

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Adriane Medeiros Nunes

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MODIFICADORES QUÍMICOS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR GF AAS NA  
PRESENÇA DE SULFATOS**

UFSM

Santa Maria, RS - Brasil

2005

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MODIFICADORES QUÍMICOS  
PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR GF AAS NA  
PRESENÇA DE SULFATOS**

por

**ADRIANE MEDEIROS NUNES**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA**

Santa Maria, RS – Brasil 2005

**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

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MODIFICADORES QUÍMICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR GF AAS NA PRESENÇA DE  
SULFATOS**

elaborada por  
**Adriane Medeiros Nunes**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Érico Marlon de Moraes Flores - UFSM**

---

**Sérgio Roberto Mortari - UNIFRA**

---

**Dirce Pozebon - UFRGS**

Santa Maria, 03 de Março de 2005

Dedico o presente trabalho

Aos meus pais Jacira e Paulo, e a minha madrinha Dilza, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida e por terem acreditado em meu potencial, aos meus irmãos Adrise, Aline e Alexandre, que sempre me incentivaram e ao meu companheiro Charles, pelo carinho e compreensão por minha ausência.

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pela oportunidade de realização deste trabalho, exemplo como profissional, além da orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. **Valderi L. Dressler**, pelo apoio e contribuição durante a execução deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. **Sérgio R. Mortari**, pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

A Prof. Dra. **Dirce Pozebon**, pelas contribuições dadas para a execução deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Aos amigos do Setor de Química Industrial e Ambiental pela amizade e o companheirismo em todos os momentos. Agradeço especialmente ao Júlio por sua incansável ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<i>ix</i>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<i>xvi</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<i>xvii</i>
<b>RESUMO.....</b>	<i>xix</i>
<b>ABSTRACT.....</b>	<i>xxi</i>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo.....	2
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE (GF AAS).....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Antecedentes.....	3
2.1.2. Equipamentos atuais.....	4
2.1.3. Interferências.....	5
2.1.4. Modificadores químicos.....	7
2.1.4.1. Modificadores do grupo da platina.....	9
2.1.4.1.1. Mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina....	10
2.1.4.1.2. Interações com a grafite.....	12
2.1.4.2. Modificadores químicos orgânicos.....	17
2.1.4.2.1. Mecanismo de ação dos modificadores orgânicos.....	18
2.1.5. Interferências na determinação de chumbo por GF AAS.....	21
2.1.5.1 Determinação de chumbo em presença de CaSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	24
2.1.5.1.1. Sulfato de cálcio.....	25

2.1.5.1.2. Sulfato de sódio.....	28
2.1.5.1.3. Sulfato de amônio.....	31
2.1.5.1.4. Sulfato de ferro (II).....	32
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2. REAGENTES.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. AMOSTRAS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4. MATERIAIS DIVERSOS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5. INTERFERÊNCIA DE SULFATOS DE Ca, Na, Fe e NH<sub>4</sub> NO SINAL ANALÍTICO DO CHUMBO.....</b>	<b>35</b>
3.5.1. Estudos preliminares.....	35
3.5.2. Comportamento do sinal do Pb em presença de diferentes sulfatos.....	36
3.5.3. Modificadores químicos para a correção das interferências.....	36
<b>3.6. PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO.....</b>	<b>37</b>
3.6.1. Calibração.....	37
3.6.2. Teste de recuperação de analito.....	37
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>38</b>
4.1. Investigações preliminares.....	38
4.2. Interferências de sulfatos na determinação do chumbo.....	40
4.2.1. Interferências em presença de sulfato de cálcio.....	40

4.2.2. Interferências em presença de sulfato de sódio.....	44
4.2.3. Interferências em presença de sulfato ferroso.....	48
4.2.4. Interferências em presença de sulfato de amônio.....	51
4.3. Uso de modificadores químicos para a correção das interferências do $\text{CaSO}_4$ na determinação do chumbo.....	53
4.3.1. Efeito do paládio como modificador químico.....	54
4.3.2. Efeito do ácido ascórbico como modificador químico.....	58
4.3.3. Efeito do ácido cítrico como modificador químico.....	62
4.3.4. Efeito do ácido oxálico como modificador químico.....	66
4.4. Comparação dos efeitos dos modificadores orgânicos.....	71
4.5. Decomposição térmica de sulfatos na presença de espécies redutoras.....	71
4.6. Estudo da massa de $\text{CaSO}_4$ máxima que pode ser utilizada sem que haja interferências na determinação do chumbo.....	73
4.7. Determinação de chumbo em amostras de gesso.....	74
4.7.1. Teste de recuperação de analito.....	74
4.7.2. Parâmetros de mérito.....	75
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>



## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Estrutura hexagonal da grafite, 1- vista axial, 2- vista lateral.....	13
<b>Figura 2.</b> (a) descrição da ligação PdO: ligação do Pd <sup>2+</sup> com (4xO <sup>2-</sup> ) levando a hibridização para dsp <sup>2</sup> , com orbitais 5p não preenchidos completamente, (b) intercalação de PdO em grafite, (c) ligação química formada entre os átomos de paládio adjacentes no plano entre as camadas de grafite pela interação dos elétrons π da grafite, (d) interação da grafite com o paládio leva a ativação deste elemento, que atua como doador de elétrons para outros metais. (adaptação de Ortner <i>et al.</i> , 2002 <sup>35</sup> ).....	14
<b>Figura 3.</b> Espectro de difração de raios-X, plataforma aquecida a 1500 °C (adaptação de Castro <i>et al.</i> , 2004 <sup>9</sup> ).....	26
<b>Figura 4.</b> Difração de raios-X dos produtos da decomposição do CaSO <sub>4</sub> em diferentes temperaturas, a = 25 °C; b = 1150 °C; C = 1230 °C e d = 1300 °C (adaptação de Torres <i>et al.</i> , 1999 <sup>47</sup> ).....	27
<b>Figura 5.</b> Espectros de difração de raios-X, para diferentes áreas da plataforma a temperatura de 1200 °C (adaptação de Castro <i>et al.</i> , 2004 <sup>9</sup> ).....	29
<b>Figura 6.</b> Temperatura de decomposição térmica dos sais de sulfatos. (adaptação de Siriwardane <i>et al.</i> , 1999 <sup>40</sup> ).....	32
<b>Figura 7.</b> Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb, sem modificador químico, com temperatura de pirólise fixa em 750 °C para a curva de atomização e em 2100 °C para curva a pirólise; cada ponto representa a média de três medidas.....	39

- Figura 8.** Sinal analítico de 100 pg de Pb, sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,031 s e  $m_0= 14,2$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 39
- Figura 9.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg de Pb com a adição de diferentes massas de  $\text{CaSO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas..... 40
- Figura 10.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de  $27\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,010 s e  $m_0= 44$  pg. Em vermelho sinal analítico e em azul sinal de fundo..... 41
- Figura 11.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de  $27 \mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas. .... 42
- Figura 12.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de  $27 \mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 500 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,014 s e  $m_0= 31,4$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 42
- Figura 13.** Sinal de fundo do  $\text{CaSO}_4$   $27 \mu\text{g}$  na ausência de Pb sem a adição de modificador químico, com temperatura de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente..... 44

- Figura 14.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas..... 45
- Figura 15.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 28  $\mu\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,024 s e  $m_0= 18,3$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 45
- Figura 16.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 28  $\mu\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 47
- Figura 17.** Sinais analíticos do Pb (100 pg) na presença de 28  $\mu\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 1700 °C, respectivamente. Tempo de integração 4 s, Absorbância integrada de 0,032, s e  $m_0= 13,7$  pg . Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 47
- Figura 18.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de  $\text{FeSO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas. .... 48
- Figura 19.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,017 s e  $m_0= 25,9$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 49

- Figura 20.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 50
- Figura 21.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 1100 e 1900  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 50
- Figura 22.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas..... 51
- Figura 23.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 26,4  $\mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 52
- Figura 24.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 26,4  $\mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas. .... 52
- Figura 25.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de paládio. Cada ponto representa a média de três medidas..... 54

- Figura 26.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 2  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 900 °C e 2000 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,029 s e  $m_0 = 15,2$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 55
- Figura 27.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 3  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,032 s e  $m_0 = 13,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 56
- Figura 28.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 5  $\mu\text{g}$  de paládio. Cada ponto representa a média de três medidas..... 57
- Figura 29.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 5  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 1300 °C e 1900 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,030s e  $m_0 = 14,7$ . Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 57
- Figura 30.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 58
- Figura 31.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e (a) 100  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico com temperatura de pirólise e atomização de 400 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,026 s e  $m_0 = 16,9$  pg e (b) 250  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico com temperatura de pirólise e atomização de 600 °C e 2200 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,027 s e  $m_0 = 16,3$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 59

- Figura 32.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 60
- Figura 33.** Perfil do sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, com temperatura de pirólise e atomização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada 0,033 s e 13,3 pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 61
- Figura 34.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de ácido cítrico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 62
- Figura 35.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 500 °C e 2000 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,019 s e  $m_0=23,2$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 63
- Figura 36.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 2 mg de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 2200 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,023 s e  $m_0=19,1$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 64
- Figura 37.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 4 mg de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 65

- Figura 38.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 4 mg de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,030 s e  $m_0=14,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 65
- Figura 39.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de ácido oxálico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 67
- Figura 40.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 100  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico, com temperaturas de pirólise e atomização de 300  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,015 s e  $m_0=29,3$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 68
- Figura 41.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 250  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico. Cada ponto representa a média de três medidas..... 69
- Figura 42.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 250  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico, com temperaturas de pirólise e atomização de 300  $^\circ\text{C}$  e 2200  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,031 s e  $m_0=14,2$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 70
- Figura 43.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,030 s e  $m_0=14,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo..... 73

**LISTA DE TABELAS**

---

<b>Tabela1.</b> Decomposição térmica de modificadores orgânicos e carbono residual na presença de $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ; taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; temperatura final de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . (adaptação de Volynsky,1993 <sup>51</sup> ).....	20
<b>Tabela 2.</b> Programa utilizado no espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite para o estudo das interferências de sulfatos na atomização do Pb.....	35



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

---

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*.
2. DTA, análise térmica diferencial, do inglês *Differential Thermal Analysis*.
3. ED, energia dispersiva, do inglês *Energy Dispersive*.
4. EDL, lâmpada de descarga sem eletrodos, do inglês *Electrodeless Discharge Lamp*.
5. ETV-ICP-OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica, do inglês *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
6. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.
7. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.
8. GF MAS, espectrometria de absorção molecular acoplada ao forno de grafite.
9. GF MS, espectrometria de massa acoplada ao forno de grafite.
10. HCL, lâmpada de cátodo ôco, do inglês *Hollow Cathode Lamp*.
11. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
12. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
13. LD, limite de detecção.
14.  $m_0$ , massa característica (massa de analito que produz absorbância integrada igual a 0,0044 s).
15. MS, espectrometria de massa, do inglês *Mass Spectrometry*.
16. m/v, massa por volume.
17. PGM, metais do grupo da platina, do inglês *Platinum Group Metals*.
18. SD, desvio padrão.
19. SEM, microscopia eletrônica de varredura do inglês, *Scanning Electron Microscopy*.

20. TEM, microscopia eletrônica de transmissão, do inglês *Transmission Electron Microscopy*.
21. TG, termogravimétrica do inglês, *Thermogravimetry*.
22. v/v, volume por volume.

---

---

### **Estudo da influência de modificadores químicos para a determinação de chumbo por GF AAS na presença de sulfatos**

A determinação de chumbo por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite pode estar sujeita a algumas interferências. Vários autores têm relatado que na presença de alguns sais (carbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos) o processo de determinação do Pb pode ser prejudicado. Sais de sulfato tem se destacado como potenciais interferentes na determinação deste elemento pois, mesmo em baixas concentrações, interferências como supressão do sinal analítico e intenso sinal de fundo podem ser observadas. Desta forma, este trabalho teve como objetivo principal, verificar as interferências na determinação do Pb na presença de alguns sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), bem como tentar minimizar as interferências observadas através do uso de modificadores químicos. O estudo foi desenvolvido empregando uma solução de referência de Pb de  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  como amostra teste. Foi adicionado no forno de grafite o correspondente a 100 pg deste elemento na presença de diferentes quantidades dos respectivos sais de sulfatos. Observou-se que a atomização do Pb sofre interferências como supressão do sinal analítico e um intenso sinal de fundo na presença destes sais, mas as interferências verificadas na presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  puderam ser corrigidas através da otimização das temperaturas de pirólise e atomização. As interferências causadas por  $\text{CaSO}_4$  (27  $\mu\text{g}$ ) resultaram em uma supressão de 66% do sinal analítico do Pb e somente foram corrigidas através do uso de modificadores químicos. A supressão do sinal analítico do Pb na presença deste sal, foi corrigida na presença de 3  $\mu\text{g}$  de Pd e o sinal de fundo é praticamente desprezível com o uso de 5  $\mu\text{g}$  deste modificador. Verificou-se que modificadores orgânicos (ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido oxálico) também foram eficientes para a correção das interferências observadas na presença deste sal. Depois de definidas as melhores condições para a determinação de Pb na presença do  $\text{CaSO}_4$ , foi feita a determinação em amostras de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Como a concentração

de Pb nestas amostras foi abaixo do limite de detecção da técnica utilizada, foram realizados testes de recuperação de analito para verificar o desempenho do método desenvolvido. A recuperação usando ácido ascórbico como modificador químico, nas melhores temperaturas de pirólise e atomização, foi próximo a 100%. Desta forma o uso de modificadores químicos orgânicos, pode ser uma alternativa viável e barata (comparando-se ao Pd, por exemplo) para resolução das interferências causadas por sulfato de cálcio na determinação de chumbo por GF AAS.

**ABSTRACT**

---

**Study of the influence of chemical modifiers in lead determination by GF AAS in the presence of sulphates**

Lead determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry may be affected by some interferences. Several authors have reported that lead determination may be affected in the presence of some salts (carbonates chloride, nitrate and sulphate). Sulphates have been highlighted as potential interferents in lead determination. Interferences as analytical signal suppression and high background signal may be observed, even at low sulphate concentration. The main goal of this work was to verify the interferences caused during lead atomization in the presence of  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , and try to minimize the interferences using chemical modifiers. This work was developed using a lead reference solution ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ). This solution was placed into graphite furnace ( $10 \mu\text{l}$ ), an amount corresponding to 100 pg lead, in the presence of different amounts of sulphate. It was observed signal suppression and high background signals. However, interferences caused by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were minimized by optimization of pyrolysis and atomization temperatures. On the other hand, interferences caused by  $\text{CaSO}_4$  ( $27 \mu\text{g}$ ) produced suppression in the analytical signal (66%), and they were just corrected by the use of chemical modifiers. This suppression effect was corrected using  $3 \mu\text{g Pd}$ , and background signal was negligible in the presence of  $5 \mu\text{g Pd}$ . It was verified that organic modifiers (ascorbic, oxalic and citric acid) were also efficient as chemical modifiers to correct the interferences observed in the presence of this salt. At optimized conditions in the presence of  $\text{CaSO}_4$ , lead was determined in plaster samples ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). The lead amount in these samples was smaller than the limit of detection. It was necessary the use of spiked samples to verify the performance of the developed method. Analyte recovery in the presence of ascorbic acid at the optimized pyrolysis and atomization temperatures was close to 100%. In this way, the use of organic chemical modifiers, as

ascorbic acid, may be considered a reliable and relatively inexpensive procedure (when compared to the use of Pd) for the minimization of the interferences caused by calcium sulfate for lead determination by GF AAS.

## 1. INTRODUÇÃO

---

O controle da emissão industrial, bem como o controle da poluição ambiental do chumbo são necessários, em vista deste elemento apresentar propriedades tóxicas e bioacumulativas nos seres vivos. Em consequência disto, a preocupação com a exposição ocupacional e a poluição ambiental tem crescido, e uma variedade de iniciativas têm sido tomadas, em relação à concentração máxima permitida para este elemento em diversos tipos de amostras.<sup>14</sup>

Os níveis de concentração de chumbo, considerados aceitáveis no sangue, estão compreendidos entre 10 e 70  $\mu\text{g dl}^{-1}$ , necessitando, assim, do uso de metodologias analíticas adequadas para seu controle.<sup>1</sup>

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), em vista de sua alta sensibilidade, seletividade e versatilidade, é comumente uma das principais técnicas utilizadas para a determinação deste elemento. Entretanto, alguns autores têm salientado que a determinação de chumbo está sujeita a interferências causadas pela presença de sais, destacando-se, aqui, os sulfatos.

A determinação de chumbo, pode sofrer fortes interferências na presença de alguns sulfatos, podendo até mesmo levar à supressão completa do sinal analítico. Estas interferências são causadas por espécies moleculares como:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , etc., que podem ser formadas a partir do processo de vaporização dos produtos da decomposição térmica dos respectivos sais. A intensidade de interferência causada por estas espécies vai depender do cátion com que o sulfato encontra-se associado e das condições experimentais.<sup>7</sup>

---

<sup>14</sup> Hirsch, V. B. *et al.*, *Neurotoxicology* 24 (2003) 435-442

<sup>1</sup> Ainley, J. R., *J. power sour.* 53 (1995) 309-314

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

O estudo dos mecanismos de ação e do comportamento térmico destes sais no forno de grafite é relevante, pois quando comparados com outras espécies, os sulfatos se sobressaem como fortes interferentes visto que, mesmo na presença de baixas concentrações destes sais, interferências muito fortes têm sido observadas.<sup>6</sup> Vários trabalhos têm investigado o mecanismo de ação e a correção destas interferências.<sup>6,7,31,55</sup> Entretanto, grande parte destes estudos foram feitos apenas com o uso de matrizes sintéticas e os correspondentes resultados, nem sempre podem ser aplicados para um grande número de amostras reais.

O uso de modificadores químicos pode resolver alguns problemas relacionados às interferências provenientes das mais diversas matrizes, o que torna relevante o estudo de mecanismos que possibilitem, a determinação de Pb em nível de traços nos mais diversos tipos de amostra.

### 1.1. OBJETIVO

Desta maneira, este trabalho teve como objetivo principal à avaliação da interferência dos seguintes sulfatos na determinação de Pb por GF AAS: sulfato de cálcio, sulfato de sódio, sulfato ferroso e sulfato de amônio, bem como, corrigir as interferências observadas através do uso de modificadores químicos. Para contornar as interferências observadas, foram feitos estudos em relação à adequação das temperaturas de pirólise e/ou atomização, e ao uso de paládio, ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido oxálico como modificadores químicos. Após, a otimização das melhores condições para a determinação de Pb, a metodologia foi aplicada para a sua determinação em amostras de gesso. O controle de metais traço nestas amostras é necessário uma vez que o gesso vem sendo utilizado como fonte de cálcio e enxofre na alimentação de bovinos em larga escala.

---

<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

<sup>31</sup> Mattos, J. C. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 687-692

<sup>55</sup> Volynsky, A. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2361-2369



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

### 2.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

#### 2.1.1. Antecedentes

Em 1959, Boris V. L'vov<sup>26</sup> propôs o uso de um forno de grafite como atomizador, baseando-se no forno de King projetado em 1905.<sup>60</sup> Sua idéia era que a amostra deveria ser completamente vaporizada e a absorbância total relacionada com o elemento de interesse. Desta forma, esta poderia ser usada para a quantificação do elemento. Neste sistema, a amostra era colocada em um eletrodo de grafite móvel e havia a formação de um arco elétrico quando o eletrodo se aproximava do tubo, vaporizando a amostra, enquanto o tubo era aquecido pelo efeito Joule. Através deste sistema, foi possível atingir limites de detecção (LD) entre 0,1 ng a 0,01 pg, diversas ordens de grandeza melhores do que os obtidos através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).<sup>60</sup>

Em 1967<sup>29</sup>, a técnica então denominada de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) teve um grande avanço com a construção de um forno de grafite que podia ser adaptado a aparelhos comerciais. O forno consistia de um tubo de 50 mm de comprimento, aquecido pela aplicação de uma alta corrente à baixa voltagem, o que permitia uma gradação muito fina da temperatura. Massman, omitiu o uso de um eletrodo para a introdução da amostra (máximo de 0,5 mg para sólidos ou 50 µl para líquidos), sendo sua introdução no tubo, feita através de um orifício localizado na parede do mesmo. Com este forno, Massman obteve limites de detecção

---

<sup>26</sup> L'vov, B. V., *Spectrochim. Acta Part B* 17 (1961) 761-770

<sup>60</sup> Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p. 51, 189, 138, 119

<sup>29</sup> Massman, H., *Spectrochim. Acta Part B* 23 (1968) 215-226

10 vezes piores do que os obtidos por L'vov. A razão para isto foi devido ao uso de um fluxo constante de gás inerte durante a atomização, que reduzia o tempo de residência dos átomos no tubo de grafite.<sup>60</sup>

### 2.1.2. Equipamentos atuais

Vários autores propuseram dispositivos alternativos de atomização, mas o modelo de Massman, foi o adotado pelos fabricantes.<sup>60</sup> O primeiro atomizador eletrotérmico comercial foi introduzido no mercado em 1970 pela empresa Perkin-Elmer. Atualmente, os equipamentos com forno de grafite são baseados nos princípios de Massman. Entretanto, várias mudanças foram necessárias com o intuito de melhorar a sensibilidade da técnica como, por exemplo, a interrupção do fluxo de gás inerte durante a etapa de atomização.<sup>60</sup>

L'vov sugeriu que a atomização da amostra fosse feita sobre uma pequena plataforma de grafite, inserida dentro do tubo. A plataforma era aquecida, primeiramente, por radiação vinda das paredes do tubo e, posteriormente, pelo gás aquecido. Desta maneira, quando o tubo é aquecido rapidamente, durante a etapa de atomização, a temperatura da plataforma aumenta gradualmente, não tão rápido quanto à da parede do forno, atingindo o equilíbrio com a temperatura do gás. Deste modo, a amostra só é atomizada quando a temperatura do gás está estabilizada. Assim, os átomos são vaporizados em uma atmosfera com temperatura em equilíbrio, diminuindo interferências químicas.<sup>45</sup>

Os tubos de grafite atuais possuem de 30 a 50 mm de comprimento e de 3 a 8 mm de diâmetro. Geralmente, são recobertos com grafite pirolítico, que possui baixa permeabilidade gasosa reduzindo, desta maneira, perdas do vapor atômico por difusão entre a cavidade e a parede do tubo. Grafite pirolítico também apresenta boa resistência ao ataque químico, resiste aos processos de oxidação melhor que a grafite normal, aumentando o tempo de vida útil do tubo evitando, desta forma, a formação de carbetos.<sup>45</sup>

---

<sup>60</sup> Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p. 51, 189,138,119

<sup>45</sup> Sturgeon, R. E., *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1451-1457

Em 1981, Walter Slavin<sup>42</sup>, baseado nos princípios de L'vov, introduziu o conceito de STPF (“*Stabilized Temperature Platform Furnace*”). Este conceito compreende um conjunto de condições que garantem determinações no forno de grafite livre de interferências. Este conceito inclui as seguintes recomendações:

1. uso da plataforma de L'vov;
2. rápida velocidade de aquecimento na etapa de atomização;
3. interrupção do fluxo de gás inerte na etapa de atomização;
4. uso de tubos de grafite revestidos com grafite pirolítico;
5. eletrônica rápida para a aquisição dos sinais analíticos;
6. cálculo das concentrações dos analitos, através do uso da área integrada dos sinais ao invés de altura;
7. uso de um corretor de fundo eficiente;
8. uso de modificadores químicos.

