

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FONTE CONTÍNUA E POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Daniel Lazaro Gallindo Borges

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Co-Orientadores: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Profa. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan

Florianópolis, Fevereiro de 2005

Daniel Lazaro Gallindo Borges

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FONTE CONTÍNUA E POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2005.

Prof. Dr. Faruk J. N. Aguilera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bernhard Welz
Orientador

Prof. Dr. Adilson José Curtius
Co-Orientador

Profa. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan
Co-Orientadora

Prof. Dr. José Roberto Bertolino
DQ-UFSC

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
DQ-UFSC

Profa. Dra. Márcia A. Mesquita Silva da Veiga
IQ-USP

AGRADECIMENTOS

Aos professores Bernhard Welz e Adilson José Curtius por toda a confiança, amizade e por todo o auxílio prestado no desenvolvimento deste trabalho, e pelo grande exemplo de seriedade, competência e ética. À professora Vera L. A. F. Bascuñan pela grande amizade e pronto auxílio, por toda a confiança e palavras de força durante este período.

Aos professores membros da banca examinadora, Dr. José R. Bertolino e Dr. Eduardo Carasek da Rocha, por todas as valiosas sugestões, e em especial à Dra. Márcia A. Mesquita Silva da Veiga, pela oportunidade de trabalhar com este grupo fantástico e por toda sua amizade.

Aos amigos do laboratório 211: Anderson, Charles, Daiane, Ingrid, Jessee, Mariana, Tatiane e Tatiana pelo apoio, pela amizade e por tornarem o ambiente de trabalho sempre agradável e estimulante. Aprendi muito com vocês! Agradeço em especial ao meu amigo Fábio por toda a ajuda, pelas interessantes “discussões espectroscópicas” e pela companhia durante o desenvolvimento deste trabalho. Dedico também especial agradecimento à Alessandra, por sua amizade e companhia no treinamento com o protótipo, e pelo auxílio direto em muitas partes desta dissertação – particularmente pelas “aulas” de amostragem sólida.

Agradeço à Grace e ao Jadir, pela sempre pronta ajuda prestada durante este período.

À Analytik Jena AG pelo auxílio financeiro, particularmente durante o treinamento com o protótipo. Agradeço também pela doação do protótipo de HR-CS AAS ao nosso laboratório.

Aos amigos físicos do ISAS em Berlim, Uwe Heitmann, Stefan Florek e Helmut Becker-Ross, por toda a ajuda durante o treinamento com o protótipo e pela colaboração continuada que nos permite manter uma boa produção científica com este aparelho fantástico. Agradeço também a Huang Mao-Dong pelo auxílio na operação do aparelho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos vizinhos do Lab. 209, Dilma, Erica, Heloísa, Janaína e a todos os meus amigos da UFSC, por toda a força durante a realização deste trabalho.

À minha amada Adriana, pelo companheirismo e força em todos os momentos difíceis, por toda a sua compreensão (particularmente nos fins de semana de trabalho), enfim, por todo o seu amor e carinho durante estes anos.

À minha amada família: minha avó, meus tios, primos, minha irmã Amanda, Tati, Júnior, Nana, D. Noêmia... Aos amigos Amauri, César, Alexandre, Davi, Gi... Jamais conseguirei agradecer o suficiente a todos vocês!

Agradeço em especial à minha mãe, a quem dedico integralmente este trabalho, por todo o seu amor, ensinamentos e pelo exemplo de vida que me incentiva a perseguir objetivos cada vez maiores.

Agradeço, enfim, a Deus, por ter me iluminado e inspirado em minhas decisões e me orientado durante toda esta jornada.

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O carvão e sua problemática	1
1.2. A problemática da presença de elementos traço em carvão	4
1.3. A análise de amostras de carvão	5
1.4. Amostragem direta de sólidos e amostragem por suspensão	6
1.4.1. Amostragem direta de sólidos (SS)	6
1.4.2. Amostragem de sólidos por suspensão	8
1.5. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)	9
1.5.1. Instrumentação	11
1.5.2. Medida e correção de fundo	13
1.5.3. Parâmetros de mérito em HR-CS AAS	15
1.5.4. As vantagens deste novo conceito instrumental	16
1.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	18
1.6.1. Vaporização eletrotérmica (ETV)	20
1.6.1.1. Modificadores e carreadores em ETV-ICP-MS	21
1.6.1.2. Vantagens e limitações do ETV-ICP-MS	23
2. PROPOSTA DE TRABALHO	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Instrumentação	25
3.1.1. HR-CS AAS	25
3.1.2. ETV-ICP-MS	27
3.2. Materiais e soluções	29
3.3. Procedimento Experimental	30
3.3.1. Amostragem direta de sólidos	30
3.3.2. Preparo de suspensões	31

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM CARVÃO POR SS-HR-CS AAS	32
4.1.1. Curvas de pirólise	32
4.1.2. Influência da temperatura de atomização	37
4.1.3. Correção de fundo contínuo	42
4.1.4. Estudo de massa de amostra	44
4.1.5. Condições otimizadas	46
4.1.6. Resultados	47
4.2. DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Pb e TI EM CARVÃO POR ETV-ICP-MS COM AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO	49
4.2.1. Otimização da massa de modificador/carreador	49
4.2.2. Otimização da temperatura de pirólise	50
4.2.3. Otimização da temperatura de vaporização	53
4.2.4. Otimização da vazão interna de argônio	54
4.2.5. Otimização da vazão do gás carreador	55
4.2.6. Resultados	56
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXOS	73

- Figura 1.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua12
- Figura 2.** Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma19
- Figura 3.** Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS21
- Figura 4.** Espectrômetro de absorção atômica equipado com acessório para a introdução manual direta de amostra sólida30
- Figura 5.** Curvas de temperatura de pirólise em HR-CS AAS para Cd em amostras de carvão SARM 20 e NIST 1630a e em solução aquosa, com e sem Ir como modificador permanente32
- Figura 6.** Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR CS AAS para carvão NIST 1630a com pirólise em 400 °C, atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente34
- Figura 7.** Sinal transiente no pixel central (228,802 nm) obtido por SS-HR CS AAS para Cd em carvão NIST 1630a com pirólise em 400 °C, atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente35
- Figura 8.** Curvas de temperatura de pirólise para Pb em HR-CS AAS em amostras de carvão SARM 20, NIST 1635 e NIST 1635b e em solução aquosa sem uso de modificador químico36
- Figura 9.** Espectro resolvido no tempo para Pb obtido por SS-HR CS AAS para carvão NIST 1635 com pirólise em 400 °C, atomização em 1700 °C37
- Figura 10.** Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR CS AAS para carvão SARM 20 na região espectral em $228,8 \pm 0,2$ (Cd), atomização em 1700 °C e na região espectral em $217,0 \pm 0,2$ (Pb), atomização em 1900 °C.....38

- Figura 11.** Sobreposição de pixels Pb em carvão SARM 20 em temperatura de atomização de 2000 °C. As linhas pontilhadas vermelhas indicam o intervalo de integração40
- Figura 12.** Sobreposição de sinais transientes no pixel central (228,802 nm) em diferentes temperaturas de atomização para Cd em carvão SARM 20 com Ir como modificador permanente. Temperatura de pirólise: 700 °C40
- Figura 13.** Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de $217,0 \pm 0,2$ nm (Pb) para carvão NIST 1632b, com atomização em 2000 °C41
- Figura 14.** Absorvância em função do tempo no pixel central (228,802 nm) para Cd em carvão NIST 1630a com atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente com e sem a correção para eventos contínuos, com pirólise em 400 °C e pirólise em 700 °C43
- Figura 15.** Absorvância em função do tempo no pixel central (217,000 nm) para Pb em carvão NIST 1632b com atomização em 1700 °C sem uso de modificador com e sem a correção para eventos contínuos, com pirólise em 400 °C e pirólise em 700 °C44
- Figura 16.** Estudo da massa de amostra para a determinação de Cd em carvão NIST 1630a e SARM 20 por SS-HR CS AAS45
- Figura 17.** Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR CS AAS para carvão SARM 20: Cd, pirólise 700 °C, atomização 1500 °C, Ir como modificador permanente e Pb, pirólise 700 °C, atomização 1700 °C, sem uso de modificador46
- Figura 18.** Efeito da massa de Ru adicionada no sinal normalizado de ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em solução aquosa 20 $\mu\text{g L}^{-1}$; pirólise 500 °C, vaporização 2500 °C50

- Figura 19.** Curvas de pirólise para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em soluções aquosas a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% v/v obtidas por ETV-ICP-MS com e sem adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador51
- Figura 20.** Curvas de pirólise para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em suspensão de carvão SARM 20 (5 mg ml^{-1}) em HNO_3 5% v/v obtidas por ETV-ICP-MS com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador52
- Figura 21.** Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em solução aquosa $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% v/v e em suspensão de carvão SARM 20 (5 mg ml^{-1}) em HNO_3 5% v/v, obtidas por ETV-ICP-MS com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador53
- Figura 22.** Influência da vazão interna de argônio do ETV nas contagens integradas normalizadas para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em solução aquosa contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em HNO_3 5% v/v, com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador54
- Figura 23.** Influência da vazão do gás carreador nas contagens integradas normalizadas para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em solução aquosa $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% v/v, com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador55

Tabela 1. Programa de temperaturas para a deposição de irídio na plataforma de grafite.....	27
Tabela 2. Programa de temperaturas aplicado a amostras sólidas e a soluções aquosas para a determinação de Cd e Pb em amostras de carvão usando Ir como modificador permanente	27
Tabela 3. Parâmetros operacionais do ICP-MS.....	28
Tabela 4. Programa de temperaturas para o vaporizador eletrotérmico adotado para determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão com calibração externa por padrões aquosos	29
Tabela 5. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$; n = 3) obtidos para determinação de Cd e Pb em amostras de carvão por SS-HR CS AAS com calibração contra padrões aquosos.....	47
Tabela 6. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cd e Pb em amostras de carvão por HR-CS AAS com introdução direta da amostra sólida e calibração com padrões aquosos.....	48
Tabela 7. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$, n = 5) obtidos para determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão em HNO_3 5 % v/v e Ru como modificador/carreador.....	57
Tabela 8. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ETV-ICP-MS com introdução da amostra sob a forma de suspensão e com uso de Ru como modificador/carreador.....	58
Tabela 9. Comparação entre parâmetros de mérito obtidos por HR-CS AAS com amostragem direta de sólidos e por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão para determinação de Cd e Pb em amostras de carvão.....	59

Lista de Abreviaturas

AAS: Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

CCD: Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

DCP: Plasma de corrente direta (direct current plasma)

DEMON: Monocromador duplo echelle (double-echelle monochromator)

ETV: Vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization)

ETV-ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama (flame atomic absorption spectrometry)

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-CS AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass spectrometry)

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

LOD: Limite de detecção (limit of detection)

LS: Fonte de linha (line source)

LS AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

m/z: Razão massa/carga

n.d.: Não-determinado

R: coeficiente de correlação linear

RSD: Desvio padrão relativo (relative standard deviation)

S/N: Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)

SS: Amostragem direta de sólidos (solid sampling)

SS-GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)

SS-HR-CS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry).

RESUMO

O desenvolvimento de método para determinação de Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica com introdução direta da amostra sólida (SS-HR-CS GF AAS), e para a determinação de As, Cd, Pb e Tl por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) com amostragem por suspensão é demonstrado para a análise de amostras de referência certificadas de carvão. Para o procedimento de SS-HR-CS GF AAS, as amostras moídas a diâmetro de partícula menor ou igual a 50 μm são diretamente inseridas em alíquotas de 0,6 a 1 mg sobre plataformas de grafite pirolítico no interior do tubo de grafite e submetidas ao programa de temperaturas. A otimização da temperatura na etapa de pirólise mostrou que com uso de temperaturas inferiores a 600 °C um fundo contínuo proveniente da vaporização de partículas sólidas não eliminadas no processo de pré-tratamento térmico é gerado precedendo o sinal atômico para ambos elementos. A temperatura ótima de 700 °C na etapa de pirólise foi adotada para Cd com uso de Ir termicamente depositado como modificador permanente e para Pb sem uso de modificador. Para Cd, o uso de temperatura de atomização superior a 1600 °C é responsável pelo aparecimento de fundo estruturado; o mesmo efeito é visível para Pb em temperaturas superiores a 1700 °C. Temperaturas de 1500 °C e 1700 °C foram adotadas na etapa de atomização para Cd e Pb, respectivamente. Um estudo de massas foi também realizado, mostrando que a micro-heterogeneidade gera baixa precisão para alíquotas de massa inferiores a 0,6 mg e, para alíquotas superiores a 1 mg, a quantidade de matriz remanescente do estágio de pirólise gera elevado fundo contínuo para as amostras de matriz menos volátil, reduzindo a precisão consideravelmente. Sob condições otimizadas, a determinação pôde ser realizada livre de interferências com calibração contra padrões aquosos em HNO_3 0,5 % v/v. Os resultados obtidos mostram boa concordância com os valores certificados e informados e, para as amostras onde estas informações não estão disponíveis, a comparação com os resultados obtidos por ETV-ICP-MS apresentou valores aceitáveis, confirmando a boa exatidão do método. Limites de detecção de 2 ng g^{-1} para Cd e 60 ng g^{-1} para Pb foram obtidos e são comparáveis aos obtidos por ETV-ICP-MS, mostrando que a ausência de

diluição do procedimento de SS-HR-CS GF AAS permite equiparar ambas as técnicas em termos de capacidade de detecção.

