

## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---

Este capítulo foi subdividido em três partes principais. Na primeira parte são mostrados e discutidos os valores de concentração de cádmio, cobre e chumbo nas amostras de plantas medicinais utilizadas neste estudo. Os testes e a determinação de cádmio e cobre feitos por DSS-GF AAS são apresentados na segunda parte. E na última parte, são discutidos os testes para adequação das condições de operação à determinação de cádmio, cobre e chumbo por SS-F AAS.

#### 4.1. Determinação de cádmio, cobre e chumbo em plantas por GF AAS após decomposição ácida das amostras

Inicialmente, avaliou-se as concentrações de cádmio, cobre e chumbo nas amostras de folhas de plantas medicinais decompostas com ácido. A determinação da concentração dos elementos nas amostras foi feita por GF AAS. As amostras de referência certificadas também foram analisadas e utilizadas para a validação do procedimento analítico proposto neste estudo (Tabela 8).

Tabela 8. Concentração de cádmio, cobre e chumbo por GF AAS após decomposição das amostras em meio ácido (n = 4, valores em  $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Amostras	cádmio	cobre	chumbo
<i>apple leaves</i> (NIST 1515)	não analisado	$5,61 \pm 0,15$ *	$0,47 \pm 0,06$ *
<i>olive leaves</i> (BCR 62)	$0,09 \pm 0,02$ *	não analisado	não analisado
Boldo	$0,05 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,15$	$0,45 \pm 0,03$
Carvalhinho	$0,13 \pm 0,01$	$7,40 \pm 0,18$	$1,06 \pm 0,13$
Diurético	$0,15 \pm 0,01$	$8,16 \pm 0,40$	não analisado
Ginseng	$0,10 \pm 0,01$	$3,62 \pm 0,25$	$0,32 \pm 0,01$

\* Valores certificados para cádmio, cobre e chumbo:  $0,10 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $5,64 \pm 0,24 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,470 \pm 0,024 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Como pode ser observado na Tabela 8, os valores obtidos para as amostras de referência não indicaram diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre os valores certificados para cádmio, cobre e chumbo e os determinados por GF AAS. Para as amostras de *apple leaves* para cádmio, *olive leaves* para cobre e chumbo, e diurético para chumbo não foram

determinados as concentrações dos respectivos elementos. Estes resultados confirmaram a ausência de perdas ou de contaminação durante o procedimento de preparo das amostras das plantas medicinais utilizadas neste estudo. Assim sendo, as concentrações de cádmio, cobre e chumbo medidas desta maneira puderam ser usadas como referência no presente trabalho.

#### **4.2 Determinação por DSS-GF AAS**

Inicialmente, foram feitos estudos para a otimização das condições de trabalho para análise direta de sólidos por GF AAS. As condições estudadas foram: temperatura de pirólise e de atomização, necessidade de uso de modificador químico e relação entre a massa de amostra introduzida no atomizador e a massa característica. As medições foram feitas em absorvância integrada e alguns resultados foram convertidos em massa característica para facilitar a interpretação dos resultados.

##### **4.2.1 Otimização da temperatura de pirólise e atomização**

Para cádmio, primeiramente, foram realizados alguns testes sem o emprego de modificador químico. Entretanto, foram observados sinais de fundo elevados (Figura 16). Os sinais apresentados na Figura 16 são referentes apenas às amostras de carvalhinho. Porém, semelhante perfil do sinal foi observado, também, para as outras amostras. Não foi possível a determinação de cádmio, nestas condições, em vista do elevado sinal de fundo, que não pode ser adequadamente compensado com o corretor de fundo empregado (lâmpada de deutério). Para contornar este problema, o uso de Pd como modificador químico foi então investigado para a determinação de cádmio <sup>12</sup>. Com o uso deste modificador, observou-se uma redução de cerca de 90% do sinal de fundo, para todas as condições de temperaturas estudadas.

---

<sup>12</sup> Belarra, M., et al., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 787-795.

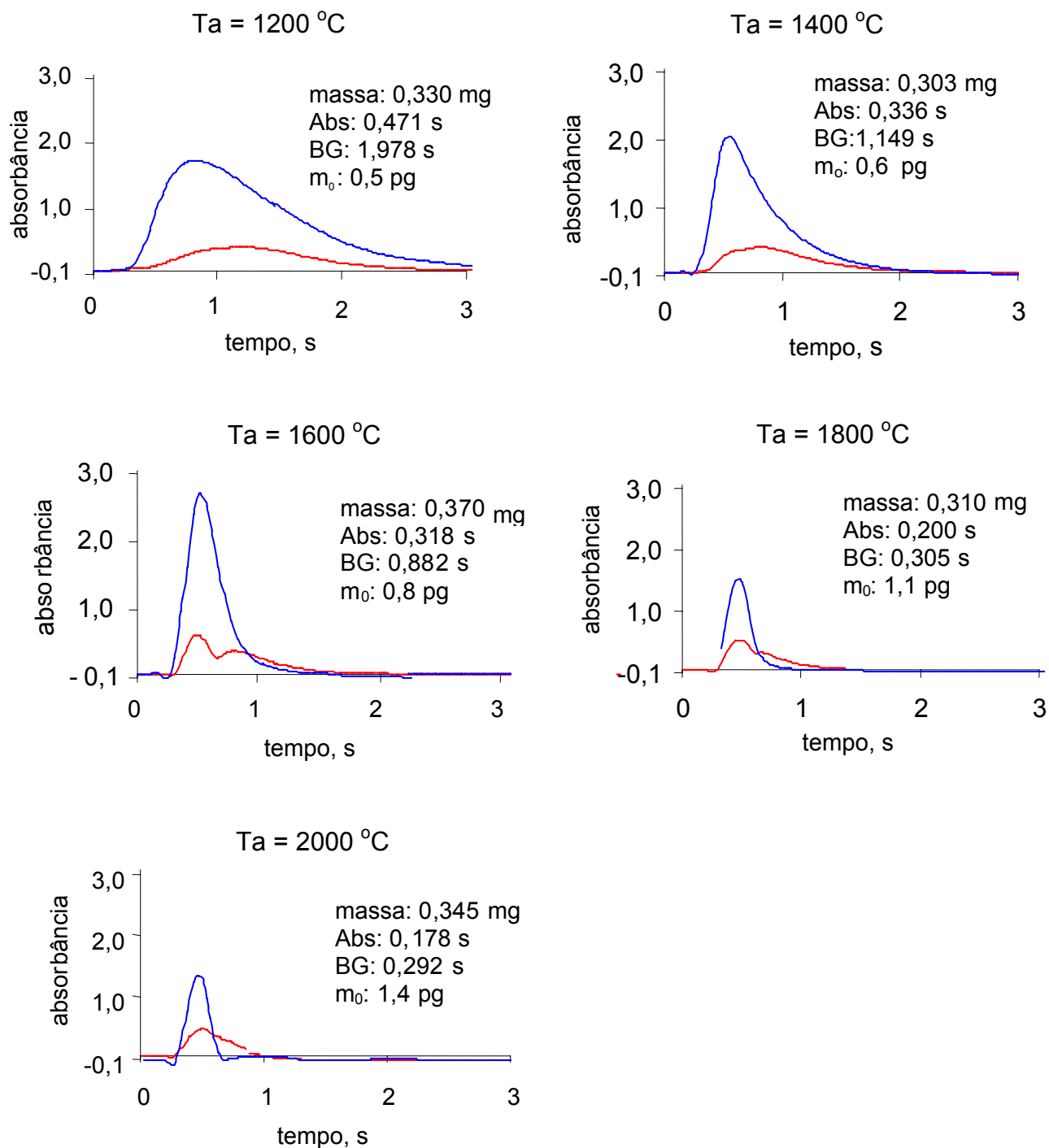
**Cádmio**

Figura 16. Perfil do sinal analítico (em vermelho) e sinal de fundo (em azul) para cádmio em carvalhinho, sem o uso de modificador, em função da temperatura de atomização (Ta). A temperatura de pirólise foi mantida em 650 °C.

As curvas da temperatura de pirólise e atomização, de cádmio, utilizando 10  $\mu\text{g}$  Pd, são mostradas na Figura 17. Nota-se que, durante a pirólise, e com temperatura atomização fixa de 2000  $^{\circ}\text{C}$ , o sinal analítico se mantém constante até cerca de 650  $^{\circ}\text{C}$ . Durante a etapa de atomização, com temperatura de pirólise fixa em 650  $^{\circ}\text{C}$ , o sinal analítico permanece constante em temperaturas entre 1600 a 2000  $^{\circ}\text{C}$ . Na temperatura de atomização de 1400  $^{\circ}\text{C}$  pode ser observado um maior desvio padrão entre as medidas possivelmente devido a efeitos da matriz da amostra. As temperaturas de pirólise e atomização escolhidas foram 650 e 1800  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, para a determinação de cádmio com modificador químico.

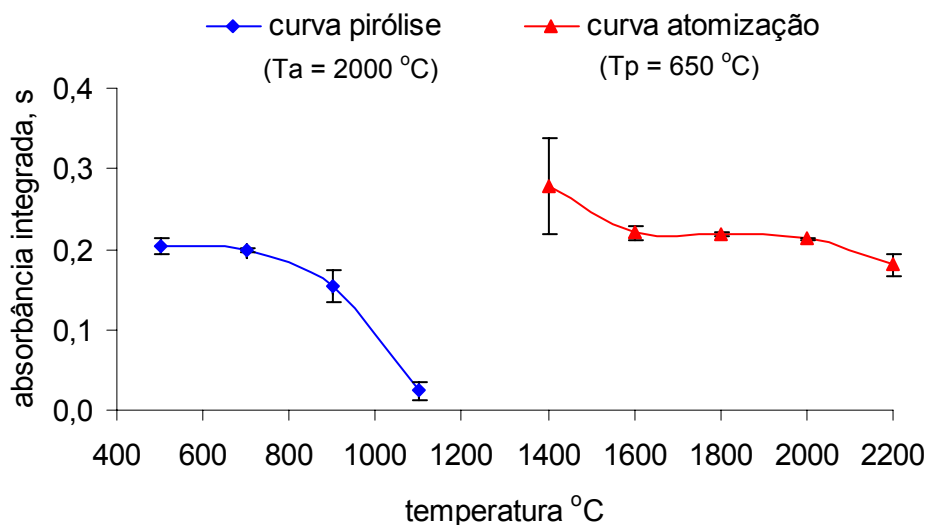


Figura 17. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de cádmio, em carvalhinho, com 10  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador por DSS-GF AAS. Ta e Tp são as correspondentes temperaturas de atomização e pirólise, respectivamente.

Para análise de soluções, normalmente, é recomendada a utilização de Pd como modificador químico, para a determinação de chumbo. Embora alguns autores<sup>6</sup> descrevam a utilização de uma mistura de Pd e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , para a determinação de chumbo por DSS-GF AAS, com boa eficiência, neste trabalho investigou-se somente o uso de Pd como modificador químico. Semelhante ao estudo feito para cádmio, para a determinação de chumbo por DSS-GF AAS os testes iniciais foram feitos em duas condições: sem e com modificador químico (Figura 18).

<sup>6</sup> Baxter, D. C. e Frech, W., *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização de chumbo obtidas por DSS-GF AAS, sem e com modificador, estão demonstradas nas Figuras 18a e 18b, respectivamente. Na Figura 18a pode ser observado que durante a pirólise, com temperatura de atomização fixa em 1800 °C, o sinal analítico se mantém constante entre 600 e 800 °C. Durante a etapa de atomização, com temperatura de pirólise fixa em 700 °C, o sinal analítico está quase no seu máximo à temperatura de atomização 1500 °C e, após um pequeno aumento a 1800 °C, mantém-se estável até 2100 °C. Desta forma, neste estudo, foram definidas as temperaturas de pirólise e atomização de 700 e 1800 °C, respectivamente, para a determinação de chumbo sem modificador químico.

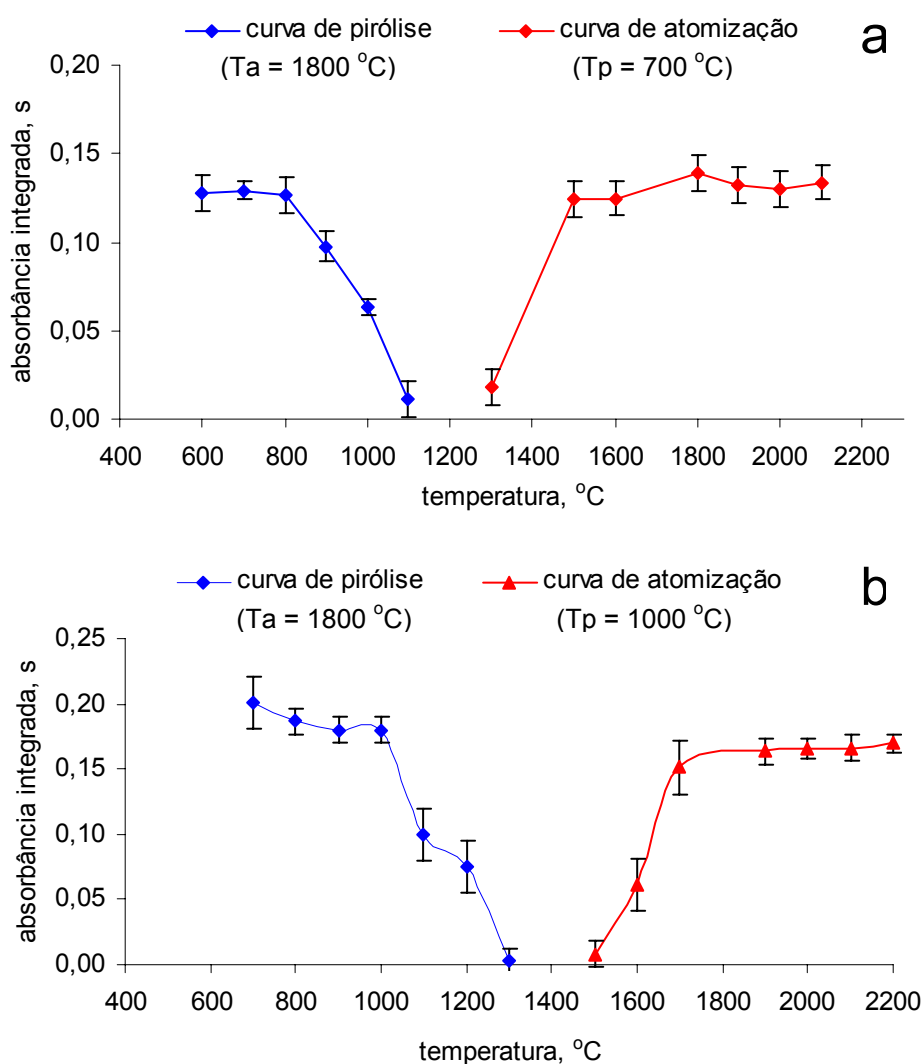


Figura 18. Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de chumbo, em carvalhinho; a) sem modificador químico e b) com 10 µg de Pd como modificador, em DSS-GF AAS. Ta e Tp são as correspondentes temperaturas de atomização e pirólise, respectivamente.

Na Figura 18b, são mostradas as curvas de temperatura de pirólise e de atomização, de chumbo na presença de 10 µg de Pd, como modificador químico. Durante a pirólise, com temperatura de atomização fixa em 1800 °C, o sinal se mantém, praticamente, constante até cerca de 1000 °C. Durante a etapa de atomização, com temperatura de pirólise em 1000 °C, o sinal é próximo do máximo à temperatura de 1700 °C. Pode ser observado que, para a curva de pirólise, na faixa entre 800 a 1000 °C, o sinal permanece constante e, na curva de atomização, a partir da temperatura de 1900 °C, ocorre a estabilização do sinal. Desta forma, para os estudos subseqüentes foram utilizados, como temperaturas de pirólise e atomização, 1000 °C e 2000 °C, respectivamente, onde foi observado um menor desvio padrão entre as medidas de chumbo, com modificador químico. Nestas condições, o perfil do sinal analítico permaneceu constante e o sinal de fundo baixo.

Quando o analito está em alta concentração na amostra, é difícil utilizar forno de grafite, devido a alta sensibilidade e dificuldade de diluir as amostras. Desta forma, para a determinação de cobre foi utilizado um equipamento com sistema de correção de fundo pelo efeito Zeeman que apresenta um dispositivo de campo magnético variável, capaz de redizer a sensibilidade, com isso estendendo a faixa de trabalho e possibilitando a determinação de cobre, sem necessidade de diluição da amostra. Na Figura 19 são apresentadas as curvas de pirólise e de atomização de cobre. Na determinação de cobre por DSS-GF AAS foi observado que, durante a pirólise, com temperatura de atomização fixa de 2300 °C, o decréscimo do sinal analítico ocorre a partir de 1200 °C. Durante a etapa de atomização, com temperatura de pirólise fixa em 1000 °C, o sinal analítico permanece constante em temperaturas entre 1900 e 2100 °C. Acima de 2100 °C, há um decaimento do sinal. As temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de cobre escolhidas, para os estudos subseqüentes foram, então, 1000 °C e 1900 °C, respectivamente. Para a determinação de cobre não foi necessário o uso de modificador químico, em vista das temperaturas otimizadas serem suficientes para eliminar a matriz orgânica sem perdas do analito.

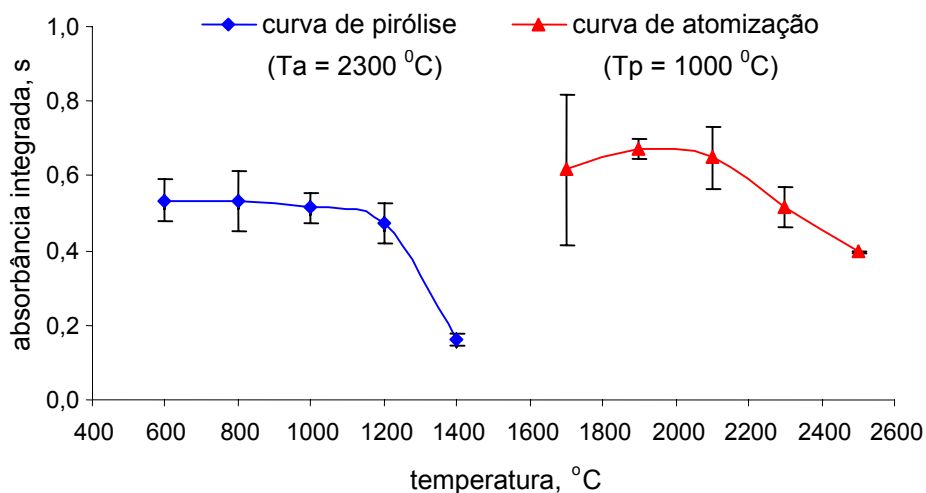


Figura 19. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de cobre obtidas por DSS-GF AAS, com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Ta e Tp são as correspondentes temperaturas de atomização e pirólise, respectivamente.

#### 4.2.2 Estudo da quantidade de massa introduzida no atomizador (DSS-GF AAS)

Alguns autores <sup>14</sup> verificaram que existe uma faixa de massa ótima que pode ser introduzida no forno de grafite, a qual depende do elemento a ser determinado e da matriz da amostra.

Assim, neste trabalho foi investigada a relação entre a quantidade de massa de amostra introduzida no atomizador (GF AAS) e as massas características de cádmio, cobre e chumbo obtidas. Para a determinação de cádmio foram feitos testes com massas de amostra entre 0,1 e 0,3, 0,3 e 0,5, 0,5 e 0,7 e 0,7 e 0,9 mg de carvalhinho e diurético. A Figura 20a mostra o efeito da massa de amostra introduzida no sistema de atomização sobre as massas características de cádmio e cobre por DSS-GF AAS. Pode ser observado que a melhor relação entre as massas das diferentes amostras e as massas características é obtida entre 0,7 a 0,9 mg de amostra, ou seja, com quantidades maiores de amostra ocorre uma semelhante sensibilidade entre diferentes amostras.

<sup>14</sup> Belarra, M. A., et al., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.



Para a determinação de cobre, a investigação da influência da massa de amostra introduzida no sistema de atomização foi feita com massas de amostra variando entre 0,1 e 0,2, 0,2 e 0,3, 0,3 e 0,4, e 0,4 e 0,5 mg de carvalhinho e diurético (Figura 20b). Em todas as faixas de massa pode ser observada uma grande variação para ambas as amostras. Pode ser observado, também, que o aumento da massa característica ocorre à medida que aumenta a massa introduzida no sistema de atomização. Entretanto, quando são utilizadas massas de amostra entre 0,1 e 0,2, e 0,4 e 0,5 mg, pode ser observada uma melhor concordância entre as massas características para as duas amostras.

