1,5 e 2 L min⁻¹, o RSD foi de 10,1 e de 9,0%, respectivamente. Estes resultados, para Cd, foram atribuídos ao fato do tubo sem modificações ser mais suscetível a alterações de temperatura (em função do incremento da vazão de O₂, conforme Campos *et al.*)²⁷ do que o tubo com 12 furos, empregado na determinação de Pb.

Valores estatisticamente iguais (teste *t-student*, nível de confiança de 95%, $p < 0,05$) foram obtidos entre a massa característica da solução de referência e amostra sólida, para Cd e Pb, em cada vazão estudada.

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

²² BRANCALION, M. L., ARRUDA, M. A. Z., *Microchim. Acta* 150 (2005) 283-290.

4.7. Estequiometria da chama mais adequada para o sistema proposto

Brançalion²² verificou que chamas mais oxidantes, mas com menor vazão de ar e acetileno são mais favoráveis para a atomização de Cd utilizando a técnica TS-FF-AAS, quando o tubo metálico continha 6 furos de 3 mm² cada. Isto porque vazões maiores podem causar maior diluição dos analitos no feixe óptico.

Neste trabalho, foram utilizadas razões ar/acetileno iguais a 5, 6, 7, 8 e 9 para avaliação da estequiometria da chama mais adequada. Como a chama não permaneceu estável com vazões de ar e acetileno menores que 12 L min⁻¹ e 2 L min⁻¹, respectivamente, e vazões de acetileno superiores a 2,5 L min⁻¹ diminuía muito a vida útil dos tubos de atomização utilizados, vazões de ar e acetileno foram empregadas conforme segue: 12 e 2,4 L min⁻¹, 12 e 2 L min⁻¹, 14 e 2 L min⁻¹, 16 e 2 L min⁻¹ e 18 e 2 L min⁻¹.

A Figura 27 apresenta os resultados de massa característica, para Cd, obtidos nesta otimização.

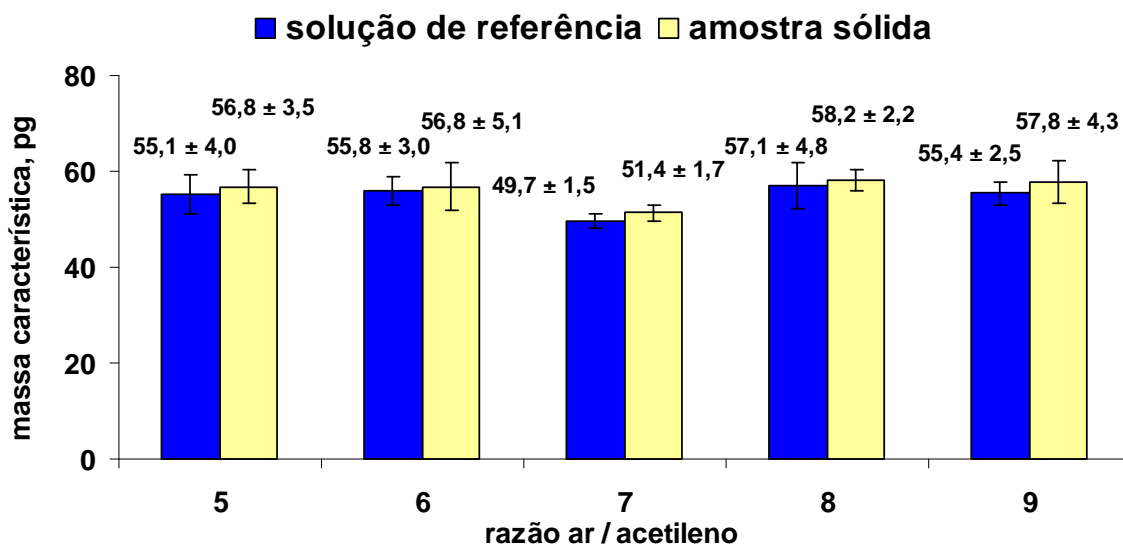


Figura 27. Estudo da razão ar/acetileno para a determinação de Cd. Vazão O₂: 1 L min⁻¹, tubo sem modificações, massa de Cd na solução de referência: 5 ng, massa de Cd na amostra sólida: 4,5 ng (10 mg de erva-mate); n = 5.

²² BRANCALION, M. L., ARRUDA, M. A. Z., *Microchim. Acta* 150 (2005) 283-290.

Diferenças menores que 15%, em sensibilidade, para Cd, foram observadas entre todas as vazões estudadas e valores estatisticamente iguais (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%, $p < 0,05$) foram obtidos entre todos os resultados de massa característica apresentados na Figura 27. Este fato era esperado, uma vez que a utilização de um tubo metálico sem nenhuma modificação na base não permite que a chama altere significativamente o ambiente de atomização, servindo apenas para aquecer o atomizador. Sendo assim, as variações nas vazões estudadas não devem ter alterado significativamente a temperatura no interior deste tubo. Adicionalmente, o Cd é um elemento relativamente volátil e não deve ter necessitado de um incremento de temperatura para melhorar a atomização. Como a razão ar/acetileno igual a 7 apresentou menor desvio entre as determinações realizadas, esta foi escolhida para os estudos posteriores.

Para Pb, diferenças de até 28%, entre as massas características, foram observadas entre as diversas razões ar/acetileno estudadas (Figura 28), demonstrando maior influência da chama no processo de atomização deste metal, em relação ao Cd.

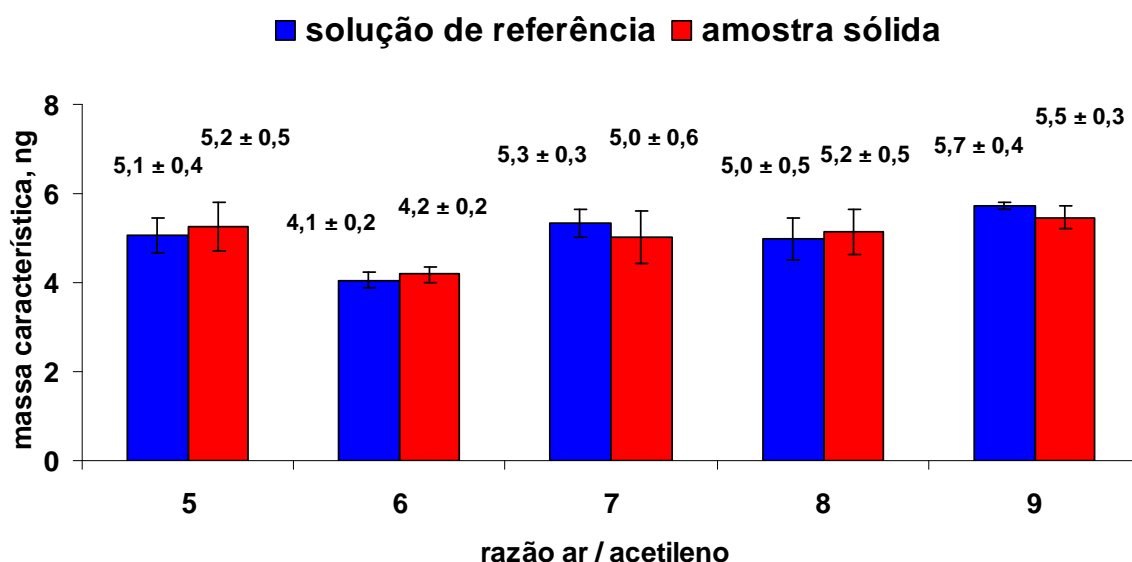


Figura 28. Estudo da razão ar/acetileno para a determinação de Pb. Vazão O_2 : 1 L min^{-1} , tubo com 12 furos, massa de Pb na solução de referência: 200 ng, massa de Cd na amostra sólida: 190 ng (20 mg de erva-mate); $n = 5$.