Para a determinação de As, Cd, Pb e Tl nas suspensões de carvão por ETV-ICP-MS, os isótopos ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl foram monitorados, após seleção com base na menor probabilidade de interferências. O efeito carreador e modificador de Ru adicionado em solução foi avaliado, mostrando que a sensibilidade é significativamente maior com introdução de 15 μg de Ru a cada replicata para os quatro elementos em solução aquosa, o que confirma a eficiência deste metal também como agente carreador. Temperaturas de pirólise e de vaporização de 500 $^{\circ}\text{C}$ e 2500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, foram utilizadas como compromisso para os quatro elementos, tanto em soluções aquosas como nas amostras preparadas sob a forma de suspensão. A vazão interna de argônio do ETV foi otimizada com base no sinal máximo obtido para os quatro elementos; a vazão de 300 mL min^{-1} foi selecionada e adotada em todas as medidas. De maneira semelhante, foi otimizada a vazão do gás carreador em 1,1 L min^{-1} , como compromisso para os elementos em estudo. Após otimização dos parâmetros operacionais, a determinação foi realizada com calibração com padrões aquosos em HNO_3 5% v/v, resultando em boa concordância entre valores encontrados e certificados ou informados. Para Tl, em virtude da ausência destes valores, foi estabelecida comparação com os resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS disponíveis na literatura, e boa concordância foi obtida. Limites de detecção, em ng g^{-1} , de 100, 4, 45 e 1 foram obtidos para As, Cd, Pb e Tl, respectivamente, indicando a boa sensibilidade do método.

ABSTRACT

Method development for the determination of Cd and Pb by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (SS-HR-CS GF AAS) and for the determination of As, Cd, Pb and Tl by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with slurry sample introduction had been demonstrated for the analysis of certified reference coal samples. For the SS-HR-CS GF AAS procedure, samples were ground in an agate mortar to particle size $\leq 50 \mu\text{m}$ and inserted directly onto pyrolytic graphite platforms into the graphite tube in mass aliquots varying between 0.6 and 1 mg, and submitted to the graphite furnace temperature program. The optimization of the pyrolysis stage revealed that pyrolysis temperatures lower than 600 °C result in a continuous background preceding the atomic signal, generated by vaporized solid particles which were not completely eliminated during the thermal pre-treatment stage. The optimized pyrolysis temperature of 700 °C was adopted for Cd using thermally deposited Ir as a permanent modifier and for Pb without the use of a modifier. For Cd, at atomization temperatures above 1600 °C structured background absorption appears, and the same effect occurs at the spectral interval of Pb at atomization temperatures above 1700 °C. Atomization temperatures of 1500 °C and 1700 °C were adopted for Cd and Pb, respectively. A study on the optimum mass which should be introduced into the furnace was also performed, which showed that mass aliquots lower than 0.6 mg result in low precision due to micro-heterogeneity of the coal samples and, for mass aliquots above 1 mg, the solid matrix which remains from the pyrolysis stage generates a continuous background for samples with lower matrix volatility, reducing precision considerably due to overlap of the background with atomic signal. Under the optimized conditions, an interference-free determination could be performed for both analytes with calibration against aqueous standards in 0.5% v/v HNO₃. The results obtained are in good agreement with certified and informed values and, for the samples which do not have such values, a comparison was established with the results obtained by ETV-ICP-MS, with good agreement. Detection limits of 2 ng g⁻¹ for Cd and 60 ng g⁻¹ for Pb were obtained; these values are comparable to those obtained by ETV-ICP-MS, which

shows that the absence of dilution of the SS-HR-CS GF AAS method allows both techniques to have equivalent detection capabilities.

For the determination of As, Cd, Pb and Tl in coal slurries by ETV-ICP-MS, the ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb and ^{205}Tl isotopes were monitored after proper selection, considering the lower probabilities of these isotopes in suffering interferences. The carrier and modifier effect of Ru added in solution was evaluated, and showed that sensitivity for all elements is considerably improved by the addition of 15 μg of Ru to each individual measurement, confirming the ability to act as a physical carrier. Pyrolysis and vaporization temperatures of 500 °C and 2500 °C, respectively, were selected after proper optimization for aqueous solutions and for coal slurries as a compromise among the four elements. The internal argon flow rate in the ETV was optimized based on the maximum response for the elements studied, and an optimum flow rate of 300 mL min⁻¹ was adopted. Similarly, the carrier gas flow rate was optimized as 1.1 L min⁻¹. After proper optimization of the operational parameters involved in the procedure, the determination of the four elements was carried out by external calibration against aqueous standards in 5% v/v HNO₃, resulting in good agreement between the certified or informed values and the determined ones. For Tl, due to the absence of certified values, a comparison was established considering previously published data using SS-HR-CS GF AAS, resulting in good agreement. Detection limits (ng g⁻¹) of 100, 4, 45 and 1 were achieved for As, Cd, Pb and Tl, respectively.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O carvão e sua problemática

O carvão pode ser definido como uma rocha prontamente combustível contendo quantidades superiores a 50% em massa e 70% em volume de material carbonáceo, resultante da acumulação e decaimento lento de restos de plantas em ambientes sub-aquáticos. O carvão é formado através de uma série aparentemente contínua de alterações: material vivo → turfa → linhita → carvão sub-betuminoso → carvão betuminoso → antracita.¹ Esta sucessão de mudanças nas propriedades e estrutura do carvão é denominada “metamorfismo” e o grau de metamorfismo determina a divisão dos vários tipos de carvão em diferentes classes.¹⁻³

A transformação da matéria vegetal em turfa e então em diferentes classes de carvão é, primeiramente, resultado da decomposição devida à ação bacteriana, seguida de desidratação, desvolatilização e densificação devido a processos químicos e geodinâmicos.^{1,4} Aquecimento, pressão e longos períodos de tempo foram requeridos para a mudança lenta e progressiva de classes de turfa para linhita, carvão sub-betuminoso e betuminoso. Uma forte flexibilidade é aparentemente necessária para produzir antracita, que constitui a mais alta classe de carvão.¹

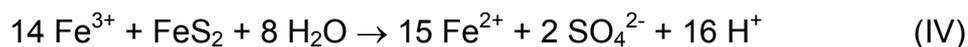
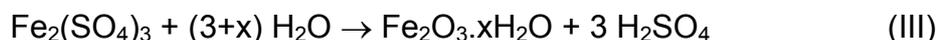
O carvão constitui um sólido altamente heterogêneo, contendo, em quantidades variáveis, essencialmente todos os elementos da Tabela Periódica combinados em quase todos os minerais encontrados normalmente na crosta terrestre.¹ A matriz orgânica constitui a maior porção mássica do carvão, sendo composta de carbono e pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Minerais inorgânicos cristalinos são também encontrados em quantidades variáveis, sob a forma de grãos, partículas e fragmentos com volumes que podem variar de $2 \mu\text{m}^3$ a vários cm^3 .^{1,2}

O carvão é utilizado mundialmente para geração de energia elétrica em usinas termelétricas, indústrias para geração de vapor e aquecedores, fabricação de coque para a indústria metalúrgica, extração de metais e produtos químicos e como combustível para transporte.³ As maiores reservas de carvão encontram-se na Rússia, América do Norte, México e China.¹ No Brasil, o carvão mineral corresponde

a cerca de 60% das fontes não-renováveis de energia, com consumo anual de cerca de $3,7 \times 10^6$ toneladas.⁵ Desde 1975, o uso industrial de carvão aumentou como consequência do menor preço em comparação com o do óleo combustível e também como resultado de subsídios ao transporte, que foram reduzidos após 1986 com a redução no custo do combustível.⁶ Atualmente, o carvão mineral é responsável por pouco mais de 5% da produção de energia elétrica no Brasil, dos quais 1% é gerado a partir de carvão retirado de minas brasileiras e o restante provém de carvão e coque importados, embora no sul do Brasil a contribuição das usinas termelétricas seja significativamente maior.⁷ Em 1997, 78% das mais de 6 Mt de carvão produzidos no país foram consumidos por usinas termoelétricas e 22% para fins industriais.⁸ A implementação bem sucedida das usinas termoelétricas no Brasil requer cada vez mais o uso de tecnologias limpas e a proximidade entre usinas e áreas de mineração.⁶ Embora estas tecnologias tenham provado sua efetividade, mesmo para a combustão de carvão de classes inferiores, nenhuma delas tem sido aplicada no Brasil. De acordo com o plano de expansão do governo, a contribuição da geração termoelétrica de energia no país crescerá de 8% para 17% durante o período compreendido entre 1998 e 2007, com um declínio proporcional da energia gerada a partir de hidrelétricas.^{6,8} As usinas de geração de energia consumirão principalmente gás natural, mas o carvão também deverá ser utilizado em larga escala.

A utilização de carvão como fonte de energia para quaisquer aplicações constitui uma atividade potencialmente danosa ao meio ambiente, desde o processo de mineração e transporte até o armazenamento final das cinzas, após o processo de combustão.³ O processo de mineração aberta, comum em diversos países, gera uma série de adversidades ambientais, sendo a mais imediata consequência deste processo a inevitável destruição do terreno onde se encontra a reserva, um processo que torna o terreno absolutamente inutilizável mesmo após a exploração completa.³ A água das chuvas pode atuar nos locais de mineração arrastando os resíduos para rios ou lençóis freáticos próximos, poluindo a água dos referidos locais. Esta água, devido à presença usualmente alta de sulfetos (em especial sob a forma de pirita) nas minas, pode tornar-se extremamente ácida, causando danos à fauna e flora nos locais próximos aos sítios de mineração, no processo conhecido como drenagem

ácida de minas.^{3,9} A principal causa deste efeito é a oxidação da pirita (FeS_2), que pode ser simplificada em quatro reações:⁹



As reações (I) e (II) produzem íons férricos que podem ser hidrolisados (reação III) formando um óxido hidratado de ferro, comumente visto como um depósito marrom-avermelhado associado à drenagem ácida de minas. Sob algumas condições de pH, este material adsorverá alguns elementos traço, conseqüentemente imobilizando-os ao menos temporariamente, embora mudanças no pH possam liberar alguns destes elementos. A reação (IV) representa a rápida oxidação da pirita por íons férricos, o que mantém o ciclo do ferro. A oxidação da pirita é um processo complexo, que depende da concentração de oxigênio, da presença de água, do pH, fatores microbiológicos, do tipo de pirita e da presença de outros minerais. Os fatores primordiais são oxigênio e água, sendo a água o meio reacional.⁹

Um dos fatores de maior problemática ambiental relacionado à utilização de carvão é, entretanto, sua combustão. A combustão converte os componentes orgânicos de sua matriz em CO_2 , H_2O , HCl , SO_x , NO_x , CO e traços de substâncias orgânicas.^{2,10} Em 1990, o "Clean Air Act Amendments", nos EUA, identificou 189 poluentes de ar perigosos, incluindo elementos radioativos e substâncias orgânicas carcinogênicas. A presença de gases como os óxidos de enxofre e de nitrogênio está intimamente associada à ocorrência de chuva ácida. Os locais próximos a sítios de mineração são também freqüentemente acometidos por aumento nos níveis de nitrito, nitrato, sulfatos e elementos traço no solo e água, associados em geral a cinzas volantes e ao armazenamento inadequado das cinzas residuais resultantes da queima de carvão.¹⁰⁻¹³

1.2. A problemática da presença de elementos traço em carvão

O consumo crescente de carvão em usinas de geração de energia elétrica e em cidades implica em aumento de poluição térmica, liberação de material particulado (fumaça), emissões de enxofre, chuva ácida e emissão de elementos traço.¹⁴ Alguns elementos traço (As, Be, Cd, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, F, V e U) emitidos por usinas termoelétricas alimentadas por carvão e pela combustão doméstica e industrial de carvão nas cidades têm efeito tóxico conhecido em sistemas vivos.¹⁵ Elementos traço estão presentes no carvão em concentrações que diferem como resultado de vários processos pelos quais os mesmos tenham sido oclusos durante os diferentes estágios de carbonificação. A maioria dos elementos está associada com matéria mineral no carvão; entretanto, alguns elementos possuem uma certa afinidade pela matéria orgânica. Elementos associados à matéria mineral tornam-se variavelmente afetados pela combustão, mas estão em sua maioria concentrados nas cinzas.^{1,14} Estudos prévios mostraram que no carvão podem ser encontrados 25 elementos de relevância ambiental em concentrações apreciáveis, incluindo As, Cd, Pb e Tl, que são classificados como poluentes do ar potencialmente perigosos pela U.S. Clean Air Act Amendments de 1990.¹⁴

O comportamento dos elementos traço no gás proveniente da combustão de carvão depende de uma série de processos. Durante a combustão, os elementos associados à matéria orgânica ou ao enxofre tendem a ser largamente vaporizados seguido pela condensação e enriquecimento em partículas com diâmetro de sub-micrometros, enquanto uma fração significativa de diversos elementos como B, Hg e Se podem ser emitidos diretamente na forma gasosa. Os elementos associados ao conteúdo mineral, por sua vez, são em sua maioria dispersos em partículas grandes e são constituintes da matriz das cinzas.¹⁶ Elevados níveis de elementos traço em solos, vegetação e água do processo de lixiviação do solo nas proximidades de usinas termoelétricas foram atribuídos à emissão de cinzas volantes, que puderam ser detectadas a uma distância de até 8 km das chaminés das usinas.¹⁰ As cinzas resultantes da combustão do carvão podem ser utilizadas em construção civil, agricultura e na produção de vidros, mas na maioria dos casos é armazenada em condições inadequadas no meio ambiente, onde podem representar uma fonte

significativa de metais tóxicos.¹⁷ As emissões de elementos traço são também influenciadas em grande escala pelos dispositivos de controle de poluição de ar que são empregados, como precipitadores eletrostáticos e filtros, que são relativamente mais eficientes para a captura de partículas finas no gás resultante da combustão.³

O desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de quantificar em níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$ a presença de metais traço em amostras de carvão deve fornecer, portanto, não somente informações acerca de sua origem, como também possibilita avaliar os riscos potenciais envolvidos no uso do carvão para os fins determinados.