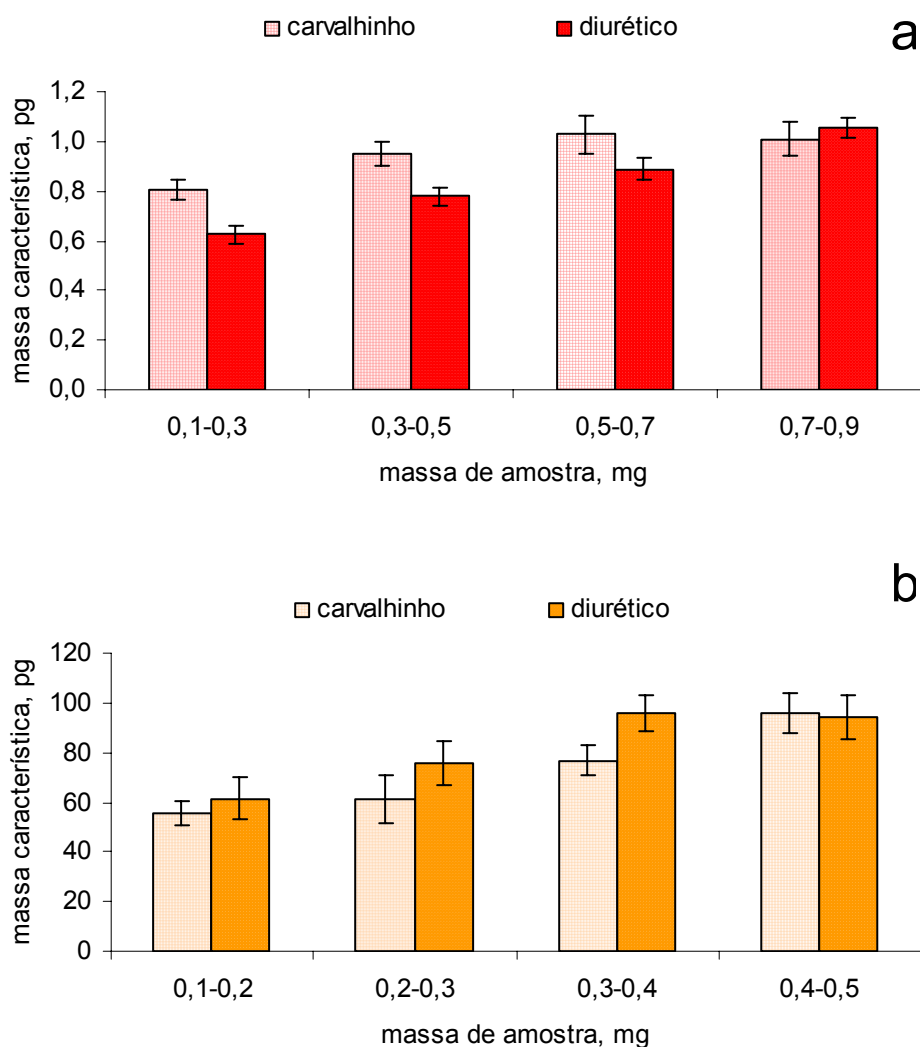


Figura 20. Relação da massa de amostra com a massa característica de (a) cádmio e (b) cobre medidas por DSS-GF AAS. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de quatro replicatas.

Para a determinação de chumbo foi investigada a relação entre a massa característica e a massa de amostra, sem e com modificador químico, com massas de amostra entre 0,1 e 0,3; 0,3 e 0,5; 0,5 e 0,7 e 0,7 e 0,9 mg (Figura 21). Pode ser observado que em ambas as condições, utilizando-se modificador ou não, o comportamento das amostras é semelhante. Isto é claramente identificado para o CRM NIST 1515 – *apple leaves*, onde pode ser verificada uma pequena variação em relação à média da massa característica. Entretanto, quando os valores de massa característica de chumbo nos diferentes tipos de amostras são comparados, observam-se valores discordantes. Pode-se comparar os valores para ginseng ( $m_0$  entre 4,0 e 6,0 pg) e os valores para carvalhinho ( $m_0$  entre 15 e 20 pg), com e sem modificador químico.

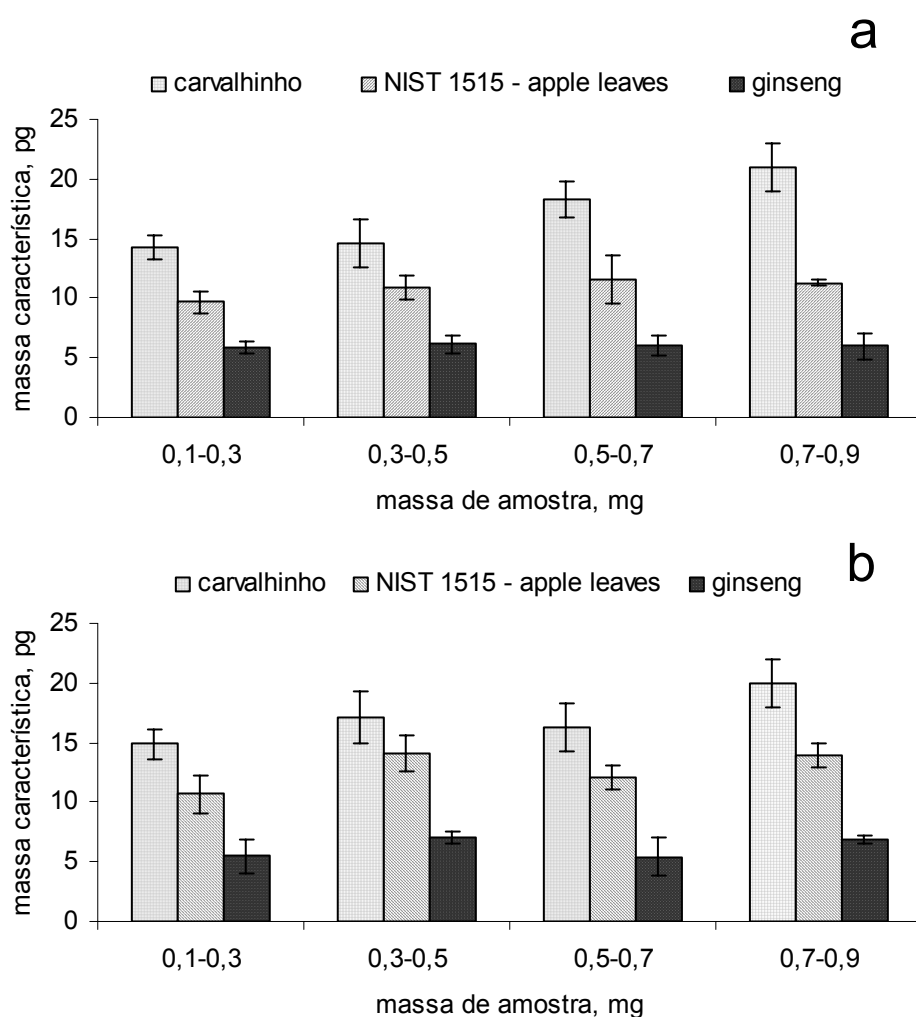


Figura 21. Relação da massa de amostra com a massa característica de chumbo, a) sem modificador químico e b) com 10  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico, por DSS-GF AAS. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de quatro replicatas.

Possivelmente a diferença de massa característica (Figura 21) está relacionada com a composição da matriz das amostras e, também, com a diferença de interação do modificador em solução com a amostra sólida <sup>20</sup>. Pode ser verificado que quando foi empregado o modificador químico (Figura 21b), para chumbo, a massa característica permaneceu semelhante, em relação aos testes feitos sem modificador químico (Figura 21a), para cada amostra individualmente. Desta forma, pode-se concluir que esse modificador não auxilia na determinação de chumbo em amostras de plantas por DSS-GF AAS, além de influenciar diferentemente sobre o celeramento nas diferentes amostras estudadas.

#### 4.2.3 Considerações finais quanto às condições de operação do sistema DSS-GF AAS

As melhores condições de operação do sistema DSS-GF AAS utilizado, estão identificadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de operação do sistema DSS-GF AAS.

Variáveis consideradas	Condições para cada elemento			
	cádmio	cobre	chumbo	
Temperatura de pirólise, °C	700	1000	700	1000
Temperatura de atomização, °C	1800	1900	1800	2000
Modificador químico (Pd), µg	10	-	-	10
Massa de amostra, mg	0,7 a 0,9	0,1 a 0,2 ou 0,4 a 0,5	-	-
Viabilidade da determinação por DSS-GF AAS	sim	sim	não	não

Na Figura 22 pode ser observado o perfil do sinal do cádmio e do fundo, na amostra, CRM – *olive leaves* e solução de referência.

<sup>20</sup> Carnrick, G. R., *et al*, *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (1986) 443-447.

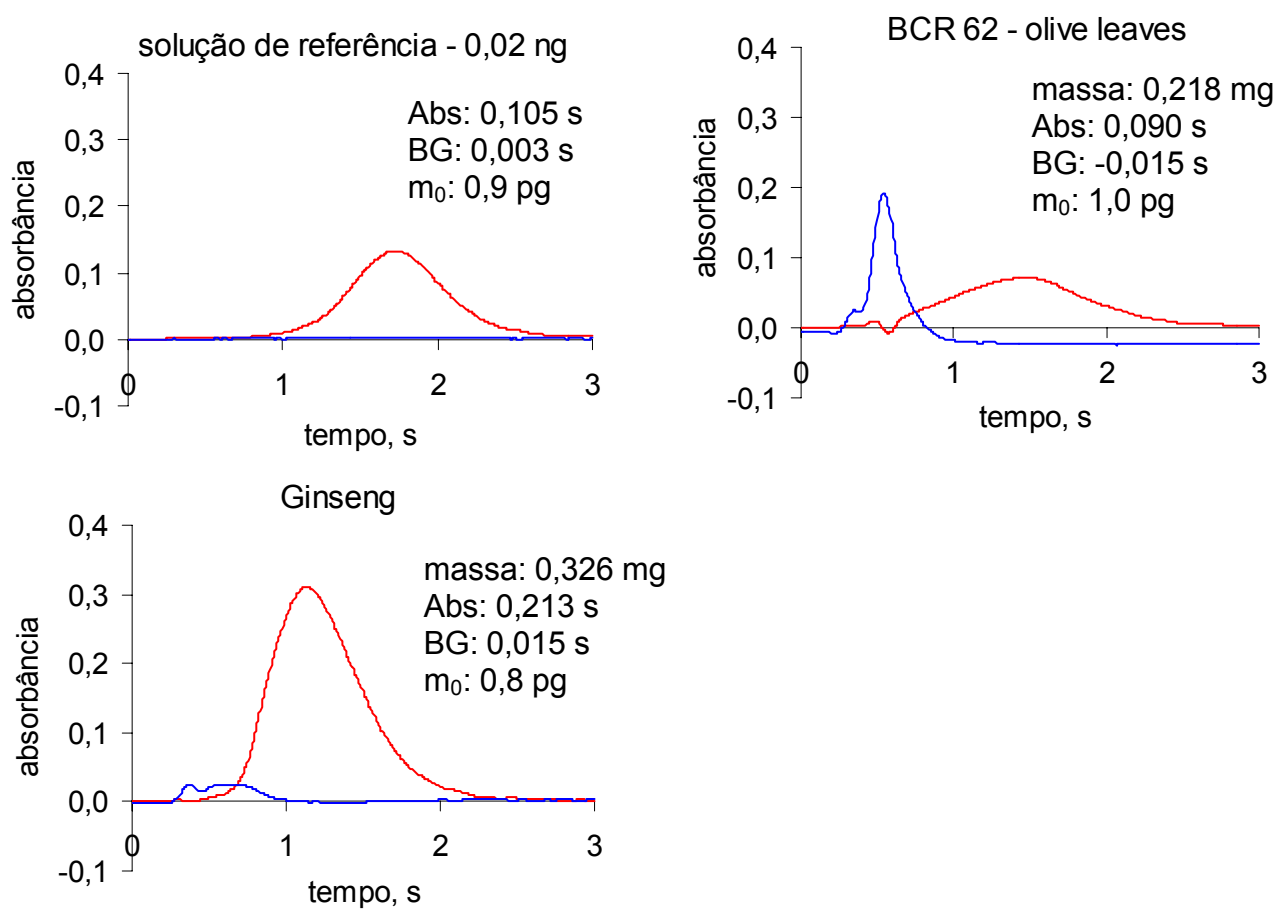


Figura 22. Perfil do sinal de cádmio obtido por DSS-GF AAS. Em vermelho são mostrados, os sinais analíticos e em azul os sinais de fundo.

#### 4.2.4 Técnicas de calibração do instrumento para a determinação de cádmio, cobre e chumbo em amostras de vegetais por DSS-GF AAS

A calibração na análise direta de sólidos pode ser feita mediante vários procedimentos: *i*) com materiais de referência certificados sólidos; *ii*) com amostras sólidas sintéticas; *iii*) adição de analito ou *iv*) com solução de referência aquosa<sup>15</sup>. Neste estudo, a calibração do instrumento foi feita, com soluções de referência e com material de referência certificado, para a determinação de cádmio, cobre e chumbo por DSS-GF AAS.

As curvas de calibração de cádmio e cobre obtidas com soluções de referência e com CRM são mostradas na Figura 23. Para cádmio (Figura 23a) pode ser observada uma boa correlação ( $R^2 > 0,98$ ) entre as diferentes massas de cádmio e os valores de absorvância integrada e semelhança de sensibilidade. Para cobre, Figura 23b, pode ser verificada uma boa correlação entre as diferentes massas de cobre e os valores de absorvância integrada, para as diferentes curvas. Neste caso, coeficiente de determinação foi 0,9953 para calibração feita com solução de referência e com CRM. Desta forma, para a determinação de cádmio e cobre em plantas pode ser recomendada a calibração com CRM e solução de referência.

---

<sup>15</sup> Bendicho, C. e Loos-Vollebregt, M. T. C., *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-373.

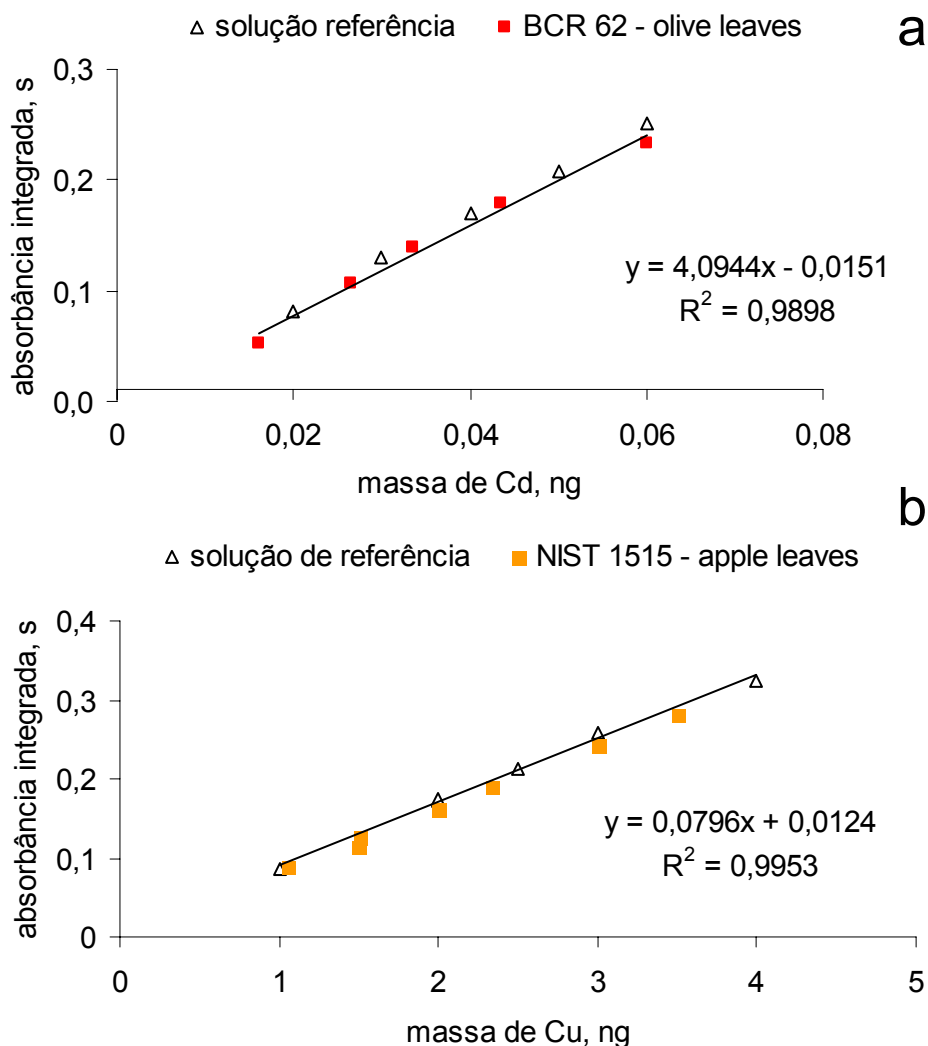


Figura 23. Curva de calibração obtidos por DSS-GF AAS absorbância integrada vs massa de a) cádmio e b) cobre, utilizando soluções de referência e CRM.

Apesar dos resultados obtidos e mostrados no item 4.2.2, para a determinação de chumbo foram ainda feitas calibrações com solução de referência e com massas diferentes do material de referência certificado, com ou sem modificador (Figura 24). Na ausência de modificador, os resultados permitem identificar uma boa correlação entre as massas de chumbo e o sinal de absorbância integrada (Figura 24a). Os coeficientes de determinação foram 0,9984 e 0,9814, para calibração com solução de referência e CRM, respectivamente. Entretanto, isso não é verificado quando, na determinação de chumbo, é adicionado Pd como modificador químico, conforme mostrado na Figura 24.

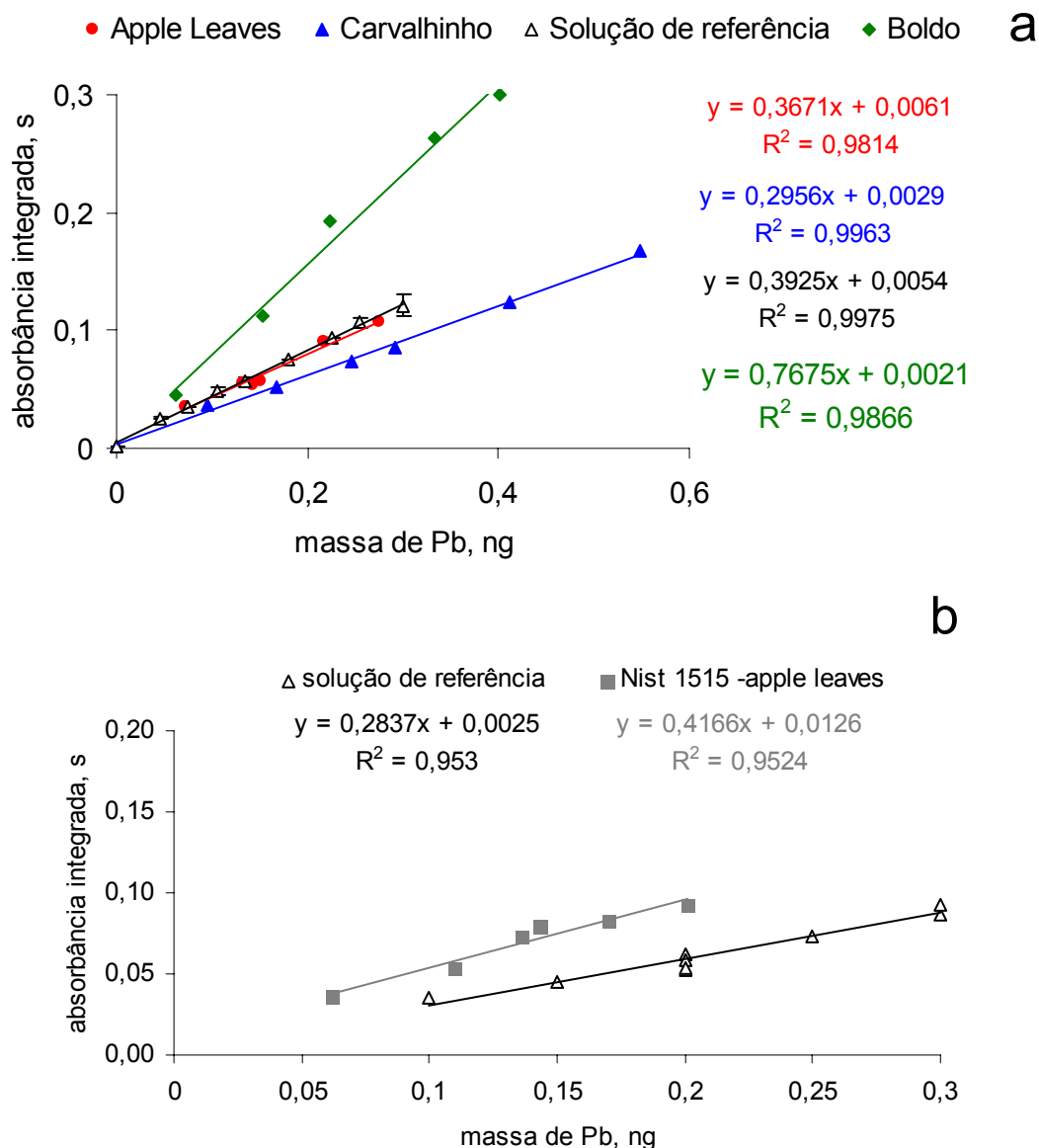


Figura 24. Curvas de calibração absorbância integrada vs massa de chumbo (a) sem modificador químico e (b) com modificador químico, obtidas por DSS-GF AAS.