A introdução deste conceito foi de grande importância para o desenvolvimento da GF AAS que, hoje, é considerada uma técnica de alta sensibilidade, confiável e versátil para a determinação de elementos em nível de traços e ultratraços, em diferentes tipos de matrizes.<sup>43</sup>

### 2.1.3. Interferências

Diferentes tipos de interferências podem ocorrer durante o emprego da GF AAS. Estas podem ser classificadas como espectrais e não-espectrais.<sup>21</sup> As interferências espectrais, ocasionadas pela sobreposição de linhas atômicas, são raras e não constituem um problema em absorção atômica. Entretanto, a absorção da radiação da fonte por moléculas de concomitantes volatilizados e o espalhamento da radiação constituem o sinal de fundo e são frequentes no forno de grafite.

---

<sup>42</sup> Slavin, W., *At. Spectrosc.* 2 (1981) 137-145

<sup>43</sup> Stafilov, T., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 893-906

<sup>21</sup> Katskov, D. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 57-67

As interferências não espectrais subdividem-se em interferências na fase condensada e na fase vapor. As interferências na fase condensada incluem, normalmente, a atomização incompleta do analito, que pode ser resultante da formação de compostos refratários ou moléculas gasosa estáveis no atomizador. Interferências na fase vapor ocorrem devido, ao deslocamento no equilíbrio de dissociação e de ionização, provocados pelos interferentes e pela recombinação dos átomos com os concomitantes.<sup>21</sup>

Uma das mais graves e freqüentes interferências encontradas mediante ao uso da técnica GF AAS está relacionada com as altas concentrações de cloretos.<sup>4</sup> Haletos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são responsáveis pelas mais sérias causas de interferências. Estes sais formam vapores de moléculas estáveis no atomizador. Vaporizam facilmente sem decomposição térmica devido as suas moléculas apresentarem alta energia de dissociação. Por outro lado, haletos de metais alcalinos terrosos hidrolisam-se facilmente em solução e formam óxidos refratários por meio de aquecimento.<sup>21</sup>

Consideráveis interferências também são observadas na presença de sulfatos. Estes sais geralmente são responsáveis por supressão do sinal do analito durante a etapa de atomização. Os estudos dos mecanismos de ação e comportamento térmico destes sais no forno de grafite são de grande relevância pois, quando comparados com outros sais como cloretos e nitratos, os sulfatos se sobressaem como fortes interferentes. Este efeito ocorre mesmo na presença de baixas concentrações destes sais.<sup>7</sup>

---

<sup>21</sup> Katskov, D. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 57-67

<sup>4</sup> Byrne, J. P., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 371-381

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

O uso de modificadores químicos, com o intuito de contornar os problemas relacionados às interferências provenientes de diversas matrizes, tem se mostrado eficaz, possibilitando a determinação do analito em nível de traço nos mais diversos tipos de amostras.<sup>49,50</sup> Deste modo, vários trabalhos têm salientado o uso destes como uma alternativa para uma determinação livre de interferências.<sup>6,7,20,25,55</sup>

#### 2.1.4. Modificadores Químicos

O conceito de modificador químico foi descrito por Ediger em 1973.<sup>11</sup> Os modificadores químicos foram classificados como sendo: “compostos que introduzidos no forno de grafite simultaneamente com a amostra, diminuem drasticamente os efeitos de matriz”.

Welz e Schlemmer<sup>61</sup>, em 1986, descreveram uma lista de propriedades que um modificador químico idealmente deveria possuir. De acordo com estes autores, um modificador deveria:

1. ser efetivo para um grande número de elementos químicos;
2. ser efetivo para diferentes formas do analito;
3. exibir ou causar baixo sinal de fundo;
4. não causar qualquer efeito negativo na vida útil do tubo de grafite;
5. não ser constituído de um elemento que seja determinado rotineiramente no laboratório (ex. Pb, Cd, Se, As);
6. ser disponível em alta pureza;
7. possuir baixa toxicidade;
8. ser estável durante longo período de armazenamento;
9. ter baixo custo;

Experiências adquiridas em dez anos permitiram o alargamento desta lista e incluíram dois pontos:<sup>52</sup>

<sup>49</sup> Türker, A. R., *Anal. Chim. Acta* 382 (1999) 329-338

<sup>50</sup> Türker, A. R., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1635-1641

<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

<sup>20</sup> Kantor, T., *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1599-1612

<sup>25</sup> Lu, H., Jlang, S., *Anal. Chim. Acta* 429 (2001) 247-255

<sup>55</sup> Volynsky, A. B. *et al. Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2361-2369

<sup>11</sup> Ediger, R. D., *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130

<sup>61</sup> Welz, B., Schlemmer, G., *Spectrochim. Acta Part B* 11 (1986) 1157-1165

<sup>52</sup> Volynskii, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 139-149

1. apresentar propriedades de robustez de ação;
2. ser efetivo sem a necessidade de otimização morosa.

Um grande número de compostos vem sendo utilizado como modificadores químicos. Entretanto, os mais eficientes e versáteis modificadores pertencem a um dos seguintes grupos:<sup>58</sup>

- (1) ácido oxálico , ácido nítrico e respectivos sais;
- (2) nitratos de metais (com exceção do grupo da platina);
- (3) Fosfatos de amônio;
- (4) carbetos de alto ponto de fusão
- (5) compostos orgânicos
- (6) íons de metais de transição com alto número de oxidação (sais de W, Mo, Zr, etc.);
- (7) compostos do grupo da platina (exceto ósmio).

Convencionalmente, os modificadores químicos são introduzidos no atomizador simultaneamente com a amostra. No entanto, modificadores de ação prolongada, comumente conhecidos como modificadores permanentes, vêm sendo muito utilizados ultimamente. Neste caso, estes modificadores químicos são introduzidos no atomizador no início da operação e um único tratamento é suficiente para várias determinações, ou até mesmo para toda vida do tubo de grafite.<sup>58</sup>

O mecanismo de ação da maioria dos modificadores químicos consiste na remoção da matriz da amostra durante a etapa de pirólise, enquanto que o analito permanece no atomizador. No entanto, na prática existem muitas situações possíveis, que dependem da volatilidade relativa entre o analito e a matriz em questão. Este objetivo pode ser atingido por duas maneiras principais: por conversão de compostos da matriz em compostos mais voláteis ou por um decréscimo na volatilidade do analito.<sup>57</sup> Mais recentemente, modificadores baseados em compostos orgânicos têm sido utilizados e, neste caso, seu modo de ação é baseado no aumento da volatilidade do analito. Estes modificadores serão tratados com mais detalhes no item 2.1.4.2.

---

<sup>58</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1799-1821

<sup>57</sup> Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921

A escolha do modificador químico adequado para uma análise é, ainda hoje, um das etapas mais importantes da moderna GF AAS. O uso de um modificador inadequado, além de não eliminar os efeitos de matriz pode agravar, mais ainda, os efeitos da mesma. Somente um entendimento dos mecanismos de ação dos modificadores químicos, pode conduzir a uma simplificação na sua seleção.<sup>52,57</sup>

Existem algumas contradições com respeito ao mecanismo de ação dos modificadores químicos. Os estudos destes processos são muito difíceis, devido às pequenas concentrações do analito em relação a matriz, necessitando assim, do uso de técnicas específicas, o que reduz o número de técnicas disponíveis para este tipo de investigação. Todos estes fatores conduzem a contradições com respeito à descrição do mecanismo de ação dos modificadores por diferentes autores.<sup>5,57</sup>

#### 2.1.4.1. Modificadores do grupo da platina

Metais do grupo da platina (PGM), com exceção do ósmio, são os elementos mais utilizados como modificadores químicos, devido à alta eficiência dos mesmos e universalidade.<sup>52,58</sup> Já em 1979, cloretos de paládio e platina foram introduzidos como modificadores químicos, seguidos pelo acetato de ródio no ano de 1980. Combinações destes compostos com outros modificadores, tais como  $Mg(NO_3)_2$ , compostos orgânicos e carbetos refratários têm sido, também, muito utilizados.<sup>53</sup>

O mecanismo de ação dos modificadores deste grupo normalmente é similar.<sup>17</sup> Entretanto, algumas diferenças são causadas, não pelas propriedades químicas destes modificadores, mas sim pelo efeito de seus respectivos cloretos. Ademais, a eficiência do modificador químico dependerá da sua relação entre o analito e a matriz.<sup>56,58</sup>

---

<sup>5</sup> Bulska, E., Ortner, H. M., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 491-499

<sup>57</sup> Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921

<sup>52</sup> Volynskii, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 139-149

<sup>58</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1799-1821

<sup>53</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 103-150

<sup>17</sup> Imai, S., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1199-1202

<sup>56</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1301-1316

#### 2.1.4.1.1. Mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina

Vários trabalhos vêm sendo realizados, com o intuito de estudar o mecanismo de ação destes modificadores. Com base em resultados obtidos de curvas de pirólise, onde foi observado que na presença dos modificadores deste grupo, temperaturas de pirólise na faixa de 1000 a 1200 °C, podem ser usadas sem que haja perdas significativas de elementos voláteis, foi proposto que os analitos formam no forno de grafite, compostos intermetálicos de baixa volatilidade com os metais do grupo da platina.<sup>53</sup>

Recentes investigações por meio de espectrometria de massa e medidas por difração de raios-X, têm ajudado a esclarecer o mecanismo de ação destes modificadores químicos. Entretanto, os resultados destes estudos têm demonstrado, também, que o mecanismo de ação dos modificadores deste grupo é muito complexo.<sup>59</sup>

Vários esforços têm sido feitos para determinar os compostos formados entre os analitos e os PGM. As técnicas usualmente utilizadas para a investigação do mecanismo de ação destes modificadores podem ser divididas nos seguintes grupos abaixo:

- 1. Técnicas para a determinação e identificação da composição química de compostos no estado sólido (difração de raios-X e fluorescência de raios-X).** Estas técnicas são muito utilizadas no estudo da composição dos produtos formados na presença de vários elementos com os modificadores do grupo do paládio a altas temperaturas. Entretanto, são menos sensíveis que a GF AAS, limitando desta maneira as descrições dos processos que ocorrem no forno de grafite na presença de elementos em baixa concentração (pg).

---

<sup>53</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 103-150

<sup>59</sup> Volynsky, A. B., *J. Anal. Chem.* 59 (2004) 502-520



2. **Técnicas utilizadas para a determinação da composição química da fase gasosa (espectrometria de massa, espectrometria de absorção molecular de ultravioleta, visível e infravermelho).** Estas são as principais técnicas utilizadas para o estudo dos mecanismos que ocorrem durante o processo de atomização. No entanto, estas técnicas provêm apenas de dados obtidos indiretamente com respeito à composição dos compostos sólidos formados entre os analitos e os modificadores.
  
3. **Técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).** Através destas técnicas pode-se obter informações com respeito aos parâmetros físicos das substâncias no interior do atomizador de grafite. Entretanto, com o uso da TEM, algumas transformações químicas podem ser observadas.
  
4. **Técnicas analíticas clássicas baseadas em análises térmicas.** Apresentam baixa sensibilidade, porém, apesar desta limitação, estes métodos têm sido muito utilizados para a investigação de vários compostos e suas misturas sob diferentes condições.

Todas as técnicas disponíveis para a investigação dos processos que ocorrem no forno de grafite possuem algumas limitações. Conseqüentemente, os resultados baseados nestas técnicas são incapazes de possibilitar a descrição completa dos processos que ocorrem no forno de grafite. Além do mais, estes resultados dependem muito das condições experimentais. Alguns destes fatores, podem conduzir a contradições com respeito à interpretação do mecanismo de ação destes modificadores por diferentes autores.<sup>35,53</sup>

Mais recentemente, o uso de técnicas como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é considerado importante para a

---

<sup>35</sup> Ortner, H. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1835-1853

<sup>53</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 103-150

investigação dos mecanismos de ação dos modificadores. Através dos estudos baseados nestas técnicas o esclarecimento a respeito de alguns mecanismos é possível.<sup>59</sup>

#### 2.1.4.1.2. Interações com a grafite

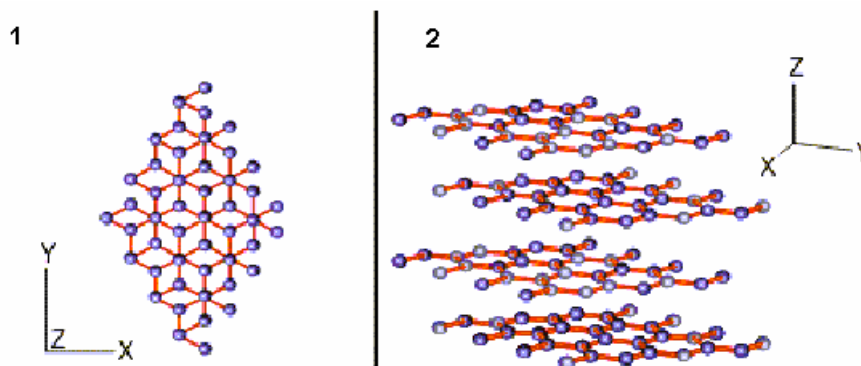
O material utilizado para a confecção dos tubos de grafite é a grafite eletrolítica policristalina. Este material possui propriedades térmicas e elétricas apropriadas para este fim. No entanto, sua porosidade é aumentada a altas temperaturas, permitindo a difusão de átomos metálicos através das paredes do tubo. Com o intuito de prevenir estas perdas, atualmente tem sido empregado um revestimento de grafite pirolítico.<sup>60</sup>

Um aspecto importante do uso de atomizadores de grafite é a formação de numerosos compostos de intercalação, pois a grafite possui um alto ponto de sublimação podendo participar, deste modo, de reações durante a etapa de atomização. A grafite monocristalina altamente ordenada, como grafite pirolítica, possui seus átomos de carbonos ordenados em camadas planares paralelas, sendo à distância entre elas de 3,3538 Å, à temperatura ambiente. Em cada uma destas camadas, os átomos de carbono formam uma rede de hexágonos de forma regular (Figura 1), com uma distância da ligação C-C de 1,415 Å. Neste caso a interação entre as camadas é pequena, comparada às ligações entre os átomos de carbono na rede cristalina. No entanto, grafites industrializadas não possuem hexágonos de carbonos tão regulares, podendo existir dois tipos de problemas na estrutura, como desordem entre as camadas e/ou defeitos nas ligações na rede cristalina.<sup>5</sup>

<sup>59</sup> Volynsky, A. B., *J. Anal. Chem.* 59 (2004) 502-520

<sup>60</sup> Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999 p. 51, 189, 138, 119

<sup>5</sup> Bulska, E., Ortner, H. M., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 491-499



**Figura 1.** Estrutura hexagonal da grafite, 1- vista axial, 2- vista lateral.<sup>32</sup>

Metais do grupo da platina não formam carbetos, entretanto, eles podem formar compostos de intercalação estáveis com a grafite. Devido, a estrutura em camadas da grafite e aos processos de expansão que ocorrem no forno de grafite a altas temperaturas, a formação de compostos na forma de cristais pode ocorrer através dos processos de intercalação. Deste modo, supõe-se que possam existir ligações químicas entre o sistema de elétrons do retículo da grafite e os átomos de Paládio na superfície externa do cluster Pd-grafite. Para que o paládio possa atingir a configuração eletrônica dos gases nobres, estes átomos retiram elétrons do sistema  $\pi$  da grafite. Se o paládio atuasse como receptor de elétrons, elementos com alto estado de oxidação como,  $As^{5+}$  ou cátions metálicos como  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  não poderiam estabelecer interação com este elemento. A ligação entre o sistema de elétrons  $\pi$  da grafite e os átomos de paládio na periferia do cluster é apresentada pela linha perpendicular na Figura 2. Deste modo, pode-se concluir que a grafite tem grande influência nas reações que ocorrem no atomizador, seja por interação direta ou por influência na composição da fase gasosa.<sup>5</sup>

O uso vantajoso dos modificadores do grupo da platina deve-se a forte ligação entre o paládio e os analitos, permitindo o uso de altas temperaturas de pirólise sem

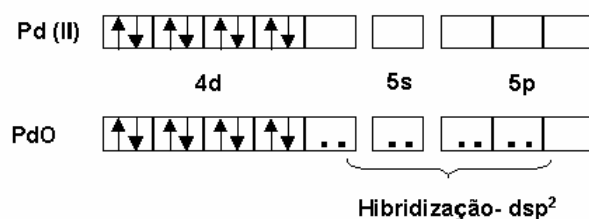
<sup>32</sup> Michigan Technological University, <http://www.phy.mtu.edu/>, acessado em 10/12/2004

<sup>5</sup> Bulska, E., Ortner, H. M., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 491-499

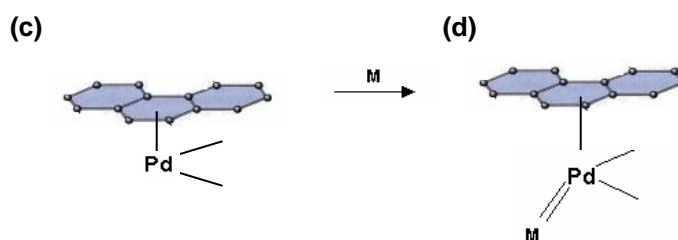
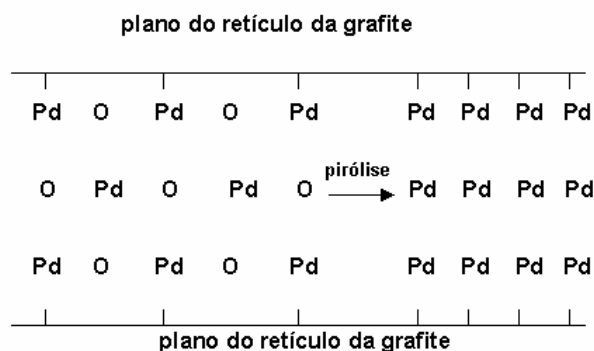
que haja perda de analitos que são voláteis. Desta forma é possível eliminar parte da matriz sem perda de analito.

(a) ligação em PdO

Pd: [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>0</sup>



(b) ligação do PdO e do Pd no grafite



**Figura 2.** (a) descrição da ligação PdO: ligação do Pd<sup>2+</sup> com (4xO<sup>2-</sup>) levando a hibridização para  $dsp^2$ , com orbitais 5p não preenchidos completamente, (b) intercalação de PdO em grafite, (c) ligação química formada entre os átomos de paládio adjacentes no plano entre as camadas de grafite pela interação dos elétrons  $\pi$  da grafite, (d) interação do grafite com o paládio leva a ativação deste elemento, que atua como doador de elétrons para outros metais. (adaptação de Ortner *et al.*, 2002<sup>35</sup>).

<sup>35</sup> Ortner, H. M., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1835-1853

Baseado nas hipóteses recentes, com respeito às interações entre os modificadores do grupo da platina e a superfície do forno de grafite, com formação de compostos de intercalação como foi descrito anteriormente, Ortner *et al.*<sup>35</sup> criticaram o conceito do mecanismo de ação proposto por Volynsky.<sup>56</sup>

As contradições entre as teorias propostas pelos dois autores são referentes aos processos de interação que ocorrem no forno de grafite entre os modificadores e os analitos. Alguns autores defendem que a hipótese de formação de compostos de intercalação é muito duvidosa. As contestações são baseadas em dados experimentais que mostram a alta eficiência destes modificadores em atomizadores de metal, livres da grafite.<sup>39</sup>

O mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina, proposto recentemente por L'vov, foi baseado em investigações através dados experimentais obtidos por análises térmicas clássicas. De acordo com seus resultados, o mecanismo de ação destes modificadores segue os seguintes estágios:<sup>27</sup>

1. transporte do analito da superfície do forno de grafite para a fase vapor;
2. dissociação dos compostos dos analitos na superfície dos modificadores;
3. dissociação dos átomos do analito da superfície do modificador durante a etapa de atomização.

Segundo Volynsky,<sup>59</sup> o mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina pode seguir os seguintes esquemas, onde M é o modificador, An é o analito e C\* são os sítios ativos na superfície da grafite:

---

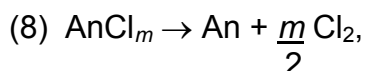
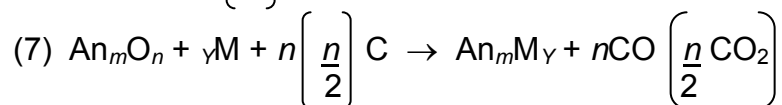
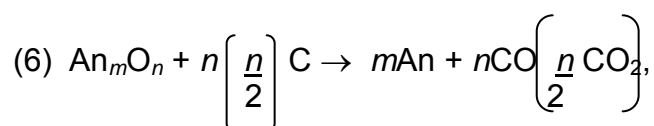
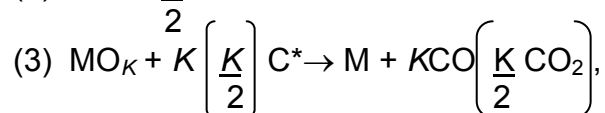
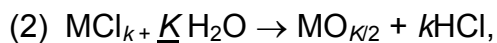
<sup>35</sup> Ortner, H. M., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1835-1853

<sup>56</sup> Volynsky, A. B., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1301-1316

<sup>39</sup> Shan, X. Q. *et al.*, V., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 389-396

<sup>27</sup> L'vov, B. V., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1659-1668

<sup>59</sup> Volynsky, A. B., *J. Anal. Chem.* 59 (2004) 502-520



Os processos de (1) a (5) ocorrem entre a etapa de secagem e o início da etapa de pirólise, e os processos de (6) a (9) ocorrem em temperaturas mais elevadas durante a etapa de pirólise.