1.3. A análise de amostras de carvão

As concentrações de elementos traço usualmente encontradas em amostras sólidas como carvão encontram-se em níveis muito baixos, o que freqüentemente requer o uso de técnicas instrumentais sensíveis. A maneira mais usual de introdução de amostras na maioria das técnicas de análise elementar envolve amostras líquidas, o que requer a aplicação de técnicas de abertura quando se deseja analisar materiais sólidos. Amostras de carvão são particularmente de difícil solubilização, requerendo procedimentos longos e complexos.¹⁸ A dissolução de carvão é usualmente realizada pela queima em forno de mufla do material, para remoção da matéria orgânica, seguida da digestão ácida da cinza resultante, após a adição de ácido fluorídrico misturado a outros ácidos fortes (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) e, freqüentemente, peróxido de hidrogênio.¹⁹ Diversos autores empregaram a digestão ácida assistida por microondas para a determinação de elementos traço em amostras de carvão, como Laban e Atkin,²⁰ que empregaram um procedimento seqüencial visando a dissolução em estágios individuais para a fase mineral, a pirita e para a fase orgânica. Soto e colaboradores²¹ compararam a eficiência de extração de nove elementos utilizando água régia e misturas de água régia e ácido fluorídrico. Ikävalko e colaboradores²² utilizaram misturas de ácido nítrico e ácido fluorídrico com posterior adição de ácido bórico para eliminação de excesso de fluoreto na determinação de oito elementos por GF AAS. Alguns autores^{23,24} descrevem ainda o uso de procedimentos de fusão alcalina com sais de lítio para a determinação de elementos traço por GF AAS em amostras de carvão e o uso da combustão em bomba de oxigênio para a determinação de oito elementos por F AAS.²⁵

Estes procedimentos, além de tediosos e extensos, envolvem risco de perdas, em especial para elementos voláteis e semi-voláteis, e ainda os riscos de segurança associados ao manuseio de misturas corrosivas e explosivas.¹⁸ O risco de contaminação é também um fator crítico, uma vez que os processos usuais de abertura requerem adição de quantidades relativamente grandes de reagentes, aquecimento e/ou transferências sucessivas de frascos. Devido a estas limitações e a riscos que são inerentes aos procedimentos de abertura, muitos métodos têm sido desenvolvidos com foco na análise de amostras sólidas, sem empregar nenhum procedimento para a dissolução das mesmas, entre eles a amostragem de sólidos por suspensão e a amostragem direta de sólidos.

1.4. Amostragem direta de sólidos e amostragem por suspensão

1.4.1. Amostragem direta de sólidos (SS)

A produção de um sinal analítico diretamente a partir de uma amostra sólida oferece uma série de vantagens que resultam, basicamente, da eliminação da etapa de dissolução.²⁶ Quando o objetivo é obter informação elementar quantitativa diretamente de amostras sólidas, as técnicas de espectrometria atômica são especialmente promissoras, uma vez que podem ser aplicadas a uma larga variedade de analitos, freqüentemente oferecem boa sensibilidade e, ao menos para a espectrometria de absorção atômica (AAS), o custo do instrumento é razoável. Uma consequência deste fato é que a análise direta de sólidos por AAS é quase tão antiga quanto a própria técnica.²⁷ Diversas vantagens podem ser atribuídas à amostragem direta de sólidos, dentre as quais incluem-se.²⁶⁻²⁹

- o risco de contaminação é consideravelmente reduzido, bem como o risco de perda de analito;
- a sensibilidade é notadamente maior, uma vez que não é empregada diluição;
- a obtenção de resultados é rápida, uma vez que não requer procedimentos de abertura;
- uma menor quantidade de amostra é usualmente requerida; e

- o uso de reagentes corrosivos ou perigosos é eliminado, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

A amostragem direta de sólidos aliada à espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (SS-GF AAS), mesmo após mais de 25 anos de pesquisa, ainda não pode ser considerada uma técnica bem estabelecida dentro da química analítica.²⁶ Há apenas um reduzido número de publicações anuais dedicadas ao assunto, e apenas um reduzido grupo de cientistas dedica-se ao desenvolvimento contínuo desta técnica. Esta situação pode ser explicada em parte pelas dificuldades associadas à SS-GF AAS, dentre as quais:²⁶⁻²⁸

- dificuldade de manipulação das amostras, especialmente para introdução no interior do forno de grafite e pela pesagem de pequenas alíquotas;
- representatividade da amostra (homogeneidade);
- dificuldades de calibração, e
- baixa precisão (alta incerteza) que caracteriza os resultados obtidos.

Estes efeitos são, no entanto, sobrepostos pelos benefícios supracitados e o desenvolvimento de acessórios modernos elimina ou ameniza grande parte das dificuldades, de maneira que SS-GF AAS pode ser especialmente vantajosa para a determinação de elementos em níveis de ultra-traço (devido à alta sensibilidade da técnica, ausência de diluição e redução no risco de contaminação e perda), estudos envolvendo a distribuição espacial do analito na amostra (por exemplo, para estudo de homogeneidade) e em casos nos quais a quantidade de amostra disponível para análise é demasiadamente limitada.²⁶ O desenvolvimento de métodos por SS-GF AAS para determinados materiais, entretanto, requer que os aspectos específicos da matriz sejam levados em consideração, incluindo a presença de fundo, a liberação do analito a partir da matriz e a formação de resíduos da matriz após o término do ciclo de aquecimento. Trabalhos recentemente desenvolvidos provaram que, sob condições otimizadas de operação, a calibração pode ser realizada com padrões aquosos.²⁷

Poucos autores mencionam o uso da amostragem direta de sólidos para análise de amostras de carvão, dentre os quais destacam-se a determinação de Cd,

Cu e Pb³⁰ e As³¹ por GF AAS e um trabalho recente de Flores e colaboradores³² que determinou Mn através de um aparato especialmente construído para a inserção direta de amostras sólidas na chama para análise por F AAS.

Atualmente, há um dispositivo para AAS fabricado pela Analytik Jena que está comercialmente disponível para a amostragem direta de sólidos, utilizando uma plataforma especial para a inserção das amostras, sendo possível introduzi-las no atomizador (tubo de grafite) de maneira manual ou automática.

1.4.2. Amostragem de sólidos por suspensão

Uma alternativa interessante à amostragem direta de sólidos consiste no preparo de suspensões da amostra finamente dividida, usualmente em meio ácido. A amostragem por suspensão requer apenas uma pequena quantidade de equipamentos complementares para a preparação da suspensão (como banhos ou sondas ultra-sônicas), combinando as vantagens inerentes à amostragem convencional de líquidos (introdução de micro-volumes da amostra por meio de amostradores automáticos ou micropipetas) à análise direta de sólidos (não requer processo de digestão).²⁶ Uma das etapas adicionais de grande importância na amostragem por suspensão consiste na homogeneização imediatamente antes da leitura, o que assegura que uma alíquota representativa seja injetada no atomizador ou vaporizador.²⁶ Diversas alternativas foram desenvolvidas para homogeneizar as suspensões, desde a introdução de agentes estabilizantes como glicerol³³⁻³⁵, surfactantes³⁶⁻³⁹ e anti-espumantes^{40,41} para aumento da viscosidade da fase aquosa, agitação magnética com mini-agitadores⁴² até a agitação por efeito vortex⁴³. Entretanto, algumas desvantagens estão associadas a estes processos, como a aderência do material particulado no exterior do capilar do amostrador automático com uso de agentes estabilizantes,²⁶ a aderência de algumas partículas ao agitador magnético⁴⁴ e a impossibilidade de uso de pipetadores automáticos com agitação por efeito *vortex*,²⁶ resultando em problemas de repetitividade. Os métodos mais recentes de homogeneização de suspensões fazem uso de gás argônio para borbulhamento diretamente no recipiente do amostrador^{45,46} e o uso de sondas ultra-sônicas,⁴⁷⁻⁴⁹ uma vez que esta última é eficaz em deslocar mecanicamente partículas interligadas causando a dispersão das mesmas, sendo que a eficiência

deste processo aumenta com o decréscimo do tamanho de partícula. A agitação ultra-sônica permite ainda uma maior eficiência de extração do analito para a fase aquosa da suspensão.^{26,50} Os aparelhos mais modernos possuem sondas ultra-sônicas de titânio montadas no amostrador automático que operam de maneira sincronizada com o amostrador, o que permite a análise automatizada de suspensões.

Alguns trabalhos relatam a análise de carvão com amostragem por suspensão, dentre os quais os trabalhos com uso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS)^{48,51-53} e da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS).⁵⁴⁻⁵⁶

1.5. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

Os primeiros espectroscópios de absorção atômica desenvolvidos na segunda metade do século XIX utilizavam uma fonte contínua, uma vez que esta era a única fonte confiável de radiação disponível naquela época. Devido às limitações instrumentais que existiam nesta época, a grande maioria dos experimentos utilizava a emissão óptica, devido obviamente à maior facilidade em detectar um sinal luminoso em frente a um anteparo escuro do que uma pequena redução na intensidade de emissão sobre um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso.¹⁸ Por este motivo, Alan Walsh, em 1952, chegou à conclusão que fontes de emissão de linhas (LS) com linhas de emissão as mais estreitas possíveis seriam necessárias para medidas em espectrometria de absorção atômica (AAS), uma vez que uma resolução de aproximadamente 2 pm seria necessária se uma fonte contínua fosse utilizada, o que era absolutamente indisponível na época. Equipamentos de AAS com fontes de linha (LS AAS) foram e são, até hoje, largamente utilizados, com todas as suas vantagens e limitações.

As principais vantagens dos instrumentos de LS AAS incluem: i) o desenho relativamente simples e barato, uma vez que não há necessidade de monocromadores de alta resolução, ii) a alta seletividade e especificidade devidas ao uso de uma fonte de linha específica para determinado elemento e ao princípio da modulação, iii) reduzidas interferências espectrais ocasionadas por sobreposição

de linhas de outros elementos (em especial em comparação à espectrometria de emissão óptica – OES), uma vez que há um número significativamente menor de linhas de absorção que de emissão, e iv) a tolerância relativamente alta da chama e de atomizadores eletrotérmicos com forno de grafite frente a constituintes da matriz.⁵⁷

Entre as limitações inerentes à LS AAS, a mais freqüentemente mencionada é o fato de ser uma técnica limitada à determinação de um elemento por vez, o que torna o procedimento relativamente tedioso se um grande número de elementos deve ser determinado em um conjunto de amostras. Entretanto, certamente a maior limitação desta técnica tem sido o fato de a absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação (alguns picômetros), o que restringe consideravelmente a informação disponível sobre o ambiente espectral. Entretanto, a absorção medida na linha analítica pode ser causada não somente por absorção atômica, mas também pelo fundo causado pelos constituintes da matriz. Com LS, só é possível medir a absorção total, de maneira que o fundo deve ser determinado em uma segunda medida e subtraído da absorção total, para fornecer a absorção atômica líquida. Estas duas medidas devem ser realizadas em seqüência rápida, particularmente no caso de sinais que dependem do tempo, para minimizar erros.⁵⁷ Isto resultou no desenvolvimento de uma série de sistemas de correção de fundo, utilizando lâmpadas de deutério como fonte secundária, o pulso em correntes elevadas da fonte primária ou o uso do efeito Zeeman para o desdobramento das linhas atômicas.¹⁸ Todas estas configurações tornaram os equipamentos de LS AAS complexos e com custos elevados, e, embora o sistema de correção de fundo por efeito Zeeman tenha atingido um alto nível de desempenho, nenhuma das soluções é ideal e, particularmente, os dois primeiros corretores possuem sérias limitações práticas.

A idéia de utilizar uma fonte contínua (CS) para AAS, entretanto, nunca foi completamente esquecida, e os resultados obtidos com esta técnica tornaram-se cada vez mais promissores, especialmente com o grupo de Harnly⁵⁸⁻⁶¹ e após a década de 90, com o trabalho pioneiro do grupo de Becker-Ross⁶²⁻⁶⁴ no Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (ISAS) em Berlim, Alemanha (hoje denominado Instituto de Ciências Analíticas).