Contudo, a utilização de ambos os procedimentos de calibração para a determinação de chumbo, com ou sem modificador, implicou em erros de exatidão superiores a 30% para as amostras de plantas medicinais estudadas.

#### 4.2.5 Determinação de cádmio, cobre e chumbo em amostras de plantas medicinais por DSS-GF AAS

Para a determinação de cádmio e cobre em amostras de plantas medicinais foram utilizadas curvas de calibração obtidas com diferentes massas de CRM ou com solução de referência. Nas Tabelas 10 e 11 podem ser observados os resultados obtidos para os dois elementos e as amostras de plantas medicinais.

Tabela 10. Concentração de cádmio nas amostras de plantas medicinais, determinada por DSS-GF AAS, com modificador químico, Pd. A) calibração com CRM e B) calibração com solução de referência. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de cinco replicatas.

Amostras	Valores de referência	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Carvalhinho	$0,13 \pm 0,01$ *	$0,14 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
Diurético	$0,15 \pm 0,01$ *	$0,14 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
Ginseng	$0,10 \pm 0,01$ *	$0,15 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
BCR 62 - olive leaves	$0,10 \pm 0,02$	-	$0,10 \pm 0,02$

\* Valores obtidos por GF AAS com decomposição ácida da amostra.

De acordo com a Tabela 10, os resultados obtidos por DSS-GF AAS foram satisfatórios para algumas amostras (diurético e carvalhinho), com RSD inferior a 8% e concordância superior a 93% em relação aos resultados obtidos por GF AAS. Entretanto, para a outra amostra, ginseng, os erros foram superiores a 20%.



Tabela 11. Concentração de cobre nas amostras de plantas medicinais, determinada por DSS-GF AAS. A) calibração com CRM e B) calibração com solução de referência. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de cinco replicatas.

Amostras	Valores de referência	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Boldo	$3,61 \pm 0,15^*$	$3,80 \pm 0,30$	$3,70 \pm 0,40$
Carvalhinho	$7,40 \pm 0,18^*$	$7,50 \pm 0,20$	$7,55 \pm 0,02$
Diurético	$8,16 \pm 0,40^*$	$8,10 \pm 0,50$	$8,00 \pm 0,60$
Ginseng	$3,62 \pm 0,25^*$	$3,70 \pm 0,40$	$3,75 \pm 0,50$
CRM - Apple leaves	$5,64 \pm 0,24$	-	$5,41 \pm 0,55$

\* Valores obtidos por GF AAS com decomposição ácida da amostra.

Os resultados obtidos para cobre têm concordância superior a 98% e RSD inferior a 10%, para ambos os procedimentos de calibração utilizados (Tabela 11).

Os parâmetros de mérito do método proposto neste estudo estão representados na Tabela 12. De acordo com a Tabela 12 o sistema DSS-GF AAS, possibilita a utilização de até 0,9 mg de amostra, resultando em um limite de quantificação do analito na amostra de 0,11 e 0,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para cádmio e cobre, respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros de mérito do método de análise por DSS-GF AAS, para a determinação de cádmio e cobre.

Parâmetros de mérito	Cádmio	Cobre
LD absoluto, pg	41	45,5
LQ absoluto, pg	54	150
Massa de amostra, mg	0,7 a 0,9	0,4 a 0,5
LD, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,08	0,092
LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,11	0,3
$m_0$ , pg	1,0	70
RSD, %	< 8	< 5
Exatidão, %	93 a 150	96 a 118

### 4.3 Determinação de cádmio, cobre e chumbo por SS-F AAS

Para algumas amostras os resultados obtidos por DSS-GF AAS não foram satisfatórios, principalmente a concentração de chumbo. Desta forma, foram feitos novos estudos para a determinação de cádmio, cobre e chumbo por SS-F AAS, utilizando-se um sistema semelhante ao proposto por Costa <sup>24</sup>, para as amostras de plantas medicinais.

#### 4.3.1 Adequação das condições de operação do sistema SS-F AAS

Neste estudo foram utilizadas amostras de plantas medicinais (não certificadas), por medida de economia das amostras de material de referência certificadas. Para estabelecer as condições apropriadas de operação do sistema de análise de amostras sólidas, foram avaliados: o posicionamento do sistema de atomização, a vazão de oxigênio no interior do êmbolo (Figura 12) e a estequiometria da chama. Para o estudo destas condições, foram mantidos constante parâmetros como massa de amostra introduzida no atomizador e proporção de, 75% grafite: 25% amostra para cádmio e cobre e 50% grafite: 50% amostra para chumbo. Após, foi estudada a proporção de amostra : grafite para os diferentes

<sup>24</sup> Costa, A. B. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

elementos e a relação entre a massa introduzida no sistema de atomização e a massa característica.

As medições foram feitas em absorbância integrada, pois foi observada uma grande variação dos resultados quando as medições foram feitas em altura de pico, principalmente, devido aos efeitos cinéticos que ocorrem durante a medida do sinal de absorbância. Os resultados obtidos foram convertidos em massa característica para facilitar a interpretação dos resultados.

#### 4.3.2 Posicionamento do sistema de atomização

Para verificar a influência do posicionamento do sistema de atomização no sinal de absorção atômica, foi considerada a distância entre o conjunto composto pela cela de quartzo e o queimador, em relação ao feixe óptico do espectrômetro. Para evitar a extinção da chama, à distância mínima entre o queimador e a cela de quartzo foi mantida a uma distância constante de 2 mm. Alguns autores <sup>24,32</sup>, utilizando sistemas semelhantes observaram melhor precisão dos resultados (RSD < 7%), quando o posicionamento da cela de quartzo foi mantida a 4 mm do centro do feixe óptico. Em vista disso, a cela de quartzo foi instalada em quatro posições diferentes, entre 3 e 6 mm do centro do feixe óptico. A distância de 6 mm corresponde à distância máxima possível, determinada pelo curso do suporte da cela de quartzo. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 25a para cádmio e na Figura 25b para cobre e chumbo.

<sup>24</sup> Costa, A. B. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

<sup>32</sup> Flores, E. M. M., *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.

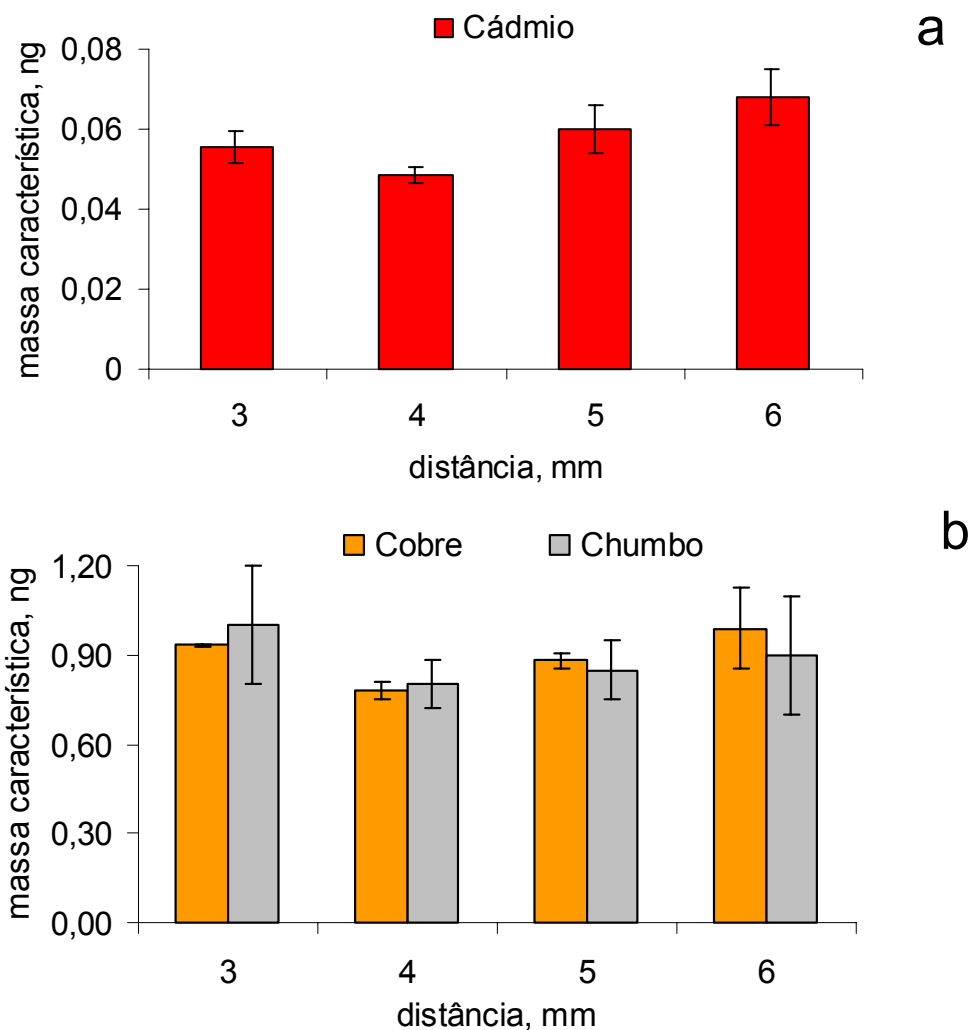


Figura 25. Influência da distância entre a cela de quartzo e o feixe óptico na massa característica de a) cádmio e b) cobre e chumbo. As medições foram feitas com vazão de  $O_2$  de  $1 \text{ L min}^{-1}$  (cádmio),  $2 \text{ L min}^{-1}$  (cobre) e  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  (chumbo) e chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ). Proporção amostra: grafite igual a 25% (cádmio e cobre) e 50% (chumbo). (n= 5)

Para cádmio, pode ser observado uma pequena variação na massa característica em função do posicionamento da cela de quartzo em relação ao feixe óptico, entre 3 e 4 mm (Figura 25a). Entretanto, para distâncias maiores observa-se aumento da massa característica e, também, aumento do desvio padrão das medidas.

Para cobre e chumbo (Figura 25b) pode ser observada uma pequena variação dos valores de massa característica para distâncias 4 e 5 mm entre a cela de quartzo e o feixe óptico. Em distâncias de 3 e 6 mm as variações são mais significativas e a precisão dos resultados menor. Assim sendo, para cobre e chumbo, a cela de quartzo foi instalada a 4 mm

do centro do feixe óptico, que da mesma forma que o observado para cádmio, foi a distância onde observou-se melhor precisão dos resultados (RSD < 10%). Segundo Costa <sup>24</sup>, essa melhor precisão pode ser atribuída a maior estabilidade térmica da chama e a maior concentração de átomos livres nesta posição de operação.

#### 4.3.3 Vazão de oxigênio no sistema

Similarmente a outros sistemas que envolvem o emprego de O<sub>2</sub> para auxiliar a combustão <sup>19</sup>, neste estudo o oxigênio que é introduzido pelo êmbolo (Figura 12), possui duas funções: auxiliar o transporte da amostra e ajudar no processo de combustão. Neste estudo, a influência da vazão de O<sub>2</sub> para SS-F AAS foi avaliada. Assim, seu efeito sobre o perfil do sinal de absorção atômica e de fundo foi investigado entre 0,5 e 6 L min<sup>-1</sup>.

Pode ser observado na Figura 26, para cádmio, aumento da massa característica à medida que aumenta a vazão de O<sub>2</sub>. Os sinais de absorbância do cádmio estão demonstrados na Figura 27.

---

<sup>24</sup> Costa, A. B., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

<sup>19</sup> Campos, R. C., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669 – 673.

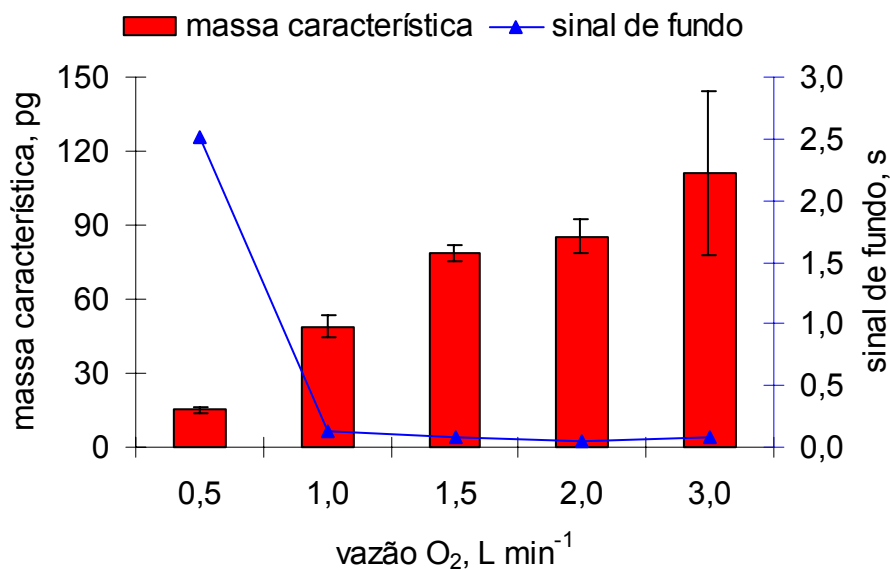


Figura 26. Influência da vazão de O<sub>2</sub> sobre a massa característica e sinal de fundo, na determinação de cádmio. As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar + acetileno (610+100 L h<sup>-1</sup>). Proporção 25% amostra : 75% grafite . (n = 5)

Nos testes com a pastilha feita a partir da mistura grafite + amostra, pode ser observada que, para cádmio, a vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> proporciona a obtenção de menor massa característica. Esse aumento de sensibilidade pode ser resultante da lenta combustão da amostra e do aumento da concentração de átomos na nuvem atômica no caminho óptico do espectrômetro<sup>24</sup> Entretanto, esta vazão não foi utilizada neste estudo, pois a quantidade de oxigênio foi considerada insuficiente para a combustão total das amostras. Nesta vazão, também pôde ser observado aumento significativo do sinal de fundo (Figura 27), provavelmente devido à combustão incompleta da amostra.

Com vazão superior a 1 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> houve redução da sensibilidade. Assim sendo, foi estabelecida a vazão de 1 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, devido a melhor relação entre a sensibilidade e o sinal de fundo, melhor precisão dos resultados (RSD < 10%) e menor sinal de fundo.

<sup>24</sup> Costa, A. B., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

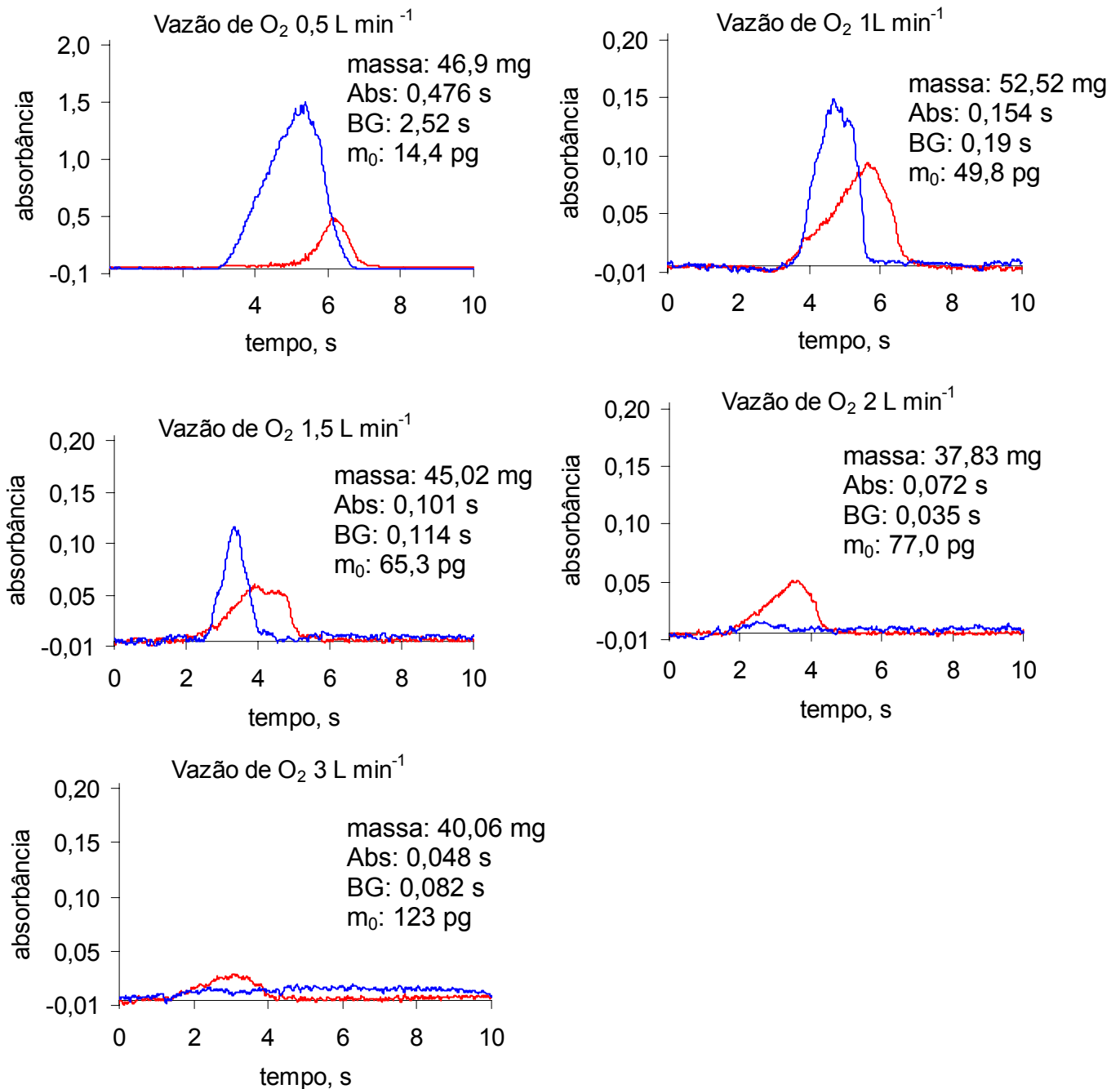


Figura 27. Perfil do sinal do cádmio sob diferentes vazões de O<sub>2</sub> no sistema. As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar+acetileno (610+100 L h<sup>-1</sup>). A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul o sinal de fundo.

Entretanto, para cobre (Figura 28), com vazões de O<sub>2</sub> entre 1 a 2,5 L min<sup>-1</sup> não foram observadas diferenças significativas (P < 0,05) entre os valores de massa característica obtidos.

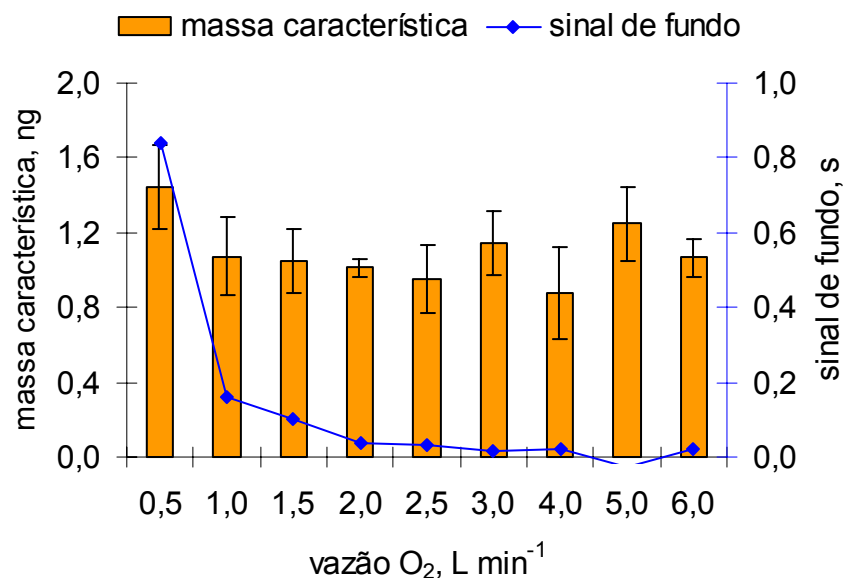


Figura 28. Influência da vazão de O<sub>2</sub> sobre a massa característica de cobre e o sinal de fundo. As medidas foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar+acetileno (610 +100 L h<sup>-1</sup>). A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. (n = 5)

Para cobre, com vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, foi observado um valor alto para massa característica e do sinal de fundo, como mostra a Figura 28. A partir da vazão de 1,0 L min<sup>-1</sup> ou superior, praticamente, não há grandes diferenças entre as massas características medidas. Entretanto, pode ser observado que, com vazão de 2,0 L min<sup>-1</sup>, a precisão melhora (RSD < 5%).