O esquema descrito acima foi baseado na suposição de que todo o elemento após a etapa de secagem tem contato direto com os metais do grupo da platina. Entretanto, esta suposição pode ser falsa, particularmente para a análise de suspensões e de amostras sólidas. Neste caso, o esquema descrito acima pode envolver, também, processos de transferência do analito de dentro do forno de grafite.<sup>59</sup>

Como foi visto, vários mecanismos de ação para os modificadores do grupo da platina tem sido propostos. Em vista disto, muitos grupos de pesquisa tem se dedicado a este estudo e várias técnicas têm sido utilizadas com o intuito de elucidar alguns dos processos que ocorrem no forno de grafite, contribuindo com o progresso da GF AAS.

<sup>59</sup> Volynsky, A. B., *J. Anal. Chem.* 59 (2004) 502-520

### 2.1.4.2. Modificadores Químicos Orgânicos

Compostos orgânicos vêm sendo utilizados como modificadores químicos desde o início do desenvolvimento da GF AAS. Dois anos antes do termo “modificador químico” ter sido estabelecido, foi publicado o primeiro trabalho usando compostos orgânicos como modificadores. Neste trabalho foram utilizados sais de EDTA para a diminuição de efeitos de matriz, durante a determinação de Pb, Cd e Cu em amostras de água.<sup>11</sup> Matsuzaki *et al.*<sup>30</sup> concluíram, através de experimentos práticos, que o EDTA e seus sais eliminam efetivamente os efeitos de interferências de grandes concentrações de cloretos e sulfatos na determinação de um grande número de elementos.

Baseando-se nestes resultados, ácidos ascórbico, ácidos cítrico, ácidos oxálico e sais de EDTA tem sido usualmente aplicados como modificadores químicos.<sup>20</sup> Entretanto, quando comparados aos modificadores do grupo da platina, os modificadores orgânicos não são tão eficientes para muitas matrizes e, conseqüentemente, têm sido menos utilizados.<sup>57</sup> No entanto, o uso destes modificadores químicos orgânicos vem se mostrando eficaz na resolução de alguns problemas analíticos específicos.<sup>4,8,54</sup>

---

<sup>11</sup> Ediger, R. D., *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130

<sup>30</sup> Matsuzaki, K., *Anal. Sci.* 15 (1999) 141-144

<sup>20</sup> Kantor, T., *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1599-1612

<sup>57</sup> Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921

<sup>4</sup> Byrne, J. P., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 371-381

<sup>8</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Analyst* 122 (1997) 1335-1341

<sup>54</sup> Volynskii, A. B., Ignatova, S. N., *J. Anal. Chem.* 11 (2001) 1015-1019

#### 2.1.4.2.1. Mecanismo de ação dos modificadores orgânicos

A eficiência dos modificadores orgânicos tem sido discutida através de vários pontos de vista, desde a formação de espécies ativas de carbono, formação de gases com propriedades redutoras, área superficial de contato do carbono amorfo e a oclusão dos analitos nos poros das partículas do carbono amorfo.<sup>16</sup>

O mecanismo de ação dos modificadores orgânicos não foi bem esclarecido ainda, pois os processos que ocorrem no forno de grafite na presença destes modificadores são extremamente complexos.<sup>51</sup> No entanto, o decréscimo da temperatura de aparecimento do sinal de alguns elementos na presença de ácido ascórbico<sup>13,25</sup> vem sendo explicado por uma mudança na composição da fase gasosa no atomizador. Para elucidar o mecanismo de ação destes modificadores químicos, a GF AAS pode proporcionar informações importantes, porém limitadas para o entendimento como um todo. Sob este aspecto, a espectrometria de absorção molecular acoplada com forno de grafite (GF MAS) e a espectrometria de massa acoplada ao forno de grafite (GF MS), vêm sendo utilizadas como importantes ferramentas para a elucidação destes mecanismos.<sup>25</sup>

A maioria das hipóteses baseia-se nas fortes propriedades redutoras dos compostos orgânicos e dos produtos da sua decomposição térmica em uma atmosfera inerte.<sup>54</sup> A hipótese de Regan e Warren<sup>38</sup> está baseada na existência de dois mecanismos de atomização para óxidos em GF AAS, dissociação térmica e redução carbotérmica conforme as reações abaixo, onde M é o metal e MO é o óxido do metal.

<sup>16</sup> Imai, S., Nishiyama, Y., Hayashi, Y., *J. Chem. Research* 1 (1998) 218-219

<sup>51</sup> Volynskii, A. B., *Anal. Chim. Acta* 284 (1993) 367-377

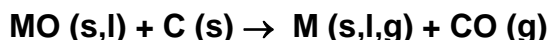
<sup>13</sup> Hageman, L. R., *Anal. Chem.* 51 (1979) 1406-1412

<sup>25</sup> Lu, H., Jiang, S., *Anal. Chim. Acta* 429 (2001) 247-255

<sup>54</sup> Volynskii, A. B., Ignatova, S. N., *J. Anal. Chem.* 11 (2001) 1015-1019

<sup>38</sup> Regan, J. G. T., Warren J., *Analyst* 101 (1976) 220-221



Dissociação térmica:Redução carbotérmica:

De acordo com esta hipótese, espécies moleculares de carbono ativo são formadas durante o processo de decomposição térmica dos modificadores orgânicos, fazendo com que o mecanismo de atomização seja, normalmente, um processo rápido.<sup>57</sup> Como a quantidade de modificador orgânico no atomizador é muito maior que a quantidade de analito,<sup>41</sup> é possível que durante a etapa de secagem ocorra à oclusão do analito pelos cristais do modificador.<sup>22</sup> No início da etapa de pirólise os cristais estarão fundidos, fornecendo compostos redutores ativos<sup>12</sup> que levam à redução dos óxidos em baixas temperaturas.<sup>19</sup>

Foi verificado que, na presença de ácido ascórbico no forno de grafite, ocorre uma redução na concentração de oxigênio livre na fase gasosa, durante a etapa de atomização, evitando, assim, a formação de óxidos estáveis que são formados durante esta etapa na determinação de alguns elementos. De acordo com outros dados publicados, a redução na concentração de oxigênio livre é, principalmente, devida às interações com os produtos gasosos da decomposição térmica dos modificadores orgânicos: hidrogênio e monóxido de carbono.<sup>57</sup> O oxigênio livre pode ser removido da fase gasosa mediante interações com carbono ativo, que são formados a partir da decomposição térmica do modificador orgânico.<sup>12</sup>

<sup>57</sup> Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921

<sup>41</sup> Slaveykova, V. I., Tsaied, D. L., *Anal. Lett.* 23 (1990) 1921-1937

<sup>22</sup> Krasowski, J. A., Copeland, T. R., *Anal. Chem.* 51 (1979) 1843-1849

<sup>12</sup> Gilchrist, G. F. R., *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 175-181

<sup>19</sup> Kantor, T., Bezur, L., *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (1986) 9-17

Volynsky *et al.*<sup>51</sup> determinaram, através de estudos termogravimétricos, as temperaturas de decomposição térmica de alguns modificadores químicos e o carbono residual resultante da decomposição dos mesmos, conforme é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Decomposição térmica de modificadores químicos orgânicos e carbono residual na presença de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol l<sup>-1</sup>; taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>; temperatura final de 400 °C. (Adaptação de Volynsky, 1993<sup>51</sup>).

Modificador orgânico	Fórmula molecular	Temperatura de decomposição térmica (°C)	Carbono residual (%)
Ácido ascórbico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	186	32,5
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	314	5,7
Ácido oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	140	0

Foi verificado, através destes estudos termogravimétricos, que a decomposição do ácido ascórbico resulta em maior teor de carbono residual. Através da análise elementar do resíduo da decomposição térmica destes modificadores orgânicos foi verificada a presença de 4% de hidrogênio e quantidades que variam de 10,5 a 34,2% de oxigênio sendo o restante composto por carbono. As quantidades de oxigênio também são dependentes da pureza do gás de arraste.<sup>51</sup>

<sup>51</sup> Volynskii, A. B., *Anal. Chim. Acta* 284 (1993) 367-377

Uma das hipóteses com respeito à ação do ácido ascórbico na determinação do Pb, pode estar relacionada à formação de grafite pirolítico na superfície interna do forno de grafite. No entanto, nem todas as substâncias que, após a decomposição térmica deixam carbono como resíduo, são capazes de formar grafite em temperaturas entre 2800 e 3000 °C. Além do mais, a baixa estabilidade térmica do ácido ascórbico (decomposição a 186 °C), é característica de materiais que não formam grafite.<sup>34</sup> A formação de grafite, a partir do carbono resultante da decomposição térmica dos modificadores químicos orgânicos é possível na presença de alguns metais, que seriam responsáveis por processos catalíticos, levando à formação desse. Entretanto, o chumbo não é um deles.<sup>36</sup> Em solução aquosa, chumbo, além de estanho e gálio, não formam compostos estáveis com o carbono. Deste modo, ocorre a formação dos seus respectivos óxidos no forno de grafite. Os produtos da decomposição térmica destes modificadores orgânicos, os quais caracterizam-se por apresentarem propriedades redutoras como espécies de carbono, são responsáveis pelos processos de redução destes óxidos.

### 2.1.5. Interferências na determinação do chumbo por GF AAS

A determinação do chumbo por GF AAS, está sujeita a muitas interferências que acabam dificultando a etapa de atomização deste elemento. Vários autores têm relatado que a atomização deste elemento, na presença de diversos sais tais como carbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos, pode ser prejudicada.<sup>3,7,10,23,24,31,44,55</sup>

A determinação de Pb por GF AAS em amostra de água do mar, é complicada em vista das, baixas concentrações deste elemento geralmente encontradas em águas não poluídas e a presença de diversos sais, principalmente cloretos. Em presença de soluções de água do mar com 3,5% de salinidade, o sinal de atomização do Pb é

<sup>34</sup> Oberlin, A., *Carbon* 18 (1980) 347-353

<sup>36</sup> Oya, A. Otani, S., *Carbon* 17 (1979) 131-137

<sup>3</sup> Barrera, P. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1235-1244

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

<sup>10</sup> Cavalheiro, E. T. G., Nobrega, A.J., Santos, D. M., *Thermochim. Acta* 362 (2000) 161-168

<sup>23</sup> Li, Z., Carnick, R., Slavim, V., *Atom. Spectrom.* 11 (1990) 216-221

<sup>24</sup> Liang, Y., XU, Y., *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 855-858

<sup>31</sup> Mattos, J. C. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 687-692

<sup>44</sup> Stafilov, T., *Talanta* 54 (2001) 139-146

<sup>55</sup> Volynsky, A. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2361-2369

suprimido em, aproximadamente, 30%. Já na presença de soluções com 10% de salinidade, a supressão é em torno de 50%. Este efeito de supressão do sinal analítico pode ser atribuído à presença de sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), que estão presentes na água do mar.<sup>6</sup> Além dos sulfatos, os cloretos também são, responsáveis por parte das interferências no sinal de atomização do Pb. Entretanto, as interferências com relação aos sulfatos são mais graves.<sup>6</sup>

Em conseqüência destas comprovações, tem surgido o interesse, em estudar as interferências na atomização deste elemento, e o uso de vários modificadores vem sendo proposto com o intuito de resolver este problema analítico.<sup>6</sup>

Mattos *et al.*,<sup>31</sup> em estudo recente verificaram os efeitos do ácido cítrico como modificador químico orgânico para a determinação de Pb por GF AAS em amostras de carbonato de cálcio. A eficiência deste modificador orgânico foi comparada à eficiência de modificadores convencionais como paládio. Os autores salientaram que com o uso deste modificador, foi possível diminuir a interferência do sinal de fundo, bem como, melhorar o limite de detecção. Foi verificado que na presença de ácido cítrico, a eficiência de volatilização do Pb foi aumentada, permitindo o uso de tempos de integração relativamente menores minimizando, assim, os efeitos de interferência.<sup>31</sup>

Cabon *et al.*,<sup>7</sup> estudaram a influência de vários sais na atomização do Pb. Para evidenciar o mecanismo de ação destes interferentes, a volatilização dos sais foi estudada por análises empregando-se a cromatografia iônica. Desta forma, foi possível analisar o resíduo proveniente do forno de grafite após a etapa de secagem ou pirólise. Como modificador químico foi utilizada uma mistura de Pd/Mg, sendo a massa da mistura injetada correspondente a 5  $\mu\text{g}$  de Pd e 0,5  $\mu\text{g}$  de Mg. Segundo os autores, na presença de NaCl,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$ , (todos em concentração 0,1 mol  $\text{l}^{-1}$ ) não foi observado uma interferência significativa na atomização do Pb. Entretanto, o perfil do sinal analítico foi diferente na presença de cada sal. O uso do modificador proposto, mostrou-se eficiente somente em presença de NaCl. Neste caso, o Pd seria o

---

<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

<sup>31</sup> Mattos, J. C. P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 687-692

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

responsável pela estabilização do Pb, permitindo a remoção do respectivo sal durante a etapa de pirólise. Na presença de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e, particularmente  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (todos na concentração de  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ), foram notadas modificações consideráveis no perfil do sinal de atomização do Pb. Segundo os autores, na presença destes sais, o Pd estabiliza o Pb, permitindo a eliminação dos produtos da decomposição de nitratos antes da etapa de atomização. Na presença de sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  e  $\text{CaSO}_4$ ) na concentração de  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ , os efeitos das interferências foram mais graves, com exceção do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que é reduzido durante a pirólise a  $\text{Na}_2\text{S}$  no forno de grafite, não interferindo de maneira significativa. Entretanto, os produtos da decomposição dos outros sulfatos levam a importantes interferências na determinação do Pb. A mistura de Pd/Mg mostrou-se eficiente para suprimir as interferências na presença de sulfatos de metais alcalinos terrosos. No entanto, na presença de  $\text{NaSO}_4$  o uso deste modificador suprime o sinal analítico do Pb.<sup>7</sup>

Volynsky *et al.*<sup>55</sup> verificaram as interferências com relação à determinação de As, Sb e Pb na presença de sulfatos e cloretos. Estes autores empregaram paládio coloidal ( $15 \mu\text{g}$ ) como modificador e, observaram que na presença deste, foi possível a determinação destes elementos com altas concentrações de cloretos ( $450 \mu\text{g}$ ) e sulfatos ( $40 \mu\text{g}$ ), sem interferência.

Cabon *et al.*<sup>6</sup> estudaram as interferências com relação ao sinal de atomização do Pb devido à volatilização simultânea dos sais presentes na água do mar. Foi verificada a ocorrência de erros sistemáticos devido ao sinal de fundo elevado decorrente desta matriz, o que influenciou fortemente na determinação deste elemento. Os autores utilizaram ácido oxálico e Pd/Mg como modificadores químicos. Na presença do modificador orgânico, foi verificada diminuição da interferência e drástica redução no sinal de fundo. Com o uso de  $5 \mu\text{g}$  de Pd e  $0,5 \mu\text{g}$  de Mg como modificador, foi possível o uso de uma temperatura de pirólise relativamente alta ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), permitindo desta forma a remoção de parte da matriz antes da etapa de atomização. No entanto, algumas espécies refratárias ainda permanecem no atomizador gerando sinal de fundo, sendo observada ainda supressão no sinal analítico.<sup>6</sup>

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

<sup>55</sup> Volynsky, A. B. et al., *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2361-2369

<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

### 2.1.5.1. Determinação de chumbo em presença de $\text{CaSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{FeSO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Conforme já mencionado, sulfatos são, geralmente, fortes interferentes para a determinação de chumbo, pois o processo de vaporização dos produtos da decomposição térmica destes sais ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , etc) são responsáveis por fortes interferências na atomização deste elemento. A magnitude da interferência, está diretamente relacionada com a concentração do meio e com o cátion que o sulfato encontra-se associado.<sup>6,7</sup>

O processo de decomposição térmica destes sais vem sendo muito estudado ultimamente. O principal objetivo destes estudos, é determinar as substâncias que levam a supressão do sinal analítico, alto sinal de fundo ou mudanças no perfil do sinal de atomização dos elementos no forno de grafite.

A identificação das espécies interferentes na fase condensada é, muitas vezes, indispensável para a completa elucidação dos processos eletrotérmicos. O conhecimento destas espécies pode ajudar no entendimento dos mecanismos de vaporização e atomização, que são fundamentais para a otimização das condições experimentais minimizando, assim, as interferências.

Para uma melhor compreensão do modo de ação dos sulfatos estudados neste trabalho, na atomização do chumbo, alguns trabalhos com relação ao estudo do comportamento térmico destes sais serão relatados.

---

<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

### 2.1.5.1.1. Sulfato de cálcio

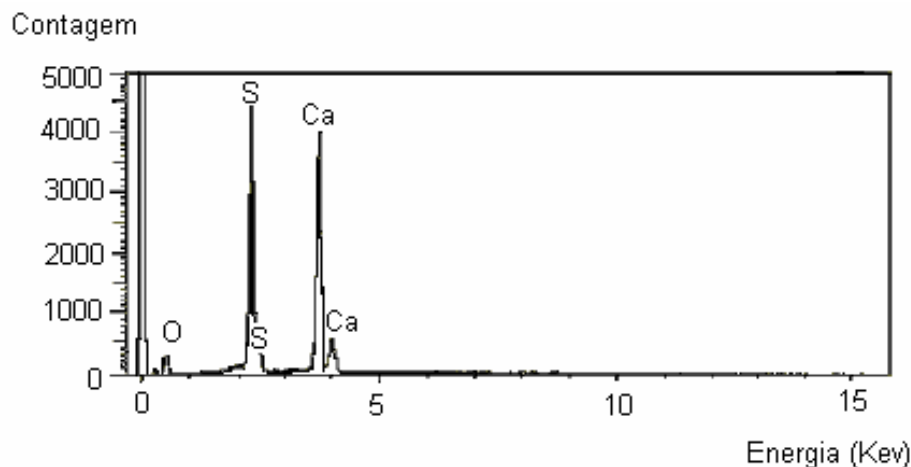
Segundo Cabon *et al.*,<sup>7</sup> o sulfato de cálcio se decompõe, aproximadamente, em 1100 °C no forno de grafite, com geração de SO<sub>3</sub> e O<sub>2</sub> e desenvolvimento de SO<sub>2</sub>, com uma subsequente reação com a grafite levando a formação de CS. De acordo com estes autores, estas espécies são responsáveis por um intenso sinal de fundo. Quando o chumbo está estabilizado neste meio, ele é atomizado simultaneamente com as espécies resultantes da decomposição deste sal. Assim, pode ocorrer a formação de sulfeto de chumbo, levando a um tipo de interferência, que não pode ser resolvida apenas com um ajuste da temperatura de pirólise, pois esta sendo relativamente alta necessita deste modo, do uso de um modificador químico. Estudo semelhante a este, foi realizado por Tittarelli *et al.*.<sup>46</sup> Os autores salientaram que a única espécie molecular detectada foi o PbS<sub>(g)</sub>, que é originado durante a vaporização do PbSO<sub>4</sub> na presença do CaSO<sub>4</sub>. O comportamento do PbSO<sub>4</sub> é similar ao de outros compostos de Pb (PbO, PbO<sub>2</sub>). Porém, durante a sua vaporização a 1200 °C, foi verificada uma extensa banda de absorção entre 250 e 300 nm, junto com uma série de bandas sobrepostas e um sinal de fundo contínuo.

Recentemente, Castro *et al.*,<sup>9</sup> estudaram o comportamento térmico de sulfatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos em plataformas de grafite, em temperaturas que variaram de 200 a 2000 °C. O resíduo sólido produzido a cada temperatura, foi localizado por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e, depois, identificado por energia dispersiva (ED), espectroscopia de difração de raios-X e micro-análise Raman. O resultado dos espectros para o sal de CaSO<sub>4</sub> (puro), depositado em diferentes regiões da plataforma (aquecida entre 200 e 900 °C), apresentaram picos para cálcio, oxigênio e enxofre. O mapeamento da mesma plataforma apresenta clara correlação espacial entre estes elementos, sugerindo a combinação química entre eles. Foi, também, observada a presença de CaSO<sub>4</sub> na plataforma, em temperaturas acima de 1500 °C, conforme é apresentado na Figura 3.

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

<sup>46</sup> Tittarelli, P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1687-1707

<sup>9</sup> Castro, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839



**Figura 3.** Espectro de difração de raios-X, plataforma aquecida a 1500 °C (adaptação de Castro *et al.*, 2004<sup>9</sup>).