1.5.1. Instrumentação

O primeiro equipamento de HR-CS AAS cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada foi descrito em 1996 por Heitmann *et al.*⁶³ A configuração atual é esquematicamente mostrada na Figura 1. O equipamento conta com uma lâmpada de arco curto de Xe de alta pressão (15 bar, quando fria) operada em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada com uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância menor ou igual a 1 mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de grandeza e, embora o feixe formado sobre a superfície de um dos eletrodos seja instável em relação ao seu posicionamento, sua posição é ativamente corrigida por um sistema piezelétrico controlado por computador que move um espelho elipsoidal, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador.^{63,65}

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador de alta resolução denominado DEMON (*Double-Echelle Monochromator*), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração echelle, em um arranjo Littrow. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado, que é melhor que 2 pm por pixel em 200 nm. Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo estável e compacto.

O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de motores de passos sobre os quais estes componentes estão fixados.

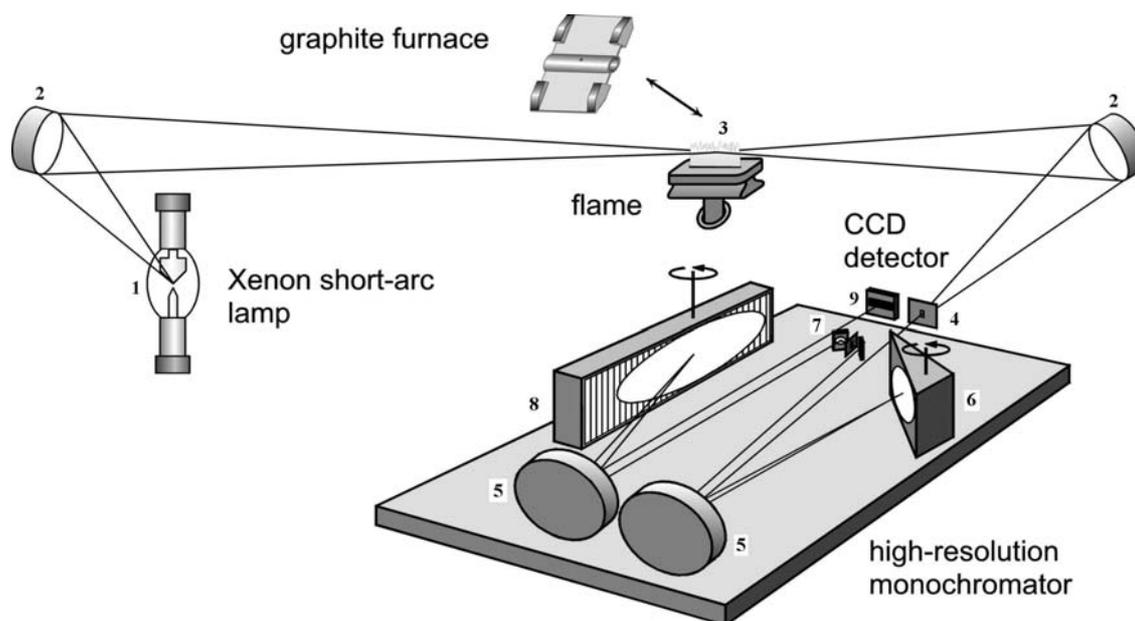


Figura 1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle e (9) detector CCD.

Obviamente, um monocromador de alta resolução como o descrito acima requer um sistema ativo de estabilização de comprimento de onda para contornar quaisquer problemas de flutuação. Neste sentido, uma lâmpada de neônio interna é posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas na faixa de 580 a 720 nm. Como a radiação que é emitida pela lâmpada de Ne não passa pelo prisma pré-dispersor, as linhas são separadas pela rede echelle em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato de que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são então atribuídas a um *pixel* correspondente no detector e este sistema é utilizado para estabilização, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede.^{57,63,65}

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) sensível na região do UV com 512 x 58 pixels com dimensões individuais de 24 μm x 24 μm . Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente

independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a ± 200 pm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e ± 100 pm na região visível do espectro torna-se “visível”, permitindo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, de maneira que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal transiente (absorvância *versus* o tempo), (ii) o sinal de absorvância integrada *versus* comprimento de onda, que permite visualizar qualquer absorção de radiação que tenha ocorrido no intervalo espectral em análise, e (iii) a imagem tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda.⁵⁷

O instrumento é controlado por um *software* que permite o processamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil e interessante devido à grande quantidade de informações obtidas com HR-CS AAS. Uma das características mais relevantes do *software* é a capacidade de corrigir automaticamente para eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector. Este tipo específico de correção considera que as variações na intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, bem como o fundo contínuo são perfeitamente correlacionados no tempo dentro da pequena faixa espectral de 0,3 – 0,6 nm que é gravada; este princípio é assegurado pelo fato que os pixels convertem de maneira simultânea os fótons incidentes em fotoelétrons, o que garante que variações proporcionais na intensidade sejam precisamente convertidas em variações proporcionais nos sinais individuais de cada pixel. Esta correção para eventos contínuos adiciona-se à alta intensidade de emissão da fonte contínua e auxilia no fato de não ser necessária a modulação de radiação neste sistema, uma vez que a radiação de corpo negro emitida pelo atomizador, por exemplo, é obviamente um evento contínuo e pode ser corrigido pelo sistema.^{57,65}

1.5.2. Medida e correção de fundo

Obviamente o sistema descrito acima é incapaz de corrigir a absorção de radiação proveniente de outros átomos ou moléculas que possuam estrutura rotacional fina sobreposta ao espectro de excitação eletrônica, mas a alta resolução

do monocromador permite identificar o aparecimento destas estruturas específicas e eliminá-las com um procedimento adequado.

Existem ao menos duas diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a visualização mesmo dos sinais de fundo mais rápidos.

O processamento de sinais de um ciclo analítico em HR-CS AAS segue um esquema, pelo qual antes do estágio de atomização um número determinado de varreduras de intensidade é realizado que, após um cálculo de média, serão utilizadas como sinal de intensidade de referência. Então, cada intensidade de varredura analítica é dividida pelo sinal de intensidade de referência, resultando em um fator de correção de intensidade. Desta forma, todos os erros sistemáticos, como erros de pixel e iluminações diferentes do espectrômetro são removidos das varreduras analíticas. O fator de correção de intensidade representa o fundo não-específico de banda larga, que leva a um decréscimo na intensidade total do sinal. Finalmente, a absorvância é calculada a partir das varreduras de intensidade analítica individuais, resultando em um gráfico tridimensional de absorvância *versus* comprimento de onda e tempo. No total, três diferentes tipos de sinais podem ser observados: a absorvância do analito, a absorção pelo espectro de estrutura fina de átomos e moléculas de concomitantes e absorção em bandas largas. Todas são gravadas simultaneamente, mas ao menos uma será removida automaticamente durante a etapa de cálculo e não deve ser vista nos plotes finais.

Uma segunda maneira de corrigir o fundo é separar este da absorção do analito. Obviamente, o fundo somente poderá ser considerado uma interferência se estiver sobreposto ao sinal atômico no pixel analítico e se não for separável temporalmente do sinal do analito (no caso de sinais transientes). O primeiro caso é relativamente raro devido à alta resolução do espectrômetro e o segundo caso pode ser influenciado pela otimização do programa de temperaturas do forno de grafite. Para o caso no qual o sinal do analito e o fundo coincidam espectral e temporalmente, é possível corrigir para o fundo estruturado originado a partir do espectro de excitação eletrônica de moléculas. O *software* do instrumento permite

medir e armazenar espectros de referência, e estes espectros podem ser subtraídos do espectro original de determinada amostra utilizando um algoritmo de mínimos quadrados. O procedimento matemático, neste caso, consiste em um ajuste linear do espectro de referência a cada espectro individual da amostra que foi medido em função do tempo, tipicamente centenas ou milhares de espectros por medida. O espectro de referência terá então sua intensidade aumentada ou diminuída após a multiplicação por um fator de magnificação. As diferenças entre os espectros da amostra e referência são então calculadas pixel a pixel e a soma dos quadrados sobre todos os pixels será adicionada. Após este processo, o fator de magnificação será variado para minimizar a soma dos quadrados, ou seja, para encontrar os 'mínimos quadrados'. Utilizando este procedimento, a parte específica correspondente à absorção de fundo será eliminada, uma vez que corresponde à estrutura fina do espectro de referência. Uma combinação linear de mais de um espectro de referência pode ser usada com o mesmo propósito.^{57,65}

Obviamente, é interessante conhecer que tipo de molécula está causando a interferência espectral, mas este conhecimento não é absolutamente necessário. Primeiramente, existe apenas um número bastante limitado de moléculas diatômicas que podem existir nas temperaturas tipicamente utilizadas para atomização em chamas e em tubos de grafite em concentrações elevadas o suficiente para produzir um espectro de absorção molecular detectável. De qualquer maneira, os espectros da maioria dessas moléculas são conhecidos e publicados na literatura e, além disso, não haverá problema caso o espectro de absorção molecular errado seja escolhido para a correção, uma vez que o *software* irá simplesmente desconsiderá-lo. Isto significa que diversos espectros de referência podem ser testados até que o espectro apropriado seja encontrado.⁵⁷

1.5.3. Parâmetros de mérito em HR-CS AAS

Como em AAS a absorvância e, portanto, a sensibilidade depende da razão entre a potência de radiação incidente e a transmitida, de acordo com a lei de Beer, este parâmetro é virtualmente independente da intensidade de emissão da fonte de radiação. Por esta razão, a mesma sensibilidade deve ser esperada para LS AAS e HR-CS AAS, embora haja alguns desvios causados especialmente pela diferença

entre a sobreposição que ocorre entre a radiação emitida e a linha de absorção devida a desvios de linha, estrutura hiperfina, entre outros, que resultam em um coeficiente de absorção diferente.

Uma grande desvantagem de LS AAS tem sido o intervalo linear relativamente curto das curvas de calibração, de duas a três ordens de magnitude de concentração. Os limites da faixa linear de trabalho têm origem na radiação espúria e na limitação na largura das linhas de emissão da fonte de radiação, que não é monocromática e apenas de 3 a 5 vezes mais estreita que o perfil de absorção. Em HR-CS AAS, não há um limite teórico na faixa de calibração, embora na prática os limites sejam impostos pelo tamanho do arranjo do detector, o aumento na possibilidade de interferências espectrais e a habilidade de limpar o atomizador após concentrações extremamente altas do analito terem sido introduzidas.

Para um detector CCD, o ruído de absorvância é independente da fenda espectral, mas depende do número de pixels de medida e de referência, de maneira que o primeiro deve ser o menor possível e menor que o segundo. O outro componente que influencia o ruído é a intensidade da fonte de radiação, de maneira que o ruído de absorvância é inversamente proporcional à raiz quadrada da intensidade. Como a intensidade da fonte de radiação é uma a duas ordens de magnitude maior que na fonte de linha para AAS convencional, uma melhora na razão sinal/ruído (S/N) e no limite de detecção (LOD) por fatores de três a dez devem ser esperados, exceto se outros fatores, como o ruído proveniente da chama, se tornarem dominantes.⁵⁷

Como resultado da correlação quase perfeita entre os valores de intensidade espectral no pequeno intervalo de observação, o sinal de absorvância mínimo detectável é determinado apenas por variações estatísticas da intensidade entre os pixels vizinhos. Isto significa que um aumento na intensidade de radiação ou do tempo de medida por um fator de quatro irá reduzir o ruído na absorvância por um fator de dois.

1.5.4. As vantagens deste novo conceito instrumental

Diversas vantagens do HR-CS AAS podem ser sumarizadas, dentre as quais destacam-se.^{53,57,65}

- uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos cuja determinação é possível por AAS;
- melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;
- ausência de “linhas fracas”, uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é aproximadamente uniforme nas diversas regiões do espectro UV-Vis;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- o *software* permite o processamento total pós-leitura dos sinais, permitindo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração,
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- correção automática para todos os eventos contínuos, como absorção molecular e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador;
- faixa de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Futuramente, espera-se que o uso de um detector bidimensional apropriado permita em AAS medidas multielementares de maneira simultânea, embora esta tecnologia ainda não esteja disponível, pelo menos a preços que justifiquem seu uso.

Embora o sistema com a configuração atual tenha um tempo relativamente curto de existência, diversos trabalhos foram desenvolvidos ou estão em desenvolvimento em colaboração entre o ISAS em Berlim e o Laboratório de Espectrometria Atômica, da UFSC, que dispõe de um protótipo de HR-CS AAS. Algumas das aplicações incluem a determinação de TI em amostras de sedimento⁶⁶

e carvão⁶⁷, Ni em óleo cru⁶⁸ e Co em amostras biológicas⁶⁹, além de outras pesquisas em andamento.

Atualmente, já há um modelo de HR-CS AAS disponível comercialmente, o ContrAA, com distribuição prevista para o segundo semestre deste ano, fabricado pela Analytik Jena AG, na Alemanha. O aparelho conta com um sistema de atomização em chama e permite realizar medidas multielementares seqüenciais de maneira automatizada, o que, além do seu custo relativamente baixo, torna pela primeira vez a técnica de AAS altamente competitiva em relação à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) na relação custo/benefício.

1.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado foi desenvolvida a partir do trabalho de Gray, em 1975, mostrando que bons limites de detecção podem ser obtidos e razões isotópicas podem ser determinadas, quando uma solução é introduzida em um plasma de corrente direta (DCP) à pressão atmosférica e os íons formados são extraídos para um espectrômetro de massa. O plasma indutivamente acoplado (ICP), largamente difundido atualmente, possui vantagens consideráveis em relação ao DCP, uma vez que é capaz de produzir altos campos de íons de carga +1, mesmo para elementos com elevada energia de ionização como os não-metals.^{52,70} Por isso, o ICP estabeleceu-se como uma fonte dominante para a análise elementar em um período relativamente curto. A configuração instrumental básica de um aparelho de ICP-MS é mostrada na Figura 2.