A Figura 29 mostra o perfil típico dos sinais de absorção de cobre e de absorção de fundo. As diferentes vazões de O<sub>2</sub> usadas para cobre, não proporcionaram grandes mudanças no perfil do sinal de absorbância, tampouco uma mudança brusca da massa característica até 4,0 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Entretanto, para vazões superiores a 6,0 L min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, pode ser observada uma diminuição do tempo de integração, possivelmente, devido à redução de tempo de residência da nuvem atômica no caminho óptico do espectrômetro.



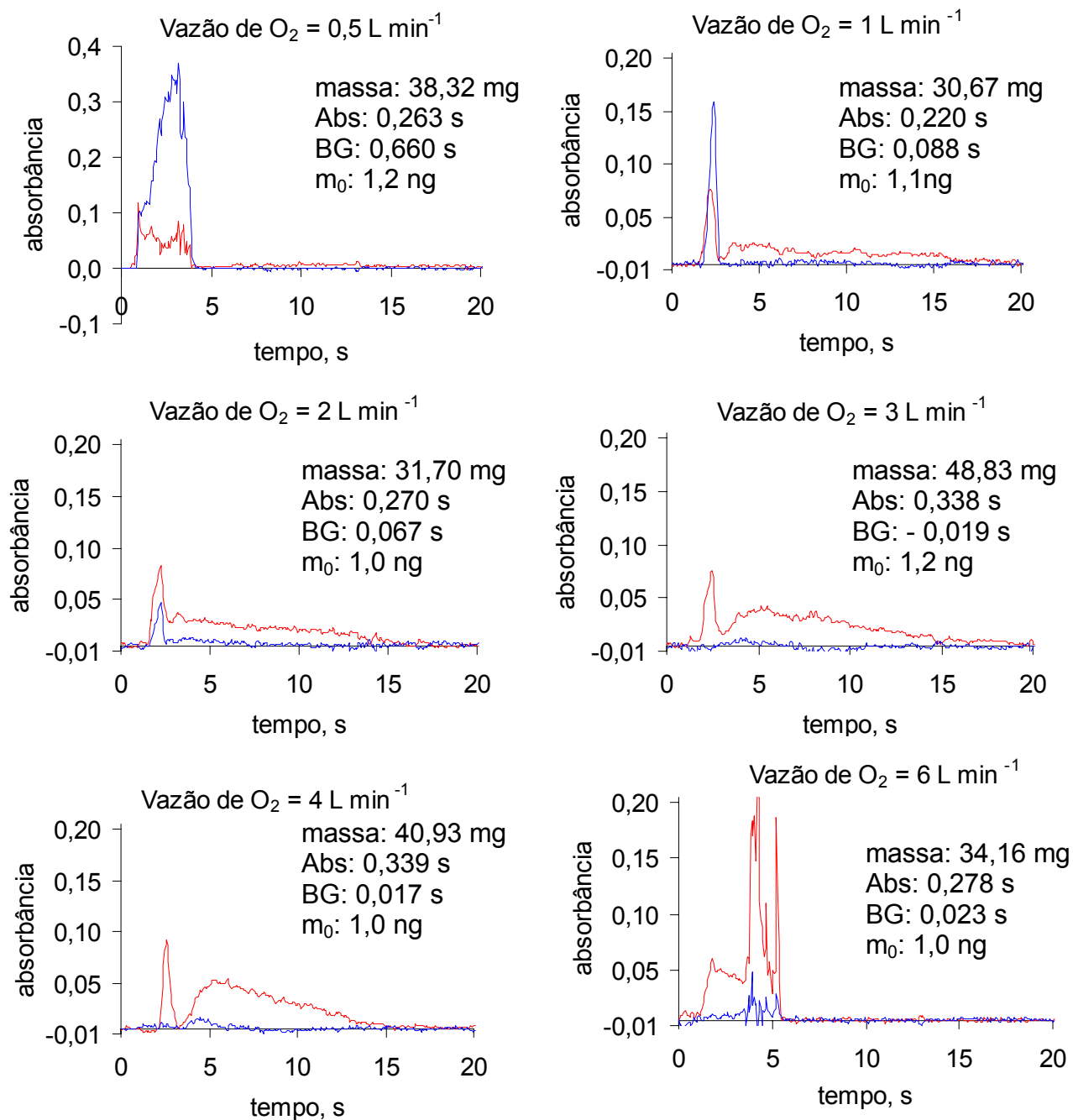


Figura 29. Perfil do sinal do cobre sob diferentes vazões de  $O_2$ . As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar+acetileno ( $610 + 100 L \text{ h}^{-1}$ ). A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul o sinal de fundo.

A determinação de chumbo nas amostras de plantas medicinais foi estudada com vazões de  $O_2$  entre 0,5 a 4,0  $L\ min^{-1}$  (Figura 30). De modo similar ao cádmio, pode ser observado que, para chumbo, o aumento da vazão de  $O_2$  proporciona um aumento da massa característica, provavelmente devido à redução do tempo de residência dos átomos no caminho óptico do espectrômetro.

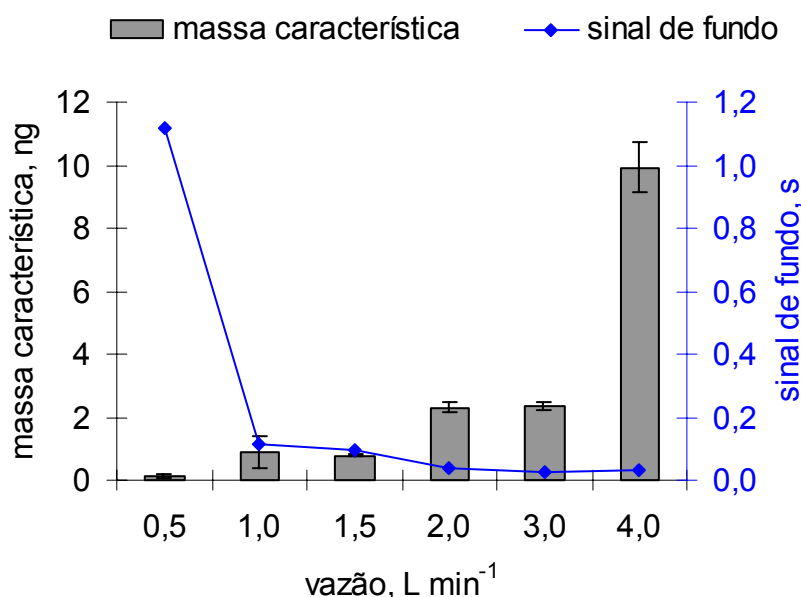


Figura 30. Influência da vazão de  $O_2$  sobre o valor de massa característica de chumbo e sinal de fundo. As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar+acetileno ( $610 + 100\ L\ h^{-1}$ ). A proporção foi de 50% de amostra : 50% de grafite. ( $n = 5$ )

Como pode ser observada (Figura 30) que as vazões de 1,0 e 1,5  $L\ min^{-1}$  de  $O_2$  proporcionaram boa sensibilidade para chumbo e redução do sinal de fundo. Entretanto observou-se que a precisão dos resultados é melhor ( $RSD < 5\%$ ) com vazão de 1,5  $L\ min^{-1}$  de  $O_2$ . Na Figura 31 são mostrados os sinais do chumbo em diferentes vazões de  $O_2$ , onde pode ser observado que com vazão de 0,5  $L\ min^{-1}$  maior a instabilidade do sinal de fundo e possivelmente pode influenciar no sinal analítico. Nas vazões entre 1,0 e 1,5  $L\ min^{-1}$  o perfil dos sinais analíticos são praticamente constante.

Assim sendo, para todos os elementos estudados, um comportamento semelhante foi observado em todas as vazões de  $O_2$  estudadas, havendo diminuição de sensibilidade quando a vazão de  $O_2$  é superior a 1,0  $L\ min^{-1}$ .

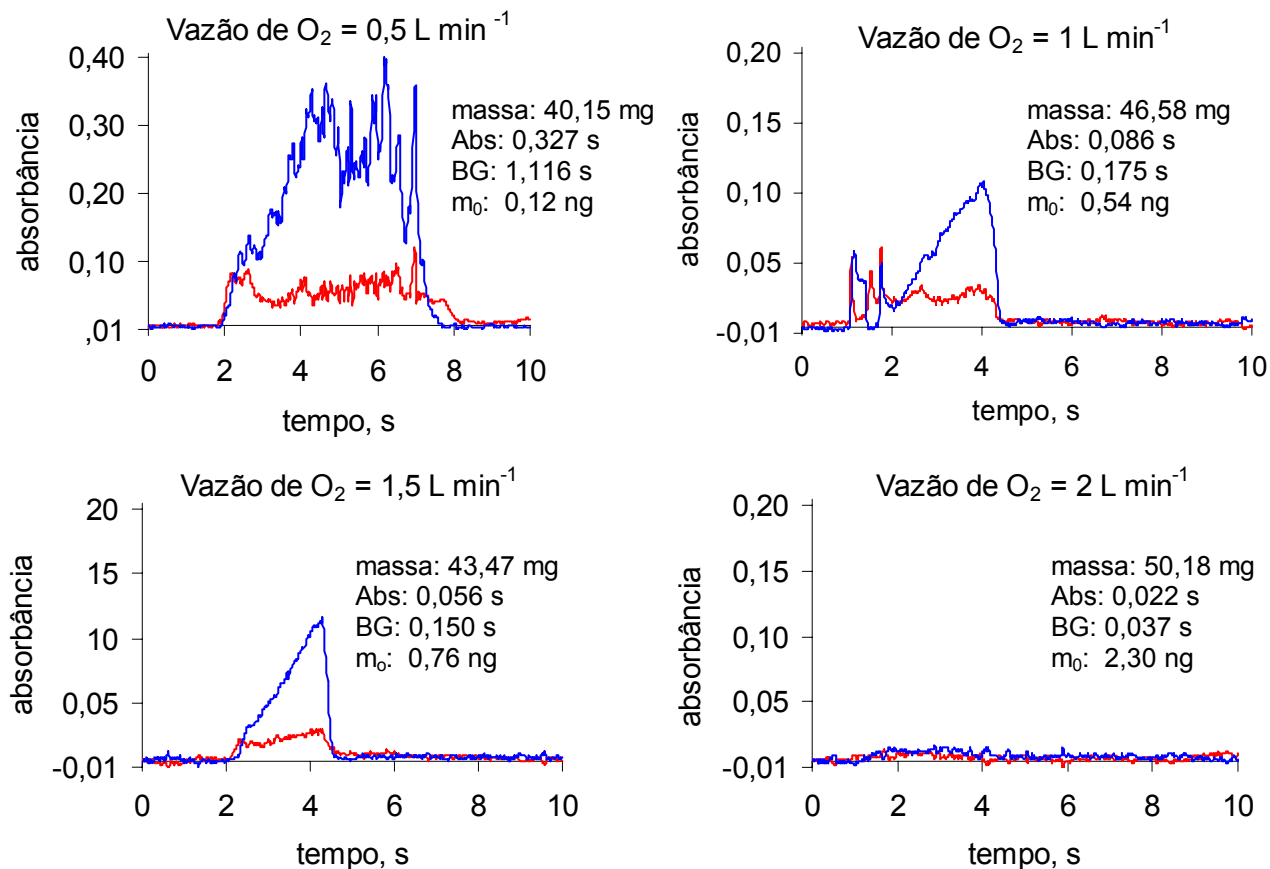


Figura 31. Perfil do sinal do chumbo sob diferentes vazões de  $O_2$ . As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e em chama ar+acetileno ( $610 + 100 L h^{-1}$ ). A proporção foi de 50% de amostra : 50% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul o sinal de fundo.

No presente trabalho foram consideradas as melhores vazões de  $O_2$  para os diferentes elementos levando-se em conta os seguintes parâmetros: intensidade do sinal de fundo, sensibilidade e desvio padrão entre as medidas. Desta forma, as vazões de 1, 2 e 1,5  $L \text{ min}^{-1}$  foram adotadas para cádmio, cobre e chumbo, respectivamente.

#### 4.3.4 Estequiometria da chama

A influência da estequiometria da chama sobre a massa característica foi verificada variando-se a razão ar/acetileno, entre 10,2 e 4,2, pela utilização das seguintes vazões de ar + acetileno:  $610 + 60 L h^{-1}$ ,  $610 + 100 L h^{-1}$  e  $500 + 120 L h^{-1}$ . Cabe salientar que, além do ar

introduzido na chama, há ainda a vazão adicional de  $O_2$ , o qual é introduzido pelo êmbolo (Figura 12) do sistema utilizado.

De acordo com a Figura 32a, pode ser observado que, com chama oxidante (ar + acetileno:  $610 + 60 \text{ L h}^{-1}$ ), há redução de sensibilidade. Isso pode ser atribuído à formação de óxidos mais estáveis na chama. Para chama redutora (ar + acetileno:  $500 + 120 \text{ L h}^{-1}$ ) foi obtida uma pequena melhora de sensibilidade, mantendo-se a precisão dos resultados ( $RSD < 10\%$ ). Entretanto, para uma chama de estequiometria intermediária (ar + acetileno:  $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) houve uma significativa melhora de sensibilidade, sendo observada também boa precisão ( $RSD < 5\%$ ). Na Figura 32b são representados os sinais de cádmio e do sinal de fundo, onde pode ser observado que, em todas as estequiometrias da chama estudadas, o perfil do sinal atômico não variou. Entretanto, em chama redutora há um aumento do sinal de fundo.

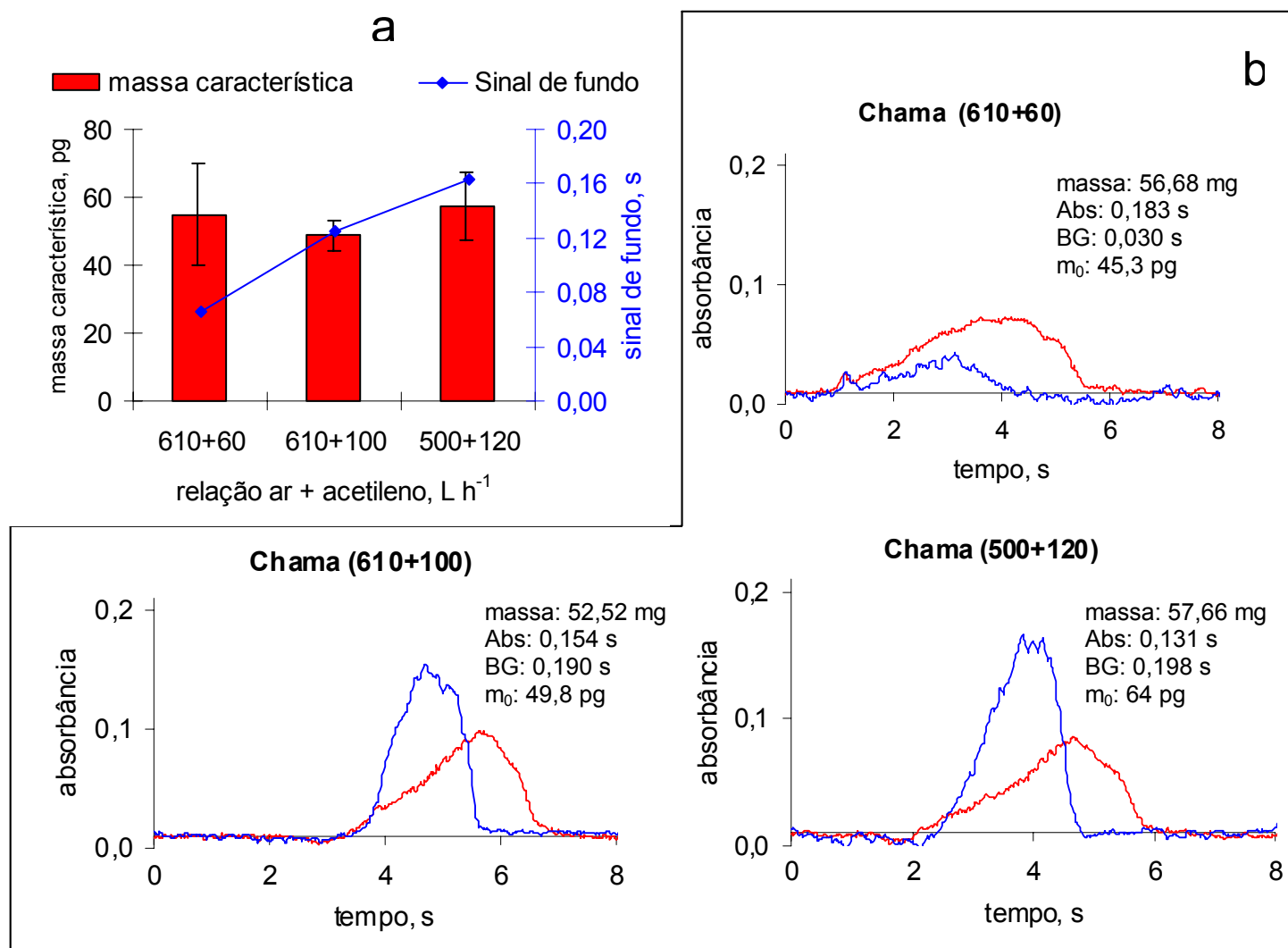


Figura 32. a) Influência da estequiometria da chama sobre a massa característica de cádmio e o sinal de fundo. (n = 5) b) Perfil do sinal de cádmio e do fundo. As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e vazão de O<sub>2</sub> de 1 L min<sup>-1</sup>. A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

Na Figura 33a pode ser observado que, para chama redutora (ar + acetileno: 500 + 120 L h<sup>-1</sup>), há uma significativa melhora de sensibilidade. Entretanto, nesta condição um aumento do desvio padrão relativo foi identificado (RSD < 24%). Com as vazões ar + acetileno de 610 + 60 L h<sup>-1</sup> e 610 + 100 L h<sup>-1</sup> foi observada redução de sensibilidade, mas a precisão melhorou (RSD < 5%). Desta forma, foi utilizada para cobre vazão intermediária (ar + acetileno: 610 + 100 L h<sup>-1</sup>), devido à boa precisão. Os sinais de cobre sob diferentes vazões de ar + acetileno, estão demonstrados na Figura 33b, onde pode ser observado que o perfil do sinal do elemento permanece praticamente o mesmo em diferentes estequiometrias da chama, quando este é detectado.