Estatisticamente, a razão ar/acetileno igual a 6 é diferente (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de 95%, $p < 0,05$) às demais razões. Certamente, em função de ser utilizado um tubo com 12 furos para este elemento, onde a chama entra no atomizador e participa muito mais do processo de atomização, em comparação a Cd, a alteração nas vazões de ar e acetileno influenciaram mais nos resultados de massa característica. Além de modificar o ambiente para a atomização, a alteração nas vazões dos gases deve proporcionar um incremento de temperatura no interior do tubo com 12 furos, favorecendo mais a atomização de Pb para algumas razões. Dessa forma, conclui-se que a razão ar/acetileno igual a 6, (correspondente as vazões de 12 L min^{-1} para ar e 2 L min^{-1} para acetileno) foi a que apresentou temperatura mais elevada e melhor ambiente para a atomização.

Para os tubos e vazões de ar e acetileno escolhidas para a determinação de Cd e Pb por MIC-FF-AAS, gráficos de temperatura ao longo da extensão dos tubos, com variação da vazão de O_2 de 1 a 2 L min^{-1} , são mostrados nas Figuras 29 e 30.

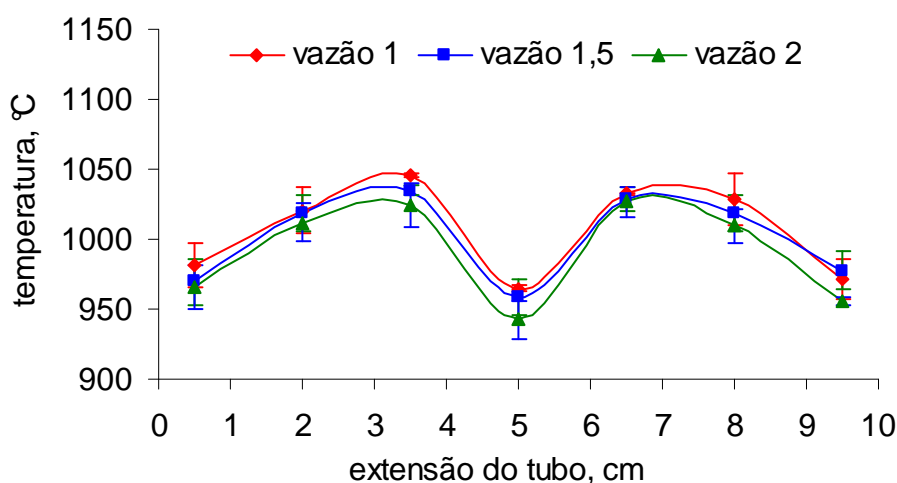


Figura 29. Temperatura ao longo do tubo utilizado para a determinação de Cd. Tubo: sem modificações. Vazão de ar e acetileno: 14 e 2 L min^{-1} . Vazões de O_2 em L min^{-1} ; $n = 3$.

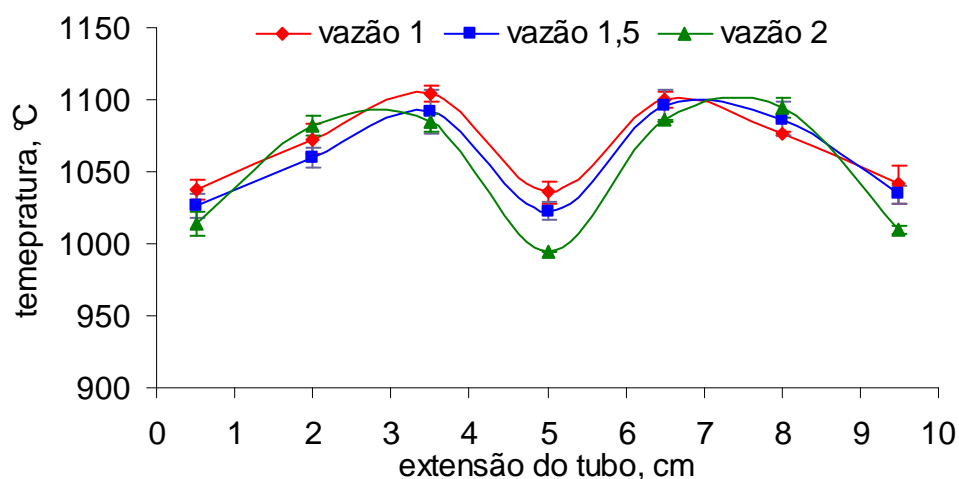


Figura 30. Temperatura ao longo do tubo utilizado para a determinação de Pb. Tubo: 12 furos. Vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹. Vazões de O₂ em L min⁻¹; n = 3.

Conforme mostrado nos gráficos das Figuras 29 e 30, a temperatura dos tubos varia de acordo com a sua extensão. Nas extremidades (pontos 0,5 e 9,5 cm) e no centro do tubo (ponto 5 cm), a temperatura é inferior se comparada com os demais pontos onde foi realizada a medição (pontos 2; 3,5; 6,5 e 8 cm). Provavelmente, a temperatura inferior nas extremidades seja devido ao maior contato do tubo, nesta região, com o ambiente e, no centro, em função de ser nesta posição a entrada de O₂.

Comparando a temperatura do tubo sem modificações na base e com 12 furos, verifica-se um incremento de temperatura em torno de 5% para o tubo com 12 furos. Este incremento, por ser relativamente discreto, indica que, além do aumento de temperatura, o fato da chama entrar no tubo com 12 furos, modificando o ambiente de atomização, também deve contribuir com a melhora nos resultados de massa característica para elementos relativamente menos voláteis, como ocorreu para o Pb neste trabalho.

4.8. Intervalo de massa de amostra possível de ser utilizada no sistema proposto

Para as soluções de referência de Cd e de Pb, a curva analítica obtida é mostrada nas Figuras 31 e 32.