Diversos sistemas podem ser utilizados para a introdução da amostra no plasma, sendo mais comumente utilizada a nebulização pneumática (PN), embora a eficiência deste dispositivo seja somente de cerca de 1 a 2%.⁷¹ O instrumento consiste basicamente de três componentes: (i) um ICP de argônio convencional operando a temperaturas de 6000 a 10000 K, no qual o plasma é mantido por uma bobina de radiofreqüência, após iniciação produzida por descarga elétrica de uma bobina de Tesla, (ii) a interface, com um cone amostrador e um cone *skimmer* que

fazem a amostragem do plasma para o interior do analisador de massas e (3) um espectrômetro de massa com analisador quadrupolar.

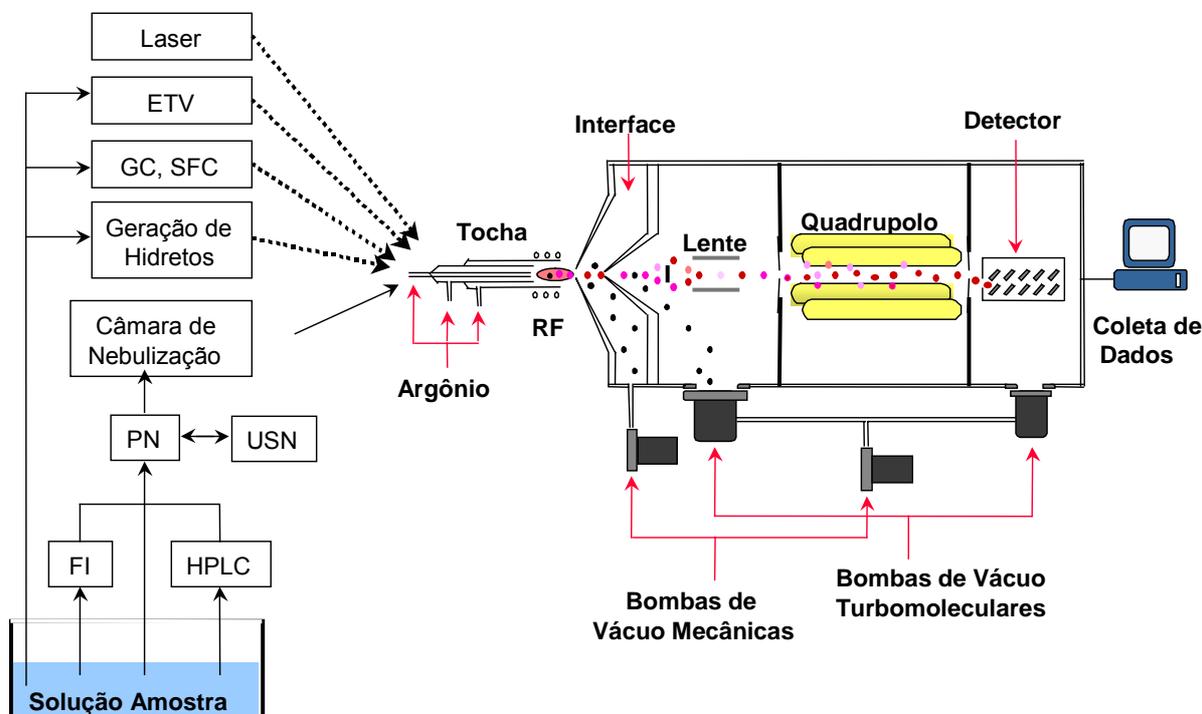


Figura 2. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.

O processo tem início com a introdução da amostra na região central do plasma à pressão atmosférica, onde ocorre a dissociação de espécies moleculares. Átomos de elementos com primeiro potencial de ionização menores que 12 eV são, então, excitados e ionizados com alta eficiência no plasma. Na interface, uma pequena fração dos íons produzidos no plasma são extraídos e transportados para o quadrupolo. Na região localizada atrás do cone amostrador, que é mantida a uma pressão de aproximadamente 1 torr, observa-se a região da “zona de silêncio”, onde o feixe de íons se expande em velocidade supersônica e é amostrado por um segundo cone de Pt ou Ni denominado *skimmer*. Um *photon-stop* é colocado na região de passagem do fluxo iônico após amostragem pelo cone *skimmer*, com a função de reter os fótons emitidos a partir do plasma, impedindo sua chegada ao detector. Neste segmento do instrumento há uma dispersão considerável dos íons; entretanto, na câmara de alto vácuo, a lente iônica reconverge os íons de carga

positiva e focaliza-os para o analisador de massas quadrupolar, onde os íons são separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) pela aplicação às barras do quadrupolo de uma combinação entre potenciais de corrente direta e de radiofrequência que permitem trajetória estável somente de íons de determinada razão m/z . Os íons pré-separados pelo quadrupolo atingem então um multiplicador de elétrons, que é o detector usualmente empregado em sistemas de ICP-MS. No detector, a colisão de um ou mais íons libera do primeiro dínodo elétrons que serão multiplicados ao longo do detector, numa espécie de “efeito cascata”, e uma corrente elétrica proporcional à concentração de determinado íon é medida.^{71,72}

1.6.1. Vaporização eletrotérmica (ETV)

A vaporização eletrotérmica (ETV) como técnica de introdução de amostras em ICP OES e ICP-MS tem sido investigada por muitos pesquisadores, desde o primeiro relato de seu uso em 1974 em ICP OES. Desde então, a ETV tem sido utilizada em muitos trabalhos, principalmente acoplada a ICP OES.^{52,73}

A introdução de amostras por ETV é baseada na conversão da amostra em vapor utilizando um aquecimento rápido, seguido pelo transporte do aerossol da amostra, utilizando um fluxo de argônio (Ar), para o plasma de argônio. Embora este processo possa parecer trivial, reações químicas complexas e efeitos físicos podem ocorrer, tornando a aplicação desta técnica difícil para análise química quantitativa.

O ciclo de aquecimento durante o qual a amostra líquida é convertida para vapor do analito é composta de diversas etapas distintas. Nas etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento, fluxos internos de Ar entram pelas extremidades do tubo, em sentidos opostos, e empurram para o exaustor os vapores produzidos através do orifício de dosagem. Estes fluxos de Ar são importantes para purgar para fora os componentes voláteis da amostra, gerados nas etapas de pré-tratamento, evitando a sua introdução no plasma durante a vaporização (Figura 3a). O orifício de dosagem da amostra é automaticamente fechado por uma ponteira de grafite alguns segundos antes da vaporização e os fluxos de gás são alterados (Figura 3b). O gás do canal central do ICP (gás carreador ou nebulizador) entra por uma extremidade do tubo, se junta ao fluxo de gás interno do tubo, atravessa-o, e sai pela outra extremidade em direção ao canal central do plasma, através de uma

linha de transferência que conecta o vaporizador ao aparelho de ICP-MS. A parte externa do forno de grafite é continuamente envolvida por um fluxo externo de Ar, para evitar a entrada de ar e maximizar a vida do tubo.⁵³

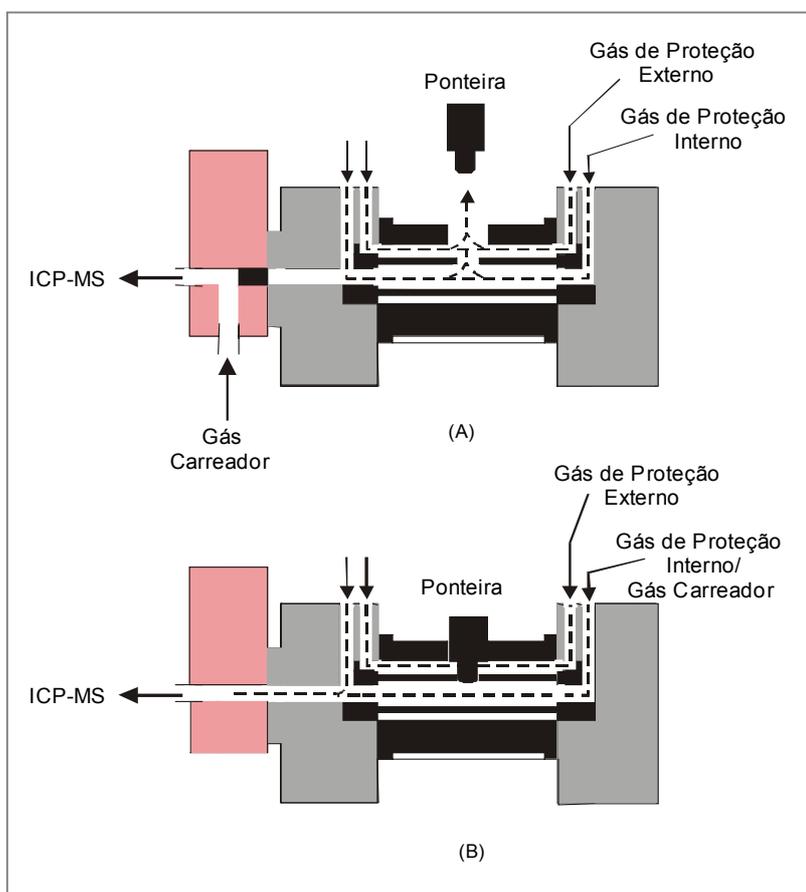


Figura 3. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa de vaporização.

1.6.1.1. Modificadores e carreadores em ETV-ICP-MS

Em ETV recorre-se ao uso de modificadores químicos pelo mesmo motivo que na GF AAS, ou seja, para provocar alterações nas propriedades térmicas nos componentes da amostra ou na superfície de vaporização. A etapa de transporte dos analitos da célula de vaporização para o plasma constitui a etapa mais crítica em ETV-ICP-MS, por estar sujeita a perdas em especial por condensação das espécies vaporizadas nas partes mais frias do vaporizador ou na linha de transferência do ETV para o ICP. Certos compostos possuem a capacidade de

umentar a eficiência do transporte de massa da superfície do vaporizador para o plasma, e são chamados de *carreadores físicos*.⁷⁴

Na aplicação de modificadores químicos em ETV-ICP-MS, o aumento significativo na sensibilidade de alguns elementos determinados é, provavelmente, devido ao transporte mais eficiente da amostra para o plasma. Isto sugere que os estudos de modificadores em GF AAS podem, em alguns casos, beneficiar a ETV-ICP-MS, mas devem ser aplicados de uma maneira mais geral, incluindo uma nova classe de modificadores. Esta classe inclui algumas substâncias que melhoram o processo de volatilização pela separação entre analito e matriz e/ou o transporte dos analitos para o plasma. O problema é que, nas condições de trabalho, átomos não podem ser transportados; por isso, é necessária uma condensação rápida dos átomos em partículas, papel este que é desempenhado pelos carreadores, que atuam formando núcleos de condensação.^{53,75}

Embora o modificador químico seja usado em ETV-ICP-MS, tal como em GF AAS para promover uma eficiente separação da matriz, minimizar ou eliminar a formação de compostos indesejáveis (por exemplo, óxidos e carbetos), ele pode também funcionar como carreador físico do analito, desde a célula de vaporização até o plasma. Isto faz com que os pré-requisitos de um bom modificador químico em ETV-ICP-MS sejam um pouco diferentes daqueles em GF AAS. Da mesma forma, a presença de substâncias estranhas no tubo de grafite, como os concomitantes da matriz, pode promover sítios de condensação e nucleação (nucleação heterogênea) para os átomos ou moléculas do analito, e assim promover o transporte do analito. Portanto, o uso de um carreador físico é essencial quando as soluções aquosas são usadas para a obtenção de curvas de calibração, já que aí não existem substâncias presentes na célula de vaporização que possam funcionar como núcleos de condensação para o analito. Além disso, o modificador químico deve ser adicionado também à amostra para compensar a diferença de matriz. Se o modificador for adicionado em excesso, tanto nas soluções analíticas quanto na amostra, as diferenças de matriz podem ser compensadas; entretanto, a quantidade do mesmo deve ser otimizada, para evitar ou minimizar o efeito espaço-carga, que ocorre quando íons de maior massa dificultam a passagem de íons mais leves no sistema de óptica iônica. O carreador deve estar presente na fase gasosa do analito, ou seja, carreador e analito devem ser vaporizados ao mesmo tempo.^{53,76}

1.6.1.2. Vantagens e limitações do ETV-ICP-MS

Diversas vantagens são inerentes ao uso de vaporizadores eletrotérmicos acoplados a instrumentos de ICP-MS, dentre as quais a possibilidade de analisar sólidos por introdução direta ou por suspensão, solventes orgânicos, materiais tóxicos e materiais radioativos. Em comparação à nebulização pneumática, a técnica de ETV permite uma elevada eficiência de transporte (de 20 a 80 %), o que resulta em limites de detecção de 10 a 100 vezes superiores em relação à nebulização pneumática. A separação da matriz antes da etapa de vaporização e a eliminação do solvente permitem reduzir significativamente a ocorrência de interferências espectrais pela formação de óxidos e/ou íons poliatômicos, o que acarreta em uma melhor detectabilidade em relação às outras técnicas de introdução de amostras no plasma. Por fim, a amostragem discreta (usualmente 5 – 50 μL) possibilita uma economia significativa da quantidade de amostra utilizada e facilita a análise de amostras onde apenas pequenas quantidades estão disponíveis.⁷¹

Algumas limitações intrínsecas à técnica podem também ser mencionadas, como a pior repetitividade (desvios padrão relativos em torno de 5 a 15 % são esperados) devido à expansão do gás carreador durante a etapa de vaporização e à restrição no número de elementos que podem ser simultaneamente determinados (em geral de 4 a 6) sem grande perda de sensibilidade, devido a limitações instrumentais que dificultam lidar com uma grande quantidade de sinais transientes rápidos.^{71,77}

2. Proposta de Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de métodos para a determinação de Cd e Pb em amostras de carvão por HR-CS AAS com atomização em forno de grafite e introdução direta das amostras sólidas e para determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão.