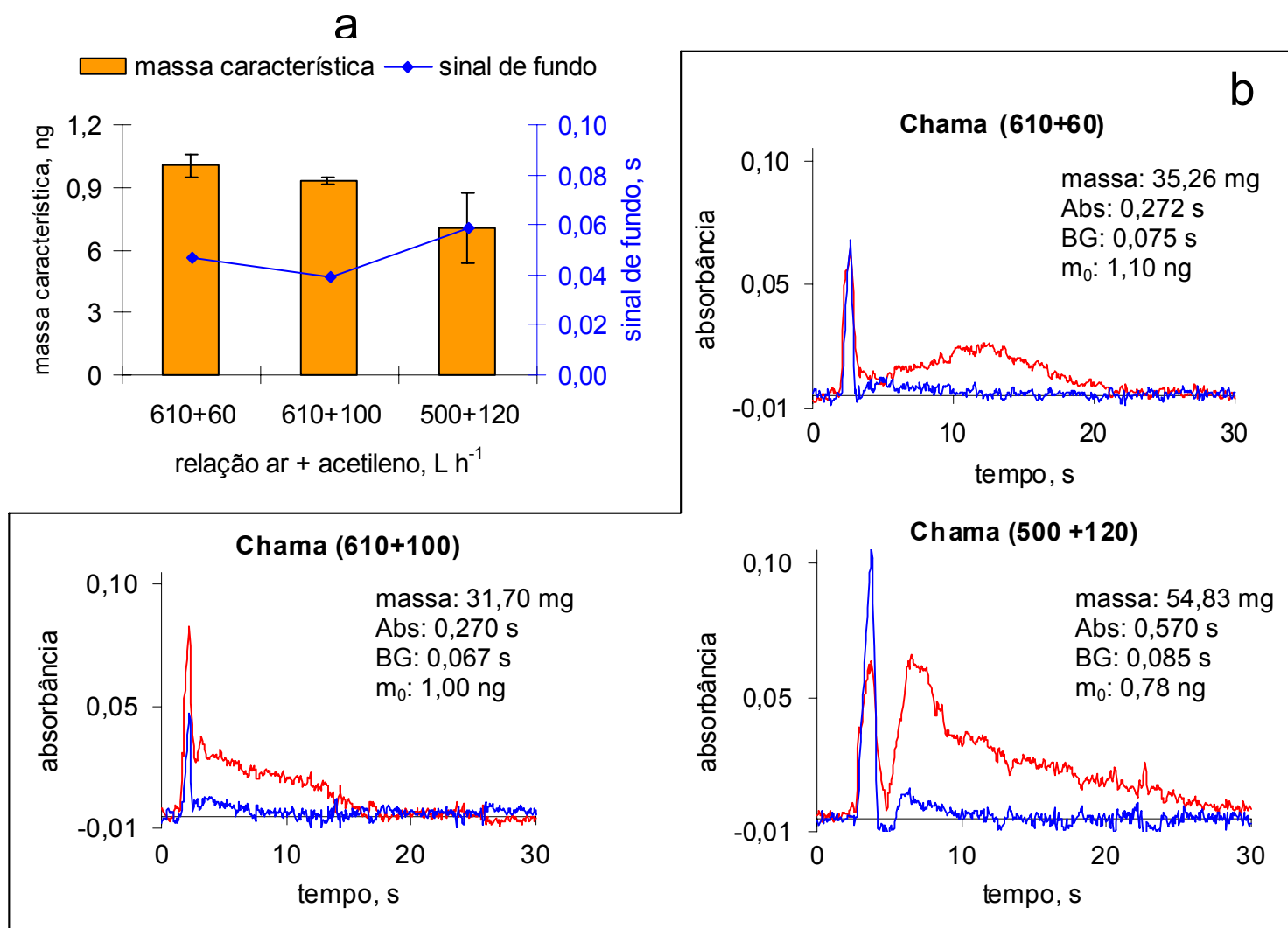


Figura 33. a) Influência da estequiometria da chama sobre a massa característica de cobre e o sinal de fundo (n = 5). b) Perfil do sinal de cobre e de fundo em diferentes estequiometrias. As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e vazão de O<sub>2</sub> de 2 L min<sup>-1</sup>. A proporção foi de 25% de amostra: 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

Para chumbo, também foi observado uma redução do sinal analítico e de fundo à vazão de  $610 + 60 \text{ L h}^{-1}$  (Figura 34a). Quando uma chama redutora (vazão de ar + acetileno =  $500 + 120 \text{ L h}^{-1}$ , respectivamente) foi utilizada, observou-se a formação de depósito de carbono na cela de quartzo, o que também foi verificado para cádmio e cobre. Nas vazão de ar + acetileno =  $500 + 120 \text{ L h}^{-1}$  e  $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$  o perfil do sinal foi praticamente o mesmo nestas condições (Figura 34b).

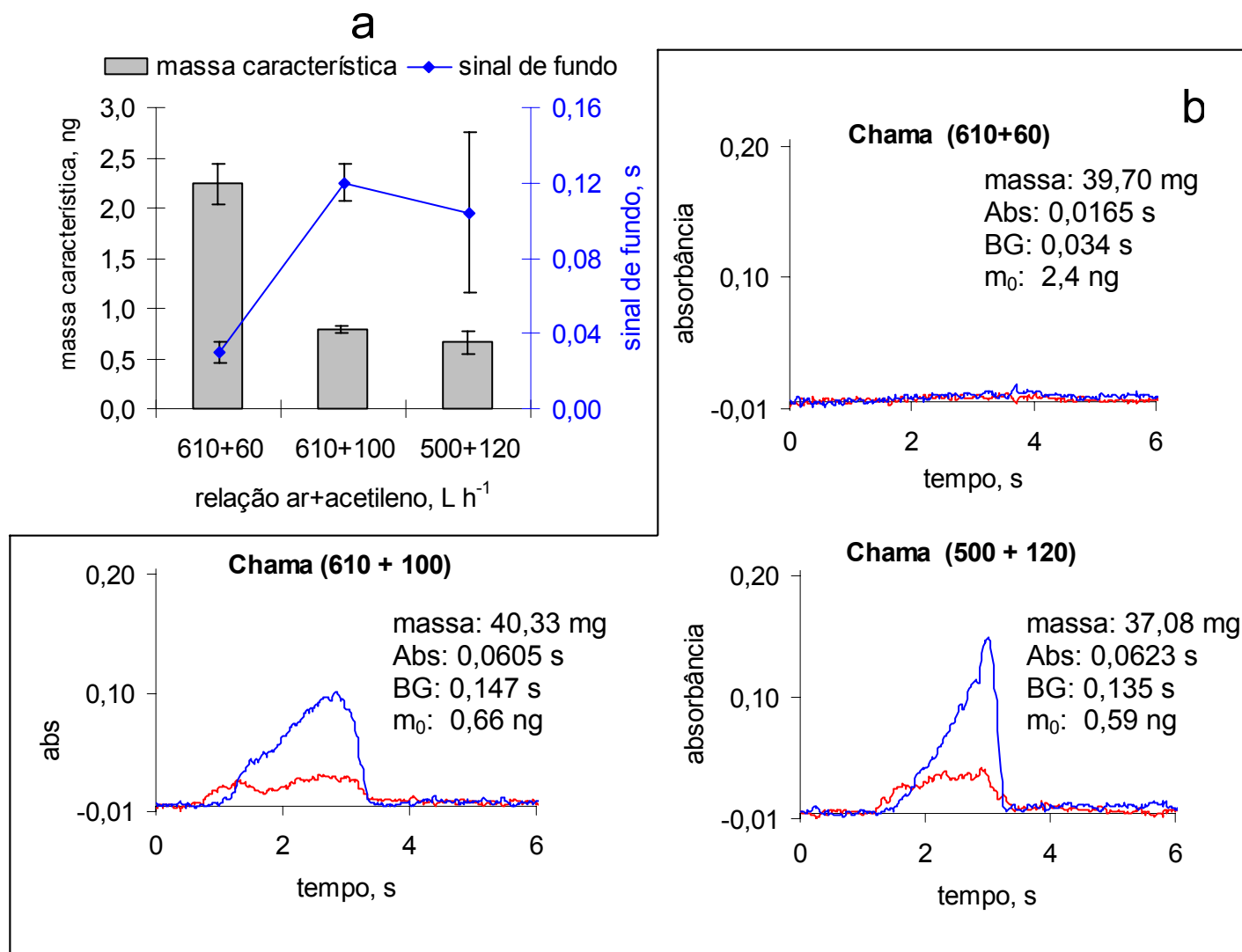


Figura 34. a) Influência da estequiometria da chama sobre a massa característica de chumbo e o sinal de fundo ( $n = 5$ ). b) Perfil do sinal de chumbo e de fundo em diferentes estequiometrias. As medições foram feitas com cela posicionada a 4 mm do feixe óptico e vazão de  $\text{O}_2$  de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ . A proporção foi de 50% de amostra:50% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

Em todos os testes de estequiometria da chama realizados, os melhores resultados para cádmio, cobre e chumbo foram obtidos com vazão de ar + acetileno a  $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ , respectivamente, conforme pode ser observado nas Figuras 32a, 33a e 34a. Nestes casos o RSD foi inferior a 5%.

#### 4.3.5 Relação entre a proporção de grafite e amostra

Alguns autores<sup>76</sup> recomendam o uso de grafite para diluir amostras inorgânicas, com alta concentração de analito, bem como facilitar a sua volatilização, para atomização em forno de grafite. Assim sendo, neste estudo, foi empregada a grafite para auxiliar a combustão da amostra, aumentar a massa introduzida no sistema de atomização, e, com isso, melhorar a sensibilidade e as diferenças de matriz. Na Tabela 13 são apresentadas as proporções de amostra e grafite na mistura inicial investigada. A partir destas misturas foram confeccionadas pastilhas com massa total entre 20 e 100 mg.

Tabela 13. Distribuição dos constituintes utilizados na mistura para obtenção das pastilhas.

Composição	Proporção de amostra na pastilha				
	10%	25%	50%	75%	100%
amostra	0,02 g	0,05 g	0,1 g	0,15 g	0,2 g
grafite	0,18 g	0,15 g	0,1 g	0,05 g	-
total	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g

As diferentes proporções mostradas na Tabela 13 foram estudadas para a determinação de cádmio, cobre e chumbo, em três amostras de plantas medicinais, cujos resultados são mostrados na Figura 35.

<sup>76</sup> Schrön, W., *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 106-109.



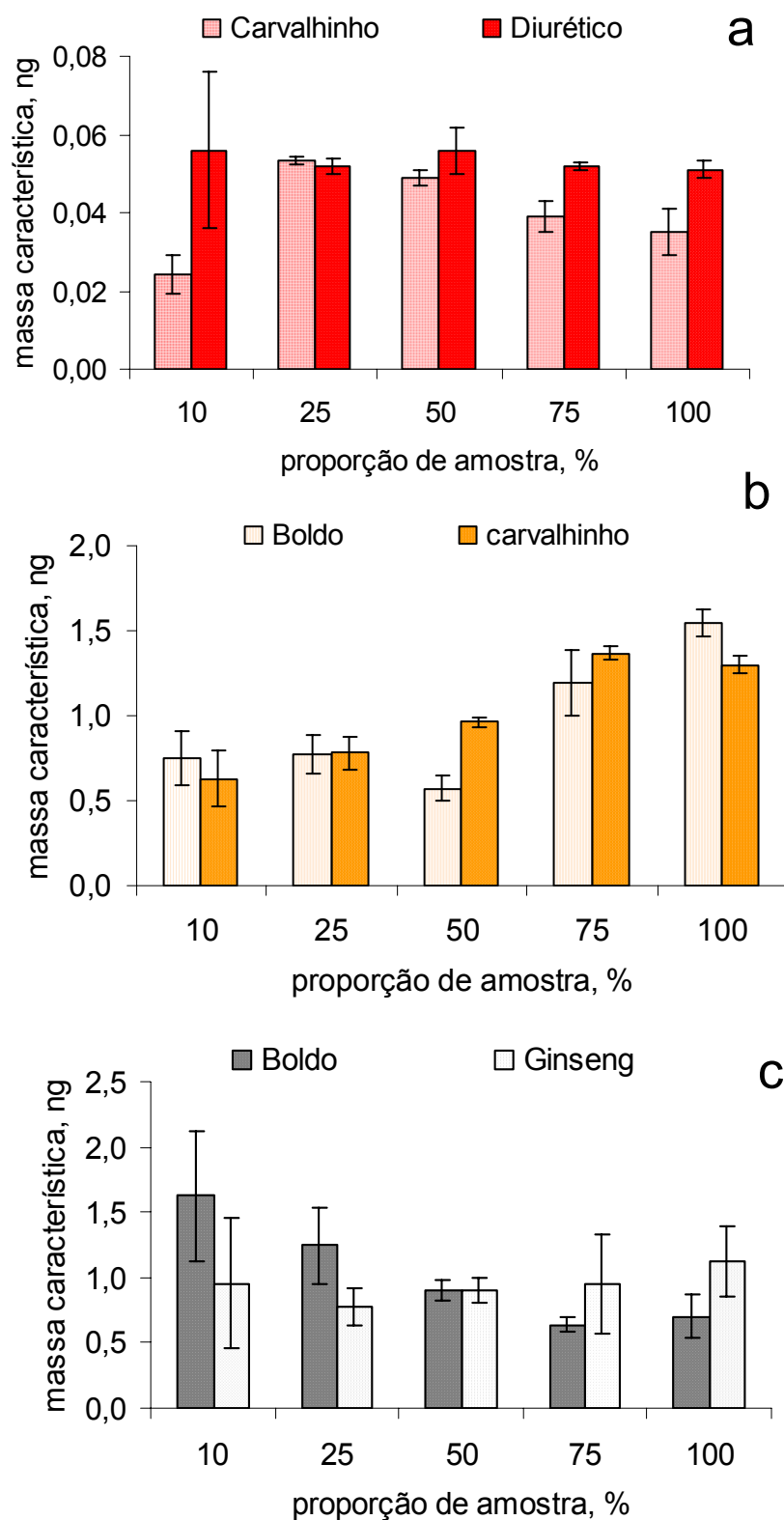


Figura 35. Influência da proporção amostra:grafite sobre a massa característica de a) cádmio, b) cobre e c) chumbo ( $n = 5$ ). As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) e com vazão de  $\text{O}_2$  de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  (cádmio),  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  (cobre) e  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  (chumbo).

Não foi observada diferença significativa da sensibilidade ( $P < 0,05$ ) para os elementos na amostra de diurético (Figura 35a). Porém, para a outra amostra foi verificada variação da massa característica. Nas proporções amostra:grafite estudadas para cádmio, os melhores resultados foram obtidos com proporção de 25% de amostra:75% de grafite, verificando-se os melhores resultados para as massas características e a melhor precisão ( $RSD < 10\%$ ).

Na Figura 35b, são mostrados os resultados obtidos para cobre nas diferentes proporções estudadas. Pode ser observado aumento da massa característica de cobre com o aumento da quantidade de amostra nas pastilhas. Isso pode estar relacionado com o ambiente redutor proporcionado pelo uso de grafite, garantindo a não formação de óxidos de cobre na chama. A melhor proporção amostra:grafite para cobre foi 25% de amostra:75% de grafite, pois nesta condição foi identificada melhor correlação das massas características do cobre entre as amostras, além de menor massa característica. Nesta proporção o desvio padrão relativo foi inferior a 15%.

Para chumbo, Figura 35c, a melhor proporção foi obtida utilizando-se 50% de amostra e 50% de grafite. Nesta proporção foi observada uma similar sensibilidade nas diferentes amostras para o chumbo.

Normalmente, pôde ser observado que para todos os elementos ocorria grande variação do desvio padrão relativo (superior a 20%), nas diferentes amostras, em proporção de 10% de amostra:90% de grafite na pastilha. Essa variação pode ser relacionada com a heterogeneidade da mistura inicial, possivelmente devido à pequena quantidade de amostra utilizada. Desta forma, quando é utilizada somente a amostra, pode ser observada uma melhor precisão dos resultados ( $RSD < 5\%$ ), exceto para chumbo. Isso pode ser explicado pela diferença entre as matrizes das amostras, visto que para cádmio e cobre as amostras utilizadas são de folhas, e para chumbo, é utilizado ginseng que é uma raiz.

Para cádmio e chumbo não foi observada muita alteração no perfil do sinal atômico para as diferentes proporções estudadas (Figuras 36 e 38). Para cobre (Figura 37) pode ser observado que quando a proporção de amostra é superior a 25% o perfil de absorção atômica do cobre mantém a forma de dois pontos de máximo. Além disso, a massa característica e o sinal de fundo aumentam.

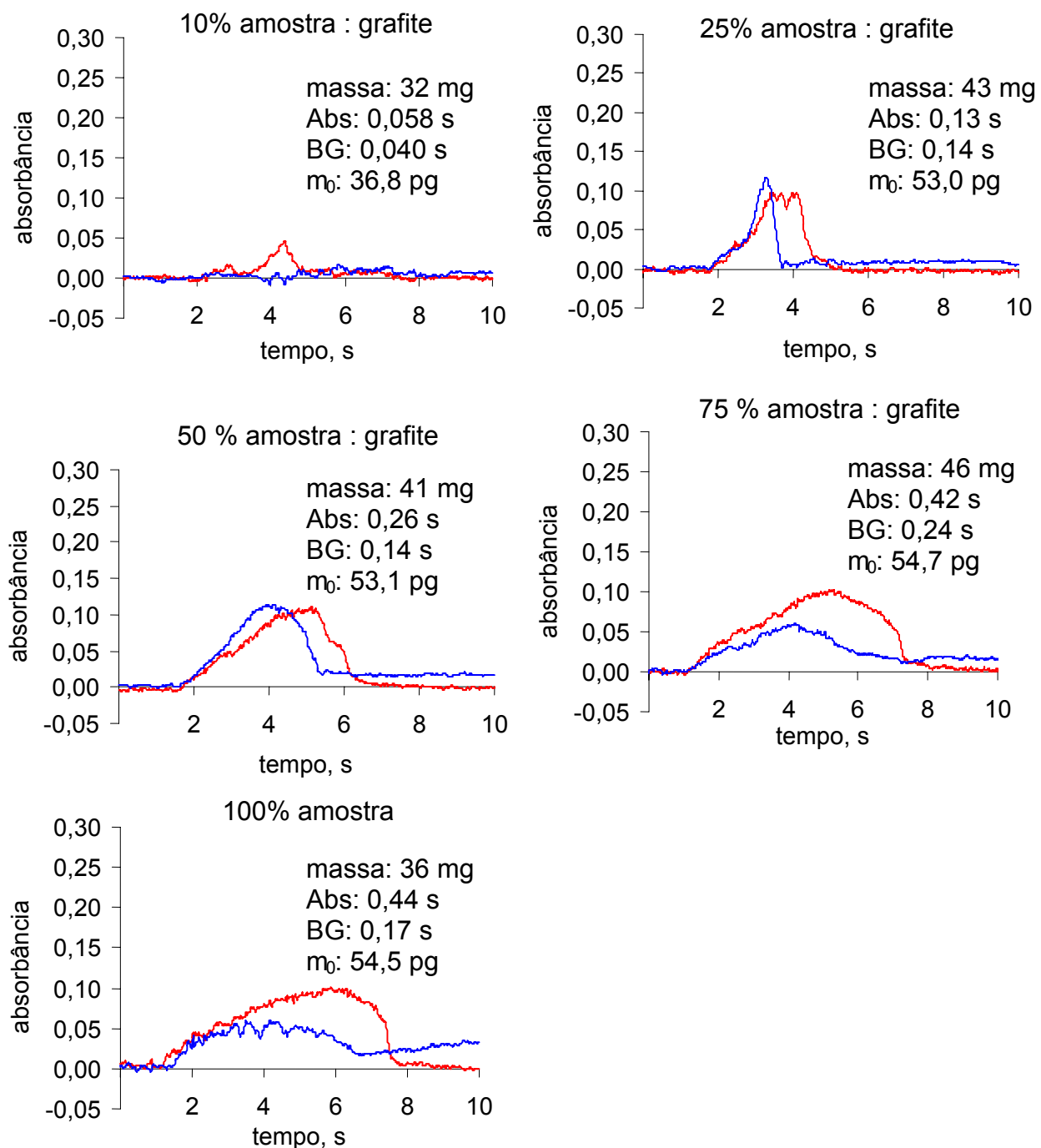


Figura 36. Perfil do sinal do cádmio e do fundo em diferentes proporções amostra : grafite. As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em vazão de  $\text{O}_2$  de  $1 \text{ L min}^{-1}$  e em chama ar+acetileno ( $610 +100 \text{ L h}^{-1}$ ). Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