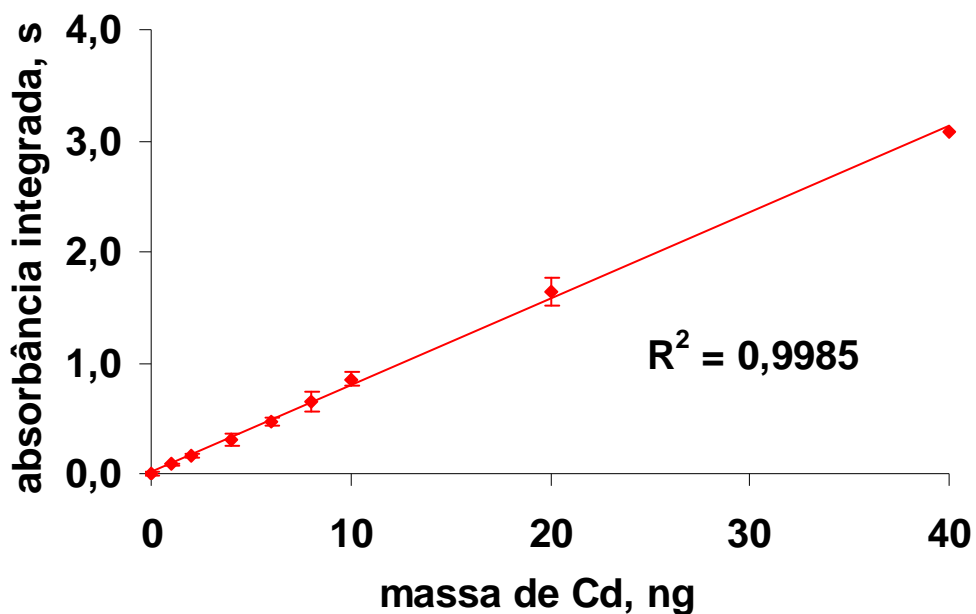


Figura 31. Curva analítica obtida para Cd. Vazão O_2 : 1 L min^{-1} , tubo sem modificações, vazão de ar e acetileno: 14 e 2 L min^{-1} ; $n = 5$.

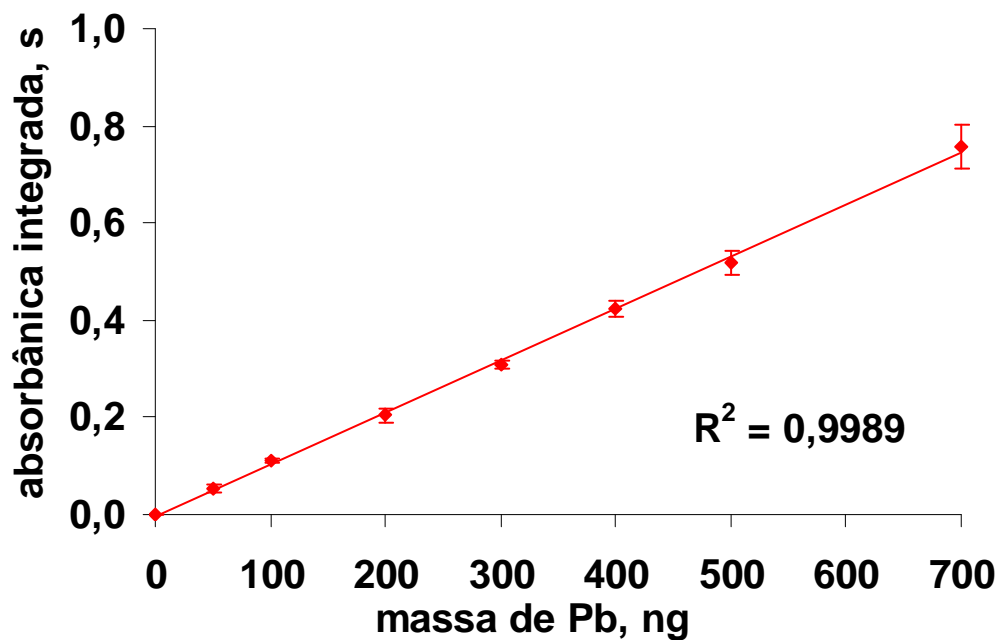


Figura 32. Curva analítica obtida para Pb. Vazão O_2 : 1 L min^{-1} , tubo com 12 furos, vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min^{-1} ; $n = 5$.

Para a faixa de massa de analito apresentada na Figura 31 (0 a 40 ng de Cd) e na Figura 32 (0 a 700 ng de Pb), verificou-se concordância para os resultados de absorvância obtidos (teste *Pearson r*).

Nas Figuras 33 e 34, são mostrados os resultados de concentração para Cd e Pb, respectivamente, em erva-mate, com o incremento de massa de amostra.

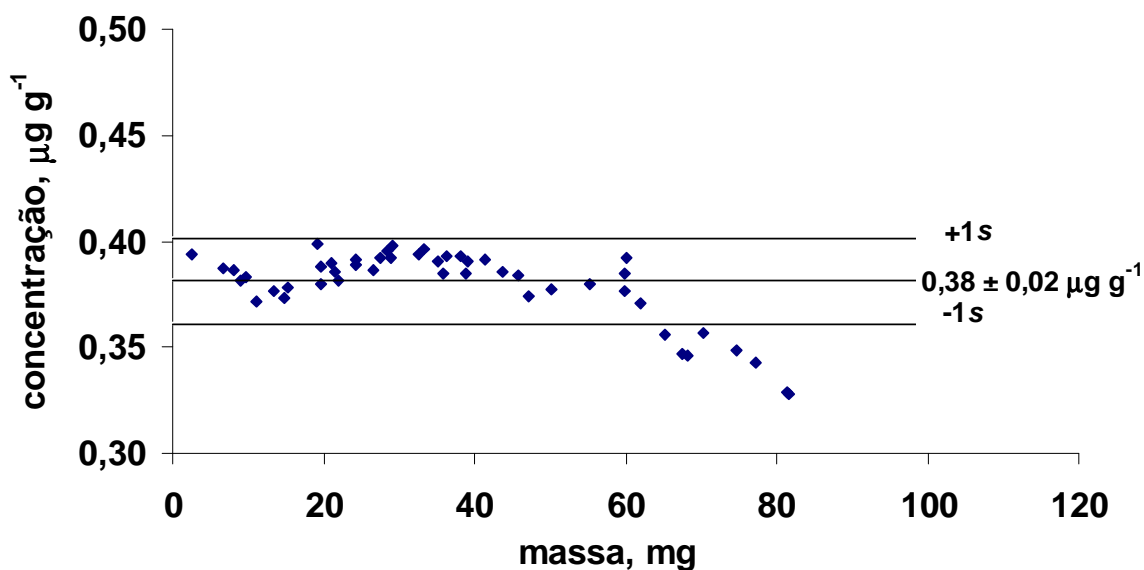


Figura 33. Resultados de concentração de Cd obtidos com o incremento de massa de amostra. Vazão O_2 : 1 L min^{-1} , tubo sem modificações, vazão de ar e acetileno: 14 e 2 L min^{-1} ; $n = 5$.