Os metais selecionados para o trabalho são de grande interesse ambiental, e as técnicas de amostragem acima descritas foram selecionadas para avaliação de eficiência na determinação dos elementos traço escolhidos em amostras certificadas de referência de carvão, como uma alternativa aos processos de digestão e outros processos de abertura descritos na literatura.

Para o desenvolvimento de método por SS-HR CS AAS, o efeito da utilização de Ir termicamente depositado sobre a plataforma de SS será avaliada. O comportamento térmico dos dois metais será estudado por meio de curvas de pirólise e atomização e pela presença de fundo contínuo e estruturado. A calibração com padrões aquosos será testada.

Em ETV-ICP-MS, o uso de Ru em solução como modificador/carreador será avaliado para todos os elementos de interesse, bem como a massa ótima a ser adicionada em cada ciclo. O desenvolvimento do procedimento será realizado pela otimização das temperaturas de pirólise e vaporização e das vazões de gás interno e de nebulização, usando-se a calibração externa com padrões aquosos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1. HR-CS AAS

O desenvolvimento de método em HR-CS AAS e as determinações finais foram realizadas em um protótipo construído no ISAS em Berlim (Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena AG, Alemanha), do qual todo o compartimento óptico incluindo detector e controles associados foi removido e substituído por um monocromador *double echelle* (DEMON), similar ao sistema descrito por Heitmann e colaboradores.⁶³ O DEMON consiste de um prisma para separação de ordens e um monocromador echelle para registro simultâneo de pequenas seções do espectro altamente resolvido. Ambos elementos dispersantes estão em montagem Littrow com distâncias focais de 300 e 400 mm, respectivamente, resultando em uma resolução espectral total $\lambda/\Delta\lambda \approx 140000$. A variação da largura da fenda intermediária permite determinar o intervalo de comprimentos de onda a ser registrado. Uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlim, Alemanha) com uma potência nominal de 300 W e uma distância ≤ 1 mm entre os eletrodos, operada em modo *hot spot* e emitindo radiação intensa particularmente na região do UV foi utilizada como fonte de radiação contínua. O detector com arranjo CCD sensível à radiação UV com 512 x 58 pixels com dimensões individuais de 24 μm x 24 μm modelo S7031-0906 (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha) operado em modo de leitura vertical foi utilizado, proporcionando uma fenda espectral de 1,6 pm em 200 nm. Em 228,802 nm, o comprimento de onda para Cd, a resolução por pixel foi de 1,9 pm, e em 217,000 nm, comprimento de onda selecionado para Pb, uma resolução de 1,6 pm por pixel é obtida, com fendas geométricas intermediárias de 428 μm e 455 μm para Cd e Pb, respectivamente. Isto tornou possível a avaliação simultânea de 200 pixels, correspondendo a aproximadamente $\pm 0,2$ nm em torno da linha analítica, localizada no pixel 250. As absorções de Cd e Pb foram medidas utilizando apenas o pixel central e o pixel central ± 1 , o que corresponde a intervalos espectrais de 5,7 pm e 4,8 pm para Cd e Pb, respectivamente. Entretanto, apenas os dados obtidos

utilizando o pixel central ± 1 são apresentados neste trabalho devido à melhor razão sinal/ruído (S/N) obtida sob estas condições; todavia, excluído esta fato, a diferença entre os dois modos de avaliação é negligenciável. O sistema inclui estabilização ativa de comprimentos de onda por linhas espectrais provenientes de uma lâmpada interna de Ne. O sistema foi controlado por um computador com processador Pentium III de 1000 MHz, sob o comando de um programa de aquisição de dados desenvolvido por Heitmann no ISAS. O sistema permite o registro de até 5000 varreduras sucessivas com um tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura. Uma característica importante do *software* consiste na possibilidade de armazenar todos os dados no computador, permitindo que parâmetros como o intervalo de integração e os pixels utilizados para medida e correção de fundo possam ser otimizados *após* a medida.

Todos os experimentos foram conduzidos utilizando tubos de grafite pirolítico para amostragem de sólidos sem o orifício de injeção (Analytik Jena AG, nº 07-8130325) e as amostras foram inseridas no tubo de grafite em plataformas de amostragem sólida (SS, Analytik Jena AG, nº 407-A81.312), utilizando um par de pinças pré-ajustado, que é parte do acessório SSA 5 para amostragem manual de sólidos. As amostras sólidas foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). Soluções aquosas de calibração e soluções de modificador foram pipetadas manualmente na plataforma SS. A massa de amostra introduzida foi utilizada para calcular a absorvância integrada normalizada (absorvância integrada calculada para 1 mg de amostra) para cada medida.

Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de purga e proteção. O programa de temperaturas adotado para recobrimento das plataformas SS com Ir como modificador permanente para a determinação de Cd nas amostras de carvão é mostrado na Tabela 1. Uma massa total de 400 μg do modificador foi depositada sobre a plataforma através de oito injeções de 50 μL cada contendo a solução do modificador (1000 mg L^{-1}), executando o programa de temperaturas constante da Tabela 1 após cada injeção. O programa de temperatura otimizado do forno de grafite utilizado em HR-CS AAS é mostrado na Tabela 2 para soluções aquosas e para amostragem direta de sólidos.

Tabela 1. Programa de temperaturas para a deposição de Ir na plataforma de grafite

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão Ar, L min ⁻¹
1	130	30	20	2,0
2	400	30	20	2,0
3	1000	100	10	0
4	2000	100	5	2,0

Tabela 2. Programa de temperaturas aplicado a amostras sólidas e a soluções aquosas para a determinação de Cd e Pb em amostras de carvão usando Ir como modificador permanente

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão Ar, L min ⁻¹
Secagem ^a	90	30	15	2,0
Secagem	150	30	10	2,0
Pirólise	700	100	30	2,0
Atomização	1500 ^b , 1700 ^c	2000	7	0
Limpeza	2100	1000	4	2,0

^a Etapa empregada apenas para soluções aquosas

^{b, c} Temperaturas de atomização para Cd e Pb, respectivamente

3.1.2. ETV-ICP-MS

Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo ELAN 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, ON, Canadá) equipado com sistema de vaporização eletrotérmica HGA 600 MS, amostrador automático AS-60 e sonda ultrassônica USS-100 (Perkin Elmer), utilizada para os procedimentos de otimização sem modificador/carreador. O interfaceamento entre ETV e ICP-MS foi efetuado por meio de um tubo de

politetrafluoretileno (PTFE) com 60 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,5 cm. Tubos de grafite com recobrimento de grafite pirolítico (Perkin Elmer, acessório nº B050 8371) foram usados. Uma *daily performance* foi realizada antes do início de cada dia de trabalho utilizando nebulização pneumática, checando-se as intensidades do sinal para M^+ , M^{2+} , MO^+ e fundo em $m/z = 220$. Argônio 99,996 % (White Martins) foi utilizado. Após o acoplamento do ETV, foi otimizada a vazão do gás interno, tendo em vista as sensibilidades máximas para os analitos. Os parâmetros operacionais do instrumento estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do ICP-MS.

Potência de Radiofrequência	1000 W	
Cones amostrador/ <i>skimmer</i>	Platina	
Modo de varredura	<i>Peak Hopping</i>	
Medida do sinal	Área de Pico	
Resolução	0,7 amu (10 % altura pico)	
Varreduras por leitura	1	
Leituras por replicata	80	
Replicatas	3	
<i>Dwell time</i>	30 ms	
Modo <i>auto lens</i>	On	
Voltagem do detector		
	Pulso	1000 V
	Analógico	-1950 V
Vazão do gás		
	Principal	15 L min ⁻¹
	Intermediário	1,2 L min ⁻¹
	Carreador	1,1 L min ⁻¹
Tempo morto		35 ns
Modo de operação do detector		<i>Dual</i>

O programa de temperaturas adotado para operação do vaporizador eletrotérmico é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de temperaturas para o vaporizador eletrotérmico adotado para determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão com calibração externa por padrões aquosos

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Permanência, s	Vazão Ar, mL min ⁻¹	Gás para ICP	Gás para descarte
Limpeza	2650	1	10	300		X
Resfriamento ^a	20	1	5	300		X
Secagem	90	10	10	300		X
	130	10	10	300		X
Pirólise	500	5	25	300		X
Resfriamento	20	2	5	300		X
Vaporização ^b	2500	0,5	8	300	X	
Resfriamento	20	2	5	300	X	

^a Etapa de injeção

^b Etapa de leitura

3.2. Materiais e Soluções

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Ácido nítrico 65 % (Carlo Erba, Milão, Itália, nº 4080150) foi bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água deionizada com resistividade de 18 MΩ cm foi produzida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções estoque de As, Cd, Pb e Tl contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento foram preparados pela dissolução apropriada de sais de alta pureza (SPEX, Eddison, NJ, EUA), respectivamente, As₂O₃, CdO, Pb(NO₃)₂ e TlNO₃. Soluções contendo 1000 mg L⁻¹ de Ir e Ru (Fluka, Buchs, Suíça) foram utilizadas sem tratamento prévio. As soluções de calibração foram preparadas por diluição em HNO₃ 0,5 % v/v e 5 % v/v para as determinações em HR-CS AAS e ETV-ICP-MS, respectivamente.

Os seguintes materiais de referência foram utilizados neste trabalho: BCR 40 “Trace Elements in Coal”, BCR 180 “Gas Coal”, BCR 181 “Coking Coal” e BCR 182 “Steam Coal” (Community Bureau of Reference, Bruxelas, Bélgica); SARM 18 “Coal Witbank”, SARM 19 “Coal O.F.S.” e SARM 20 “Sasolborg Coal” (South Africa Bureau

of Standards, Pretoria, África do Sul); NIST 1630a “Trace Mercury in Coal”, NIST 1632b “Trace Elements in Coal – Bituminous” e NIST 1635 “Trace Elements in Coal – Subbituminous” (National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, EUA).

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Amostragem direta de sólidos

As amostras de carvão utilizadas foram moídas em gral de ágata e passadas em um malha de poliéster seletiva a partículas com diâmetro $\leq 50 \mu\text{m}$. Alíquotas contendo entre 0,6 e 1 mg das amostras foram pesadas diretamente sobre a plataforma SS e inseridas no tubo de grafite com auxílio do acessório SSA 5, conforme é mostrado na Figura 4.



Figura 4. Espectrômetro de absorção atômica equipado com acessório para a introdução manual direta de amostra sólida.

Após a inserção das amostras no tubo de grafite, o programa de temperaturas mostrado na Tabela 2 foi executado para as medidas em HR-CS AAS.

3.3.2. Preparo das suspensões

Para o preparo das suspensões, o mesmo tratamento de moagem descrito no item 3.3.1 acima foi aplicado. Após este procedimento, alíquota de aproximadamente 50 mg foi pesada e transferida para tubos de polipropileno de 15 mL (Sarstedt, Darmstadt, Alemanha), no qual foram adicionados 500 μL de HNO_3 bi-destilado concentrado. Água deionizada foi então adicionada ao volume aproximado de 5 mL e a mistura foi submersa em banho de ultra-som por 30 minutos. Após este período, água deionizada foi adicionada até o volume final de 10 mL e as suspensões foram mantidas em repouso até a leitura.

Antes da leitura, as suspensões foram homogeneizadas manualmente por agitação mecânica, e 20 μL foram injetados no interior do tubo de grafite. Para assegurar a homogeneização em leituras subseqüentes, as suspensões foram agitadas com uma micropipeta (aspirando e liberando a suspensão) imediatamente antes de cada leitura, exceto quando a solução de modificador não foi utilizada, caso em que a sonda ultrassônica USS-100 assegurou o processo de homogeneização. Alíquotas de 15 μL da solução de Ru 1000 mg L^{-1} foram adicionadas juntamente com as alíquotas da suspensão em cada leitura, exceto nos processos de otimização sem uso de modificador. O programa de temperaturas exposto na Tabela 4 foi executado após cada injeção para as determinações por ETV-ICP-MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM CARVÃO POR SS-HR-CS AAS

4.1.1. Curvas de pirólise

As curvas de pirólise para Cd com e sem uso de Ir termicamente depositado como modificador são mostradas na Figura 5.