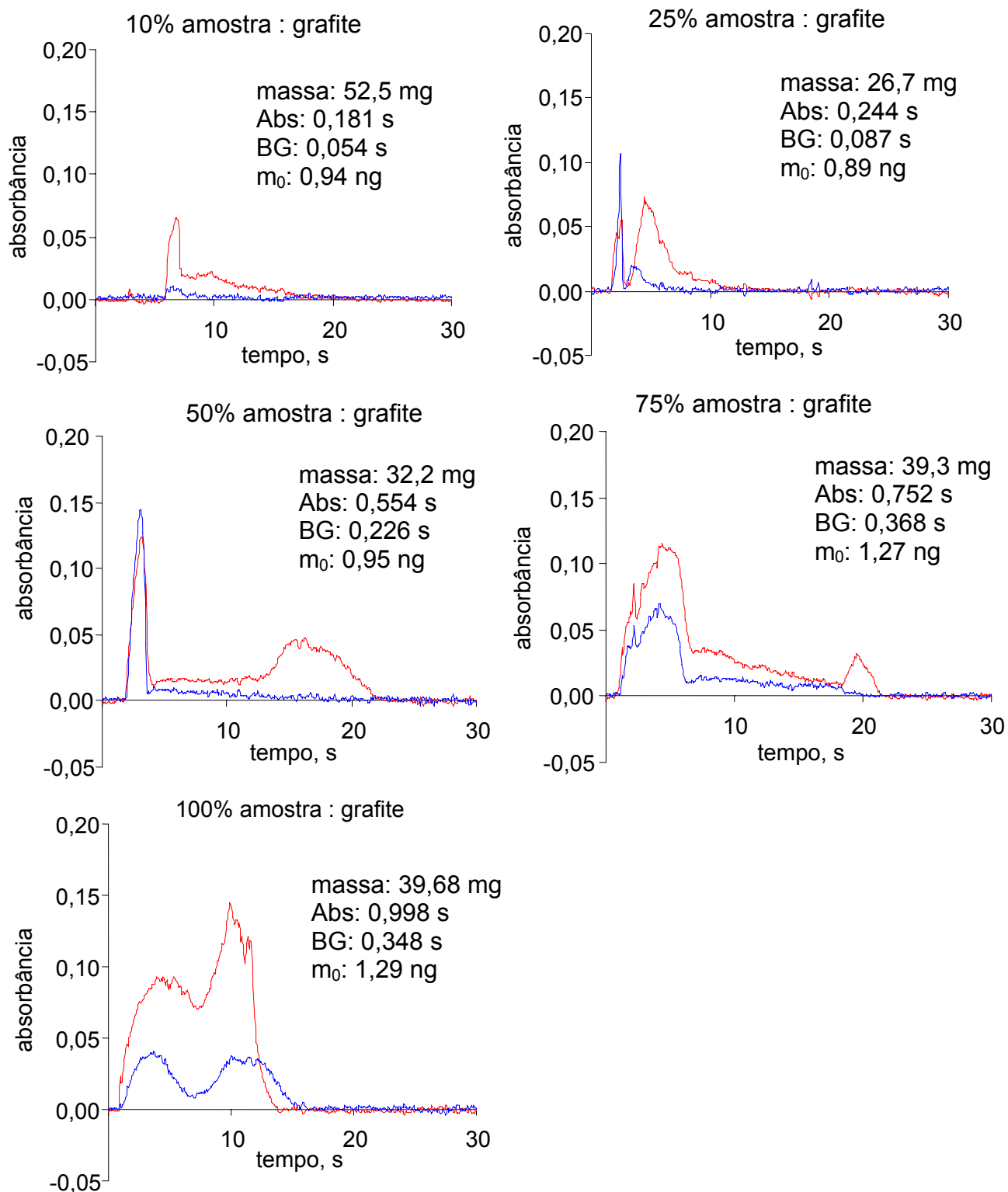


Figura 37. Perfil do sinal do cobre e do fundo em diferentes proporções amostra : grafite. As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em vazão de  $O_2$  de  $2 \text{ L min}^{-1}$  e em chama ar+acetileno ( $610 +100 \text{ L h}^{-1}$ ). Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

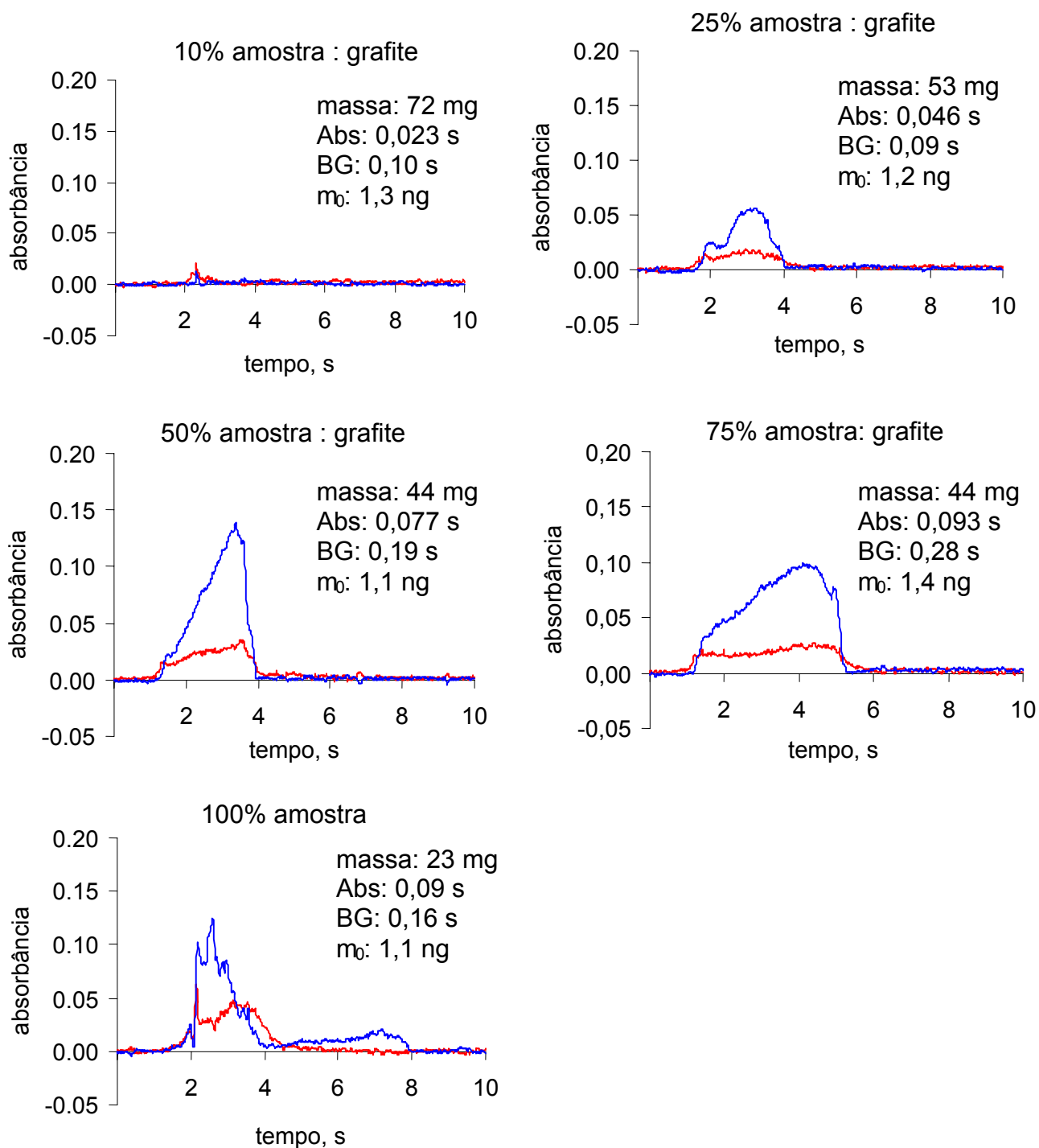


Figura 38. Perfil do sinal do chumbo e do fundo em diferentes proporções amostra : grafite. As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em vazão de  $O_2$  de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  e em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ). Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

#### 4.3.6 Estudo da quantidade de massa introduzida no atomizador

Segundo Belarra *et al.*<sup>14</sup> poucos trabalhos relacionam a massa de amostra introduzida no sistema de atomização com os erros encontrados nos resultados das análises. Dependendo da matriz da amostra e do elemento, quando quantidades pequenas de massa são utilizadas podem ser obtidos resultados superestimados, principalmente, relacionados a erros de pesagem. Quando massas maiores são utilizadas, os resultados podem ser subestimados, possivelmente devido aos efeitos de espalhamento de luz. Assim sendo, neste estudo foram relacionadas a massa característica com a quantidade de massa de amostra introduzida no sistema de atomização para a determinação de cádmio, cobre e chumbo, da mesma forma que foi feito com o sistema DSS-GF AAS.

A Figura 39a mostra a relação entre a massa de amostra introduzida no sistema de atomização com a massa característica de cádmio medida por SS-F AAS. Pode ser observado que a massa característica varia quando massas entre 0,1 e 10 mg são introduzidas no atomizador. Para a amostra de carvalhinho pode ser observado que há aumento de sensibilidade à medida que aumenta a massa de amostra. Desta forma, uma similar sensibilidade para cádmio em ambas as amostras ocorre quando alíquotas maiores de amostra são introduzidas no atomizador, ou seja, entre 20 e 40 mg de amostra.

---

<sup>14</sup> Belarra, M. A., *et al.*, *Spectrochim Acta Part B* 52 (1997) 1855-1860.

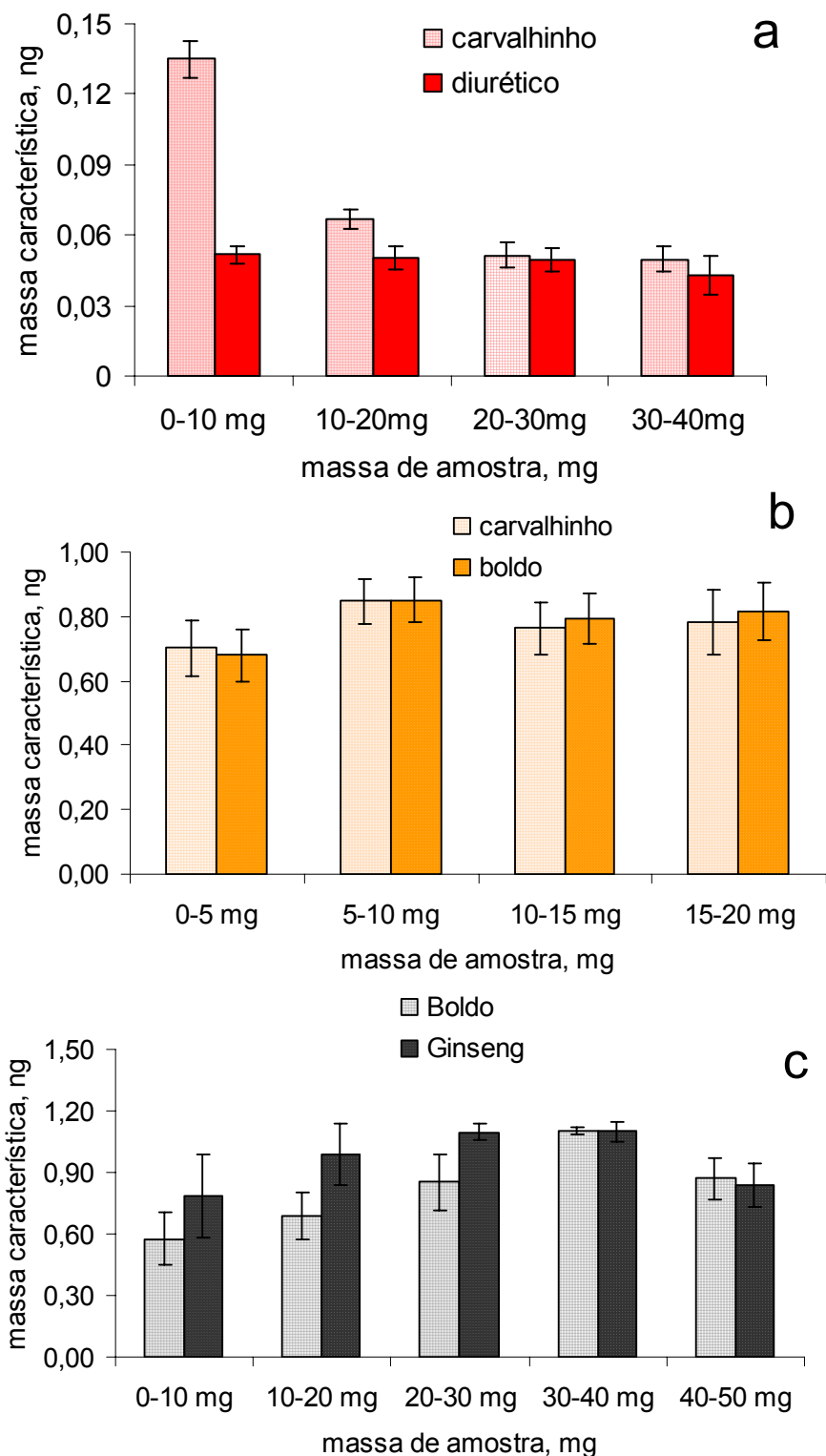


Figura 39. Relação massa de amostra e massa característica de a) cádmio, b) cobre e c) chumbo ( $n = 5$ ). As medições foram feitas com a cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) e vazão de  $\text{O}_2$  de  $1 \text{ L min}^{-1}$  (cádmio),  $2 \text{ L min}^{-1}$  (cobre) e  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  (chumbo). A proporção foi de 25% amostra : 75% de grafite, para cádmio e cobre e 50% de amostra : 50% de grafite para chumbo.

Para cobre (Figura 39b) observa-se que, na proporção 25% de amostra : 75% grafite podem ser utilizadas entre 5 e 20 mg de amostra, sem alteração significativa da massa característica. Nesta faixa de massa de amostra utilizada observou-se precisão semelhante dos resultados para ambas amostras (RSD entre 12 e 13%).

Para chumbo (Figura 39c) em proporção 50% de amostra : 50% de grafite, quando menos de 30 mg de amostra são utilizadas, há diferença de sensibilidade entre as amostras, provavelmente devido à pequena quantidade de amostra utilizada. Pode ser observada uma similar sensibilidade para chumbo em ambas as amostras quando alíquotas de massa superiores a 30 mg são empregadas.

#### 4.3.7 Considerações finais quanto às condições de operação

As considerações finais de operação do sistema SS-F AAS utilizado, com pastilhas produzidas a partir de amostra e grafite estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições de operação do sistema SS-F AAS utilizado neste estudo.

Variáveis consideradas	Condições para os elementos		
	cádmio	cobre	chumbo
Vazão de O <sub>2</sub> no sistema, L min <sup>-1</sup>	1,0	2,0	1,5
Vazão de ar + acetileno, L h <sup>-1</sup>	610 + 100	610 + 100	610 + 100
Distância entre a cela de quartzo e o feixe óptico, mm	4	4	4
Distância entre o queimador e a cela de quartzo, mm	2	2	2
Proporção de amostra : grafite, %	25	25	50
Quantidade de massa de amostra, mg	20 a 30	5 a 20	30 a 50



Alguns autores <sup>76</sup> salientam que a forma do sinal analítico depende do tipo de matriz. Nas Figuras 40, 41 e 42 observam-se os sinais analíticos nas condições de operação selecionadas neste estudo, quanto à utilização da SS-F AAS. Geralmente, pode ser observado que o sinal de fundo é quase inexistente para a solução de referência. Entretanto, para as amostras o sinal de fundo é, normalmente, superior ao sinal analítico.

Para cádmio (Figura 40) pode ser observado que, para a solução de referência, o sinal transiente e simétrico, semelhante ao obtido em outros estudos <sup>24</sup>. Para cobre, na proporção 25% de amostra : 75% de grafite, foram obtidos sinais semelhantes para solução de referência e amostras, como mostra a Figura 41. Os picos dos sinais de cobre caracterizam-se por serem duplos e semelhantes, mesmo em diferentes amostras. Segundo alguns autores <sup>18</sup> os picos duplos são obtidos por causa do aquecimento constante do sistema de atomização durante a vaporização da amostra, pois o analito é liberado em diferentes etapas, o que depende da forma química (por exemplo: cloretos, carbonatos, óxidos) do analito presente na amostra. Isso também indica a ocorrência de dois mecanismos de atomização, afirmação feita para ET AAS que, entretanto, pode explicar os resultados obtidos com o sistema SS-F AAS <sup>93</sup>.

Para chumbo (Figura 42) pode ser observado que o perfil do seu sinal é semelhante, tanto para a solução de referência e quanto às amostras. A grande diferença entre a solução de referência e as amostras é o sinal de fundo, praticamente ausente para a solução de referência.

<sup>76</sup> Schlemmer, G. e Welz, B., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 405-409.

<sup>24</sup> Costa, A. B., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

<sup>18</sup> Campos, R. C., *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.

<sup>93</sup> Welz, B. e Sperling, M., *Atomic absorption spectrometry*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York (1999) 15-43.

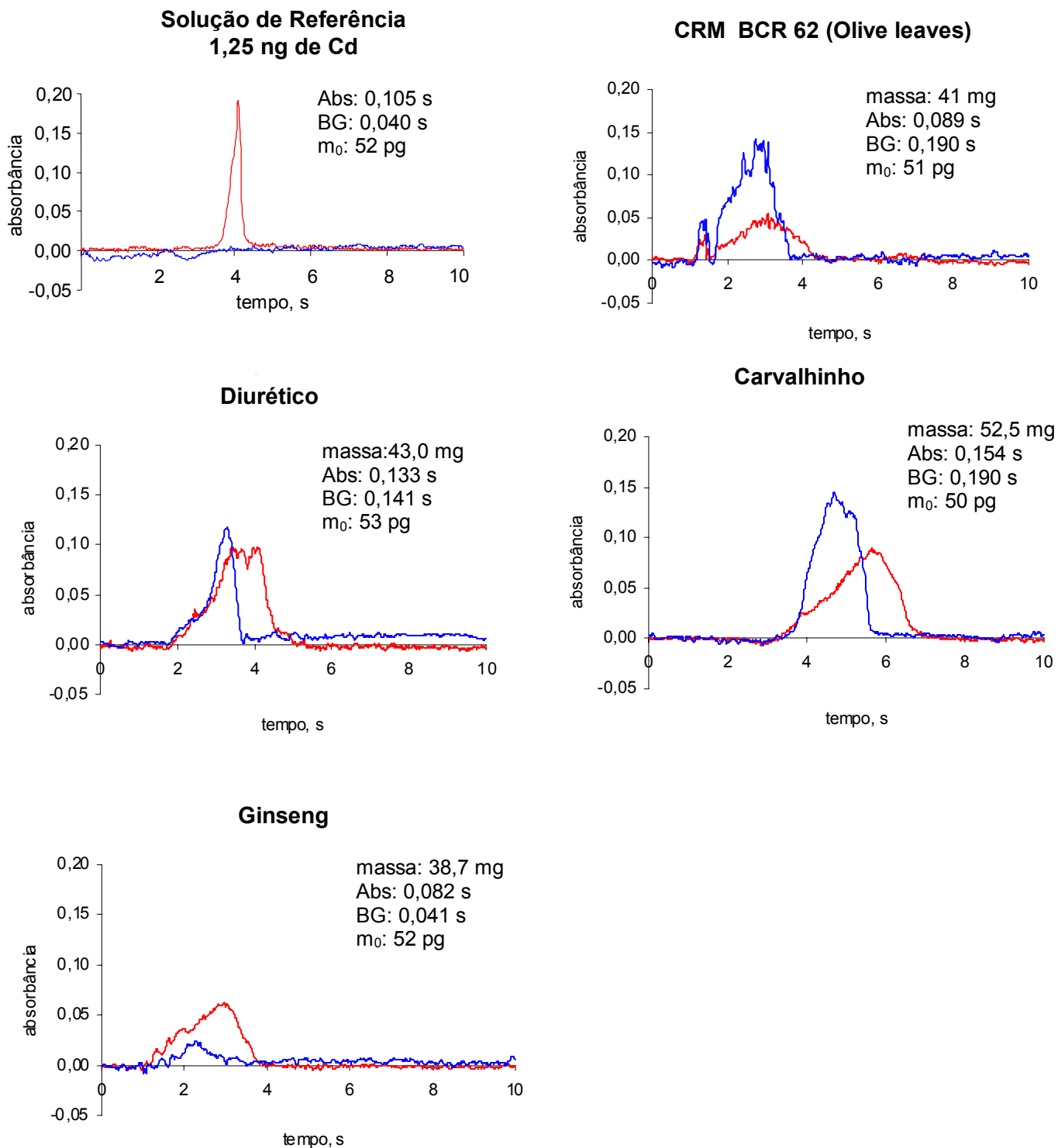


Figura 40. Sinal de cádmio obtido por SS-F AAS. As medições foram feitas com a célula de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) e vazão de  $\text{O}_2$  de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