Os espectros Raman de  $\text{CaSO}_4$ , obtidos por análise das plataformas em diferentes temperaturas (200, 400, 1000 °C) revelaram a presença de picos característicos do sulfato de cálcio em 413, 495, 604, 622, 671, 1011, 1102, 1121, e 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, quando a temperatura foi aumentada de 1500 °C para 1600 °C, não foi verificada a presença de nenhum pico. Através destes resultados, foi proposto que o  $\text{CaSO}_4$  seria o composto predominante na plataforma do forno de grafite, em temperaturas entre 1000 °C e 1500 °C.<sup>9</sup> No entanto, Torres *et al.*,<sup>47</sup> através da técnica de difração de raios-X, mostraram que o  $\text{CaSO}_4$  permaneceu estável até a temperatura de aproximadamente 1200 °C e que o seu processo de decomposição térmica, para o respectivo óxido, foi verificado em temperatura de 1300 °C, conforme pode ser visto na Figura 4. Neste caso, pode-se observar que, à 1300 °C, o sulfato de cálcio é degradado e o resíduo é composto praticamente de  $\text{CaO}$  (Figura 4d). Resultados similares foram obtidos por Ingo *et al.*,<sup>18</sup> através da combinação das técnicas de análises térmicas diferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG). Estes autores verificaram que o processo de decomposição térmica do  $\text{CaSO}_4$  teve início à temperatura de 1240 °C e foi,

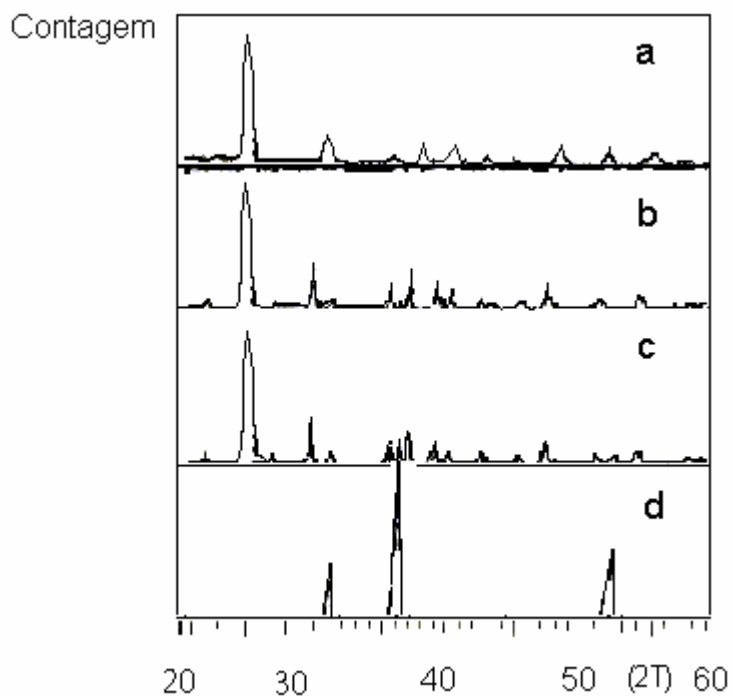
<sup>9</sup> Castro, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839

<sup>47</sup> Torres, J. *et al.*, *Thermochim. Acta* 334 (1999) 57-66

<sup>18</sup> Ingo, G. M. *et al.*, *J. Therm. Anal. Cal.*, 66 (2001) 27-35



praticamente, completo a temperatura de 1300 °C, com a formação de óxido de cálcio e compostos anidros de enxofre.

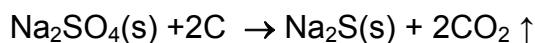


**Figura 4.** Difração de raios-X dos produtos da decomposição do  $\text{CaSO}_4$  em diferentes temperaturas, a = 25 °C; b = 1150 °C; c = 1230 °C e d = 1300 °C (adaptação de Torres *et al.*, 1999<sup>47</sup>).

<sup>47</sup> Torres, J. *et al.*, *Thermochim. Acta* 334 (1999) 57-66

### 2.1.5.1.2. Sulfato de sódio

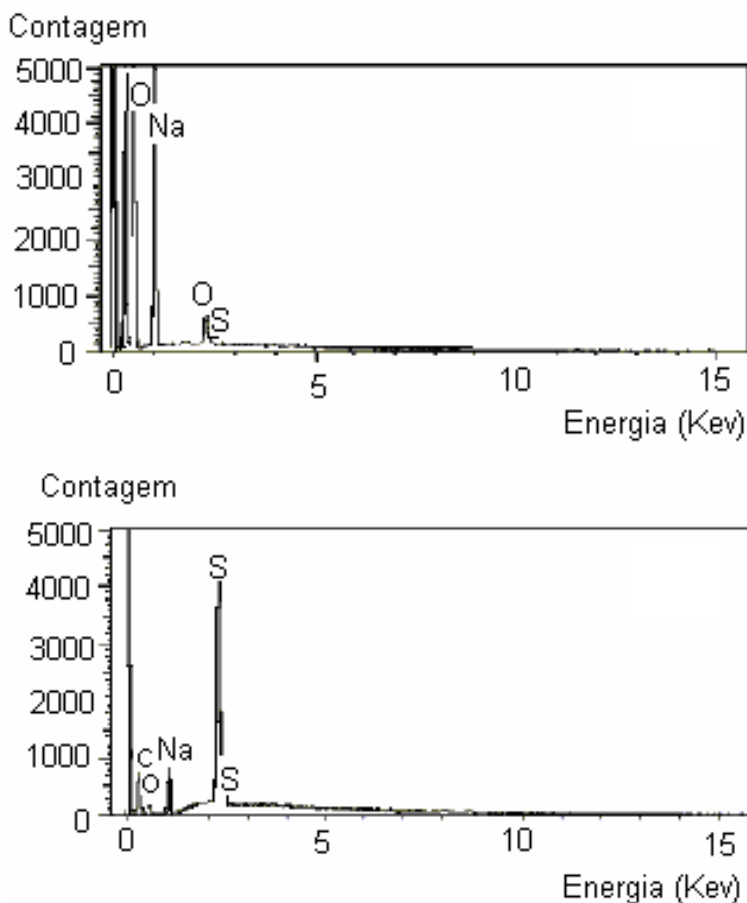
Segundo Cabon *et al.*,<sup>7</sup> na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi verificada supressão no sinal analítico do Pb de 55%. Os autores salientaram que esta interferência não pode ser atribuída, somente, à presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nem a presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sozinho mas, sim, a presença de ambos. Entretanto, foi verificado que, esta interferência pode ser contornada através do uso de temperatura de pirólise em, aproximadamente, 600 °C, com a remoção de todo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, não havendo interferência deste modo, durante a atomização do Pb. Através dos resultados das curvas de pirólise, os autores verificaram que o Pb é vaporizado bem antes da vaporização do Na, pois este é estabilizado no atomizador como Na<sub>2</sub>S, que é resultante da redução deste sal no forno de grafite:



Os resultados obtidos por Castro *et al.*<sup>9</sup> para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (através de difração de raios-X com energia dispersiva), confirmam a presença de sulfato de sódio como o composto mais abundante em temperaturas acima de 900 °C. Entretanto, a 1200 °C, os mapeamentos obtidos para muitas áreas da plataforma apresentam diferentes distribuições para oxigênio, sódio e enxofre, sugerindo a presença de diferentes espécies, conforme é apresentado na Figura 5. As baixas intensidades dos picos de enxofre nos espectros, obtidas para muitas áreas da plataforma, sugerem uma conversão do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em Na<sub>2</sub>O. Entretanto, outras áreas da plataforma exibem espectros de raios-X, com maior intensidade de picos de enxofre, podendo indicar a formação de enxofre elementar, juntamente com outros produtos da decomposição térmica deste sal.

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

<sup>9</sup> Castro, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839



**Figura 5.** Espectros de difração de raios-X, para diferentes áreas da plataforma em temperatura de 1200 ° C (adaptação de Castro *et al.*, 2004<sup>9</sup>).

Quando foi aumentada a temperatura da plataforma para 1500 °C, verificou-se a ausência de picos de sódio e enxofre. Somente um pico muito pequeno de oxigênio foi observado, confirmando que a esta temperatura o sulfato de sódio pode ter sido, em parte decomposto e evaporado do forno de grafite.

Resultados obtidos através de técnicas de cromatografia iônica, sugerem a remoção separada do sódio e do enxofre. Foi verificado que a temperatura de aproximadamente 800 °C, o íon sulfato começa o processo de evaporação da plataforma, enquanto que resíduos de sódio são encontrados até temperatura de 1200 °C. Através destes resultados, conclui-se que a decomposição do sulfato em outra

<sup>9</sup> Castro, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839

espécie de enxofre ocorre a uma temperatura próxima a 900 °C, enquanto o Na é vaporizado como Na<sub>2</sub>S em torno de 1200 °C.<sup>9</sup>

Akman e Tekgül,<sup>2</sup> usando difração de raios-X, obtiveram resultados para este mesmo sal, que concordam em parte com os citados anteriormente. Estes autores relataram a existência de Na<sub>2</sub>O e de Na<sub>2</sub>S na fase condensada a temperaturas superiores a 900 °C, sendo que a principal espécie encontrada na plataforma foi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A existência de diferentes espécies de sódio na fase condensada, principalmente óxido de sódio e sulfeto de sódio, em cerca de 900 °C pode ser resultado de dois caminhos opostos do processo de decomposição. Um dos caminhos depende, apenas, das transformações térmicas, que são dependentes da temperatura. O segundo caminho é um processo de redução que depende da área de contato entre as partículas sólidas deste sal e a grafite.

O processo de decomposição térmica do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acompanhado através de análises termogravimétricas e espectrometria de massas, demonstraram que este processo é acompanhado por perda de massa e formação de produtos gasosos. Destes, os principais foram CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, embora a presença de COS também tenha sido verificada, mas em menor quantidade.

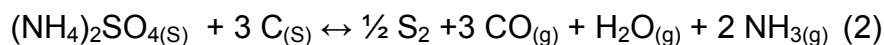
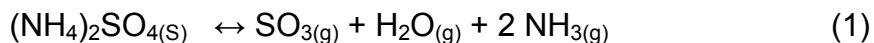
---

<sup>9</sup> Castro, M. A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839

<sup>2</sup> Akman, S., Tekgül, H. I., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 505-514

### 2.1.5.1.3. Sulfato de amônio

Não foram encontrados na literatura estudos em relação a interferências de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na atomização do Pb. No entanto, o comportamento térmico deste sal, foi estudado por Mroczek *et al.*<sup>33</sup> Estes autores compararam o comportamento térmico dos sulfatos com dados termodinâmicos para estimar o mecanismo de vaporização destes sais. Na presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em temperatura de 250 °C não foi observada a decomposição deste sal. Porém, na faixa de temperatura de 250 e 320 °C a decomposição do sulfato de amônio foi praticamente completa. Segundo os autores, o processo de decomposição deste sal é possível através de dois caminhos:



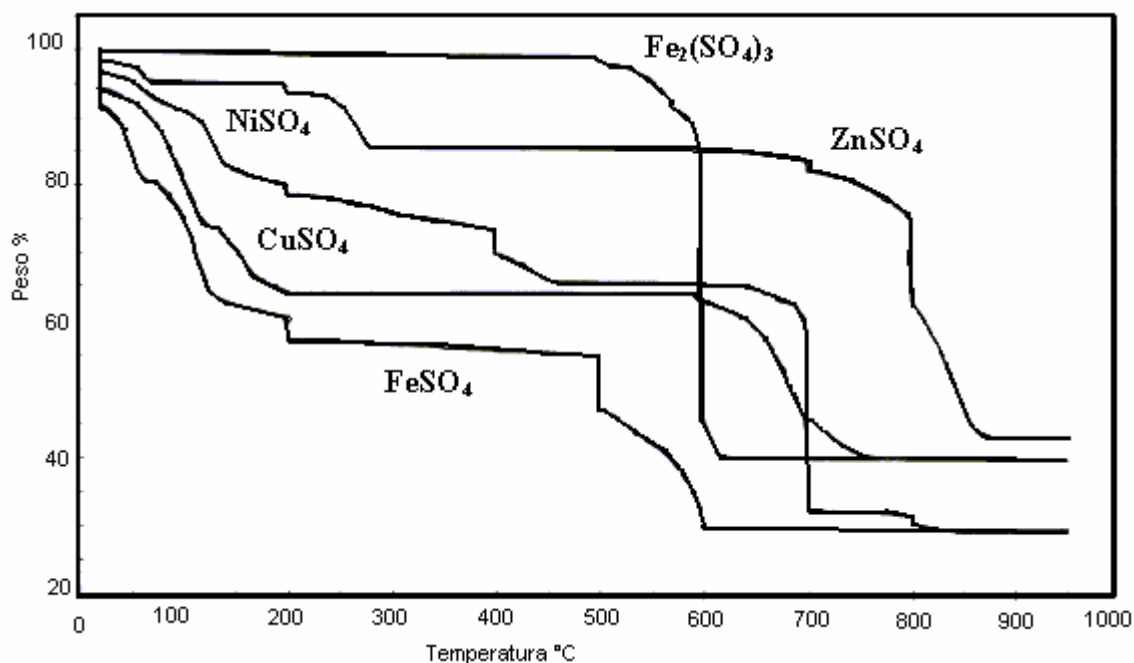
A reação (1) ocorre através do processo de decomposição térmica do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dependendo apenas da temperatura. No entanto, a reação (2) é decorrência da superfície de contato deste sal e a grafite. Segundo os autores, o sulfato de amônio não deve interferir na atomização dos elementos, pois este composto se decompõe a baixas temperaturas de pirólise e os produtos da decomposição térmica deste sal são eliminados durante esta etapa, não interferindo assim, no processo de atomização.

---

<sup>33</sup> Mroczek, A. *et al. Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 34-42

#### 2.1.5.1.4. Sulfato de ferro (II)

O comportamento térmico do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foi estudado a partir de análises termogravimétricas por Siriwardane *et al.*. Segundo os autores o processo de desidratação deste sal tem início à temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , e como pode ser verificado através da Figura 6, o processo de decomposição térmica iniciou, aproximadamente, em  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Não foi verificada a formação de compostos intermediários durante a decomposição deste sal e o único produto da decomposição térmica do  $\text{FeSO}_4$  observado foi o  $\text{FeO}$ , que é estável até altas temperaturas, não interferindo no processo de atomização da maior parte dos elementos.<sup>40</sup>



**Figura 6.** Temperatura de decomposição térmica de sulfatos. (adaptação de Siriwardane *et al.*, 1999<sup>40</sup>).

<sup>40</sup> Siriwardane, R. V. *et al.* *Appl. surf. sci.* 152 (1999) 219-236

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Todas as pesagens foram feitas em uma balança eletro mecânica Mettler Toledo (modelo AG245, Alemanha) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 245 g. A determinação de chumbo foi feita empregando-se um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite Analytik Jena (modelo AAS 5 EA equipado com um amostrador automático modelo MPE 5 e plataforma de L'vov do tipo *forked*, 07-8101425). Foram selecionados os seguintes parâmetros: comprimento de onda de 283,3 nm, sistema de correção de fundo com fonte de deutério, corrente de 5 mA da lâmpada de cátodo oco, resolução espectral de 0,5 nm, tempo de integração de 5 s.

### 3.2. REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha). Utilizou-se água destilada, desionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente, desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA). As soluções de referência de chumbo de 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  (solução 1 de Pb) e 25  $\mu\text{g l}^{-1}$  (solução 2 de Pb), foram preparadas a partir de solução intermediária de 1  $\text{mg l}^{-1}$  preparada a partir de solução estoque Titrisol<sup>®</sup> Merck ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , com  $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$  de Pb em  $\text{HNO}_3$  0,2% diluída em água). Soluções com concentração de 0,01  $\text{mol l}^{-1}$  de sulfato de cálcio, sulfato de sódio, sulfato de ferroso e sulfato de amônio foram preparadas diariamente a partir de seus respectivos sais diluídas em água.

As soluções de ácido cítrico foram preparadas através da dissolução de 2,5 g e 20 g desta substância em água e diluição até volume de 50 ml. As soluções de ácido ascórbico e ácido oxálico foram preparadas, diariamente, a partir da diluição de 2,5 g destas substâncias em água e diluídas até volume de 50 ml. A solução de paládio (1+9) foi preparada a partir da diluição da solução estoque de  $10,0 \pm 0,2 \text{ g l}^{-1}$  ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{HNO}_3$  15% v/v); com  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.

### 3.3. AMOSTRAS

As amostras de gesso, investigadas neste trabalho, foram denominadas como Amostra 1 (gesso calcinado Classe A, lote 323, fabricação 08/2004, validade 3 anos) e Amostra 2 (gesso calcinado Kigesso, fabricação 02/2004, validade 2 anos). Estas foram obtidas em lojas de material de construção do município de Santa Maria, RS. Para a determinação de chumbo nestas amostras foram preparadas soluções destas na concentração  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ , a mesma concentração utilizada para o estudo da correção da interferência no sinal analítico do Pb.

### 3.4. MATERIAIS DIVERSOS

A vidraria e os materiais de laboratório foram lavados, por imersão em  $\text{HNO}_3$  20% durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água. A calibração da balança e dos pipetadores utilizados foram verificadas antes do início de cada rotina de trabalho, empregando-se pesos para calibração e comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente.



### 3.5. INTERFERÊNCIA DE SULFATOS DE Ca, Na, Fe e NH<sub>4</sub> NO SINAL ANALÍTICO DO CHUMBO

#### 3.5.1. Estudos preliminares

Inicialmente, foi verificado o comportamento do chumbo em solução acidificada sem a adição de qualquer modificador químico, com o objetivo de verificar as melhores condições para a atomização deste elemento. Os resultados foram usados como referência para, posterior comparação com o efeito da interferência provocada na presença de diferentes sais de sulfatos, bem como para avaliar o efeito de diferentes modificadores químicos para a resolução deste problema.

O volume de solução de referência de Pb adicionado no forno de grafite foi de 10 µl de uma solução de 10 µg l<sup>-1</sup>, correspondente a 100 pg de Pb. O programa de temperatura escolhido foi obtido a partir das curvas de pirólise e atomização feitas para o Pb. O programa de temperatura utilizado é mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Programa utilizado no espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite para o estudo das interferências no sinal analítico do Pb (tempo de integração de 5 s)

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Vazão de argônio
secagem	130	15	50	máxima
pirólise	750 <sup>a</sup> 700 <sup>b</sup>	100	30	máxima
auto zero	750 <sup>a</sup> 700 <sup>b</sup>	0	6	interrompida
atomização	2100 <sup>a,b</sup>	3000	5	interrompida
limpeza	2600 <sup>a,b</sup>	3000	4	máxima

<sup>a</sup> sem modificador; <sup>b</sup> ácido ascórbico, 500 µg;

### 3.5.2. Comportamento do sinal do chumbo em presença de diferentes sulfatos.

Para realização deste estudo, foram utilizadas soluções de concentração  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  de sulfato de cálcio, sulfato de sódio, sulfato ferroso e de sulfato de amônio. No forno de grafite foram adicionados volumes crescentes (de 5 a  $20 \mu\text{L}$ ) destas substâncias em presença de  $100 \text{ pg}$  de Pb com o intuito de se observar às alterações no sinal analítico do mesmo. O programa utilizado foi o mesmo descrito na Tabela 1. Para a verificação da necessidade do uso de modificador químico, visando a correção das interferências no sinal do Pb, curvas de pirólise e atomização foram feitas em presença de  $27 \mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ ,  $28 \mu\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $30 \mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$  e  $26 \mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Todos estes sais foram adicionados na plataforma na presença de  $100 \text{ pg}$  de Pb. O programa utilizado foi o mesmo descrito na Tabela 1 variando-se, primeiramente, a temperatura de pirólise, que foi de  $200^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$  com temperatura de atomização fixa em  $2100^\circ\text{C}$ . Posteriormente, fixou-se a melhor temperatura de pirólise para os respectivos sais, variando-se a temperatura de atomização de  $1300^\circ\text{C}$  a  $2400^\circ\text{C}$ .

### 3.5.3. Modificadores químicos para correção das interferências

Para a otimização das melhores condições para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb, foram testados diferentes modificadores químicos (ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido oxálico e paládio). Foram feitas curvas de pirólise e atomização para massas crescentes destes modificadores na presença de  $27 \mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e de  $100 \text{ pg}$  de Pb até que a interferência fosse corrigida. Com base neste estudo, foi possível determinar as melhores condições para a determinação de Pb na presença deste sal sem que se tenha supressão do sinal do analito. Posteriormente, na presença do modificador que apresentou melhor desempenho, foi verificada a máxima massa de  $\text{CaSO}_4$  que, pode estar presente sem que se tenha interferência na determinação do Pb. Para realização deste estudo, foi adicionada no atomizador a quantidade desejada de  $\text{CaSO}_4$  e executada uma etapa de secagem de  $130^\circ\text{C}$ , posteriormente, foi adicionado  $500 \mu\text{g}$  do modificador ( $5 \mu\text{l}$  ácido ascórbico  $10\% \text{ m/v}$ ) o

correspondente a 100 pg de Pb (10  $\mu\text{l}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). A análise foi executada utilizando o ciclo descrito para o modificador ácido ascórbico (Tabela 2). Para verificação quanto à natureza da interferência observada na presença do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb, foi acrescentado ao forno de grafite 20  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{CaSO}_4$  (0,01 mol  $\text{l}^{-1}$ ), na ausência do elemento de interesse, nas condições de temperatura de pirólise e atomização citadas na Tabela 2, sem a presença de modificador químico.

### **3.6. PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO**

#### **3.6.1. Calibração**

A determinação de Pb, nas amostras de gesso foi feita a partir das condições otimizadas através dos estudos feitos com a solução de  $\text{CaSO}_4$ . Foram utilizados 5  $\mu\text{l}$  da solução de ácido ascórbico como modificador químico, conforme programa descrito na Tabela 2. As curvas analíticas de 5, 10, 15  $\mu\text{g l}^{-1}$  de Pb foram construídas a partir, da Solução 2 de Pb.

#### **3.6.2. Teste de recuperação de analito**

Foram preparadas soluções das amostras na concentração 0,01 mol  $\text{l}^{-1}$  com adição de 5  $\mu\text{g l}^{-1}$  de solução de referência de chumbo. A recuperação de Pb nas amostras foi avaliada em presença de ácido ascórbico (500  $\mu\text{g}$ ) como modificador químico nas condições de temperatura de pirólise de 700 °C e atomização de 2100 °C.