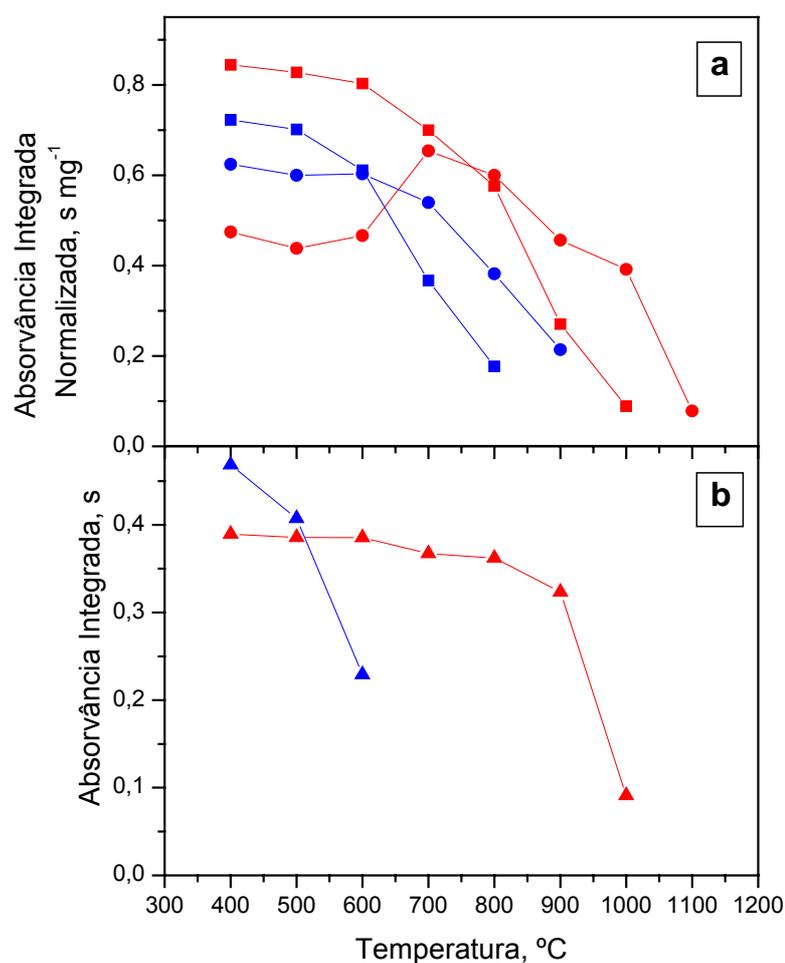


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise em HR-CS AAS para Cd em (a) amostras de carvão SARM 20 (-■-) sem modificador e (-■-) com Ir e NIST 1630a (-●-) sem modificador e (-●-) com Ir, e (b) em solução aquosa, 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, (-▲-) com e (-▲-) sem Ir termicamente depositado na plataforma SS. Temperatura de atomização: 1500 °C.

Duas amostras de carvão, SARM 20 e NIST 1630a, foram utilizadas para desenvolvimento do método para Cd, o que inclui a otimização da temperatura de

pirólise. A Figura 5 mostra curvas de pirólise para as amostras supracitadas e para uma solução aquosa contendo $2 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd em HNO_3 0,5 % v/v, com e sem o uso de irídio termodepositado como modificador permanente. A estabilização térmica fornecida pelo modificador é evidente em todos os casos, embora os perfis das curvas de pirólise obtidas com e sem modificador para SARM 20 sejam semelhantes. Isto sugere que a própria matriz do carvão, no caso específico da amostra SARM 20, contribui para a estabilização térmica de Cd em temperaturas de pirólise mais elevadas. O efeito do modificador é, entretanto, mais pronunciado para soluções aquosas de Cd, como pode ser visto na Figura 5b, onde sem modificador ocorrem perdas elevadas mesmo a baixas temperaturas de pirólise. O uso de irídio, neste caso, permitiu o uso de uma temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, o que sem dúvida facilita o uso de padrões aquosos para calibração. A significativa diferença que é observada no comportamento térmico de Cd nas amostras de carvão e na solução aquosa sem uso de modificador, visíveis nas Figuras 5a e 5b, respectivamente, evidenciam ainda mais o efeito de estabilização térmica que é proporcionado pela matriz da amostra.

Um efeito interessante que ocorre no caso das amostras de carvão consiste no aparecimento de um fundo contínuo precedendo o sinal atômico em temperaturas de pirólise $\leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, que é mostrado na Figura 6 para NIST 1630a a uma temperatura de pirólise de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Devido às baixas temperaturas aplicadas durante a etapa de pirólise, a eliminação da matriz é criticamente reduzida e o sólido remanescente deste estágio de pré-tratamento térmico é vaporizado durante a etapa de atomização, o que ocasiona o aparecimento de fumaça no interior do tubo de grafite e, conseqüentemente, um significativo espalhamento da radiação da fonte pelas partículas do aerossol formado. Um fundo contínuo torna-se, então, presente, e a Figura 6 mostra o ruído gerado por este fenômeno após a correção. Embora este sinal de fundo e o sinal do analito apareçam em diferentes tempos durante o estágio de atomização, existe ainda uma sobreposição entre os dois sinais, como mostrado na Figura 7, o que faz com que a absorvância integrada medida seja menor do que o valor “real”, uma vez que o intervalo de integração do sinal transiente deve ser selecionado para excluir qualquer evento indesejável. Na Figura 6, o sinal atômico para Cd, no centro do espectro, é praticamente invisível, devido à magnitude da absorção de fundo e à sobreposição significativa entre os dois pulsos. Este efeito é

mais pronunciado na amostra NIST 1630a, e é responsável pelo decréscimo nos valores de absorvância que são medidos quando temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C são utilizadas, como pode ser observado no perfil da curva de pirólise para esta amostra com uso de modificador. Este perfil não é visível sem o uso de modificador (Figura 5a), uma vez que em 700 °C já há perda significativa de Cd.

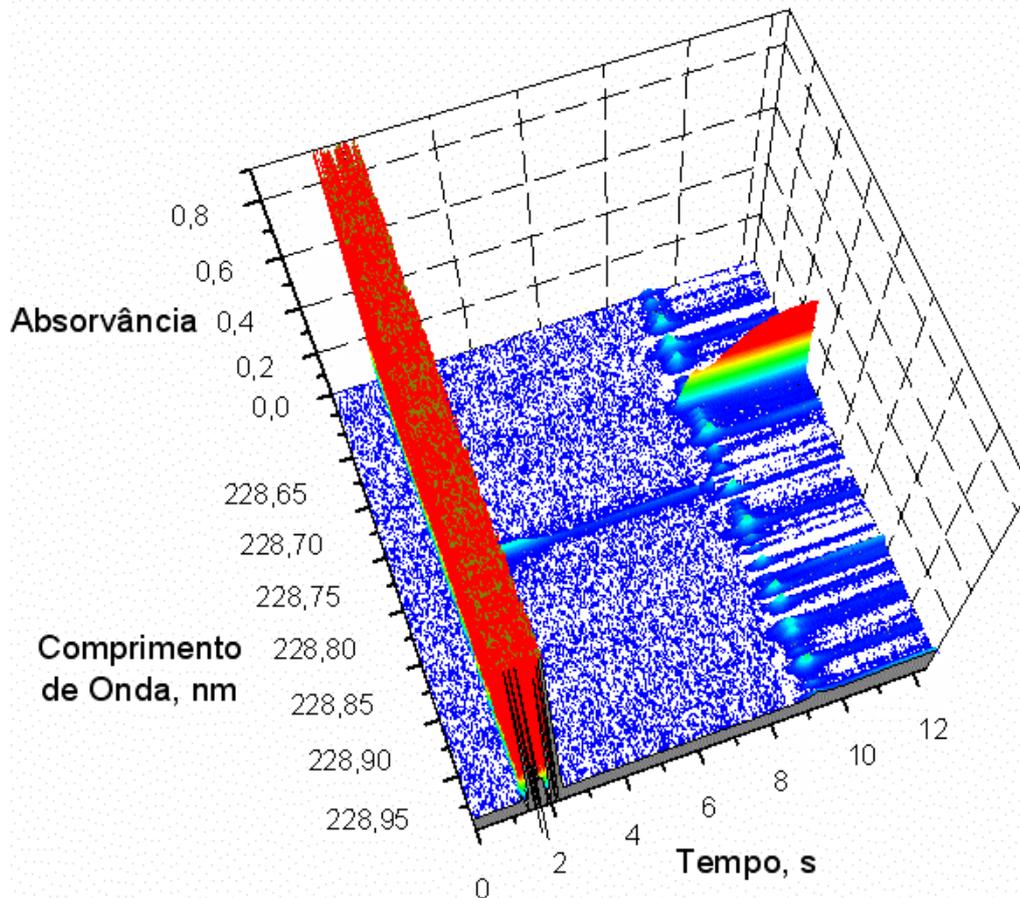


Figura 6. Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR-CS GF AAS para carvão NIST 1630a com pirólise em 400 °C, atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente.

A amostra NIST 1630a representa, neste caso, uma situação crítica, uma vez que sua baixa concentração de Cd requer a introdução de alíquotas de massa superior a 0,8 mg, o que dificulta o processo de eliminação da matriz durante a etapa de pirólise. A constituição de sua matriz certamente é também fator crítico neste processo, uma vez que a volatilização para esta amostra é dificultada. Embora um maior tempo de permanência nesta etapa possa ser empregado, acredita-se que isto reduziria o tempo de vida da plataforma SS e possivelmente acarretasse em perda do analito. Sob a temperatura otimizada de pirólise este fundo é inexistente e,

portanto, permite a análise livre de qualquer interferência proveniente do fundo, como será mostrado adiante na seção 4.1.5.

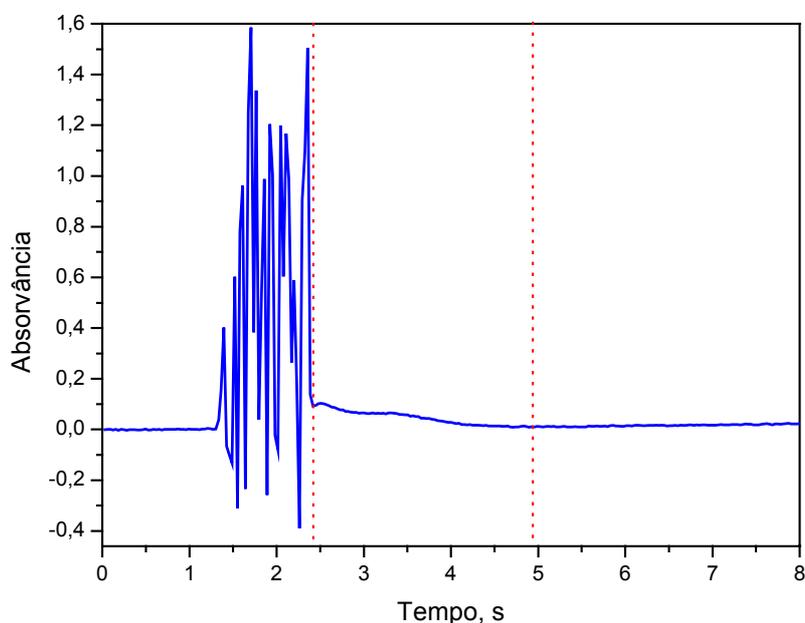


Figura 7. Sinal transiente no pixel central (228,802 nm) obtido por SS-HR-CS GF AAS para Cd em carvão NIST 1630a com pirólise em 400 °C, atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente. As linhas pontilhadas vermelhas indicam o intervalo de integração.

Chumbo é um elemento que possui estabilidade térmica relativamente elevada se comparado a Cd, o que facilita sua determinação por GF AAS. As curvas de temperatura de pirólise para Pb em solução aquosa e em três amostras de carvão estão mostradas na Figura 8. Para este analito em especial, a estabilidade térmica nas amostras foi consideravelmente elevada, como pode ser observado na Figura 8a, e portanto o uso de modificador químico, para efeito de estabilização térmica, foi desnecessário. Em solução aquosa, o comportamento é semelhante, permitindo que uma temperatura de pirólise de 700 °C pudesse ser empregada sem uso de modificador, conforme exposto na Figura 8b. A comparação entre as curvas de pirólise para as amostras de carvão e para a solução aquosa permite identificar, para as amostras SARM 20 e NIST 1635, uma estabilização adicional provocada pela matriz das próprias amostras, que permitiu uma temperatura máxima de pirólise de 800 °C. Como este efeito não foi observado, por exemplo, para a amostra NIST

1632b, a temperatura de 700 °C foi adotada para todas as amostras e para as soluções de calibração.