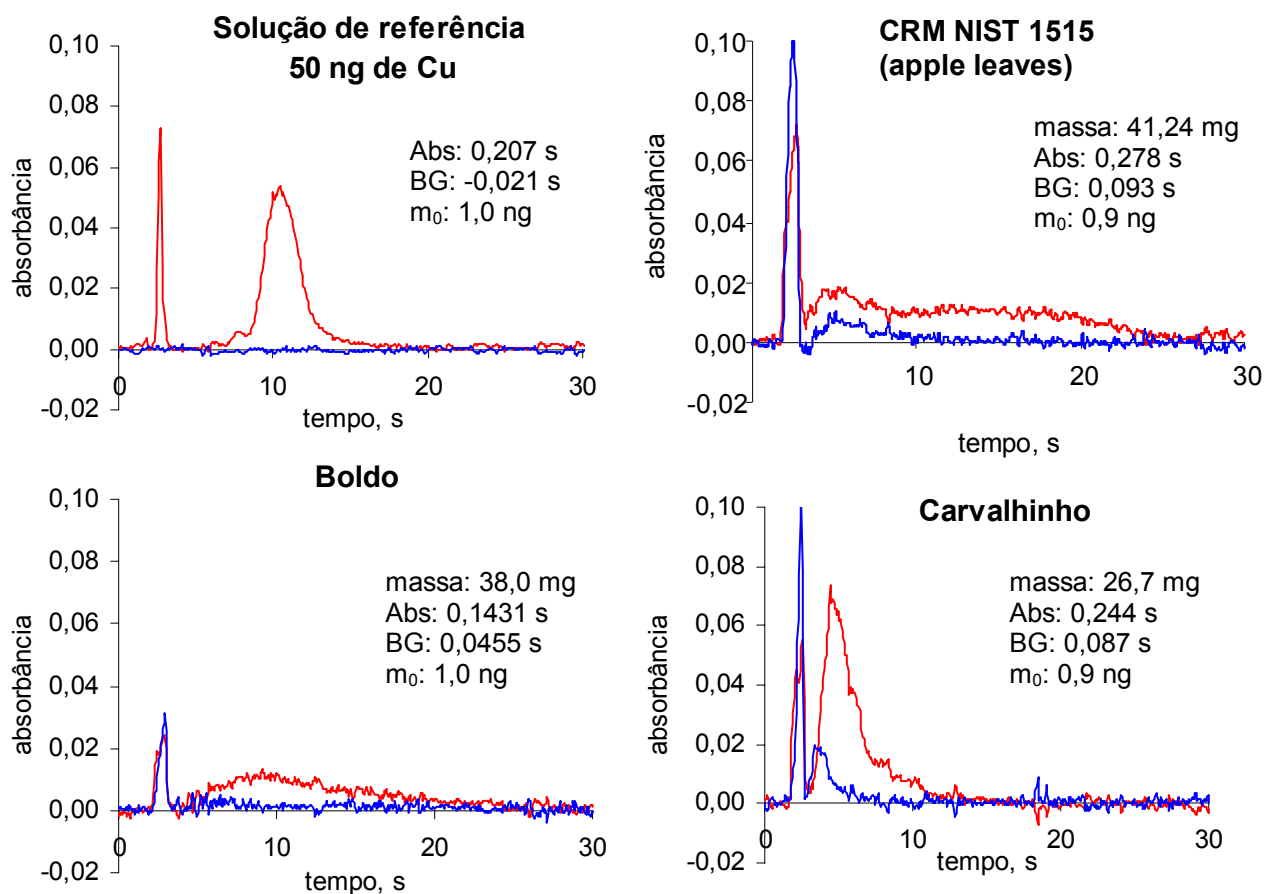


Figura 41. Sinais de cobre por SS-F AAS. As medições foram feitas com célula de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) e vazão de  $\text{O}_2$  de  $2 \text{ L min}^{-1}$ . A proporção foi de 25% de amostra : 75% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

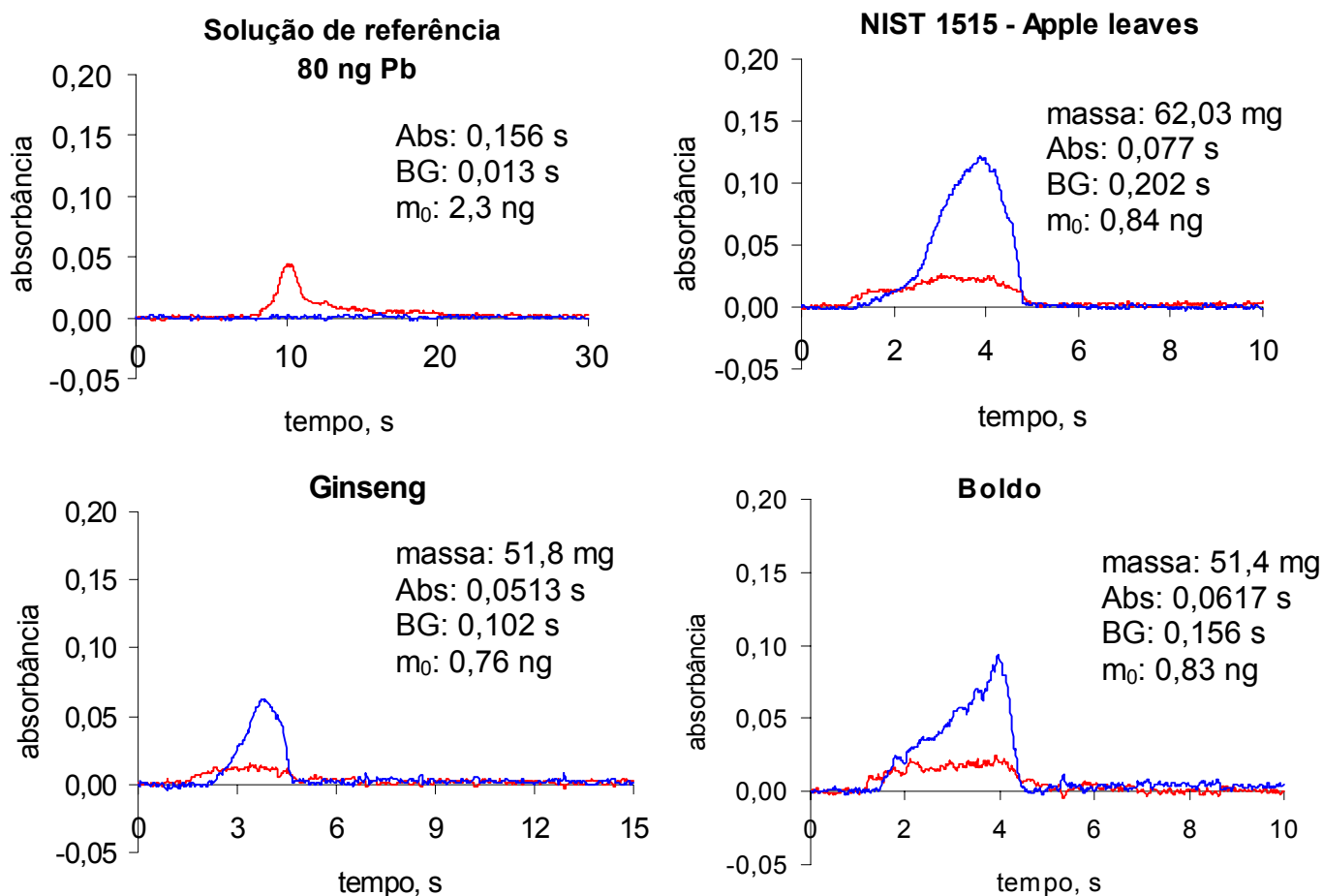


Figura 42. Sinais de chumbo obtidos por SS-F AAS. As medições foram feitas com cela de quartzo posicionada a 4 mm do feixe óptico, em chama ar+acetileno ( $610 + 100 \text{ L h}^{-1}$ ) e vazão de  $\text{O}_2$  de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ . A proporção foi de 50% de amostra : 50% de grafite. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

Para o sistema SS-F AAS as medições do analito no branco foram feitas com pastilhas produzidas somente com grafite. Os sinais dos analitos no branco, podem ser observados na Figura 43.

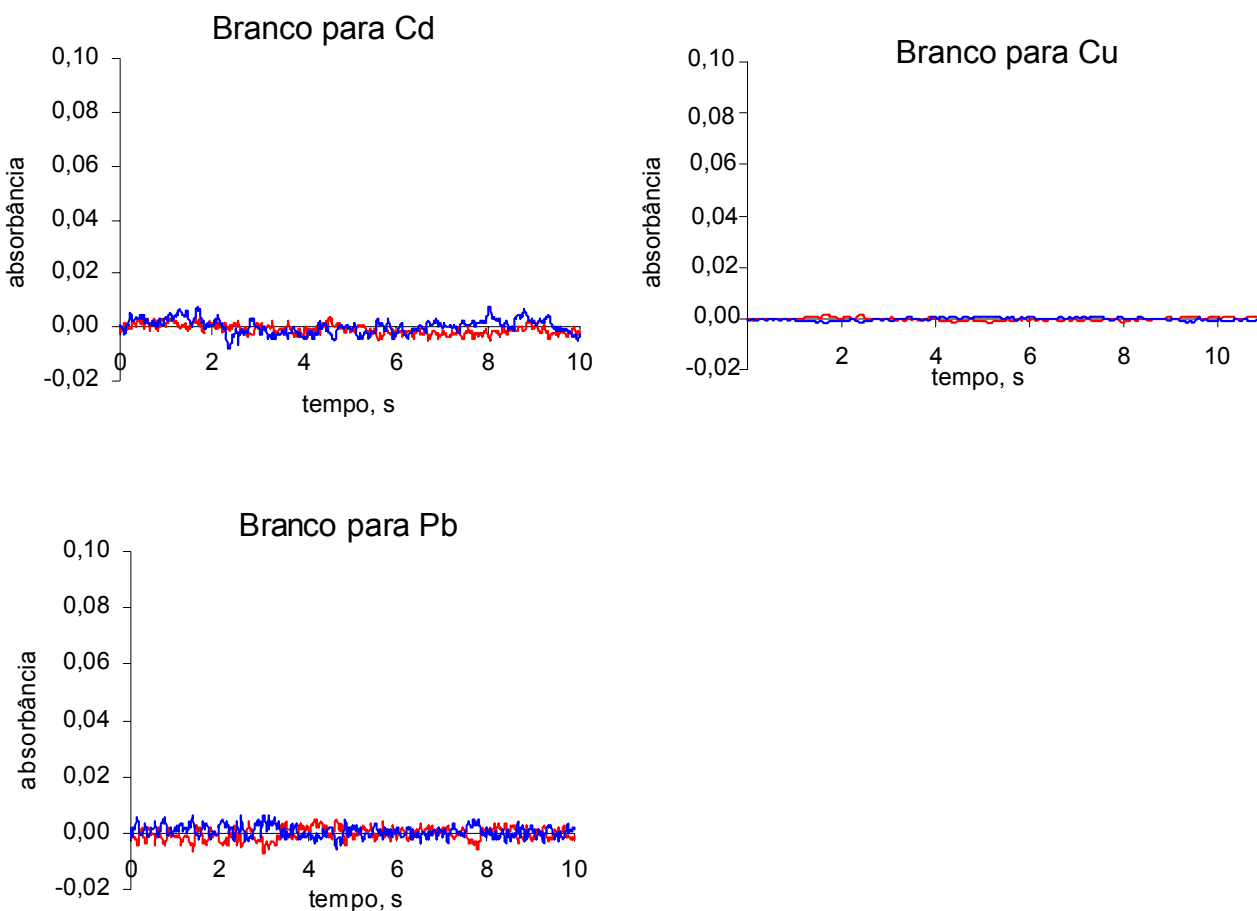


Figura 43. Sinais de cádmio, cobre e chumbo no branco. Em vermelho é mostrado o sinal analítico e em azul, o sinal de fundo.

#### 4.3.8 Técnicas de calibração para as determinações de cádmio, cobre e chumbo em vegetais por SS-F AAS

Conforme já discutido, os procedimentos adotados para a calibração em análise direta de sólidos envolvem o uso de solução de referência, massas diferentes de material de

referência certificado, com massas constantes de materiais de referência certificados diferentes, ou com amostras sólidas sintéticas <sup>45</sup>.

As vantagens do uso de solução de referência estão relacionadas à facilidade e rapidez de preparo da curva analítica. Entretanto, o uso de material de referência certificado para a calibração, com semelhante composição da matriz e concentração de analito que a amostra, compensa melhor os efeitos de matriz <sup>45</sup>.

Para a calibração do sistema SS-F AAS utilizado, foram utilizadas soluções de referência e massas diferentes de material de referência certificado, para os três elementos estudados. Para confeccionar a curva analítica foram utilizadas pastilhas de grafite, de aproximadamente, 40 mg. A essas pastilhas foram adicionadas massas diferentes do analito, em solução. Os resultados de absorvância integrada vs massa de analito adicionada à pastilha de grafite, são mostrados na Figura 44, para cádmio, cobre e chumbo. Pode ser observada a boa correlação entre as diferentes massas e os valores de absorvância integrada, para cádmio, cobre e chumbo. Entretanto, para chumbo esse procedimento de calibração com solução de referência não foi eficiente, pois os erros foram superiores a 50%, para as diferentes amostras estudadas.

Também, foi feita calibração utilizando-se massas diferentes das amostras certificadas de “Olive leaves” (BCR 62) para cádmio e “apple leaves” (NIST 1515) para cobre e chumbo. Na Figura 44 podem ser observadas as boas correlações entre a massa de cádmio ( $R^2 = 0,9771$ ), cobre ( $R^2 = 0,9771$ ), chumbo ( $R^2 = 0,9952$ ) e o sinal de absorvância integrada do analito no material de referência.

Para chumbo, Figura 44c, diferente dos outros elementos, pode ser observado que há diferença de sensibilidade entre as curvas obtidas com solução de referência e CRM. Possivelmente, isso está relacionado com a forma que esse analito está presente na matriz da amostra. Com esta calibração, utilizando CRM, pôde-se, então, determinar as concentrações de cádmio, cobre e chumbo nas amostras empregando-se o sistema SS-F AAS.

---

<sup>45</sup> Kurfürst, U, Solid Sample Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998, pp. 35-49.

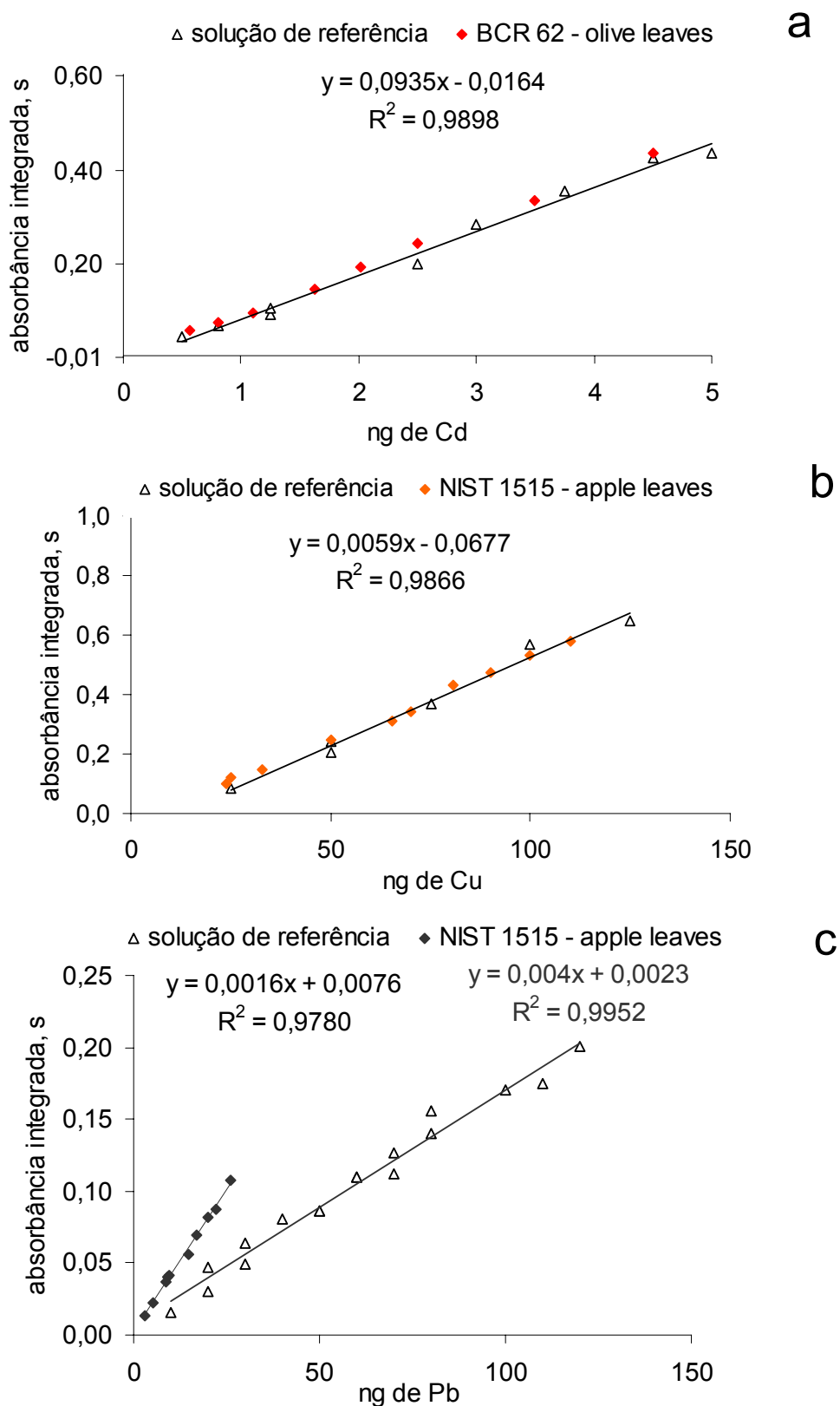


Figura 44. Curva analíticas típicas para (a) cádmio, (b) cobre e (c) chumbo, obtidas com o sistema SS-F AAS utilizado neste trabalho, utilizando-se pastilhas de grafite + solução de referência e diferentes massas de pastilhas com 25% de CRM : 75% de grafite, para cádmio e cobre e 50% de CRM : 50% de grafite para chumbo.

#### 4.3.9 Determinação de cádmio, cobre e chumbo em amostras de plantas medicinais por SS-F AAS

As determinações de cádmio, cobre e chumbo em plantas medicinais foram realizadas mediante as curvas de calibração obtidas com material de referência certificado, para Pb, ou ainda com solução de referência adicionadas a grafite, para cádmio e cobre. Desta forma, os valores obtidos de absorbância integrada, para os analitos nas amostras de boldo, carvalhinho, ginseng e diurético foram plotados nestas curvas de calibração. Nas Tabelas 15, 16 e 17 podem ser observados os resultados obtidos para os três elementos.

Tabela 15. Concentração de cádmio nas amostras, com determinação por SS-F AAS. A) calibração com CRM + grafite e B) calibração com grafite + solução de referência. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de cinco replicatas.

Amostras	Valores de referência	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Carvalhinho	$0,13 \pm 0,01^*$	$0,14 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
Ginseng	$0,10 \pm 0,01^*$	$0,11 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$
Diurético	$0,15 \pm 0,01^*$	$0,15 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$
BCR 62 - olive leaves	$0,10 \pm 0,02$	-	$0,10 \pm 0,03$

\* Valores obtidos por GF AAS com decomposição ácida da amostra.

Os resultados obtidos para cádmio nas diferentes amostras são satisfatórios, com RSD inferior a 10% e concordância entre 100 e 110% quando a calibração é feita com material de referência certificado. Para a curva analítica obtida com solução de referência, pode ser observado um maior desvio padrão relativo, mas a concordância entre as medidas é ainda boa.



Tabela 16. Concentração de cobre nas amostras, com determinação por SS-F AAS. A) calibração com grafite + CRM e B) calibração com grafite + solução de referência. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de cinco replicatas.

Amostras	Valores de referência	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Boldo	$3,61 \pm 0,15^*$	$3,60 \pm 0,06$	$3,67 \pm 0,25$
Carvalhinho	$7,40 \pm 0,18^*$	$7,50 \pm 0,82$	$7,64 \pm 0,93$
NIST 1515 –apple leaves	$5,64 \pm 0,24$	-	$5,75 \pm 0,86$

\* Valores obtidos por GF AAS com decomposição ácida da amostra.

Para cobre, pode ser observada uma concordância entre 94 e 103% tanto em relação às calibrações A e B e desvio padrão relativo inferior a 16%.

Tabela 17. Concentração de chumbo nas amostras, com determinação por SS-F AAS. A) calibração com grafite + CRM e B) calibração com grafite + solução de referência. Os valores representam a média e o correspondente desvio padrão de cinco replicatas.

Amostras	Valores de referência	A ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Boldo	$0,45 \pm 0,03^*$	$0,47 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,05$
Carvalhinho	$1,06 \pm 0,13^*$	$0,68 \pm 0,06$	$1,53 \pm 0,14$
Ginseng	$0,32 \pm 0,01^*$	$0,34 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,02$
NIST 1515 - apple leaves	$0,470 \pm 0,024$	-	$1,15 \pm 0,21$

\* Valores obtidos por GF AAS com decomposição ácida da amostra.

Para chumbo, pode ser observado que ao empregar-se a calibração com solução de referência, diferentemente dos outros elementos, os resultados são ruins para todas as amostra, erros de, no mínimo, 25%. Porém, quando foram relacionados os resultados de na curva analítica com material certificado, a concordância foi superior a 100%. Entretanto, quando foi utilizada a calibração A foi possível determinar-se chumbo em boldo e ginseng. Já na amostra de carvalhinho, o chumbo não pode ser determinado mediante as calibrações A e B.

Os principais parâmetros de mérito do método proposto para o sistema de SS-F AAS utilizado neste estudo estão representados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetro de mérito do sistema SS-F AAS, para a determinação de cádmio, cobre e chumbo.

Parâmetros de mérito	cádmio	cobre	chumbo
LD absoluto, ng	0,37	12,9	5,1
LQ absoluto, ng	0,82	26,0	16,9
Proporção amostra:grafite, %	25	25	50
massa de amostra, mg	20 a 30	5 a 20	30 a 50
LD, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,01	0,26	0,1
LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,03	0,52	0,34
$m_0$ , ng	0,050	0,9	1,0
RSD, %	< 10	< 8	< 10
Exatidão, %	100 a 120	> 94	100 a 115
Calibração	Solução de referência e CRM	Solução de referência e CRM	CRM

A utilização do sistema SS-F AAS, utilizado neste estudo, possibilita a utilização de até 50 mg de amostra (dependendo do analito), resultando em um limite de quantificação do analito na amostra de 0,03, 0,52 e 0,34  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para cádmio, cobre e chumbo,

respectivamente. Os resultados obtidos neste estudo podem ser considerados satisfatórios, se comparados com outros resultados obtidos com o mesmo sistema SS-F AAS<sup>33,34,24,73</sup>.