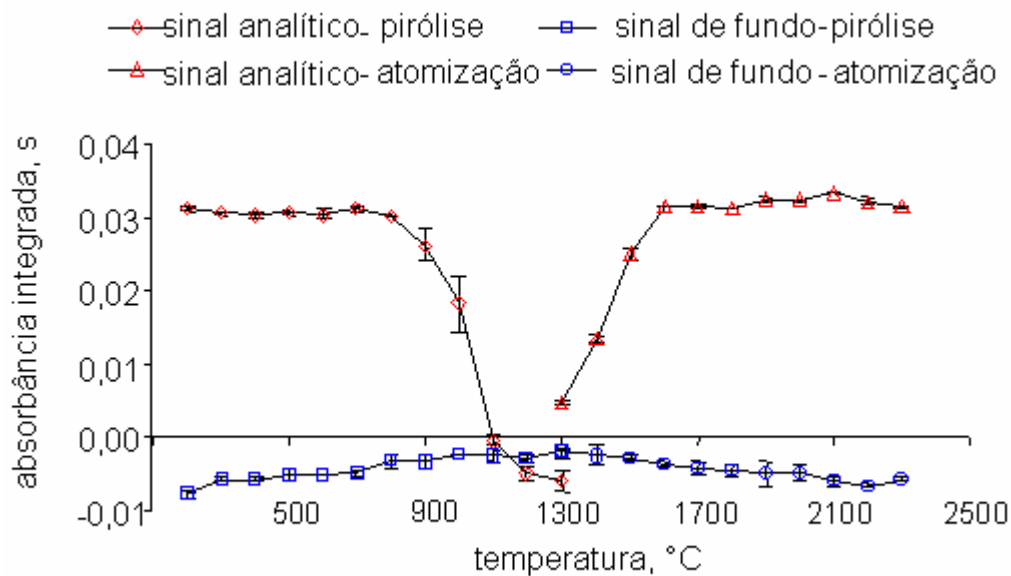
## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

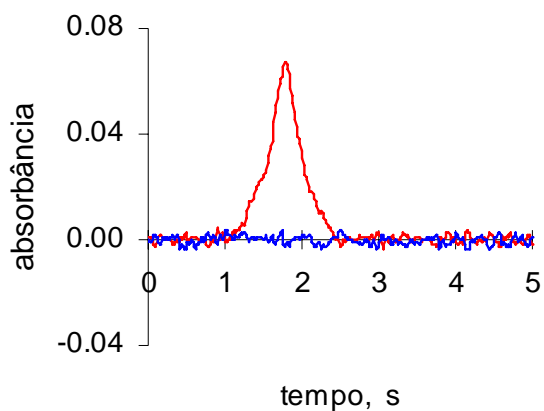
### 4.1. Investigações preliminares

Inicialmente, o comportamento do chumbo foi verificado através das curvas de pirólise e atomização deste elemento em solução acidificada ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$  de Pb em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v) sem a presença de modificador químico. Este estudo foi feito para verificar as melhores condições para a atomização do Pb, bem como para posterior comparação com o comportamento deste elemento, na presença de diferentes sulfatos.

Sem a adição de qualquer modificador químico, foi observado que a temperatura máxima de pirólise sem perdas de analito foi a de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 7). A mínima temperatura de atomização observada, com o máximo de sensibilidade, foi de  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, na faixa de temperatura de  $1600^\circ\text{C}$  a  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  o sinal analítico se manteve, praticamente, constante. Mantendo-se as temperaturas de pirólise em  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  e atomização em  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ , o perfil do sinal analítico de Pb ( $100 \text{ pg}$ ) foi gaussiano, com uma absorvância integrada de  $0,031 \text{ s}$  e com um sinal de fundo praticamente desprezível (Figura 8).



**Figura 7.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb, sem modificador químico, com temperatura de pirólise fixa em 750 °C para a curva de atomização e em 2100 °C para curva a pirólise; cada ponto representa a média de três medidas.



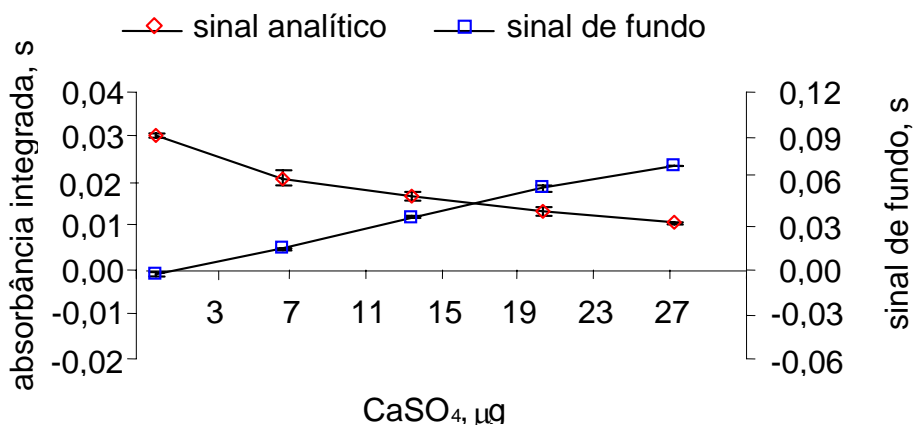
**Figura 8.** Sinal analítico de 100 pg de Pb, sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,031 s e  $m_0 = 14,2$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

## 4.2. Interferências de sulfatos na determinação do chumbo:

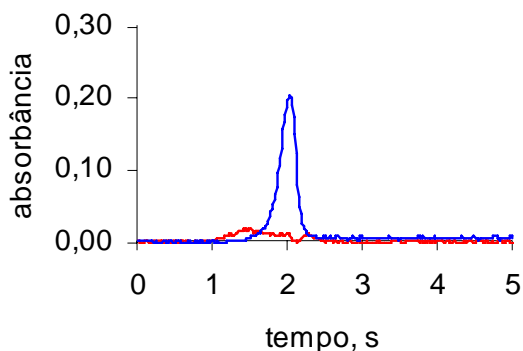
Para verificar as interferências causadas por sulfato na determinação do Pb, massas crescentes de sulfatos de cálcio, sódio, ferro (II) e de amônio foram adicionadas no forno de grafite, juntamente com 100 pg Pb, nas mesmas condições de temperatura de pirólise e atomização citadas anteriormente.

### 4.2.1. Interferências em presença de sulfato de cálcio

Inicialmente, foi verificado o efeito da adição de sulfato de cálcio concomitantemente ao chumbo no tubo de grafite. Desta forma, foram adicionadas massas de sulfato de cálcio entre 6,7 e 27  $\mu\text{g}$ . Pode se observar (Figura 9) que, com o aumento da massa deste sal, o sinal analítico de Pb, sofreu uma supressão e um aumento no sinal de fundo. Na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , o sinal analítico foi suprimido em 66%, e este foi acompanhado de um alto sinal de fundo, conforme pode ser visto na Figura 10. Estes resultados são similares a outros já citados na literatura. Por exemplo, Cabon *et al.*, verificaram uma supressão de 25% no sinal analítico do Pb em presença de, aproximadamente, 14  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ .

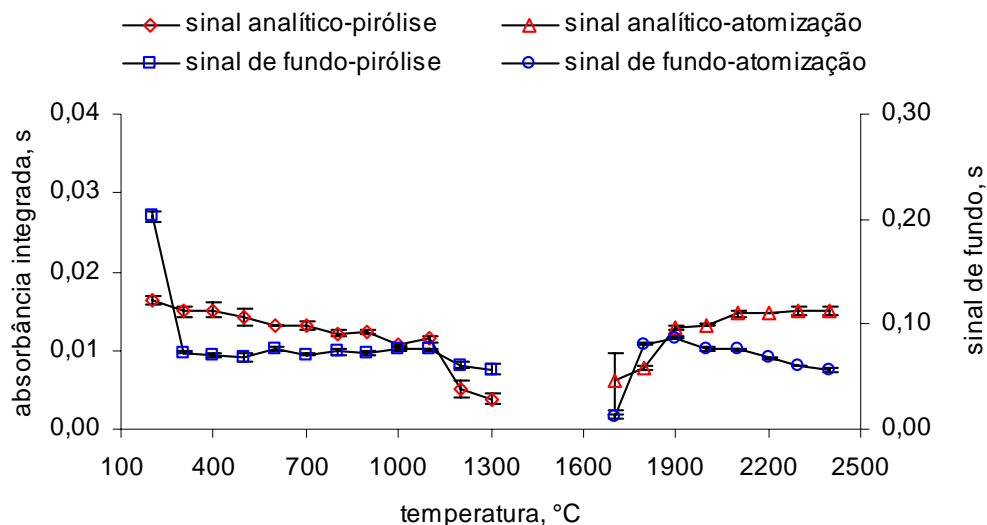


**Figura 9.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg de Pb com a adição de diferentes massas de  $\text{CaSO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 e 2100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas.

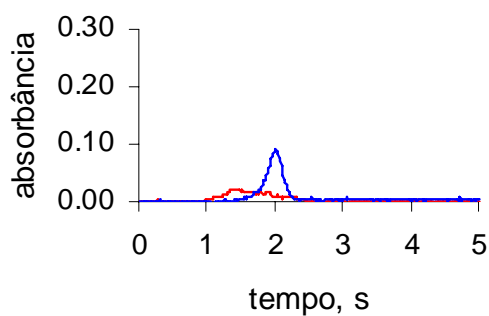


**Figura 10.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,010 s e  $m_0 = 44$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Para verificação quanto à necessidade do uso de modificadores químicos para a correção das interferências referentes a este sal, foram obtidas as correspondentes curvas de pirólise e atomização. Entretanto, mesmo com uma cuidadosa otimização das temperaturas de pirólise e atomização de chumbo, na presença de 27  $\mu\text{g}$  de sulfato de cálcio e sem a adição de modificador químico, foi verificado que os problemas na supressão do sinal analítico e o sinal de fundo, ainda permaneceram (Figura 11). Estes resultados mostraram que, neste caso, o uso de modificador químico faz-se necessário. Isto pode ser visto através do perfil do sinal analítico do Pb, nas melhores condições de temperatura de pirólise e atomização, 500 °C e 2100 °C (Figura 12).



**Figura 11.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27 µg de CaSO<sub>4</sub>, sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas.



**Figura 12.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27 µg de CaSO<sub>4</sub> sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 500 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,014 s e  $m_0 = 31,4$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.



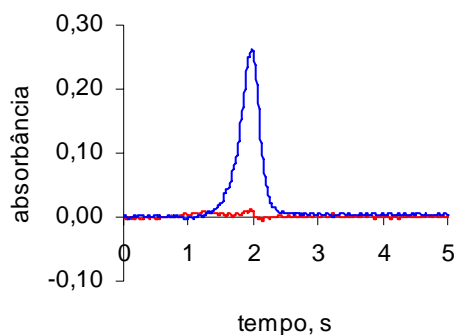
Os resultados obtidos neste trabalho referentes ao comportamento do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb, são similares aos obtidos por Cabon *et al.*<sup>7</sup> Estes autores salientaram que as interferências na determinação do Pb, na presença deste sal, não puderam ser eliminadas somente com um ajuste na temperatura de pirólise. Segundo estes autores, o uso de modificadores químicos foi necessário, pois a temperatura de decomposição deste sal é relativamente alta (cerca de 1200 °C<sup>7</sup>). Assim, o Pb acaba sendo atomizado simultaneamente com os produtos da decomposição deste sal, promovendo a formação de  $\text{PbS}$ , e deste modo, conduzindo a um forte efeito de interferência química. Segundo Tittarelli *et al.*<sup>46</sup> a única espécie molecular detectada em presença de Pb em meio de  $\text{CaSO}_4$  foi o  $\text{PbS}_{(g)}$ , que é originado durante a vaporização do  $\text{PbSO}_4$  na presença do  $\text{CaSO}_4$ . O comportamento do  $\text{PbSO}_4$  é similar ao de outros compostos de Pb ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ). Porém, durante a sua vaporização a 1200 °C, foi verificada uma extensa banda de absorção entre 250 e 300 nm, junto com uma série de bandas sobrepostas e um sinal de fundo contínuo.

Para a verificar a natureza da interferência causada por  $\text{CaSO}_4$  (espectral ou não-espectral) na determinação do chumbo, o comportamento dos sinais analítico e de fundo na presença da matriz e na ausência deste elemento foi observado, conforme descrito no item 3.5.3. A partir deste experimento (Figura 13), não se constataram problemas de correção de fundo, como supercompensação, isto, pode ser um indicativo que esta interferência seja predominantemente de natureza química. Estes resultados estão de acordo com estudos citados na literatura citados anteriormente<sup>7,46</sup>.

---

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631

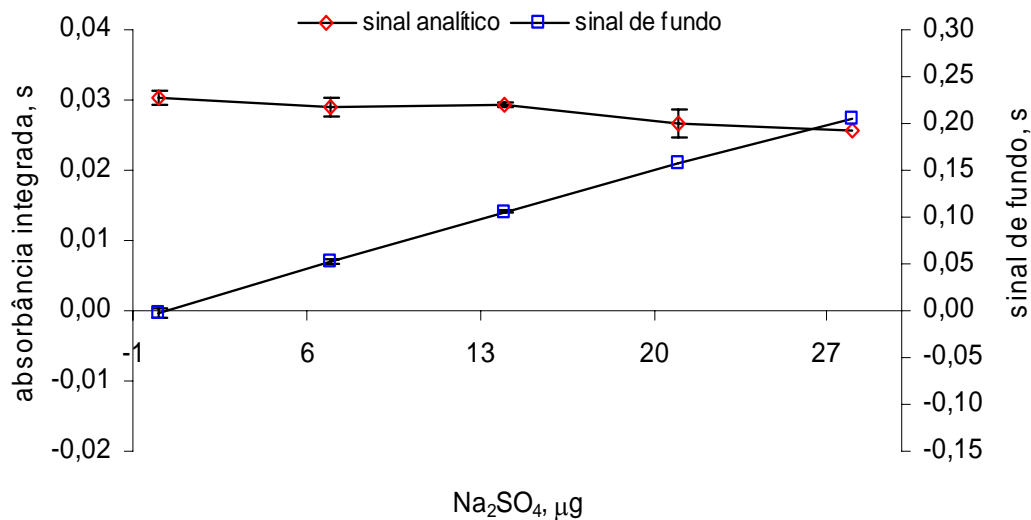
<sup>46</sup> Tittarelli, P. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1687-1707



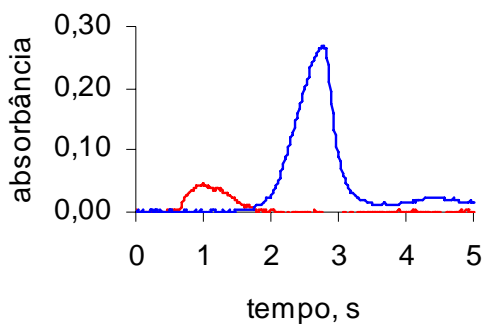
**Figura 13.** Sinal de fundo do  $\text{CaSO}_4$  27  $\mu\text{g}$  na ausência de Pb sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente.

#### 4.2.2. Interferências em presença de sulfato de sódio

Também foi verificada a influência da adição de sulfato de sódio, concomitantemente ao chumbo, no tubo de grafite. Para isto foram adicionadas, massas entre 7 e 28  $\mu\text{g}$  deste sal na presença de 100 pg de Pb. Pode-se observar (Figura 14) que, com o aumento da massa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a intensidade do sinal de fundo também aumenta, e o sinal analítico do Pb sofre uma supressão máxima de 22,6% com a adição de 28  $\mu\text{g}$  deste sal. O perfil do sinal analítico nestas condições é apresentado na Figura 15.



**Figura 14.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 e 2100 °C, respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas.



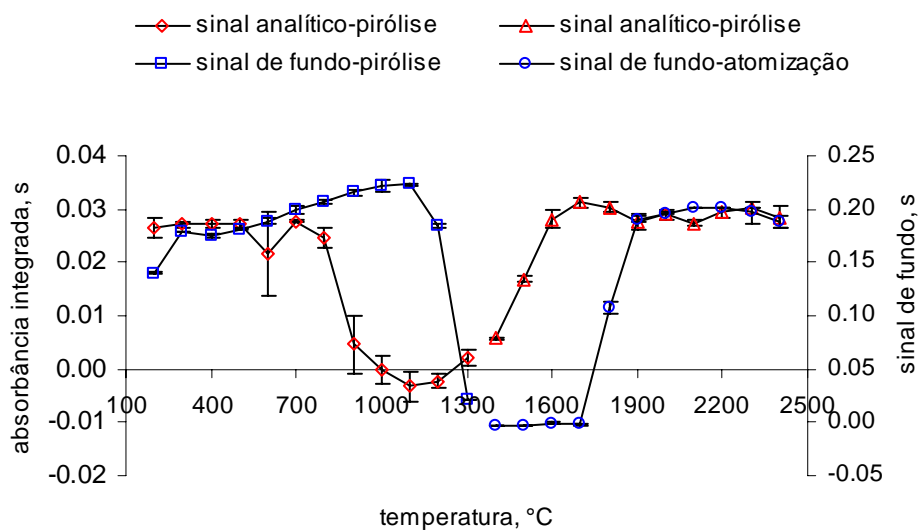
**Figura 15.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 28 µg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,024 s e  $m_0 = 18,3$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

A partir deste estudo, pode-se verificar que, as interferências na presença do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , não são tão intensas quanto às observadas na presença do  $\text{CaSO}_4$ . Estes resultados podem ser atribuídos ao fato que o sinal de fundo na presença deste sal é menor e as espécies moleculares vaporizam um pouco antes que o analito, assim, os efeitos das interferências são menores. Resultados similares foram citados na literatura. Por exemplo, Cabon *et al.*,<sup>7</sup> salientaram que, na presença de sais de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o Pb é vaporizado antes que o Na, pois este encontra-se estabilizado como  $\text{Na}_2\text{S}$  no atomizador. Desta maneira, o Pb é vaporizado separadamente das espécies potencialmente interferentes, não interferindo no processo de atomização deste.

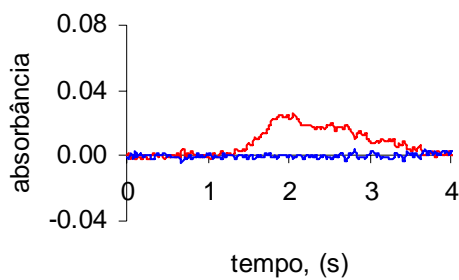
Para que fosse verificada a necessidade quanto ao uso de modificadores químicos para a correção das interferências deste sal na determinação do Pb, curvas de pirólise e atomização (Figura 16) foram feitas na presença de 28  $\mu\text{g}$  deste sal e 100 pg de Pb. Baseando-se nestes resultados, optou-se por trabalhar a uma temperatura de pirólise de 700 °C e temperatura de atomização de 1700 °C, pois nestas condições não se tem mais supressão de sinal analítico e o sinal de fundo é desprezível. Mantendo-se estas condições fixas, pode-se verificar que o efeito da interferência deste sal foi completamente corrigido através da otimização das temperaturas de pirólise e atomização dispensando, assim, o uso de modificadores químicos (Figura 17).

---

<sup>7</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631



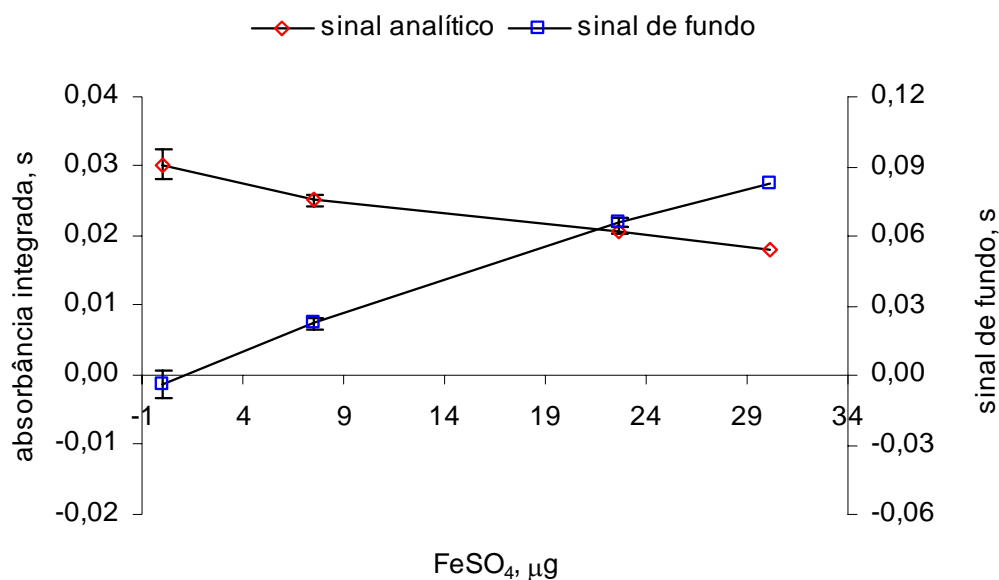
**Figura 16.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 28 µg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas.



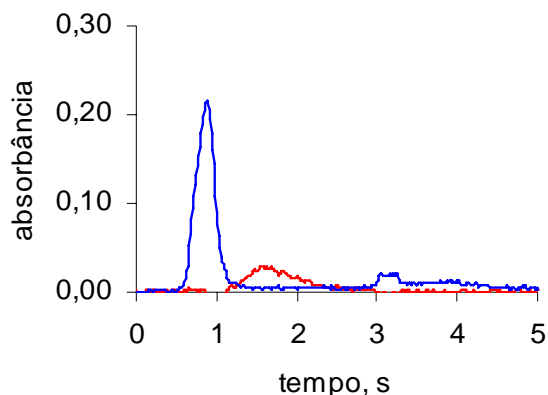
**Figura 17.** Sinais analíticos do Pb (100 pg) na presença de 28 µg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 1700 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,032, s e  $m_0 = 13,7$  pg; Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

### 4.2.3. Interferências em presença de sulfato ferroso

O efeito da adição de sulfato ferroso, juntamente com chumbo no tubo de grafite, foi verificado adicionando-se massas crescentes deste sal (entre 7,5 e 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$ ). Conforme pode ser visto a partir da Figura 18, o sinal de fundo aumenta conforme a massa do sal é aumentada, com conseqüente interferência na etapa de atomização. O efeito de supressão do sinal analítico do Pb, na presença de 30  $\mu\text{g}$  deste sal, é em torno de 45% conforme é apresentado na Figura 19.