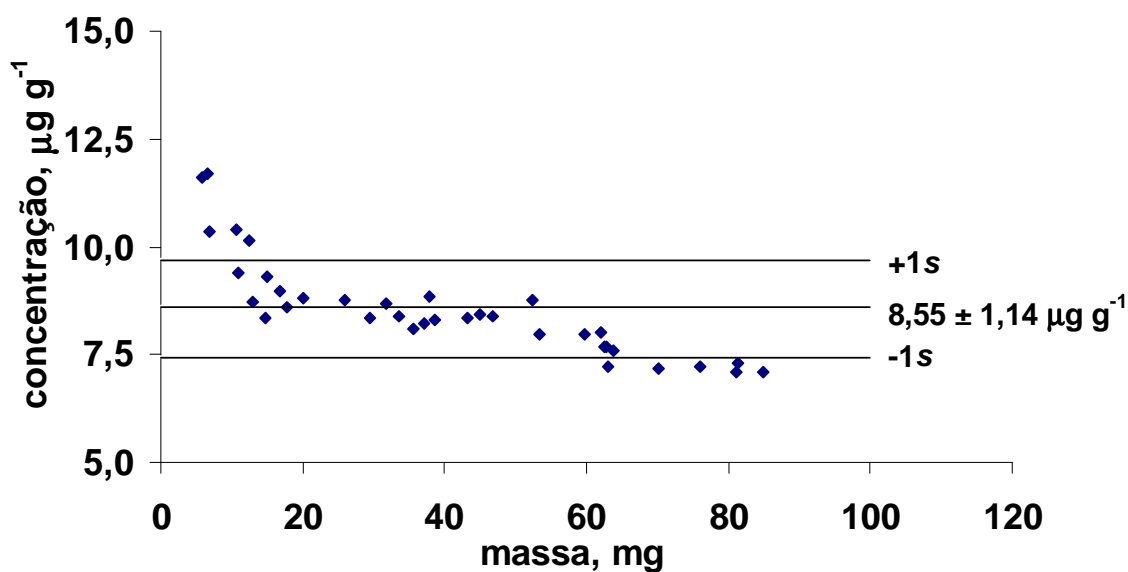


Figura 34. Resultados de concentração de Pb obtidos com o incremento de massa de amostra. Vazão O₂: 1 L min⁻¹, tubo com 12 furos, vazão de ar e acetileno: 12 e 2 L min⁻¹; n = 5.

Observa-se nas Figuras 33 e 34, a possibilidade de introdução de até 60 mg de amostra no sistema de combustão proposto. A partir desta massa, a concentração de ambos analitos é subestimada, impossibilitando o emprego de massas maiores de amostra no para quantificação de Cd e Pb.

Ainda, quando massas maiores que 60 mg são empregadas no processo de combustão, verifica-se que mais material sólido fica aderido nas paredes internas no sistema, necessitando este ser limpo entre cada queima de amostra (Figura 35).

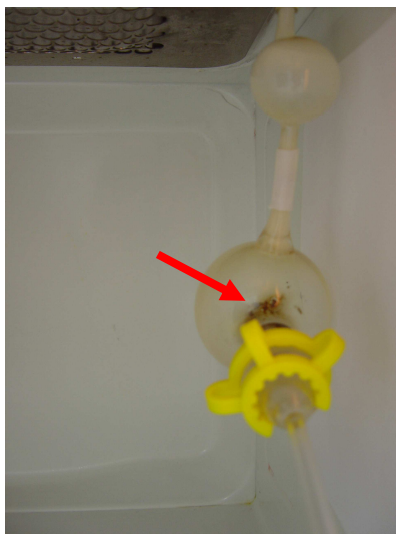


Figura 35. Câmara de combustão com material aderido nas paredes internas, após queima de amostras com massas superiores a 30 mg.

Sendo assim, definiu-se como limite de massa do sistema proposto o valor de 60 mg. Provavelmente, esta limitação de massa de amostra para ambos os analitos, é em função da configuração do sistema de combustão proposto, podendo ser avaliadas modificações futuras para possibilitar a ampliação desta faixa.

As Figuras 36 e 37 apresentam o perfil do sinal analítico para Cd e Pb, respectivamente, para solução de referência e diferentes amostras sólidas.

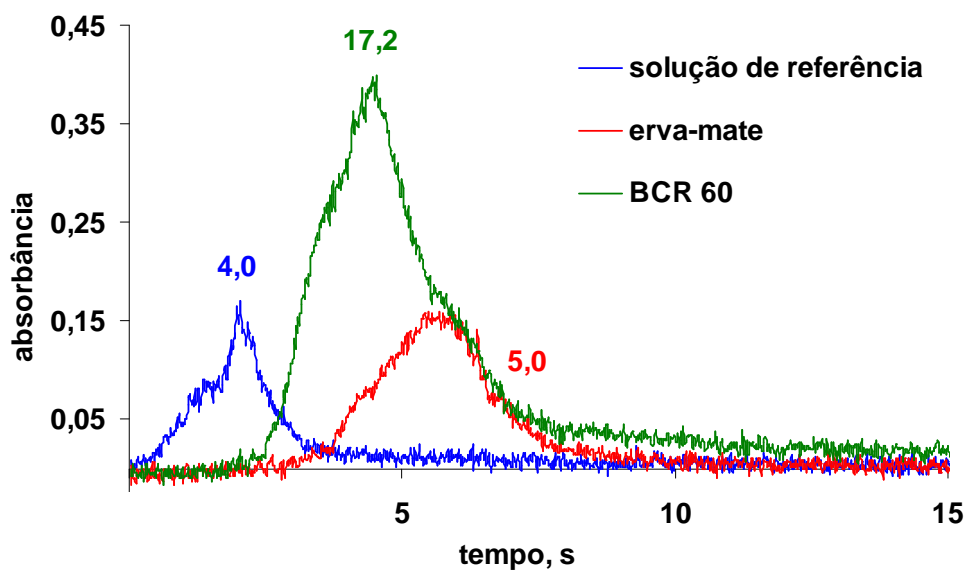


Figura 36. Perfil dos sinais analíticos para Cd após combustão de diferentes amostras, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados. Os valores indicam a massa de Cd em ng.

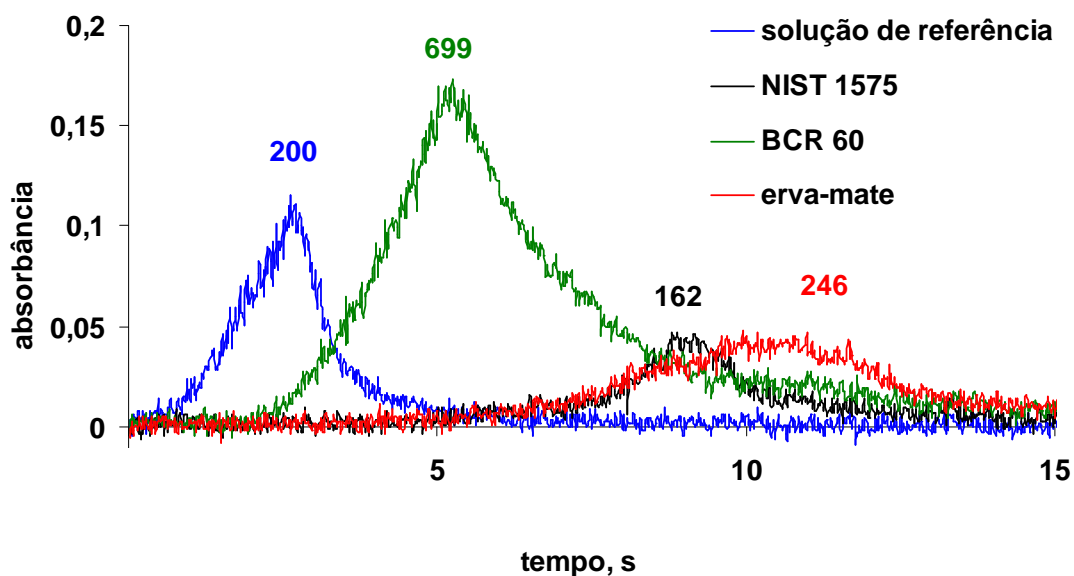


Figura 37. Perfil dos sinais analíticos para Pb após combustão de diferentes amostras, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados. Os valores indicam a massa de Pb em ng.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de concentração obtidos para Cd e Pb por MIC-FF-AAS, sendo estes comparados com materiais de referência certificados ou com resultados obtidos por GF AAS e/ou ICP-MS, após digestão ácida das amostras em forno de microondas com frascos fechados.