---

<sup>33</sup> Flores, E. M. M., *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 199-204.

<sup>34</sup> Flores, E. M. M., *et al.*, *Microchem. J.* 77 (2004) 113-118.

<sup>24</sup> Costa, A. B., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.

<sup>73</sup> Paniz, J. N. G., Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas Metalúrgicas e de Materiais da UFRGS, Porto Alegre, RS, 2003.

## 5. CONCLUSÕES

---

O método proposto para o sistema DSS-GF AAS, para a análise de plantas medicinais, de um modo geral, pode ser considerado adequado para a determinação de cádmio e cobre. Para a determinação de cádmio, foi necessário o emprego de Pd como modificador químico e, desta forma, foi observada uma redução de até 90% do sinal de fundo, em relação às medidas obtidas sem o uso de modificadores. Desta forma, os resultados, para cádmio, apresentaram concordância superior a 93% com os teores do elemento em amostras certificadas e amostras escolhidas como referência, além de boa precisão (RSD inferior a 8%). Entretanto, os erros foram superiores a 20% para as amostras de ginseng. Para a determinação de cobre foi possível a calibração com material de referência certificado e com solução de referência. Os resultados obtidos para cobre apresentaram concordância superior a 98% e RSD inferior a 10%, para ambos os procedimentos de calibração. Na determinação de chumbo, com e sem o uso de modificador

## Conclusões

---

químico foi observada exatidão inferior a 70%. Assim sendo, não foi possível a determinação de chumbo por DSS-GF AAS, mesmo com o emprego do modificador.

Para DSS-GF AAS, foram utilizadas massas de amostra de até 0,9 mg, resultando em um limite de quantificação de 0,11 e 0,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  e massa característica de 1 e 70 pg de cádmio e cobre, respectivamente.

Para a determinação de cádmio e cobre por SS-F AAS foi possível a calibração utilizando ambas as técnicas, ou seja, com material de referência certificado e com soluções de referência adicionadas à grafite. Entretanto, para a determinação de chumbo a calibração foi possível, apenas, com material de referência certificado adicionado à grafite. Com isto foi possível a utilização de até 50 mg de amostra, 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 Cd, Cu e Pb, respectivamente.

O método proposto empregando a SS-F AAS, caracteriza-se pela facilidade de operação, rapidez da determinação e fácil adaptação ao espectrômetro de absorção atômica utilizado.

Comparando-se os dois sistemas estudados (DSS-GF AAS e SS-F AAS) pode-se concluir que a principal vantagem da utilização do sistema SS-F AAS é a maior frequência analítica, além de permitir limites de detecção suficientemente baixos para o controle de cádmio, cobre e chumbo em plantas medicinais. Por outro lado, a DSS-GF AAS, apresenta ainda melhor LD, porém com maior custo. Desta forma, o sistema de SS-F AAS proposto, com a utilização de pastilhas, constitui uma alternativa promissora em relação à GF AAS convencional para a determinação de cádmio, cobre e chumbo em amostras de plantas medicinais.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

---

---

A utilização do sistema DSS-GF AAS com diferentes modificadores químicos para a determinação, principalmente, de chumbo.

Considerando os objetivos iniciais deste estudo, cabe para o futuro a aplicação deste sistema SS-F AAS para a determinação de outros elementos voláteis e de interesse toxicológico, também, em outros tipos de matérias. A determinação destes elementos por SS-F AAS seria favorecida pela capacidade de utilizar massas maiores de amostra.

Aplicação do sistema SS-F AAS, com celas de atomização que suportem temperaturas maiores e, a utilização de chama óxido nitroso + acetileno, realizando a determinação de elementos, como: cromo, manganês, níquel e cobalto.

Estudar os mecanismos de atomização e as possíveis interferências envolvidas na determinação de elementos traços por SS-F AAS.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

---

---

Utilização do sistema DSS-GF AAS com diferentes modificadores químicos para a determinação, principalmente, de chumbo, e empregar para outros tipos de amostras.

Considerando os objetivos iniciais deste estudo, cabe para o futuro a aplicação deste sistema SS-F AAS para a determinação de outros elementos voláteis e de interesse toxicológico, também, em outros tipos de matérias. A determinação destes elementos por SS-F AAS seria favorecida pela capacidade de utilizar massas maiores de amostra.

Aplicação do sistema SS-F AAS, com celas de atomização que suportem temperaturas maiores e, a utilização de chama óxido nitroso + acetileno, realizando a determinação de elementos, como: cromo, manganês, níquel e cobalto.

Estudar os mecanismos de atomização e as possíveis interferências envolvidas na determinação de elementos traços por SS-F AAS.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

---

1. Ajasa, A. M. O., Bello, M.O., Ibrahim, A. O., Ogonwande, I. A. e Olawore, N. O., Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria. *Food Chem.* 85 (2004) 67-71.
2. Akatsuka, K. e Atsuya, I., Synthetic reference material for direct analysis of solid biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 61 (1989) 216-220.
3. Alder, J. F. e Batoreu, M. C. C., Determination of lead and nickel in epithelial tissue by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim. Acta* 155 (1983) 199-207.
4. Atsuya, I, Itoh, K. e Akatsuka, K., Developement of direct analysis of powder samples by atomic absorption spectrometry using the inner miniature cup technique. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 338-341.
5. Atsuya, I. e Itoh, K., The use of inner miniature cup for direct determination of powdered biological samples by atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 38 (1983) 1259-1264.
6. Baxter, D. C. e Frech, W., On the direct analysis of samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal Chem.*, 337 (1990) 253-263.
7. Belarra, M. A., Belategui, I., Lavilla, I., Anzano, J. M. e Castillo, J. R., Screening of antimony in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 46 (1998) 1265-1272.
8. Belarra, M. A., Crespo, C., Martines-Garbayo, M. P. e Resano, M., Direct determination of cobalt and zinc in samples of different volatility by means of solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1847-1858.
9. Belarra, M. A., Resano, M. e Castilho, J. R., Theoretical evaluation of solid sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry for screening purposes. *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 517-552.
10. Belarra, M. A., Resano, M. e Castilho, L., Discrimination of the causes of imprecision in the determination of metals in organic solid samples by



- electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 489-494.
11. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F. e Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.
  12. Belarra, M., Resano, M., Rodríguez, S., Urchaga, J. e Castillo, J. R., The use of chemical modifiers in the determination of cadmium in sewage sludge and tin in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 787-795.
  13. Belarra, M.A, Crespo, C., Resano, M. e Castillo, J.R., Direct determination of copper and lead in sewage sludge by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry – study of the interference reduction in the gaseous phase working in non-stop flow conditions, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 865-874.
  14. Belarra, M.A., Crespo, C., Martinez-Garbayo, P. e Castillo, J. R., Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results? *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1855-1860.
  15. Bendicho, C. e Loos-Vollebregt, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers – A Review. *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-373.
  16. Brown, A. A., Lee, M., Kullemer, G. e Rosopulo, A., Solid sampling in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 354-358.
  17. Cal-Prieto, M. J., Felipe-Soletto, M., Carlosena, A., Andrade, J. M., López-Mahía, P., Muniategui, S. e Prada, D. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). A literature review from 1990 to 2000. *Talanta* 56 (2002) 1-51.
  18. Campos, R. C., Curtius, A. J. e Berndt, H, A new technique the direct analysis of combustible solids by flame atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66–71.
  19. Campos, R. C., Curtius, A. J. e Berndt, H, Combustion and volatilization of solid samples for direct atomic absorption spectrometry using silica or nickel tube

- furnace atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669 – 673.
20. Carnrick, G. R., Lumas, B. K. e Barnett, W. B., Analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Zeeman background correction. *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (1986) 443-447.
  21. Chakrabarti, C.L., Karwowska, R., Hollebhone, B. R. e Johnson, P. M., Direct determination of lead in bovine liver solid sampling with graphite furnace atomic absorption spectrometry – a comparison of tube wall atomization, platform atomization and probe atomization. *Spectrochim. Acta Part B* 42 (1987) 1217-1225.
  22. Chakrabarti, C.L., Wan, C.C. e Li, W.C., Atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, Zn, Cu, Co and Fe in oyster tissue by direct atomization from the solid state using the graphite furnace platform technique, *Spectrochim. Acta Part B* 35 (1980) 547-560.
  23. Chakrabarti, C.L., Wan, C.C. e Li, W.C., Direct determination of traces of copper, zinc, lead, cobalt, iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometric using the solid sampling and the platform technique, *Spectrochim. Acta Part B* 35 (1980) 93-105.
  24. Costa, A. B. Tese de doutorado: Procedimentos para a determinação de cádmio para análise de amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica com chama (SSA-FAAS), Programa de Pós Graduação em Química da UFSM, Santa Maria, RS, 2004.
  25. Coudert, M. A. e Vergnaud, J. M., Atomic absorption spectrometry for direct determination of metals in powders, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1303-1304.
  26. Danzer, K., Schrön, W., Dreßler, B. e Jagemann, K. U., Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 710-713.
  27. De Kersabiec, A. M. e Benedetti, M. F., Problems encountered in solid sampling-trace analysis of various geological samples by ETA-ZAAS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 328 (1987) 342-345.
  28. Delves, H.T., A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* 95 (1970) 431-438.
  29. Docekal, B. e Krivan, V., Determination of trace impurities in powdered molybdenum

- metal and molybdenum silicate by solid sampling GFAAS. *Spectrochim. Acta* 508 (1995) 517-526.
30. Eames, J. C. e Matousek, J. P., Determination of silver in silicate rocks by furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 52 (1980) E1567-1586.
  31. Ebdon, L. e Evans, E. H., Determination of copper in biological microsamples by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 317-320.
  32. Flores, E. M. M., Costa, A. B., Barin, J. S., Dressler, V. L., Paniz, N.G. e Martins, A. F, Direct flame solid sampling for atomic absorption spectrometry: Determination of copper in bovine liver. *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.
  33. Flores, E. M. M., Paniz, N.G., Saidelles, A. P. F., Barin, J. S., Dressler, V. L., Muller, E. I. e Costa, A. B., Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: Determination of manganese in coal samples. *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 199-204.
  34. Flores, E. M. M., Saidelles, A. P. F., Flores, E. L. M., Mesko, M. F., Pedroso, M. P., Dressler, V. L., Bittencourt, C. F. e Costa, A. B., Determination of copper in medicinal plants used as dietary supplements by atomic absorption spectrometry with direct flame solid analysis. *Microchem. J.* 77 (2004) 113-118
  35. Frech, W. e Baxter, D. C. Evaluation of the solid sampling technique for the determination of aluminum in biological materials by atomic absorption and emission spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 400-404.
  36. 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.
  37. Govindaraju, K, Mevelle, G. e Chouard, C., Direct atomic absorption determination of rubidium on pulverized silicate rock samples. *Chem. Geol.*, 8 (1971) 131-137.
  38. Grinshtein, I. L., Vilpan, Y. A., Saraev, A. V., Vasilieva, L. A., Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer. *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 261-274.
  39. Grobowski, Z., Lehmann, R., Tamm, R. and Welz, B. Improvements in graphite-furnace atomic absorption microanalysis. *Mikrochim. Acta* 1 (1982) 115-125.

40. Hinds, M. W., Determination of gold, palladium and platinum in high purity silver by different solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry methods. *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 435-445.
41. Hirano, Y., Yamamura, K., Oguma, K e Harada, K., Direct determination of tin in human hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry using air ashing in graphite tube. *Anal. Sci.*, 17 (2001) i1295-i1297.
42. Kanipayor, R., Naranjit, D.A., Radziuk, B. H., Van Loon, J. C. E Tomasen, Y., Direct analysis of solids for trace elements by combined electrothermal furnace/quartz T-tube/ flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 166 (1984) 39-49.
43. Kántor, T. Pólos, L., Fodor, P. e Pungor, E., Atomic-absorption spectrometry of laser-nebulized samples. *Talanta* 23 (1976) 585-586.
44. Krug, F. J., Métodos de decomposição de amostras. CENA-USP, Piracicaba, 1999 p. 6-8.
45. Kurfürst, U., Solid Sample Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998, (a) 4-21, (b) 44, (c) 36-49, (d) 122-124, (e) 143-151, (f) 262.
46. Kurfurst, U., Instrumental requirements, analytical performance and characteristics for the analysis of solid samples by GF-AAS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 316-318.
47. Kurfürst, U., Rehnert, A. e Muntau, H., Uncertainty in analytical results from solid materials with electrothermal atomic absorption spectrometry: a comparison of methods. *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 229-244.
48. Kurfürst, U., Solid sample insertion systems and L'vov platform effect. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 660-665.
49. L'vov, B. V., Pelieva, L. A. e Sharnopolsky, A. I., Zh. Prikl. Spectrosk. 27 (1977) 395.
50. L'vov, B. V., The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761-770.
51. L'vov, B. V., Trace characterization of powders by atomic-absorption spectrometry, the state of the art. *Talanta* 23 (1976) 109-118.
52. Laing, G. D., Tack, F. M. G. e Verloo, M. G. Performance of selected destruction methods for the determination of heavy metals in reed plants (*phragmites*

- australis*). *Anal. Chim. Acta* 497 (2003) 191-198.
53. Langmyhr, F. J., Direct analysis of solid by atomic-absorption spectrometry. *Analyst* 104 (1979) 993-1015.
  54. Langmyhr, F. J., Stubergh, J. R., Thomassen, J. E., Hanssen, J. E. e Jan Dolezal, Atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, silver, thallium and zinc in silicate rocks by direct atomization from the solid state. *Anal. Chim. Acta* 71 (1974) 35-42.
  55. Langmyhr, F. J. The solid sampling technique of atomic absorption spectrophotometry – What can the method do?, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 654-656.
  56. Lau, O. W. e Li, K. L., The determination of lead and cadmium in paint by atomic-absorption spectrophotometer utilizing the Delves micro-sampling technique. *Analyst* 100 (1975) 430-437.
  57. Lima, É. C., Krug, F. J., Barbosa Júnior, F. e Magalhães, C. E. C. Application of tungsten-rhodium permanent chemical modifier in slurry analysis: Determination of cadmium, *Mikrochim. Acta* 134 (2000) 113-121.
  58. Lückner, E. e Schuierer, O., Sources of error in direct solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry analyses of biological samples with high water conten. *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 201-210.
  59. Lückner, E., Direct solid sampling ETAAS determination of lead in muscle tissue contaminated by gun-shot residues, *J Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1731-1735.
  60. Lückner, E., Rosopulo, A. e Kreuzer, W., Analyses of the distribution of lead and cadmium in fresh renal tissue by means sampling Zeeman-AAS. Part 1. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 370-377.
  61. Lundberg E. e Frech W. Direct determination of trace metals in solid samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomizers – Part 2. Determination of lead in steels and nickel-base alloys. *Anal. Chim. Acta* 104 (1979) 75-84.
  62. Magalhães, C. E. C. e Arruda, M. A. Z., Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. *Quím. Nova* 21 (1998) 459-466.
  63. Miller-Ihli, N. J., Solid analysis by GFAAS. *Anal. Chem.* 64 (1992) 964A-968A.
  64. Miller-Ihli, N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite

- furnace absorption spectrometry, *J Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 73-81.
65. Mohamed, A. E., Rashed, M. N. e Mofty, A., Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. *Ecotoxicology Environ. Safety* 55 (2003) 251-260.
  66. Müller-Vogt, G., Huwe, A. e Wendl, W., The use of sputtering as a solid sampling technique in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1191-1196.
  67. Nakamura, T., Noike, Y., Koizumi, Y., Sato, J., Atomic-absorption spectrometric determination of copper and lead in silicon-nitride and silicon-carbide by direct atomization. *Analyst* 120 (1995) 89-94.
  68. Nimmerfall, G e Schrön, W., Direct solid sample analysis of geological samples with SS-GF-AAS and use of 3D calibration. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 760-767.
  69. Nowka R. e Müller H., Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D<sub>2</sub>-background correction system (SS GF-AAS), *Fresenius J. Anal. Chem.* 359 (1997) 132-137.
  70. Nowka R., Marr, I. L., Ansari, T. M. e Müller, H., Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barites, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 533-540.
  71. Oga, S., Fundamentos de toxicologia. 2ª edição, Ed. Atheneu, São Paulo (2003) pp. 407-419.
  72. Organização Mundial de Saúde, Genebra. Elementos traço na nutrição e saúde humanas. 1ª edição, Ed. Roca, São Paulo (1998) pp.108-124.
  73. Paniz, J. N. G., Introdução de amostras sólidas em espectrometria de absorção atômica com chama – determinação de cobre, chumbo, zinco e ouro, em amostras geológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas Metalúrgicas e de Materiais da UFRGS, Porto Alegre, RS, 2003.
  74. Resano, M. Aramendía, M. Volynsky, A. B. e Belarra, M. A., Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of trace amounts of silicon in polyamide. Comparison of the performance of platinum e palladium as chemical modifiers. *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 523-531.

75. Rettberg, T. M. e Holcombe, J. A., Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer. *Anal. Chem.* 58 (1986) 1462-1467.
76. Schlemmer, G. e Welz, B., Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 405-409.
77. Schrön, W., Detcheva, A., Brebler, B. e Danzer, K., Determination of copper, lead, cadmium, zinc and iron in calcium fluoride and other fluoride-containing samples by means of direct solid sampling GF-AAS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 106-109.
78. Siemer, D. D. e Wei, H. Y. Determination of lead in rocks and glasses by temperature controlled graphite cup atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 50 (1978) 147-151.
79. Silva, A. F., Welz, B. e Curtius, A. J., Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration aqueous standards. *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2031-2045.
80. Slavin, W., Manning, D. C. e Carrick, G. R., The stabilized temperature platform furnace, *At. Spectrosc.* 2 (1981) 137-145.
81. Stoepler, M., Kurfürst, U. e Grobecker, K. H., Untersuchungen über die schwermetallanalyse in feststoffen mit der direkten Zeeman-Atomabsorptionsspektroskopie. Teil V: Der homogenitätsfaktor als kenngroße für pulverisierte feststoffproben. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 687-691.
82. Sturgeon, R. E., Graphite furnace atomic spectrometry and environmental challenges at the ultratrace level – a review. *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1451-1457.
83. Sulcek, Z. e Povondra, P., *Methods of decomposition in inorganic analysis*, CRC Press, Boca Raton – Florida, (1989) p. 325.
84. Takada, K. e Hirokawa, K., Atomization and determination of traces of copper, manganese, silver and lead in microamounts of steel. Atomic-absorption spectrometry using direct atomization of solid sample in a graphite-cup cuvette. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312 (1982) 109-113.

85. Vale, M.G.R., Silva, M.M., Welz, B. e Lima, E.C., Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1859-1873.
86. Vanhaecke, F., Resano, M., Verstraete, M., Moens, L. e Dams, R., Multielement analysis of polyethylene using solid sampling electrothermal vaporization ICP mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 72 (2000) 4310-4316.
87. Venghiattis, A. A., A technique for the direct sampling of solids without prior dissolution, *At. Absorp. Newsl.* 6 (1967) 19.
88. Völlkopf, U., Grobanski, Z., Tamm, R. e Welz, B., Solid sampling in graphite furnace AAS using the central probe technique. *Analyst* 110 (1985) 573-577.
89. Völlkopf, U., Lehmann, R. e Weber, D., Determination of cadmium, copper, manganese and rubidium on plastic materials by graphite furnace absorption spectrometry using solid sampling. *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 455-458.
90. Volynskii, A. B., Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal Chem.* 58 (2003) 905-921.
91. Walsh, A., The application of atomic absorption spectrophotometry to chemical analysis. *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108-117.
92. Welz, B. Atomic absorption spectrometry – pregnant again after 45 years, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.
93. Welz, B. e Sperling, M., Atomic absorption spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York (1999) p. 15-43.
94. Willis, J. B., Atomic-absorption spectrometric analysis by direct introduction of powder into flame. *Anal. Chem.* 47 (1975) 1752-1758.
95. World Health Organization. Cadmium: environmental aspects, Geneva (1989) pg 106 (Environmental Health Criteria, 85) (FAO/WHO, 1988).
96. World Health Organization. Lead: environmental aspects, Geneva (1989) p. 155 e 279 (Environmental Health Criteria, 134-135) (FAO/WHO, 1992).
97. Zeisler, R., Reference materials for small-sample analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 376-379.