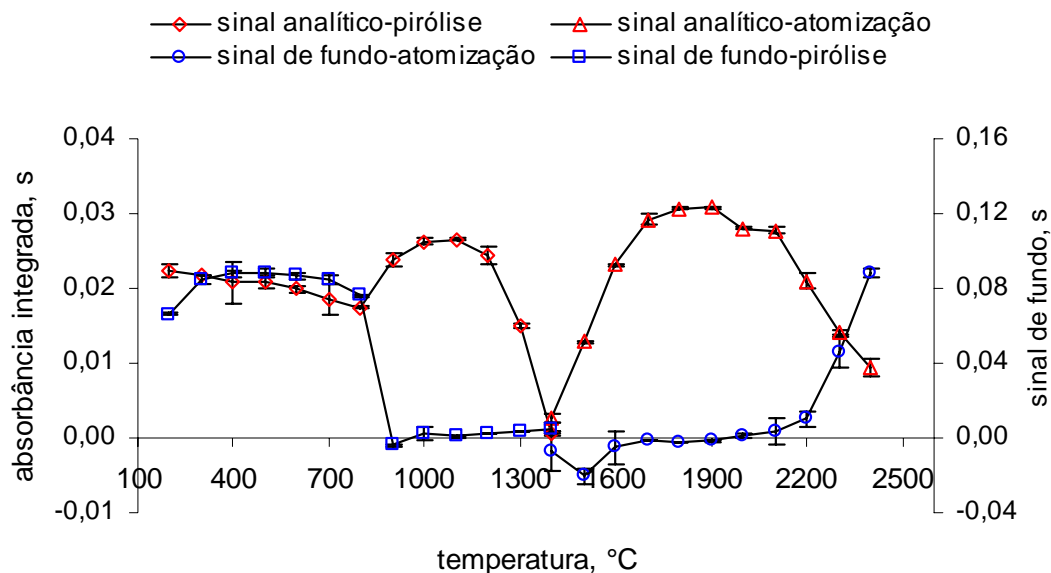


**Figura 18.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de  $\text{FeSO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 e 2100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas.

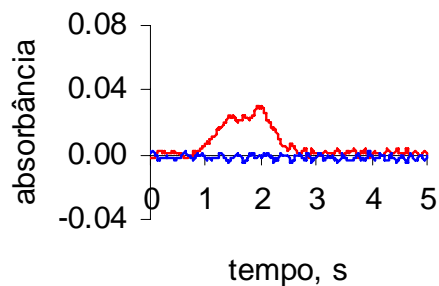


**Figura 19.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,017 s e  $m_0 = 25,9$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Para verificação quanto à necessidade do uso de modificadores químicos para a correção das interferências referentes a este sal, os resultados obtidos através das curvas de pirólise e atomização, na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$ , foram avaliados, concluindo-se que o uso destes não seria necessário. Na Figura 20, pode-se observar um aumento da sensibilidade, a partir da temperatura de 800  $^\circ\text{C}$ , bem como, total diminuição do sinal de fundo. A temperatura de pirólise utilizada foi de 1100  $^\circ\text{C}$ . Esta temperatura foi fixada para obtenção da curva de atomização. Mantendo-se a temperatura de atomização em 1900  $^\circ\text{C}$ , pode-se verificar que o efeito da interferência deste sal foi completamente corrigido através da otimização das temperaturas de pirólise e atomização dispensando, assim, o uso de modificadores químicos (Figura 21).



**Figura 20.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas.



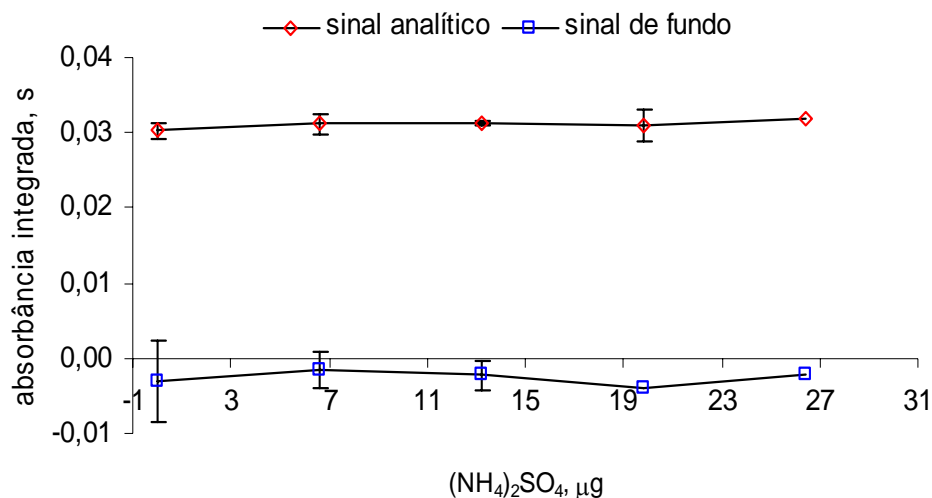
**Figura 21.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 30  $\mu\text{g}$  de  $\text{FeSO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 1100 °C e 1900 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.



De acordo com Siriwardane *et al.*,<sup>40</sup> o processo de decomposição térmica deste sal, tem início, aproximadamente, na temperatura de 500 °C e o único produto da decomposição, observado por estes autores, foi o FeO, que não interfere na atomização do Pb devido ao alto ponto de fusão, como pode ser visto na Figura 19, possivelmente o sinal de fundo aumenta na temperatura acima de 2200 °C, devido ao processo de decomposição deste composto.

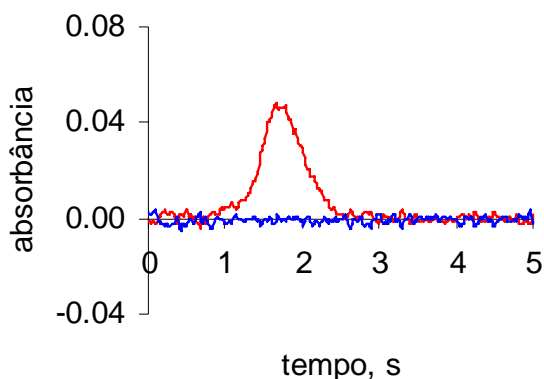
#### 4.2.4. Interferências em presença de sulfato de amônio

O efeito da adição de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , concomitantemente ao chumbo no tubo de grafite, pode ser visto na Figura 22. Pode-se observar que o sinal analítico do Pb não sofre interferência na presença deste sal, nem mesmo com o aumento da massa. O perfil do sinal do Pb na presença de 26  $\mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  é apresentado na Figura 23.



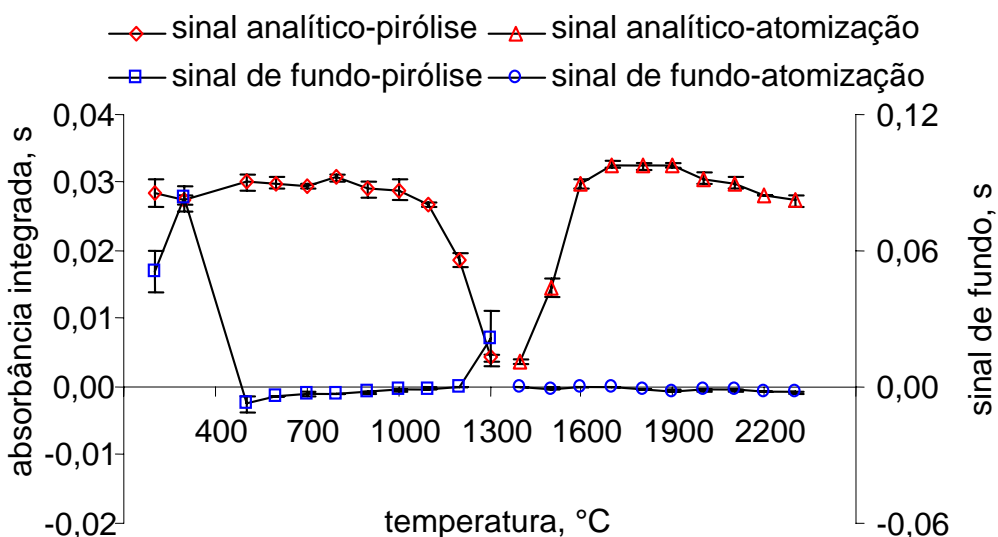
**Figura 22.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com a adição de diferentes massas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750 e 2100 °C, respectivamente. Cada ponto representa a média de três medidas.

<sup>40</sup> Siriwardane, R. V., *et al.*, *Appl. surf. sci.* 152 (1999) 219-236



**Figura 23.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 26,4  $\mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sem a adição de modificador químico, com temperaturas de pirólise e atomização de 750  $^{\circ}\text{C}$  e 2100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Conforme foi visto, na presença de até 26  $\mu\text{g}$  de sulfato de amônio, a atomização do Pb não sofre interferência, porém, para verificação do seu comportamento no forno de grafite, curvas de pirólise e atomização também foram realizadas na presença deste sal.



**Figura 24.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 26,4  $\mu\text{g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , sem adição de modificador químico. Cada ponto representa a média de três medidas.

Como pode ser visto na Figura 24, somente a temperaturas de pirólise muito baixas o sulfato de amônio interfere na atomização do Pb. A partir da temperatura de 500 °C, verifica-se que o sinal de fundo é muito baixo e mais nenhum tipo de supressão no sinal analítico é observado. Os resultados obtidos na presença deste sal, podem ser esclarecidos a partir de dados citados na literatura. Segundo Mroczek *et al.*,<sup>33</sup> o processo da decomposição térmica do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ocorre na faixa de temperatura de 250 a 320 °C, desta forma, as espécies de enxofre que interferem durante a etapa de atomização, são eliminadas durante a etapa de pirólise.

#### 4.3. Uso de modificadores químicos para a correção das interferências do $\text{CaSO}_4$ na determinação do chumbo

Através dos resultados prévios para o  $\text{CaSO}_4$ , pode-se verificar que as interferências deste sal na determinação do Pb não podem ser resolvidas, somente, a partir de uma otimização das temperaturas de pirólise e atomização, necessitando assim, do uso de modificadores químicos para a correção destas.

Em vista disto, diferentes modificadores químicos tais como, paládio, ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido oxálico, foram estudados. Metais do grupo da platina, como por exemplo paládio, têm sido muito utilizados como modificadores químicos.<sup>56</sup> Em comparação com estes modificadores, os compostos orgânicos são menos utilizados. Entretanto, para a resolução de alguns problemas analíticos, estes compostos têm se mostrado bastante eficientes.<sup>4,6,57</sup>

Assim, para tentar minimizar as interferências observadas na determinação do Pb (100 pg) na presença de quantidades elevadas de  $\text{CaSO}_4$  (27  $\mu\text{g}$ ), investigou-se o emprego de massas crescentes de diversos modificadores: paládio e ácidos orgânicos. Para cada massa de modificador estudada, foram construídas curvas de pirólise e atomização para que fosse verificada a melhor condição referente a cada massa.

<sup>33</sup> Mroczek, A. *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 34-42

<sup>4</sup> Byrne, J. P., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 371-381

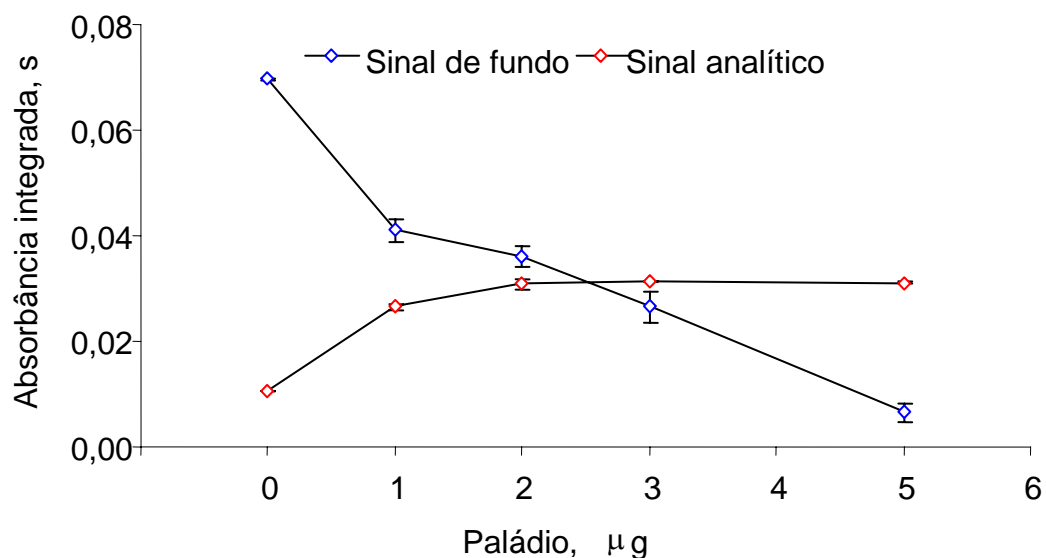
<sup>6</sup> Cabon, J. Y., Bihan, A. L., *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251

<sup>57</sup> Volynskii, A. B., *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921

### 4.3.1. Efeito do paládio como modificador químico

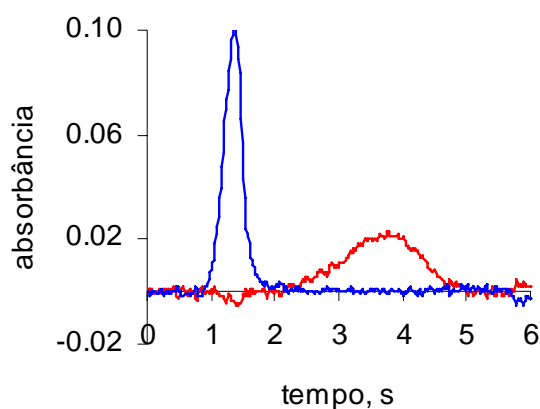
Devido a sua alta eficiência e universalidade, o paládio foi o primeiro modificador a ser estudado para tentar corrigir as interferências do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb. Para isto, diferentes massas deste modificador, foram investigadas até que a interferência fosse corrigida.

Como pode ser visto na Figura 25, com o aumento da massa deste modificador para 5  $\mu\text{g}$ , o sinal de Pb é completamente recuperado e o sinal de fundo é reduzido, praticamente, a zero.



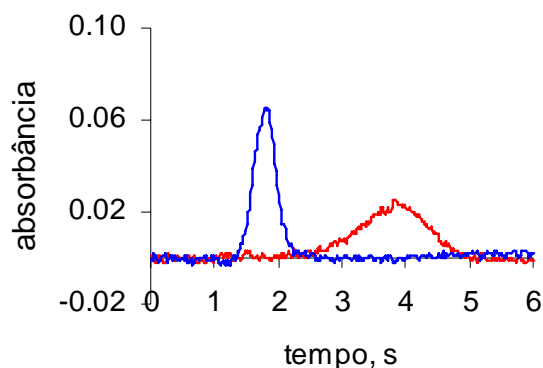
**Figura 25.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de paládio. Cada ponto representa a média de três medidas.

Na presença de 1  $\mu\text{g}$  de paládio, em temperatura de pirólise de 1200  $^{\circ}\text{C}$  e temperatura de atomização de 2000  $^{\circ}\text{C}$ , foi verificado que a supressão do sinal do Pb, decaiu para 16% em relação ao efeito de supressão verificado na ausência de modificador. Com o aumento da massa de modificador para 2  $\mu\text{g}$ , na temperatura de pirólise de 900  $^{\circ}\text{C}$  e temperatura de atomização de 2000  $^{\circ}\text{C}$ , pode-se observar que, o efeito de supressão do sinal analítico foi praticamente eliminado, pois a vaporização do analito e da matriz ocorrem separadamente, pois nestas condições a volatilização do analito é retardada, conforme pode ser visto na Figura 26. No entanto um intenso sinal de fundo ainda pode ser verificado.



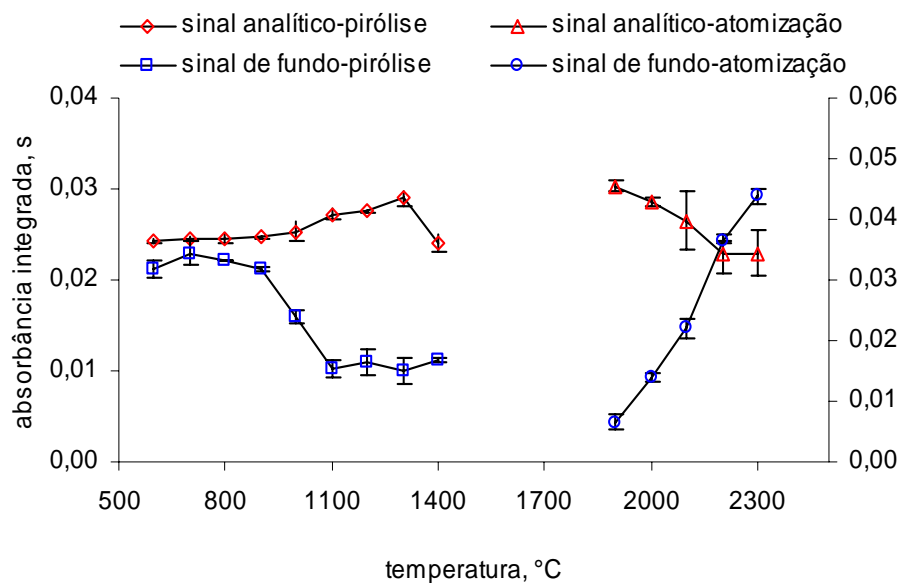
**Figura 26.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 2  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 900  $^{\circ}\text{C}$  e 2000  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,029 s e  $m_{\text{Pb}} = 15,2$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Com o aumento da massa de paládio para 3  $\mu\text{g}$ , pode-se observar, que o sinal analítico do Pb não sofre mais efeito de supressão, pois além do analito e da matriz serem vaporizados separadamente, a intensidade do sinal de fundo sob estas condições é bem menor, não interferindo na atomização do Pb. O perfil do sinal analítico nestas condições é apresentado na Figura 27.

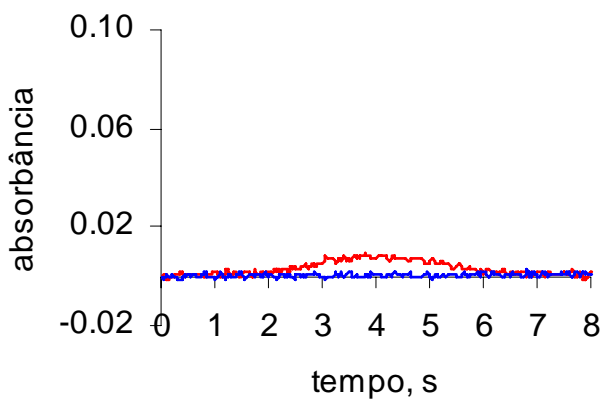


**Figura 27.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 3  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 700  $^{\circ}\text{C}$  e 2100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,032 s e  $m_0 = 13,7$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Ao se trabalhar com uma massa de 5  $\mu\text{g}$  de modificador, nas condições de temperatura de pirólise e atomização de 1300  $^{\circ}\text{C}$  e 1900  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, verificou-se que sob estas condições (Figura 28), o sinal do Pb possui máxima sensibilidade com um sinal de fundo, praticamente, desprezível. O perfil do sinal analítico nestas condições é apresentado na Figura 29.



**Figura 28.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 5  $\mu\text{g}$  de paládio. Cada ponto representa a média de três medidas.



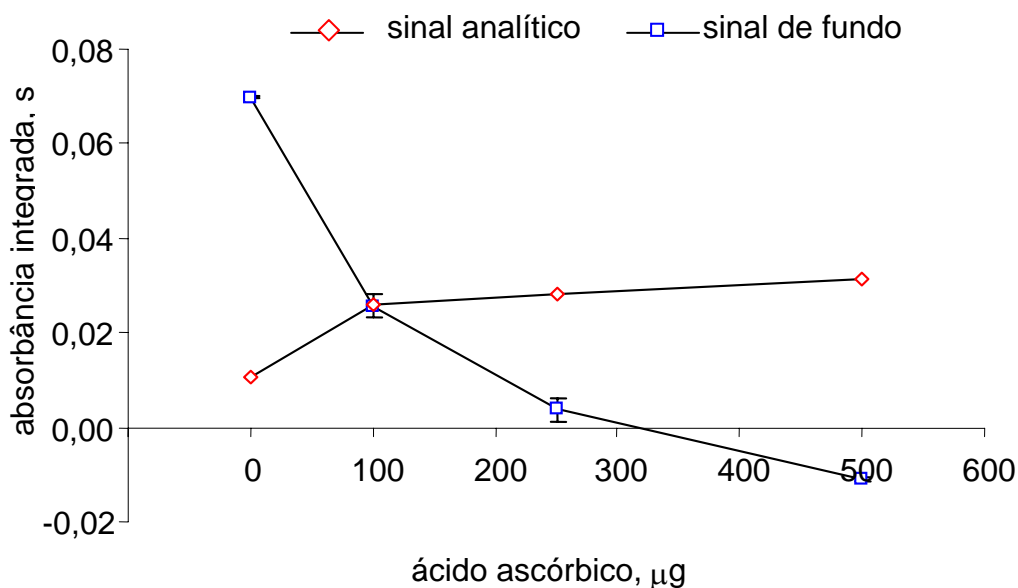
**Figura 29.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 5  $\mu\text{g}$  de paládio, com temperaturas de pirólise e atomização de 1300 °C e 1900 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,030s e  $m_0 = 14,7$ . Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

A partir deste estudo, pode ser visto que, o paládio foi eficiente como modificador químico para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  (27  $\mu\text{g}$ ) na determinação de Pb por GF AAS.

Possivelmente, a eficiência deste modificador (5  $\mu\text{g}$ ) na correção deste tipo de interferência, é decorrência da possibilidade do uso de temperaturas de pirólise relativamente alta (1300  $^\circ\text{C}$ ), com conseqüente decomposição do  $\text{CaSO}_4$  a produtos que não interferem durante a atomização do Pb, pois estes são eliminados durante a etapa de pirólise.