Tabela 4. Resultados para Cd e Pb em erva-mate e material de referência certificado (resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$)

Analito	Material	Valor certificado	Técnica		
			MIC-FF-AAS*	GF AAS**	ICP-MS**
Cd	Erva-mate	-	$0,45 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$
	BCR 60	$2,20 \pm 0,10$	$2,13 \pm 0,11$	-	-
Pb	Erva-mate	-	$9,81 \pm 0,34$	$9,56 \pm 0,33$	$9,53 \pm 0,17$
	BCR 60	$63,8 \pm 3,2$	$66,1 \pm 4,1$	-	-
	NIST 1575	$10,8 \pm 0,5$	$9,9 \pm 1,4$	-	-

* n = 5

** n = 3

Os valores de concentração, para Cd e Pb, obtidos por MIC-FF-AAS são estatisticamente iguais (análise de variância – ANOVA, intervalo de confiança de

95%, $p < 0,05$) aos valores certificados ou aos valores obtidos pelas técnicas de GF AAS e de ICP-MS.

Verificou-se ainda, o perfil do sinal de fundo, para Cd e Pb, em solução de referência e amostra sólida (aproximadamente 30 mg de erva-mate), conforme pode ser observado nas Figuras 38 e 39.

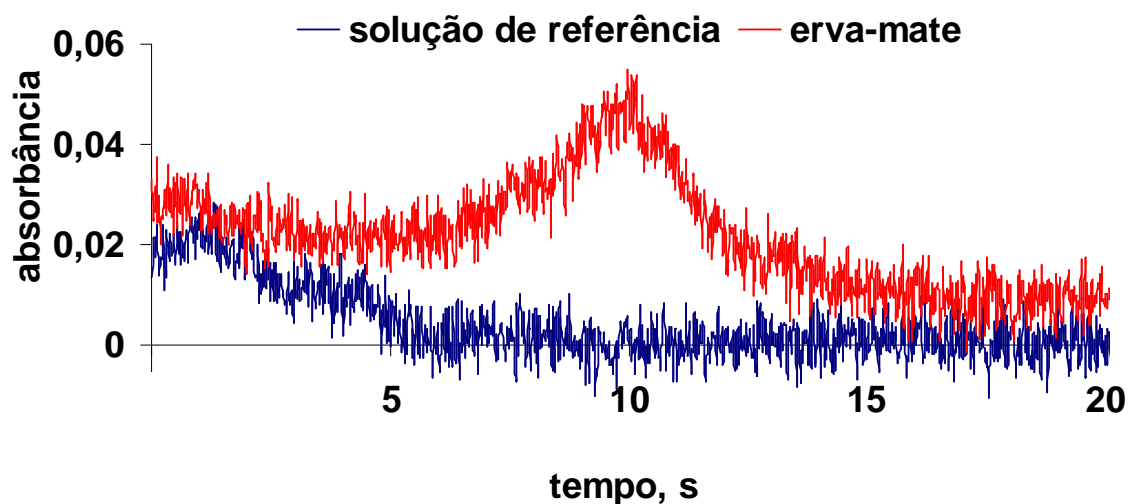


Figura 38. Perfil do sinal de fundo para Cd, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados.

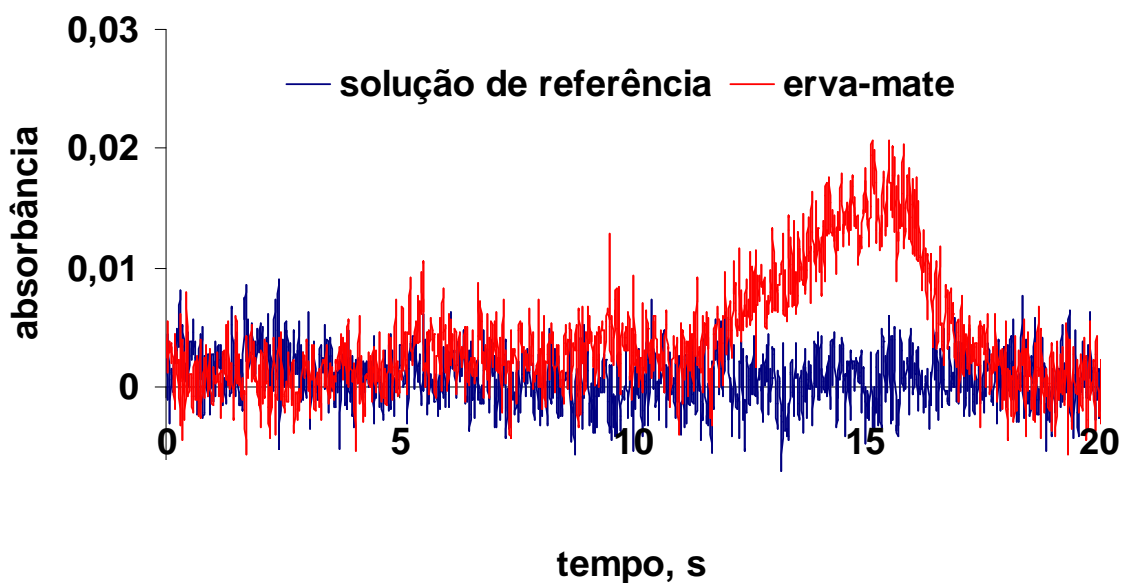


Figura 39. Perfil do sinal de fundo para Pb, utilizando os parâmetros instrumentais otimizados.

O valor de absorvância do sinal de fundo, em altura, foi de, aproximadamente, 0,06 para Cd e 0,02 para Pb. Campos *et al.*²⁷ obtiveram os valores de 0,06 para Cd e 0,075 para Pb, para combustão de 0,7 e 0,5 mg de tecido vegetal, respectivamente. Considerando que, no sistema proposto, foram queimados 30 mg de amostra, verifica-se menos problema em termos de correção de fundo, provavelmente em função da maior difusão dos vapores após combustão, já que a distância percorrida, do sistema de combustão até o sistema de atomização, em relação ao sistema utilizado por Campos *et al.*,²⁷ é consideravelmente maior.

Embora os valores possam ser desconsiderados, pois não indicam problemas em relação à correção para ambos os metais, pode-se verificar que, como esperado, este foi maior para a amostra sólida, em relação à solução de referência, tanto para Cd como para Pb. Provavelmente, maior número de espécies são formadas durante a atomização dos analitos da amostra, em relação a solução de referência, justificando o sinal de fundo superior para a erva-mate.

Comparando o perfil do sinal de fundo entre Cd e Pb, verificou-se que este foi maior para Cd, provavelmente em função do uso de tubo sem modificações na base, em comparação a Pb, onde utilizou-se tubo metálico com 12 furos. Desta forma, acredita-se que a chama do sistema de atomização contribua no ambiente para a atomização, em especial para Pb, o que pode explicar o motivo pelo qual o valor de sinal de fundo tenha sido menor.