#### 4.3.2. Efeito do ácido ascórbico como modificador químico

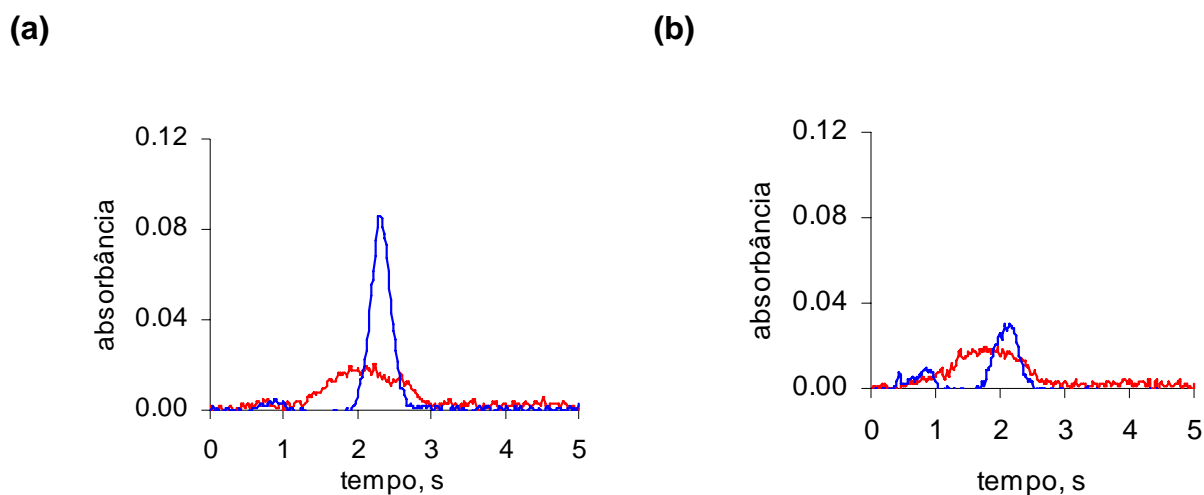
Para a realização deste estudo, diferentes massas (100, 250, 500  $\mu\text{g}$ ) deste modificador foram estudadas até que a interferência fosse corrigida. Os resultados podem ser vistos na Figura 30.



**Figura 30.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas.

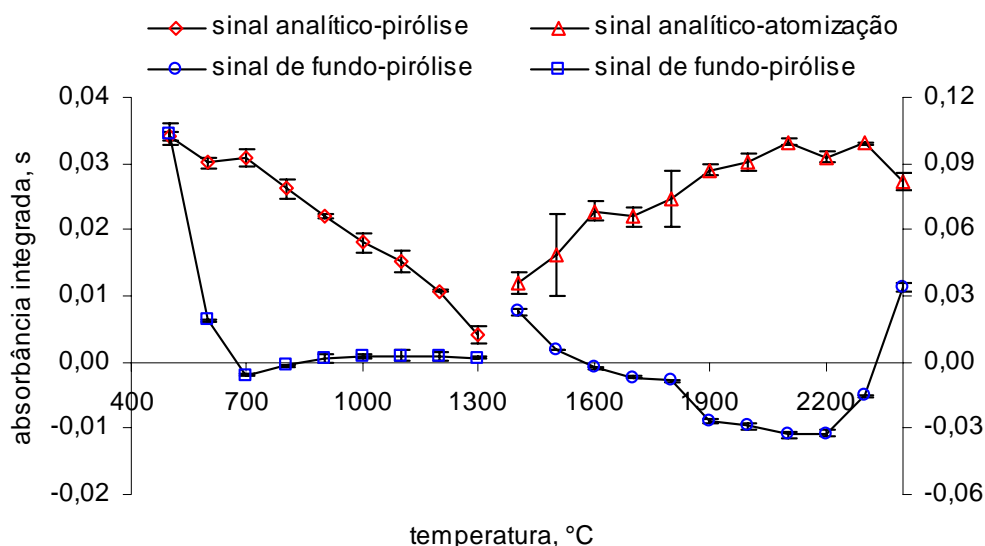


Na presença de apenas 100  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, nas melhores condições de temperatura de pirólise (400  $^{\circ}\text{C}$ ) e atomização (2100  $^{\circ}\text{C}$ ), verificou-se uma recuperação do sinal analítico pois o efeito de supressão, que era em torno de 66%, decaiu para, aproximadamente, 16% (Figura 30a). Na presença de 250  $\mu\text{g}$  deste modificador, com temperatura de pirólise de 600  $^{\circ}\text{C}$  e atomização de 2200  $^{\circ}\text{C}$  foi verificado nestas condições que não há muita variação no sinal analítico, somente uma diminuição no sinal de fundo foi observada. Possivelmente, o efeito da interferência não pode ser resolvido na presença destas massas, pois nestas condições, o analito e a matriz vaporizam concomitantemente, com conseqüente supressão do sinal analítico (Figura 31 a e b).

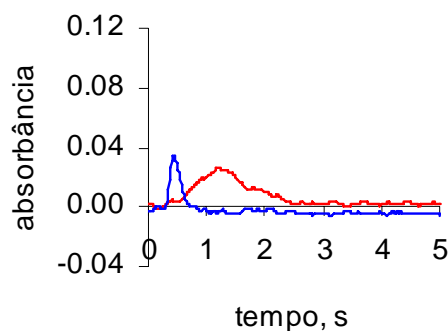


**Figura 31.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e (a) 100  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico com temperatura de pirólise e atomização de 400  $^{\circ}\text{C}$  e 2100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,026 s e  $m_0 = 16,9$  pg e (b) 250  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico com temperatura de pirólise e atomização de 600  $^{\circ}\text{C}$  e 2200  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorbância integrada de 0,027 s e  $m_0 = 16,3$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Trabalhando-se com 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, foi possível corrigir as interferências do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb. Nesta condição, o sinal de fundo é, praticamente, inexistente e, deste modo, não se tem mais supressão do sinal analítico. Pode-se verificar (Figura 32) que a sensibilidade do sinal de Pb foi maior para as temperaturas de pirólise e de atomização de 700  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Nestas condições, foi verificado que a interferência na determinação do Pb foi totalmente corrigida. O perfil do sinal analítico nestas condições é apresentado na Figura 33.



**Figura 32.** Curvas de pirólise e atomização de 100  $\mu\text{g}$  Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas.



**Figura 33.** Perfil do sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, com temperatura de pirólise e atomização de 700  $^\circ\text{C}$  e 2100  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada 0,033 s e 13,3 pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

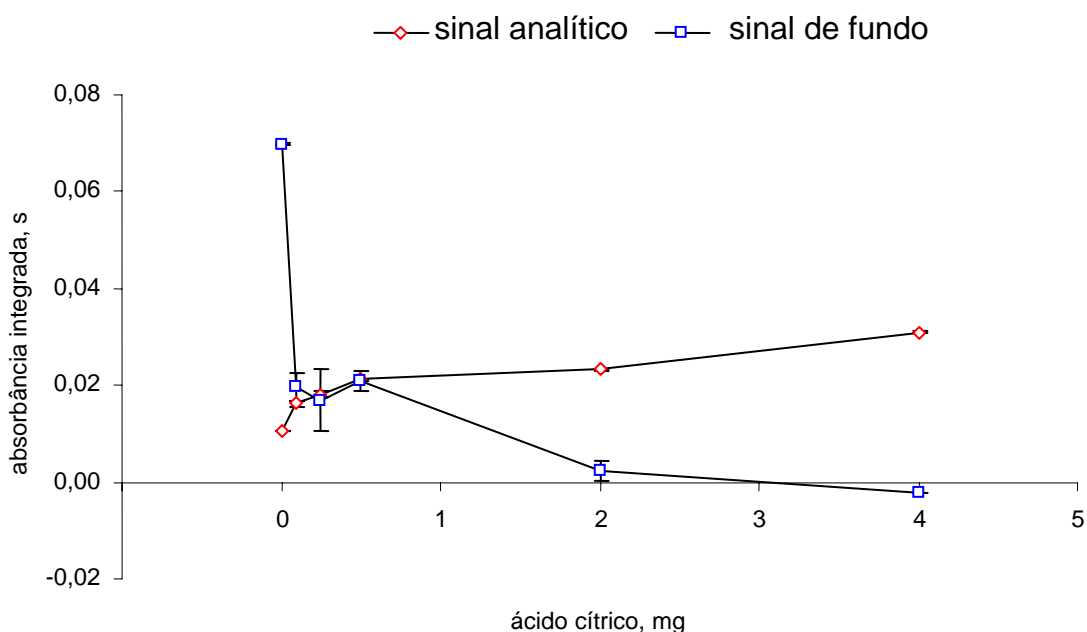
Através deste estudo, pode-se verificar que o ácido ascórbico foi adequado para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  (27  $\mu\text{g}$ ) no sinal de atomização do Pb. A eficiência deste modificador está diretamente relacionada às suas propriedades redutoras (espécies de carbono ativas e gases redutores), bem como à sua superfície de contato.

Como foi apresentado na Tabela 1 (item 2.4.1.1), o ácido ascórbico é o modificador orgânico que apresenta maior teor de carbono residual, mas sua eficiência pode, também, estar relacionada à presença de espécies de carbono ativas. Estas são as principais substâncias redutoras presentes no forno de grafite, na faixa de temperatura de pirólise (400 a 700  $^\circ\text{C}$ ) em que foi realizado este estudo. Outras espécies redutoras, como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarbonetos podem, também, estar presentes, mas em menor quantidade.<sup>16</sup>

<sup>16</sup> Imai, S., Nishiyama, Y., Hayashi, Y., *J. Chem. Research* 1 (1998) 218-219

### 4.3.3. Efeito do ácido cítrico como modificador químico

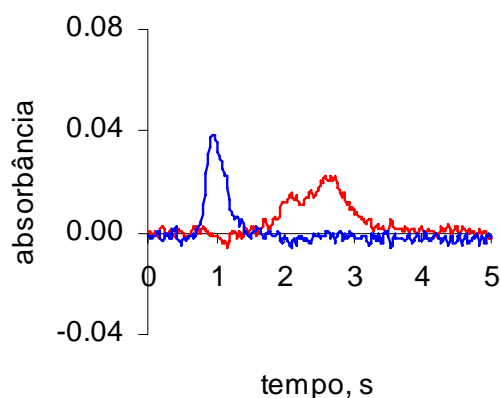
O estudo para a correção da interferência do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb, empregando-se ácido cítrico como modificador, foi mais trabalhoso, pois até que a interferência fosse totalmente corrigida, várias massas (entre 100  $\mu\text{g}$  e 4 mg) deste modificador foram investigadas, conforme pode ser visto na Figura 34.



**Figura 34.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , em presença de diferentes massas de ácido cítrico. Cada ponto representa a média de três medidas.

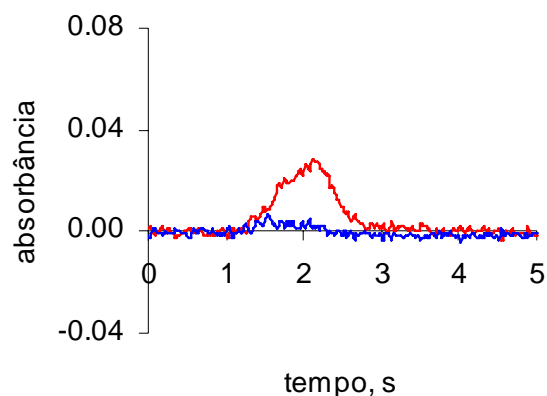
Na presença de 100 e 250  $\mu\text{g}$  de ácido cítrico, nas melhores condições de temperaturas de pirólise e atomização, que foram de 800  $^{\circ}\text{C}$  e 2200  $^{\circ}\text{C}$  (100  $\mu\text{g}$ ) e 700  $^{\circ}\text{C}$  e 2200  $^{\circ}\text{C}$  (250  $\mu\text{g}$ ), respectivamente, observou-se que a supressão do sinal analítico do Pb, diminuiu para 48% na presença da menor massa e para 41% em relação à massa de 250  $\mu\text{g}$ . Foi verificado nestas condições, que a vaporização do analito e a matriz ocorrem simultaneamente. Deste modo, as interferências não são resolvidas nestas condições. Ao se trabalhar com 500  $\mu\text{g}$  de modificador, na temperatura de pirólise de 500  $^{\circ}\text{C}$  e temperatura de atomização de 2000  $^{\circ}\text{C}$ , observou-

se que o processo de vaporização do analito e da matriz ocorreu separadamente. Deste modo, foi verificado que a supressão do sinal analítico decaiu para 38,7%, conforme pode ser visto na Figura 35.



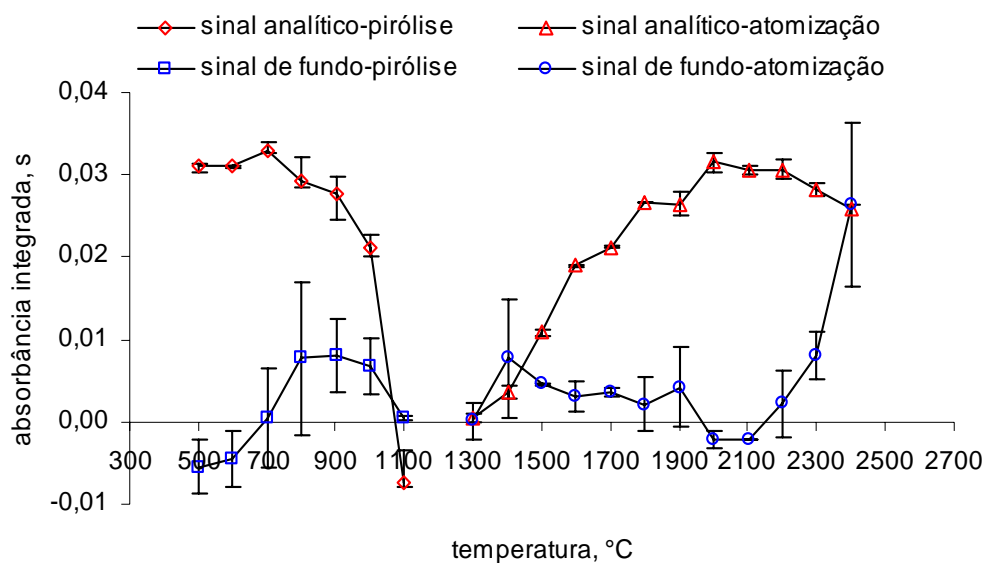
**Figura 35.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 500  $^\circ\text{C}$  e 2000  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,019 s e  $m_0 = 23,2$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Ao se trabalhar com massa de 2 mg deste modificador, na temperatura de pirólise de 700  $^\circ\text{C}$  e temperatura de atomização de 2200  $^\circ\text{C}$ , foi observada uma grande melhora em relação ao perfil do sinal analítico do Pb. Nestas condições, a recuperação do sinal analítico foi de 74% e um sinal de fundo praticamente desprezível, conforme é apresentado na Figura 36.

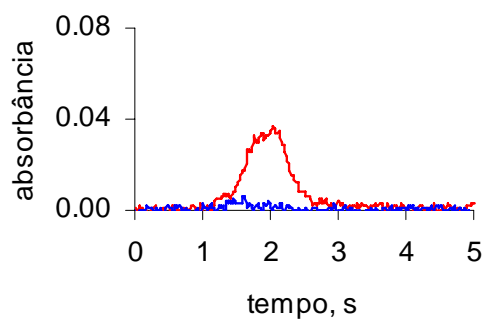


**Figura 36.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 2 mg de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 2200 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,023 s e  $m_0 = 19,1$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

A interferência deste sal durante a determinação do Pb foi corrigida na presença de 4 mg de ácido cítrico com temperatura de pirólise de 700 °C e temperatura de atomização de 2100 °C. Conforme pode ser visto na Figura 36, nestas condições de temperatura, tem-se total recuperação do sinal analítico, um sinal de fundo muito baixo e um sinal gaussiano para o chumbo. O perfil do sinal analítico do Pb sob estas condições, é apresentado na Figura 38.



**Figura 37.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 4 mg de ácido ascórbico. Cada ponto representa a média de três medidas.



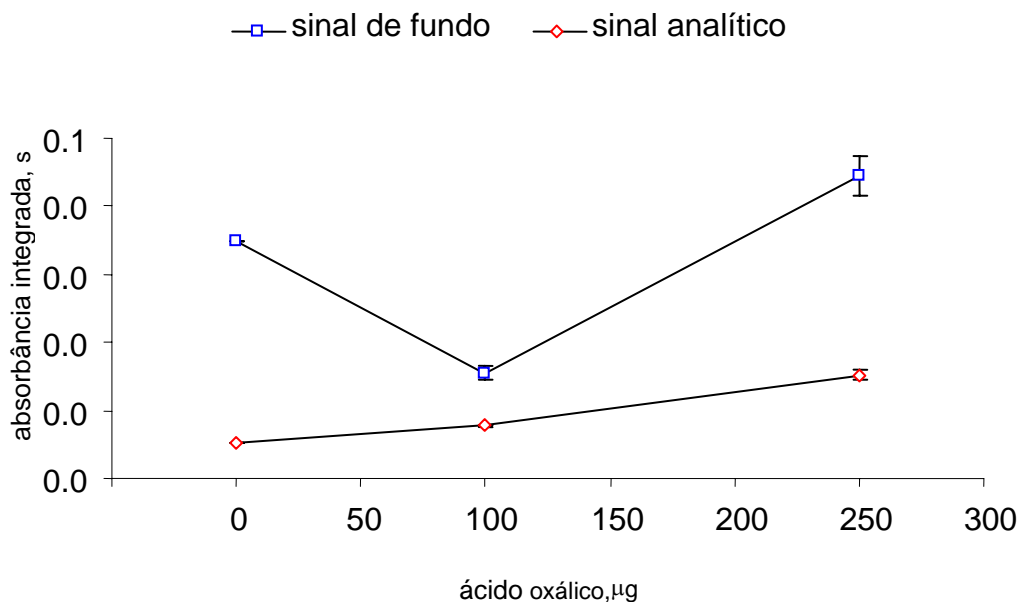
**Figura 38.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 4 mg de ácido cítrico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Através deste estudo, pode-se verificar que, para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  na presença de ácido cítrico como modificador, foi preciso o uso de massas bem maiores, do que as utilizadas na presença do ácido ascórbico. Este comportamento diferente pode ser explicado, baseando-se que o ácido cítrico possui propriedades redutoras bem menores que as do ácido ascórbico. Como pode ser visto na Tabela 1 (item 2.4.1.1), o carbono residual após a decomposição térmica deste modificador químico é de 5,7%, enquanto que o do ácido ascórbico é de 32,5%. Isto pode explicar o fato da necessidade do uso de uma massa maior para a correção do efeito da interferência. Cabe salientar que foram usadas amostras branco para verificar a existência de algum problema de contaminação na presença das respectivas massas de modificador utilizadas.

#### **4.3.4. Efeito do ácido oxálico como modificador químico**

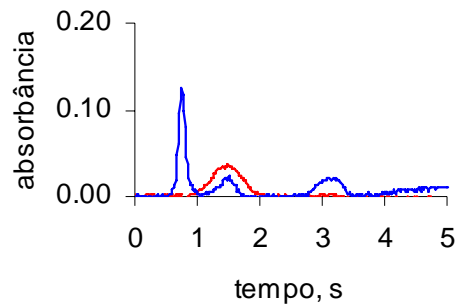
Na presença de ácido oxálico como modificador químico, para a correção das interferências de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb (100 pg) verificou-se que, ao se utilizar 250  $\mu\text{g}$  deste modificador, o sinal analítico do Pb foi totalmente recuperado. Entretanto, na presença deste modificador, observou-se um comportamento diferente em relação ao sinal de fundo, comparado com os outros modificadores orgânicos. Como pode ser visto na Figura 39, com o aumento da massa de modificador se obtém um sinal de fundo de maior intensidade.





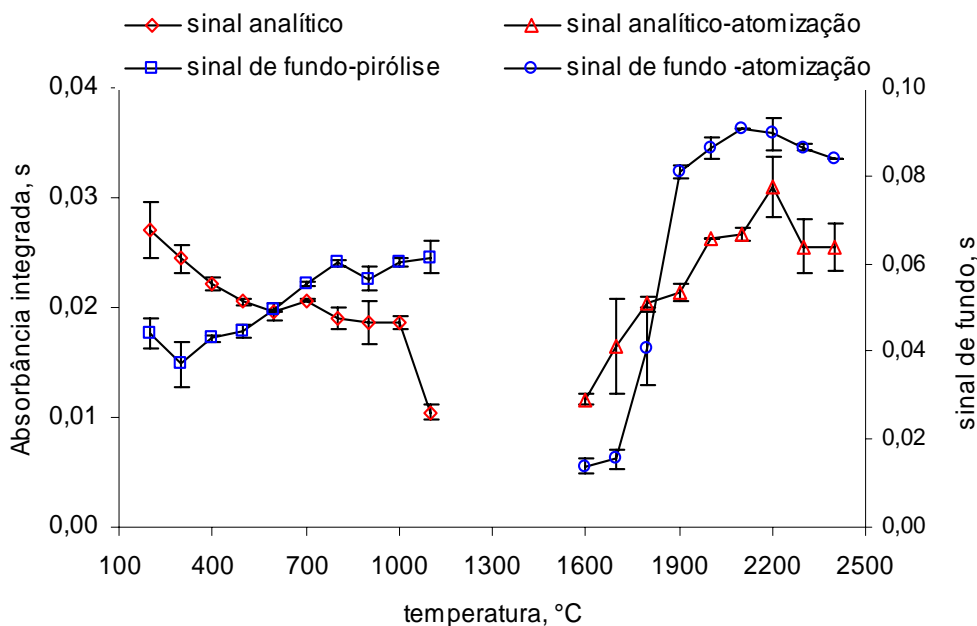
**Figura 39.** Variação da intensidade do sinal analítico de 100 pg Pb com 27 µg de CaSO<sub>4</sub>, em presença de diferentes massas de ácido oxálico. Cada ponto representa a média de três medidas.

Ao se trabalhar com 100 µg de ácido oxálico, nas melhores condições de temperatura de pirólise e atomização que foram de 300 e 2100 °C, respectivamente, foi verificado que a supressão do sinal analítico do Pb decaiu para 50%, mas o perfil do sinal analítico do Pb, foi totalmente alterado na presença deste modificador químico. Como pode ser visto na Figura 40, tem-se a presença de três picos de sinal de fundo, o que não foi percebido na presença dos outros modificadores orgânicos. Possivelmente na presença deste modificador tenha-se a formação de espécies diferentes que irão volatilizar separadamente.



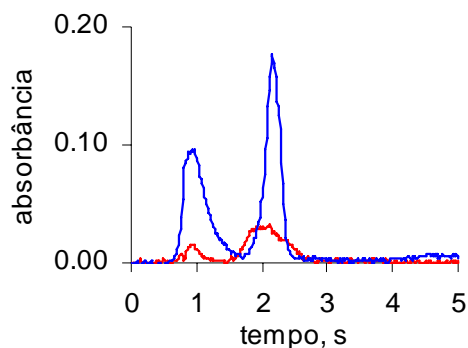
**Figura 40.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 100  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico, com temperaturas de pirólise e atomização de 300 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorvância integrada de 0,015 s e  $m_0 = 29,3$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Na presença de 250  $\mu\text{g}$  deste modificador, em temperatura de pirólise de 300 °C e atomização de 2200 °C, observou-se uma total recuperação do sinal do Pb nestas condições. Porém, como pode ser visto através das curvas de pirólise e atomização (Figura 41), o sinal de fundo é bastante intenso nestas condições.



**Figura 41.** Curvas de pirólise e atomização de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 250  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico. Cada ponto representa a média de três medidas.

Como pode ser visto na Figura 42, assim, como na presença de 100  $\mu\text{g}$  deste modificador orgânico, o sinal analítico do Pb, também foi alterado com o aumento da massa deste modificador. Na presença de 250  $\mu\text{g}$  deste modificador, o sinal analítico do Pb foi recuperado, mas tem-se a obtenção de dois picos para ambos o sinal analítico e o sinal de fundo.



**Figura 42.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 250  $\mu\text{g}$  de ácido oxálico, com temperaturas de pirólise e atomização de 300  $^{\circ}\text{C}$  e 2200  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Absorvância integrada de 0,031 s e  $m_0 = 14,2$  pg. Sinal analítico em vermelho e sinal de fundo em azul.

Através deste estudo, observou-se que o efeito de supressão do sinal analítico do Pb na presença do  $\text{CaSO}_4$ , pode ser corrigido em presença de ácido oxálico como modificador químico. A correção desta interferência, pode ser atribuída às espécies redutoras (hidrocarbonetos, CO e  $\text{CO}_2$ ) presentes no forno de grafite, provenientes da decomposição térmica do ácido oxálico.<sup>16</sup> Estas espécies decompõem uma parte do  $\text{CaSO}_4$  reduzindo, assim, as espécies de enxofre, que são interferentes durante a determinação do Pb.

Comparando-se, o perfil do sinal analítico do chumbo obtido na presença deste modificador com os perfis obtidos na presença do ácido ascórbico e do ácido cítrico, pode-se supor que, provavelmente, o carbono residual tenha um papel importante durante a etapa de atomização, já que o percentual de carbono residual da decomposição térmica do ácido oxálico é praticamente desprezível.<sup>51</sup>

<sup>16</sup> Imai, S., Nishiyama, Y., Hayashi, Y., *J. Chem. Research* 1 (1998) 218-219

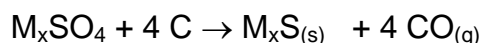
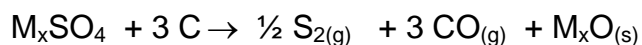
<sup>51</sup> Volynskii, A. B., *Anal. Chim. Acta* 284 (1993) 367-377

#### 4.4. Comparação dos efeitos dos modificadores orgânicos

Através dos estudos realizados na presença de ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido oxálico como modificadores orgânicos para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  na determinação do Pb, pode-se verificar que os modificadores orgânicos utilizados foram eficientes para a correção das interferências deste sal na atomização do Pb. Entretanto, o ácido ascórbico foi o modificador orgânico que apresentou melhor desempenho, pois na presença de uma pequena massa deste modificador orgânico, tanto o efeito de supressão do sinal analítico quanto o do intenso sinal de fundo puderam ser corrigidos.

#### 4.5. Decomposição térmica de sulfatos na presença de espécies redutoras

Vários trabalhos têm relatado que o processo de decomposição térmica dos sais de sulfato pode ser acelerado em ambiente redutor. Mroczek *et al.*,<sup>33</sup> propuseram três mecanismos diferentes para a decomposição térmica de alguns sais de sulfatos (Ag, Mg, Zn, Na), baseando seus estudos em resultados obtidos por ETV-ICP-OES. Os mecanismos propostos foram (M é o analito metálico):

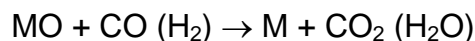
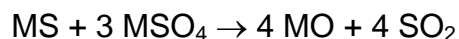
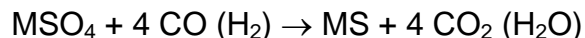


No entanto, Raseleka *et al.*,<sup>37</sup> a partir da decomposição térmica de sais de sulfatos, constataram que a principal espécie formada durante este processo de redução é o  $\text{SO}_2$ . Isto foi verificado através da identificação das moléculas de enxofre formadas no forno de grafite por LI-TOF-MS. Resultados similares a este, foram obtidos por Malinowski *et al.*,<sup>28</sup> em experimentos com  $\text{PbSO}_4$ . Através de técnicas termogravimétricas, estes autores propuseram a ocorrência das seguintes reações da decomposição térmica de sulfatos em ambiente redutor (onde M é o analito metálico):

<sup>33</sup> Mroczek, A. et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 34-42

<sup>37</sup> Raseleka, R. M., H. Human, G. C. *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 899-905

<sup>28</sup> Malinowski, C., *Thermochim. Acta* 423 (2004) 143-148

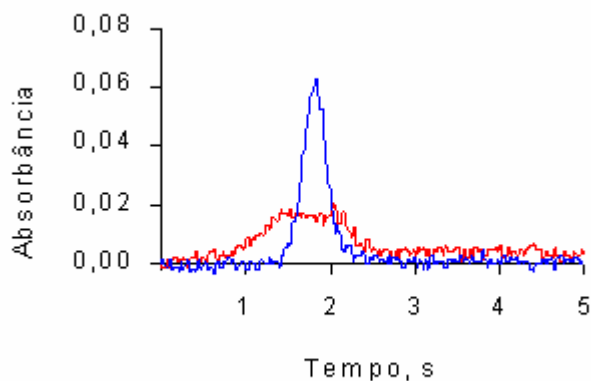


Estes autores também verificaram a presença de  $\text{SO}_2$  como produto da decomposição térmica dos sulfatos em meio redutor. Os diferentes produtos da decomposição térmica destes sais, podem estar relacionados com as diferentes condições de estudos que estes foram submetidos.

Baseando-se nestas premissas, é possível relacionar a eficiência dos modificadores orgânicos utilizados neste trabalho para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  na atomização do Pb. Uma possível explicação para a correção das interferências causadas pelo  $\text{CaSO}_4$ , na presença de modificadores orgânicos pode estar relacionada aos processos de redução dos sulfatos em ambiente redutor ( $\text{H}_2$ , CO, espécies de carbono). A redução dos sulfatos metálicos, através destas espécies redutoras, acontece em temperaturas abaixo das suas temperaturas de decomposição térmica. Isto explica o fato da eficiência dos modificadores orgânicos na correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  a baixas temperaturas de pirólises. Assim, as espécies de enxofre que são potencialmente interferentes, durante o processo de atomização do Pb, são eliminadas e os efeitos de interferência podem ser corrigidos.

#### 4.6. Estudo da massa de $\text{CaSO}_4$ máxima que pode ser utilizada sem que haja interferência na determinação do Pb.

Após a otimização do procedimento, com 27  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ , investigou-se a massa máxima de  $\text{CaSO}_4$  que não interferiria na determinação de Pb pelo procedimento proposto, empregando-se ácido ascórbico como modificador químico. Este estudo foi realizado nas melhores condições de temperatura de pirólise e atomização (700 e 2100 °C), conforme descrito no item 3.5.3. Através deste procedimento, pode-se verificar que é possível a determinação de Pb na presença de massas de até 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  na presença deste modificador sem supressão do sinal analítico. Apesar da ocorrência do sinal de fundo (Figura 43), a determinação do Pb não é prejudicada. É importante salientar que, ao se trabalhar com 47  $\mu\text{g}$  deste sal, observou-se uma supressão no sinal analítico, em torno de 29%. Cabe salientar que, o  $\text{CaSO}_4$  é pouco solúvel em água. Portanto, valores da ordem de 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  no forno de grafite seriam, de certa forma, improváveis para a maioria das amostras (p.ex., águas, efluentes, amostras biológicas, plantas).



**Figura 43.** Sinal analítico de 100 pg Pb na presença de 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$  e 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico, com temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Absorbância integrada de 0,030 s e  $m_0 = 14,7$  pg. Em vermelho sinal analítico, e em azul sinal de fundo.

#### 4.7. Determinação de chumbo em amostras de gesso

No presente trabalho foram analisadas amostras de gesso, comerciais. Como foi visto no decorrer deste trabalho, a determinação do Pb na presença de  $\text{CaSO}_4$ , está sujeita a muitos efeitos de interferência. Conseqüentemente, a determinação do Pb em amostras de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) tem que ser executada na presença de modificadores químicos, para que se tenha certeza quanto à exatidão dos resultados.

Através dos estudos feitos com solução de referência de  $\text{CaSO}_4$ , pode-se verificar as melhores condições de temperatura de pirólise e atomização referentes a cada modificador para a correção das interferências observadas. Assim, para a determinação do Pb nas amostras de gesso, foram preparadas soluções destas amostras conforme descrito no item 3.3. O modificador químico utilizado para este procedimento foi o ácido ascórbico, nas condições descritas na Tabela 2. Como as concentrações de chumbo nestas amostras tiveram valores menores que o LD da técnica utilizada, foi preciso o uso de teste de recuperação de analito para verificação da exatidão do método desenvolvido.

##### 4.7.1. Teste de recuperação de analito

A determinação da concentração de Pb nas amostras de gesso, as quais foram adicionados  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  deste elemento, foram feitas em presença de ácido ascórbico ( $500 \mu\text{g}$ ) como modificador químico, nas melhores condições de temperatura de pirólise e atomização otimizadas anteriormente, conforme é apresentado no item 3.6.2.

Os resultados dos testes de recuperação a partir do método de calibração com curva analítica, para a Amostra 1 foi de 98,4% com SD 0,1 e para Amostra 2 a recuperação foi 100,1% com SD 0,1 (LD de  $0,52 \mu\text{g g}^{-1}$ ).



#### **4.7.2. Parâmetros de mérito**

Na presença de ácido ascórbico como modificador químico (500  $\mu\text{g}$ ), o coeficiente de correlação das curvas de calibração foi sempre superior a 0,998 e a massa característica média foi de 12 pg. Os testes de recuperações nas amostras foram muito próximos de 100% e o limite de detecção estimado foi de 0,52  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Cabe salientar que durante a otimização das melhores condições para a correção das interferências do  $\text{CaSO}_4$  na atomização do Pb, foram usadas amostras branco para verificar a existência de algum problema de contaminação na presença dos modificadores empregados. Não foram constatadas diferenças significativas entre as massas características com relação aos modificadores orgânicos e o paládio, empregando-se o teste t- student ( $p \leq 0,05$ ) com um nível de confiança de 95%.

## 5. CONCLUSÃO

---

Com base nos resultados obtidos, foi possível verificar que a determinação do Pb está sujeita a muitas interferências na presença de sulfatos, e que estas interferências são mais ou menos agravantes, dependendo do cátion com que o sulfato encontra-se associado. Dos sulfatos estudados, o  $\text{CaSO}_4$  destacou-se como um potencial interferente na determinação do chumbo, pois na presença deste sal, uma alta supressão do sinal analítico e um intenso sinal de fundo foram verificados. Além do mais, as interferências verificadas na presença deste, somente puderam ser corrigidas através do uso de modificadores químicos, enquanto que as interferências observadas na presença dos outros sulfatos estudados foram corrigidas através da otimização das condições das temperaturas de pirólise e atomização.

Foi verificado que com a adição de 2 e 3  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador químico foi efetivo para minimizar os efeitos das interferências observadas na presença do  $\text{CaSO}_4$ , pois nestas condições é verificada uma vaporização seletiva do chumbo e da matriz. Na presença de 5  $\mu\text{g}$  deste modificador químico, foi possível o uso de temperatura de pirólise relativamente alta (1300 °C), deste modo, as espécies interferentes são eliminadas durante a pirólise não interferindo assim, na atomização do chumbo.

Através dos resultados obtidos na presença dos modificadores químicos orgânicos, pode-se concluir que a eficiência destes não pode ser atribuída somente ao carbono residual, pois o efeito de supressão do sinal analítico foi resolvido na presença de ácido oxálico que possui um percentual de carbono residual desprezível. Também observou-se que na presença destes modificadores químicos, foi possível a eliminação das

espécies interferentes a temperaturas inferiores da temperatura de decomposição térmica do  $\text{CaSO}_4$ .

Com o uso de 500  $\mu\text{g}$  de ácido ascórbico nas melhores condições de temperatura de pirólise e atomização, foi possível a minimização dos efeitos da matriz na presença de até 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{CaSO}_4$ . Foi verificado que nestas condições foi possível quantificar chumbo em amostras de gesso, baseado em testes de recuperação.

Por fim, pode-se concluir que o uso de modificadores químicos orgânicos pode ser considerado uma alternativa para a determinação de chumbo na presença de  $\text{CaSO}_4$ . Comparando-se o emprego dos modificadores orgânicos com modificadores convencionais como o Pd, pode-se dizer que estes apresentam algumas vantagens como baixa toxicidade e baixo custo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

1. AINLEY, J. R., Environmental regulations: their impact on the battery and lead industries, *J. Power Sour.* 53 (1995) 309-314.
2. AKMAN, S., TEKGÜL, H. I., The interference effect of more than one anion and cation in graphite furnace atomic absorption spectrometry: Part 2. Effect of sodium, magnesium, sulphate and choride mixtures on the atomization of manganese, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 505-514.
3. BARRERA, P. B., ALONSO, M. C. B., PIÑEIRO, J. M., SIXTO, C. G., BARRERA, A. B., Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 1235-1244.
4. BYRNE, J. P., Mechanisms of chloride interferences in atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer investigated by eletrothermal vaporization inductively coupled plasma mass-spectrometry. 1. Effect of magnesium-chloride matrix and ascorbic-acid chemical modifier on manganese, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 371-381.
5. BULSKA, E., ORTNER, H. M., Intercalation compounds of graphite in atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 491-499.
6. CABON, J. Y., BIHAN, A. L., Determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers, *Spectrochim. Acta Part B* 51(1996) 1245-1251.
7. CABON, J. Y., BIHAN, A. L., Interference of salts on the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry. Ion chromatographic study, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 619-631.
8. CABON, J. Y., BIHAN, A. L., Influence of experimental parameters in electrothermal atomic absorption spectrometry on a priori calculated instrumental detection limits, *Analyst* 122 (1997) 1335-1341.
9. CASTRO, M. A., FAULDS, K., SMITH, W. E., ALLER, A. J., LITTLEJOHN, D., Identification of condensed-phase species on the thermal transformation of alkaline and alkaline earth metal sulphates on a graphite platform, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 827-839.
10. CAVALHEIRO, E. T. G., NÓBREGA, A.J., SANTOS, D. M., Thermogravimetric investigations on the mechanisms of decomposition of Pb compounds on a tungsten surface, *Thermochim. Acta* 362 (2000) 161-168.

11. EDIGER, R. D., Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification, *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130.
12. GILCHRIST, G. F. R., Gas-phase thermodynamic equilibrium model and chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 175-181.
13. HAGEMAN, L. R., Comparative interference study for atomic absorption lead determinations using constant temperature vs pulsed type atomizer, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1406-1412.
14. HIRSCH, V. B., MERCER, J., HUBER, M., STARK, D.T., Behavioral effects of chronic exposure to low levels of lead in drosophila melanogaster, *Neurotoxicology* 24 (2003) 435-442.
15. IMAI, S., HAYASHI, Y., Effect of ascorbic-acid graphite furnace atomic absorption signals for lead, *Anal. Chem.* 63 (1991) 772-775.
16. IMAI, S., NISHIYAMA, Y., HAYASHI, Y., Yield and pore-size distribution of pyrolysis products of organic compounds as chemical modifiers in electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Chem. Research* 1 (1998) 218-219.
17. IMAI, S., Effect of refractory element carbide coating of a pyrolytically coated graphite furnace on injectable sample volume in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1199-1202.
18. INGO, G. M., RICCUCCI, C., BULTRINI, G., CHIOZZINI, G., Correlation between the surface acid-base nature of solid metal oxides and temperature of CaSO<sub>4</sub> decomposition, *J. Therm. Anal. Cal.* 66 (2001) 27-35.
19. KANTOR, T., BEZUR, L., Volatilization studies of cadmium compounds by the combined quartz furnace and flame atomic-absorption method-effect of magnesium-chloride and ascorbic-acid additives, *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (1986) 9-17.
20. KANTOR, T., On the mechanisms of organic acid modifiers used to eliminate magnesium chloride interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1599-1612.
21. KATSKOV, D. A., MOFOLO, R. M., TITTARELLI, P., Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 57-67.
22. KRASOWSKI, J. A., COPELAND, T. R., Matrix interferences in furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1843-1849.
23. LI, Z., CARNICK, R., SLAVIM, V., Using the sodium sulfate interference for lead to test the fork platform design, *Atom. Spectrom.* 11 (1990) 216-221.
24. LIANG, Y., XU, Y., Comparison of chemical modifiers for the determination of lead in water samples with electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 855-858.
25. LU, H., JIANG, S., Organic acid as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 429 (2001) 247-255.

26. L'VOV, B. V., The analytical use of atomic absorption spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 17 (1961) 761-770.
27. L'VOV, B. V., Mechanism of action of palladium modifier, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1659-1668.
28. MALINOWSKI, C., MALECKI, S., ZOLNIERCZYK, D., Reduction of PbSO<sub>4</sub> by (CO+CO<sub>2</sub>) mixture, *Thermochim. Acta* 423 (2004) 143-148.
29. MASSMAN, H., Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette, *Spectrochim. Acta Part B* 23 (1968) 215-226.
30. MATSUZAKI, K., Determination of vanadium, chromium and molybdenum by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with boron, *Anal. Sci.* 15 (1999) 141-144.
31. MATTOS, J. C. P., NUNES, A. M., MARTINS, A. F., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M., Influence of citric acid as organic chemical modifier for lead determination in dietary calcium supplements samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 687-692.
32. MICHIGAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, <http://www.phy.mtu.edu/>, acessado em 10/12/2004.
33. MROCZEK, A., WERNER, G., WENNRICH, R., SCHRÖN, W., Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 34-42.
34. OBERLIN, A., Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis kerosene shale and kuckersite, *Carbon* 18 (1980) 347-353.
35. ORTNER, H. M., BULSKA, E., ROHR, U., SHLEMMER, G., WEINBRUCH, S., WELZ, B., Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1835-1853.
36. OYA, A. OTANI, S., Catalytic graphitization of carbons by various metals, *Carbon* 17 (1979) 131-137.
37. RASELEKA, R. M., H. HUMAN, G. C., Identification of molecules in graphite furnace by laser ionization time-of-flight mass spectrometry: sulfur and chlorine containing compounds, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 899-905.
38. REGAN, J. G. T., WARREN J., Novel-approach to elimination of matrix interferences in flameless atomic-absorption spectroscopy using a graphite furnace, *Analyst* 101 (1976) 220-221.
39. SHAN, X. Q., RADZIUCK, B., WELZ, B., SYCHRA, V. Application of palladium as a chemical modifier in electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten tube atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 389-396.
40. SIRIWARDANE, R. V., POSTON, J. A., FISHER, E. P., SHEN, M. A., MILTS, L., Decomposition of sulphates of copper, iron (II), iron (I), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study, *Appl. surf. sci.* 152 (1999) 219-236.

41. SLAVEYKOVA, V. I., TSALED, D. L., Study of some tungsten containing chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Lett.* 23 (1990) 1921-1937.
42. SLAVIN, W., The L'vov platform for furnace atomic-absorption analysis, *At. Spectrosc.* 2 (1981) 137-145.
43. STAFILOV, T., Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 893-906.
44. STAFILOV, T., Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt, copper, lead and nickel traces in aragonite following flotation and extraction separation, *Talanta* 54 (2001) 139-146.
45. STURGEON, R. E., Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at the ultratrace level-a review, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1451-1457.
46. TITTARELI, P., ANSELMINI, A., BIFFI, C., KMETOV, V., Formation of tin and lead molecular species in electrothermal atomizers, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 1687-1707.
47. TORRES, J., MENDES, J., SUKIENNIK, M., Transformation enthalpy of the alkali-earths sulphate ( $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), *Thermochim. Acta* 334 (1999) 57-66.
48. TSALEV, D. L., Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.* 13 (1990) 225-274.
49. TÜRKER, A. R., Determination of bismuth, indium and lead in geological and sea water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with nickel-containing chemical modifiers, *Anal. Chim. Acta* 382 (1999) 329-338.
50. TÜRKER, A. R., Determination of bismuth, indium and lead in spiked sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry using tungsten containing chemical modifiers, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1635-1641.
51. VOLYNISKII, A. B., Some processes occurring in graphite furnace used for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of organic chemical modifiers, *Anal. Chim. Acta* 284 (1993) 367-377.
52. VOLYNISKII, A. B., Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how? *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998) 139-149.
53. VOLYNSKY, A. B., Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 103-150.
54. VOLYNISKII, A. B., IGNATOVA, S. N., Determination of cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, and chromium in concentrated solutions of calcium chloride by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Chem.* 11 (2001) 1015-1019.
55. VOLYNSKY, A. B., AKMAN, S., DOGAN, C. E., KOKLU, U., Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2361-2369.

- 
56. VOLYNSKY, A. B., WENNRICH, R., Mechanisms of the action of platinum metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: aims and existing approaches, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1301-1316.
  57. VOLYNSKII, A. B., Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921.
  58. VOLYNSKY, A. B., Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1799-1821.
  59. VOLYNSKY, A. B., Chemical modifiers based on platinum-group metal compounds in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Chem.* 59 (2004), 502-520.
  60. WELZ, B., SPERLING, M., Atomic Absorption Spectrometry, VHC, 3a. ed., Weinheim, Alemanha, 1999, p. 51, 189,138,119.
  61. WELZ, B., SCHLEMMER, G., Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 11 (1986) 1157-1165.