Por fim, foram determinados os limites de detecção e quantificação absolutos (em massa), sendo que, como branco analítico, foi considerado o valor obtido pela combustão do papel de filtro utilizado no procedimento proposto. Foram obtidos os valores de 0,16 e 0,54 ng para Cd e 14,4 e 48 ng para Pb, como valores de LD e LQ, respectivamente. Considerando-se a combustão de 60 mg de amostra, obtêm-se como limites de quantificação 9,0 ng g⁻¹ e 0,8 µg g⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente. Ainda, determinou-se a concentração de Cd e Pb em diversas marcas de erva-mate (Tabela 5) e a frequência analítica do método, que foi de 20 determinações por hora (incluindo a pesagem da amostra).

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

Tabela 5. Concentração de Cd e Pb em diferentes ervas-mate (resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra	Cd		Pb	
	MIC-FF-AAS*	ICP-MS**	MIC-FF-AAS*	ICP-MS**
Erva-mate A	0,45 ± 0,02	0,43 ± 0,02	9,81 ± 0,34	9,53 ± 0,17
Erva-mate B	0,90 ± 0,05	0,88 ± 0,02	< 0,4	0,32 ± 0,03
Erva-mate C	0,80 ± 0,06	0,76 ± 0,03	< 0,4	0,20 ± 0,04
Erva-mate D	0,43 ± 0,01	0,45 ± 0,02	< 0,4	0,25 ± 0,02
Erva-mate E	0,61 ± 0,02	0,59 ± 0,02	4,21 ± 0,18	3,98 ± 0,10

*n = 5 **n=3

De acordo com a Tabela 5, verifica-se que a concentração de Cd nas amostras de erva-mate estão acima do valor permitido pela OMS ($0,3 \mu\text{g g}^{-1}$). Já para Pb, nenhuma amostra apresentou valor acima do permitido por este órgão ($10 \mu\text{g g}^{-1}$). Os valores obtidos para Cd e Pb por MIC-FF-AAS são estatisticamente iguais aos resultados obtidos por ICP-MS, após digestão por via úmida das amostras (teste *t-student*, nível de confiança de 95%, $p < 0,05$).

Também, foram comparados alguns parâmetros do procedimento proposto com outros procedimentos para análise de amostras sólidas por F AAS e de soluções por F AAS (Tabela 6).

Tabela 6. Massa de amostra (m), limite de detecção e massa característica em diferentes técnicas de absorção atômica com chama.

Técnica	Cd			Pb		
	m (mg)	LD (ng g ⁻¹)	m ₀ (ng)	m (mg)	LD (ng g ⁻¹)	m ₀ (ng)
MIC-FF-AAS	60	2,7	0,05	60	240	4,1
F AAS ¹⁸	-	10.10 ^{3**}	1,08*	-	100. 10 ^{3**}	40*
SS-F AAS ⁷⁶	25	14,8	0,05	50	201	1,0
SS-F AAS ²⁶	10	30	0,2	10	1620	4,4
SS-F AAS ²⁷	2	-	0,006	2	-	0,35

* 100 µL

** decomposição de 100 mg de amostra, com aferição a 25 mL.

Pode-se observar um incremento de 22 vezes para Cd e 10 vezes para Pb, em termos de massa característica do método proposto em relação à análise de soluções digeridas por F AAS. Para Cd e Pb, a massa de amostra possível de ser empregada no sistema foi a maior dentre as demais técnicas.

Para Cd, o limite de detecção foi o melhor, dentre as técnicas que apresentaram este parâmetro e relacionadas na Tabela 6. A massa característica obtida foi igual ao método proposto por Saidelles⁷⁶ e melhor que o método proposto por Campos *et al.*²⁶ (introdução dos vapores da queima via câmara de nebulização).

No caso do Pb, o LD foi pior somente se comparado ao sistema proposto por Saidelles.⁷⁶ A massa característica foi semelhante ao trabalho de Campos *et al.*²⁶ (introdução dos vapores da queima via câmara de nebulização).

Em comparação ao trabalho de Campos *et al.*²⁷ (introdução direta dos vapores gerados em um tubo posicionado sobre a chama do espectrômetro), a massa característica do método proposto foi superior para os dois elementos estudados. Provavelmente, a eficiência de transporte dos vapores no método de

¹⁸ BERNDT, H., GÁSPÁR, A., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.²⁶ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.⁷⁶ SAIDELLES, A. P. F., Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFSM, Santa Maria/RS, 1998.

Campos *et al.*²⁷ é superior ao procedimento proposto, mesmo porque a distância entre a câmara de combustão e o espectrômetro e a vazão de O₂ empregada, são maiores para a técnica MIC-FF-AAS, havendo maior dispersão dos vapores gerados no processo de combustão.

²⁷ CAMPOS, R. C. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

5. CONCLUSÃO

O sistema proposto para a determinação de Cd e Pb em plantas é inédito no que diz respeito ao acoplamento de um sistema de combustão de amostras sólidas, iniciada por radiação microondas, com a técnica de espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama.

Assim, a etapa de decomposição da amostra (e todas as desvantagens assim associadas) foi eliminada, e seu acoplamento direto com a atomização empregando tubo metálico permitiu melhores resultados referentes à sensibilidade e LQ, com relação a sistemas convencionais baseados na decomposição da amostra e atomização por F AAS.

O procedimento utilizado para a verificação da potência real absorvida em diferentes posições da cavidade do forno de microondas doméstico, empregado para o sistema de combustão, possibilitou a identificação da posição de maior incidência de microondas, auxiliando na escolha do local mais adequado para o posicionamento da câmara de combustão utilizada. Consequentemente, variações significativas na potência absorvida puderam ser evitadas, colaborando com a repetitividade do processo de combustão.

O sistema de combustão proposto (câmara de vidro, plataforma de quartzo e tubulações para transferência dos produtos da combustão) mostrou-se de fácil montagem e limpeza, sendo possível de ser adaptado a espectrômetros de absorção atômica com chama convencionais. Modificações, com o objetivo de minimizar a condensação dos produtos da combustão nas paredes internas da câmara de combustão e reduzir a distância entre sistema de combustão e atomização, ainda podem ser efetivadas.

A possibilidade de calibração com solução de referência adsorvida em papel de filtro é uma vantagem em comparação a todos os demais métodos de

análise direta de sólidos por F AAS, demonstrando maior praticidade e menor custo. Ainda, em relação à análise direta de sólidos, o valor do sinal de fundo observado na análise das amostras sólidas foi relativamente baixo, quando comparado a outros sistemas de combustão de amostras sólidas acoplados a espectrômetros de absorção atômica com chama.

Finalmente, foram observados resultados concordantes na determinação de Cd e Pb em amostras de tecido vegetal, em comparação com valores certificados e as técnicas de GF AAS e ICP-MS (após decomposição por via úmida). Dessa forma, a quantificação de metais em diferentes materiais sólidos por MIC-FF-AAS pode ser investigada, tornando-se uma alternativa promissora, aliando as vantagens da combustão de amostras sólidas e da espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABU-SAMRA, A., MORRIS, J. S., KOIRTYOHANN, S. R., Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, *Anal. Chem.* **47** (1975).
2. ALLOWAY, B. J., *Heavy metals in soils*, New York: John Wiley, 1993. 339p.
3. ALVARADO, J., JAFFÉ, R., Determination of lead by atomic absorption spectrometry using tube-in-flame atomization and solid sampling, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1297-1300.
4. ALVARADO, J., JAFFÉ, R., Tube in flame atomisation: a way of enhancing detection limits in flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 37-40.
5. ARAÚJO, C. C. L., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREGA, J. A., Microwave single vessel acid-vapor extraction: effect of experimental parameter on Co and Fe determination in biological samples, *Microchim. Acta* **144** (2004) 81-85.
6. ARDUINI, I., GODBOLD, D. L., ONNIS, A., Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings, *Physiol. Plantarum* **97** (1996) 111-117.

7. ARRUDA, M. A. Z., FOSTIER, A. H., KRUG, F. J., On-line microwave-assisted sample decomposition for lead determination in fish slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* **8** (1997) 39-45.
8. ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Quím. Nova* **20** (1997) 638-643.
9. BAKER A. J. M., Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals, *J. Plant Nutrit.* **3** (1981) 643-654.
10. BARCELÓ, J., POSCHENRIEDER, C., Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados, *Suelo y Planta* **2** (1992) 345-361.
11. BARIN, J. S., *Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microondas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2003.
12. BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N., *Flame and combustion*, New York: Chapman and Hall, 1985. 308p.
13. BELARRA, M. A., RESANO, M., CASTILLO, J. R., Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 489-494.
14. BELARRA, M. A., RESANO, M., VANHAECKE, F., MOENS, S., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* **21** (2002) 828-839.

15. BENDICHO, C., LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 353-374.
16. BERNDT, H., DAVIES, J., Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **479** (2003) 215-223.
17. BERNDT, H., GÁSPÁR, A., Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: a new method, *Anal. Chem.* **72** (2000) 240-246.
18. BERNDT, H., GÁSPÁR, A., Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a sample method for trace element determination with microsamples in the µg/l concentration range, *Spectrochim. Acta Part B* **55** (2000) 587-597.
19. BERNDT, H., Probeneintragssystem mit probenverbrennung oder probenvorverdampfung für die direkte feststoffanalyse und für die lösungsspektralanalyse, *Spectrochim. Acta Part B* **39** (1984) 1121-1128.
20. BERNDT, H., RATKA, A., Beam-injection flame furnace AAS: comparison of different nozzle types for beam generation and application of sub-critical liquid carbon dioxide as carrier and gas pressure pump, *Anal. Bioanal. Chem.* **378** (2004) 416-422.
21. BEZUR, L., VARGA, J., Development of thermo-AAS instrumentation to evaluate the volatilization of metals from different matrices, *Microchem. J.* **51** (1995) 319-330.
22. BRANCALION, M. L., ARRUDA, M. A. Z., Avaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for cd determination by TS-FF-AAS, *Microchim. Acta* **150** (2005) 283-290.

23. BRANCALION, M. L., *Avaliação de aspectos configuracionais e analíticos da técnica TS-FF-AAS*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2006.
24. BURNS, D. T., ATKINSON, G. D., CHIMPALEE, N., HARRIOTT, M., Determination of lead in copper based alloys using a modified quartz tube atom trap and flame atomic-absorption spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **331** (1988) 814-817.
25. CAL-PRIETO, M. J., SOTELO, M. F., CARLOSENA, A., ANDRADE, J. M., MAHÍA, P. L., MUNIATEGUI, S., PRADA, D., Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* **56** (2002) 1-51.
26. CAMPOS, R. C., CURTIUS, A. J., BERNDT, H., A new technique for the direct analysis of combustible solids by flame atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* **1** (1990) 66-71.
27. CAMPOS, R. C., CURTIUS, A. J., BERNDT, H., Combustion and volatilisation of solid samples for direct atomic absorption spectrometry using silica or nickel tube furnace atomisers, *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 669-673.
28. CAMPOS, R. C., *Estudo de uma nova técnica de introdução de amostras sólidas combustíveis para determinação de elementos voláteis por espectrometria de absorção atômica com chama*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro/RJ, 1988.
29. COSTA, A. B., MATTOS, J. C. P., MÜLLER, E. I., PANIZ, J. N. G., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M., Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **60** (2005) 583-588.

30. COSTA, A. B., *Procedimento para a determinação de cádmio para análise de amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica com chama (SSA-F AAS)*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.
31. COUDERT, M. A., VERGNAUD, J. M., Atomic absorption spectrometry for direct determination of metals in powders, *Anal. Chem.* **42** (1970) 1303-1304.
32. De la GUARDIA, M., CARBONELL, V., MORALES-RUBIO, A., SALVADOR, A., On-line microwave-assisted digestion of solid samples for their flame atomic spectrometric analysis, *Talanta* **40** (1993) 1609-1617.
33. De la GUARDIA, M., CARBONELL, V., SALVADOR, A., BURGUERA, J. L., BURGUERA, M., On-line microwave oven digestion flame atomic absorption analysis of solid samples, *Anal. Chim. Acta* **238** (1990) 417-421.
34. DELVES, H. T., A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst* **95** (1970) 431-438.
35. DUARTE, R. P. S., PASQUAL, A., Avaliação do cádmio, chumbo, níquel e zinco em solos, plantas e cabelos humanos, *Energia na Agricultura* **15** (2000) 46-58.
36. FLORES, E. M. M., BARIN, J. S., KNAPP, G., MEDEIROS, J. A., Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* **76** (2004) 3525-3529.
37. FLORES, E. M. M., COSTA, A. B., MARTINS, A. F., BARIN, J. S., PANIZ, J. N. G., DRESSLER, V. L., Direct flame solid sampling for atomic absorption spectrometry: determination of copper in bovine liver, *Spectrochim. Acta Part B* **56** (2001) 1875-1882.

38. FLORES, E. M. M., COSTA, A. B., MARTINS, A. F., MÜLLER, E. I., PANIZ, J. N. G., DRESSLER, V. L., Cadmium determination in biological samples by direct solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 2187-193.
39. FLORES, E. M. M., *Procedimento combinado para decomposição e determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica e desenvolvimento de gerador de hidretos em microescala*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 1997.
40. FLÓRIÁN, K., HASSLER, J., PLIESOVSKÁ, N., SCHRÖN, W., Direct spectrochemical analysis of solids: a method for characterization of sediments, *Microchem. J.* **54** (1996) 375-383.
41. FUENTE, M. A., JUÁREZ, M., Rapid determination of calcium, magnesium, sodium and potassium in milk by flame atomic spectrometry after microwave oven digestion, *Analyst* **120** (1995) 107-111.
42. FULLER, C. W., Determination of trace elements in titanium (IV) oxide pigments by atomic-absorption spectrometry using an aqueous slurry technique, *Analyst* **101** (1976) 961-965.
43. GOTTFRIED, B. S., LEE, C. J., BELL, K. J., The Leidenfrost phenomenon: film boiling of liquid droplets on a flat plate, *Int. J. Heat Mass Transfer.* **9** (1966) 1167-1187.
44. GOVINDARAJU, K., HERMANN, R., MEVELLE, G., CHOUARD, C., Solid sampling flame atomic absorption determination of cesium in silicate rock samples, *At. Absorp. Newsl.* **4** (1973) 73-76.

45. GOVINDARAJU, K., HERMANN, R., MEVELLE, G., CHOUARD, C., Solid sampling atomic absorption determination of lead in rock samples using the iron screw rod technique, *Anal. Chem.* **12** (1974) 1672-1675.
46. GUSSARSSON, M., ADALSTEINSSON, P. J., ASP, H., Cadmium and copper interactions on the accumulation and distribution of Cd and Cu in birch (*Betula pendula* Roth) seedlings, *Plant and Soil* **171** (1995) 185-187.
47. KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., *Trace elements in soils and plants*, Flórida: CRC Press, Inc., 1984. 315p.
48. KÁNTOR, T., FODOR, P., PUNGOR, E., Determination of traces of lead, cadmium and zinc in copper by arc-nebulization and flame atomic absorption technique, *Anal. Chem. Acta* **102** (1978) 15-23.
49. KÁNTOR, T., PÓLOS, L., FODOR, P., PUNGOR, E., Atomic-absorption spectrometry of laser-nebulized samples, *Talanta* **23** (1976) 585-586.
50. KASHIKI, M., OSHIMA, S., A new method for the nebulization of solid samples for atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* **51** (1970) 387-392.
51. KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B., *Introduction to microwave sample preparation – theory and practice*, ACS Professional Reference Book: Washington D. C., 1988.
52. KRIVAN, V., FRIESE, K-C., SCHUIERER, O., Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high purity tantalum powders, *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996) 1223-1233.

53. KRUG, F. J., Apostila *Método de preparo de amostras*, VI Workshop sobre preparo de amostras, 6.^a Edição, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2006. 282p.
54. KURFÜRST, U., *Solid sample analysis*, Berlin: Springer, 1998. 423p.
55. L'VOV, B. V., The analytical use of atomic absorption spectra, *Spectrochim. Acta Part 17* (1961) 761-770.
56. L'VOV, B. V., Trace characterization of powers by atomic-absorption spectrometry, *Talanta 23* (1976) 109-118.
57. LANGMYHR, F. J., Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst 104* (1979) 993-1015.
58. LANGMYHR, F. J., The solid sampling technique of atomic absorption spectrophotometry – what can the method do?, *Fresenius Z. Anal. Chem. 322* (1985) 654-656.
59. LARINI, L., *Toxicologia*, Manole Ltda.: São Paulo, 1997.
60. LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUE, S., PRADA, D., Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta 56* (2002) 1-51.
61. MAGALHÃES, C. E. C., KRUG, F. J., FOSTIER, A. H., BERNDT, H., Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom. 12* (1997) 1231-1234.
62. MATUSIEWICZ, H., Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B 52* (1997) 1711-1736.

-
63. MESKO, M. F., *Combustão iniciada por microondas em sistema fechado para a decomposição de amostras biológicas*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2004.
64. MESKO, M. F., MORAES, D. P., BARIN, J. S., DRESSLER, V. L., KNAPP, G., FLORES, E. M. M., Digestion of biological materials using the microwave-assisted sample combustion technique, *Microchem. J.* **82** (2006) 183-188.
65. MESTER, Z., STURGEON, R. (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis*, Amsterdam: Elsevier, 2003.
66. Milestone, *Application notes for digestion*, Milestone, Itália: 2006.
67. MORAES, D. P., *Decomposição de elastômeros por combustão iniciada por microondas em sistema fechado*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2006.
68. MORTARI, S. R., *Desenvolvimento de procedimento para a determinação de selênio em cabelos por HG AAS*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 1997.
69. NASCENTES, C. C., ROSINI, F., NÓBREGA, J. A., Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas, *Quím. Nova* **27** (2004) 1012-1015.
70. NÓBREGA, J. A., NASCENTES, C. C., KAMOGAWA, M. Y., FERNANDES, K. G., ARRUDA, M. A. Z., NOGUEIRA, A. R. A., Direct determination of Cu, Mn, Pb and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **60** (2005) 749-753.

71. NÓBREGA, J. A., TREVISAN, L. C., ARAÚJO, G. C. L., NOGUEIRA, A. R. A., Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation, *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 1855-1876.
72. OLIVEIRA, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 174-182.
73. ROBINSON, J. W., Observations in atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* **27** (1962) 465-469.
74. ROSSBACH, M., GROBECKER, K., Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, *Accred. Qual. Assur.* **4** (1999) 498-503.
75. SAIDELLES, A. P. F., *Determinação de cádmio, cobre e chumbo por F AAS e GF AAS em plantas medicinais empregando amostragem direta de sólidos*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2005.
76. SAIDELLES, A. P. F., *Procedimento de decomposição de amostras de cabelo em microfrascos de polipropileno para a determinação de arsênio por HG AAS*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 1998.
77. SHAW, A. J., *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*, New York: CRC, 1989. 355p.
78. SMITH, F. E., ARSENAULT, E. A., Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* **43** (1996) 1207-1268.

79. SOARES, C. R. F. S., ACCIOLY, A. M. A., MARQUES T. C. L. L. S. M., SIQUEIRA, J. O., MOREIRA, F. M. S., Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco, *Rev. Bras. de Fisiol. Veg.* **13** (2001) 302-315.
80. SPERLING, K. R., *Determination of Cd traces in environmental samples, Fortschritte in der atomspektrometrischen spurenanalytic*, Band 2, ed B. Welz, VCH: Weinheim, 1984. 385-401.
81. TREVISAN, L. C., NOGUEIRA, A. R. A., NÓBREAGA, J. A., Single vessel procedure for acid vapor partial digestion of bovine liver in a focused microwave: multielement determination by ICP-OES, *Talanta* **61** (2003) 81-86.
82. VALE, M. G. R., OLESZCZUK, N., Dos SANTOS, W. N. L., Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – a critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spect. Reviews* **41** (2006) 377-400.
83. VANHAECKE, F., RESANO, M., VERSTRAETE, M., MOENS, L., DAMS, R., Multielement analysis of polyethylene using solid sampling electrothermal vaporization ICP mass spectrometry, *Anal. Chem.* **72** (2000) 4310-4316.
84. VENGHIATTIS, A. A., A technique for the direct sampling of solids without prior dissolution, *At. Absorp. Newsl.* **6** (1967) 9.
85. WANG, G., SU, M-Y., CHEN, Y-H., LIN, F-F., LUO, D., GAO, S-F., Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China, *Environ. Pollut.* **144** (2006) 127-135.

-
86. WATLING, R. J., The use of a slotted quartz tube for the analysis of trace metals in fresh water, *Water SA* **3** (1977) 218-220.
 87. WELZ, B., Atomic absorption spectrometry – pregnant again after 45 years, *Spectrochim. Acta Part B* **54** (1999) 2081-2094.
 88. WELZ, B., SPERLING, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VHC, 1999. 941p.
 89. WILLIS, J. B., Atomic absorption spectrometric analysis by direct introduction of powders into the flame, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1752-1758.
 90. World Health Organization, *Quality control methods for medicinal plant materials*, disponível em <http://www.who.int/medicines>, acessado em 17/10/2006.
 91. YBÁÑEZ, N., CERVERA, M. L., MONTORO, R., Comparison of dry mineralization and microwave-oven digestion for the determination of arsenic in mussel products by platform in furnace Zeeman-effect atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Spectrom.* **6** (1991) 379-384.
 92. ZEISLER, R., Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1998) **360** 376-379.
 93. ZLOTORZYNSKI, A., The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **25** (1995) 43-76.