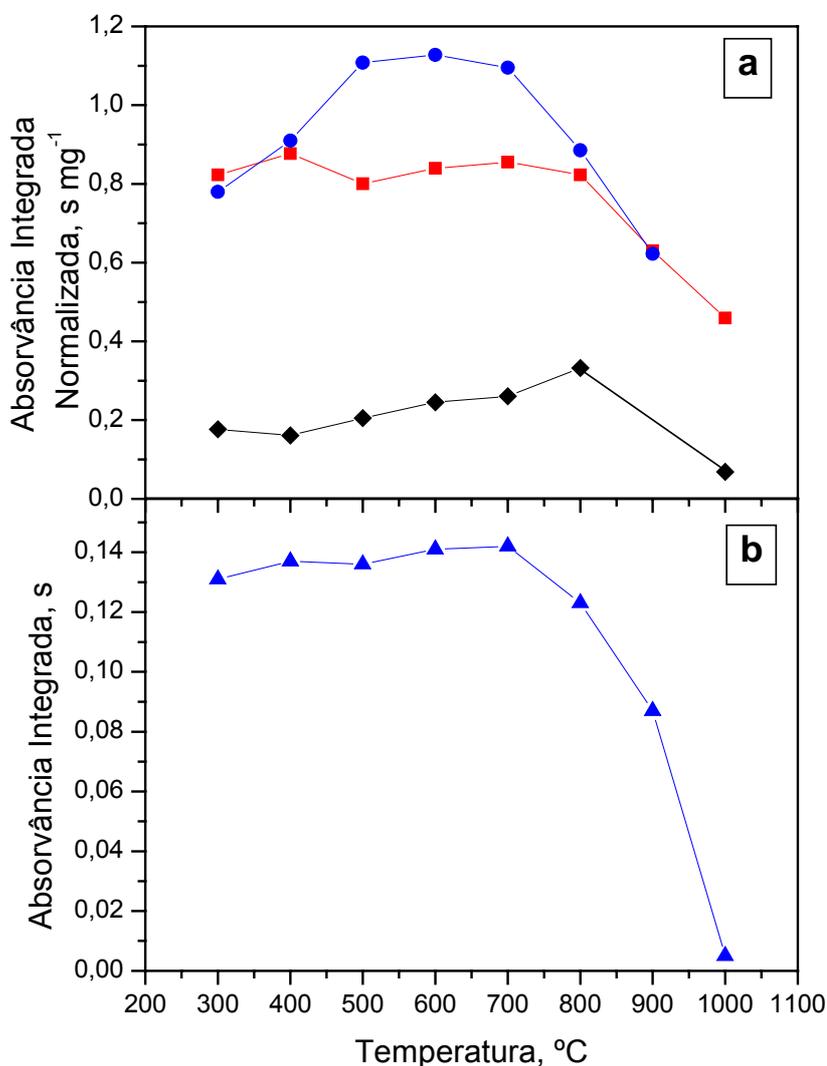


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise para Pb em HR-CS AAS em (a) amostras de carvão (-■-) SARM 20, (-◆-) NIST 1635 e (-●-) NIST 1632b e (b) (-▲-) em solução aquosa, sem uso de modificador químico. Temperatura de atomização: 1700 °C.

As curvas ascendentes que podem ser observadas na Figura 8a para as amostras NIST 1632b e NIST 1635 em temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C são conseqüência, novamente, da eliminação incompleta da matriz durante o estágio de pirólise e da sobreposição entre o fundo contínuo que antecede o sinal atômico e este último, semelhantemente ao que ocorre para Cd. Obviamente este efeito independe do analito em questão, mas é, em grande extensão, dependente da

amostra utilizada e da volatilidade de sua matriz. O espectro tridimensional para Pb na amostra NIST 1635 obtido após pirólise em 400 °C é mostrado na Figura 9.

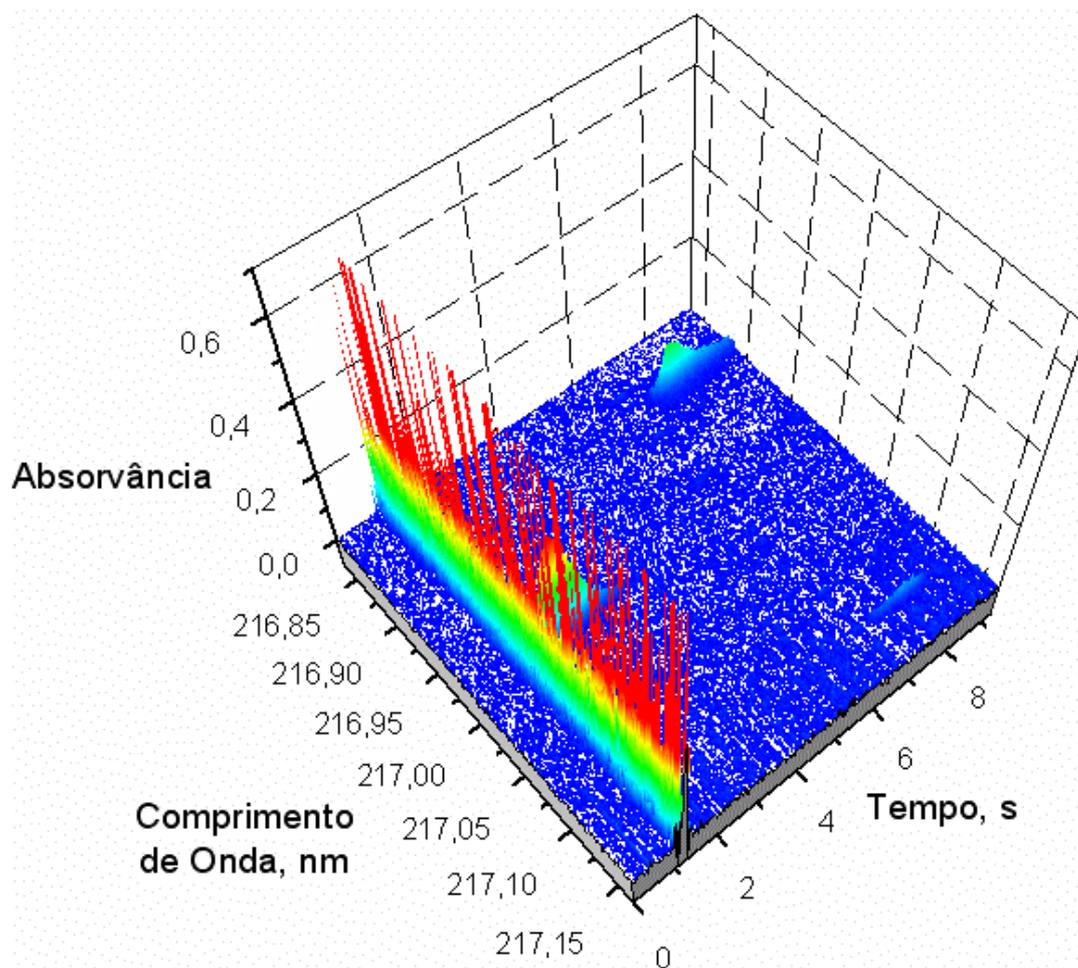


Figura 9. Espectro resolvido no tempo para Pb obtido por SS-HR-CS AAS para carvão NIST 1635 com pirólise em 400 °C, atomização em 1700 °C e sem uso de modificador.

4.1.2. Influência da temperatura de atomização

A temperatura de atomização é responsável pelo aparecimento de um outro evento espectral. Para ambos intervalos espectrais analisados ($228,8 \pm 0,2$ nm e $217,0 \pm 0,2$ nm), em temperaturas de atomização superiores a 1600 °C, fundo estruturado, típico do espectro de excitação eletrônica de moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, aparecem sucedendo o sinal atômico, como pode ser visto na Figura 10.

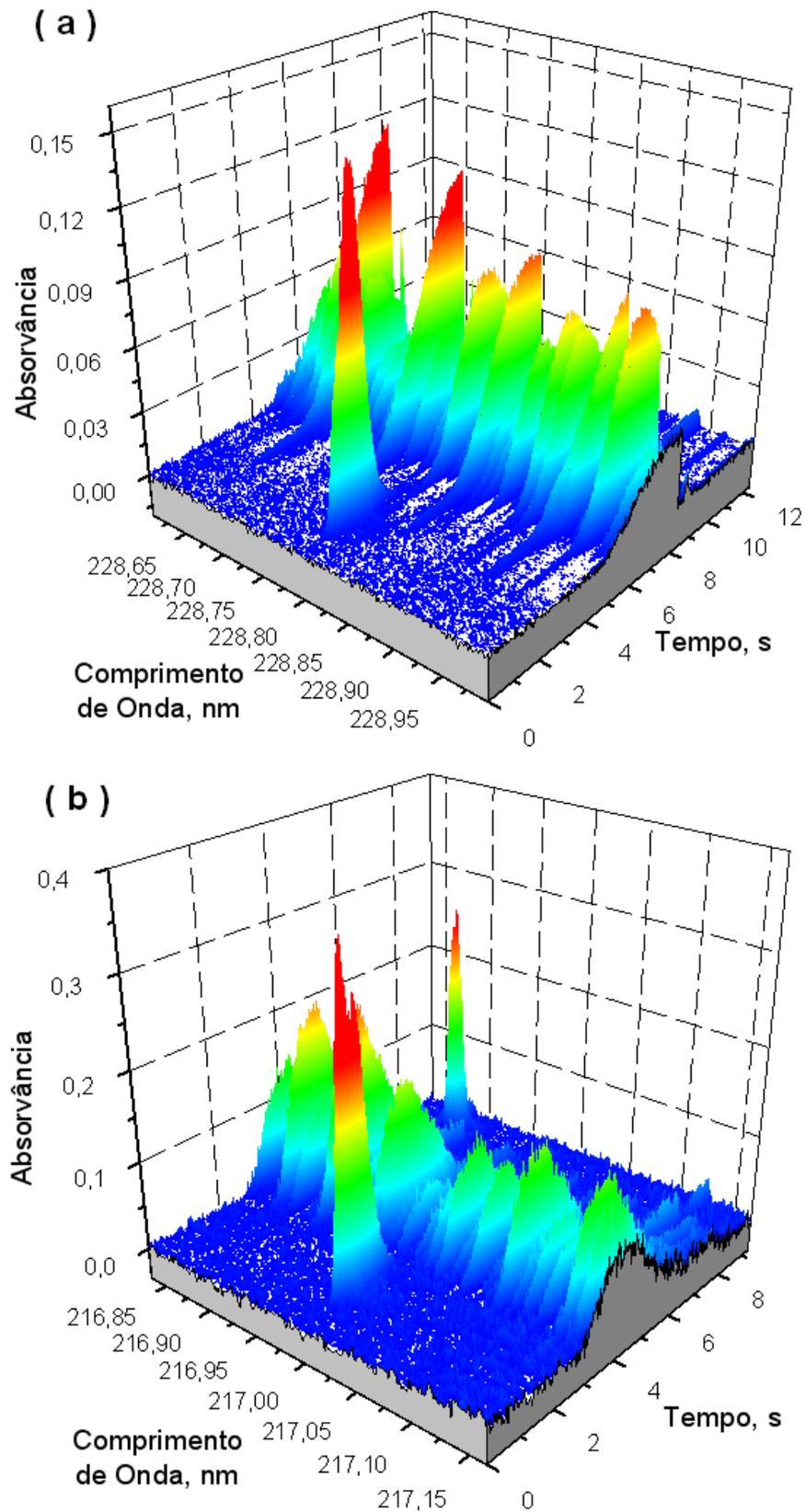


Figura 10. Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR-CS GF AAS para carvão SARM 20: (a) região espectral em $228,8 \pm 0,2$ (Cd), atomização em $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) região espectral em $217,0 \pm 0,2$ (Pb), atomização em $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em ambas situações, temperatura de pirólise de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi utilizada.

O aparecimento de fundo estruturado é mais pronunciado na região espectral da linha de ressonância do Cd em 228,802 nm, ao passo que para Pb a absorção de fundo torna-se mais pronunciada a partir de temperaturas de atomização superiores a 1800 °C, certamente por esta região espectral não conter um máximo de absorção para a molécula que origina a absorção de fundo. A identidade desta molécula não é exatamente conhecida; estima-se que contenha enxofre, que está em quantidades significativas na maioria das amostras de carvão (na SARM 20, por exemplo, há 0,51% m/m de S). Em testes envolvendo determinações semelhantes na região espectral da linha de ressonância de Tl ($276,8 \pm 0,2$ nm), o fundo pôde ser gerado sinteticamente a partir da introdução no tubo de grafite de NH_4HSO_4 sobre uma superfície catalítica (SiO_2 ou Al_2O_3 , naturalmente presentes nas amostras de carvão), o que é um indício de que o enxofre é, de fato, um dos átomos desta molécula diatômica. Moléculas do tipo CS, S_2 ou SO ou a ocorrência simultânea de duas ou mais moléculas diatômicas devem ser consideradas.

Uma característica do aparecimento de fundo estruturado é sua elevada dependência da temperatura de atomização. O sinal de fundo torna-se mais pronunciado e aparece mais rapidamente com a elevação da temperatura de atomização, o que indica um aumento na população destas moléculas no interior do atomizador. A situação, entretanto, só se torna crítica se forem empregadas temperaturas de atomização superiores a 2000 °C, uma vez que sob esta condição tem início a sobreposição entre o fundo e o sinal atômico, como é mostrado na Figura 11 para Pb.

A temperatura ótima de atomização para Cd nas amostras de carvão foi selecionada com base na intensidade do sinal obtido e na forma deste sinal, que é mostrada na Figura 12. Em 1400 °C, embora a rigor o sinal de absorvância integrada seja levemente maior, o pico se alarga, o que requer um intervalo de integração mais amplo e resulta em maior ruído e menor precisão. Com atomização em 1500 °C obteve-se o melhor compromisso entre a forma de sinal e a intensidade, de maneira que esta temperatura foi selecionada para o procedimento otimizado. Acima desta temperatura o sinal torna-se mais agudo, resultando em decréscimo na intensidade integrada e, em 1700 °C, um pulso correspondente à absorção de fundo já se torna visível após 5 s de atomização, embora sob estas circunstâncias a separação entre fundo e sinal atômico seja perfeitamente factível. De qualquer maneira, sob estas

condições a perda de analito por difusão torna-se mais pronunciada, resultando em um decréscimo do sinal.

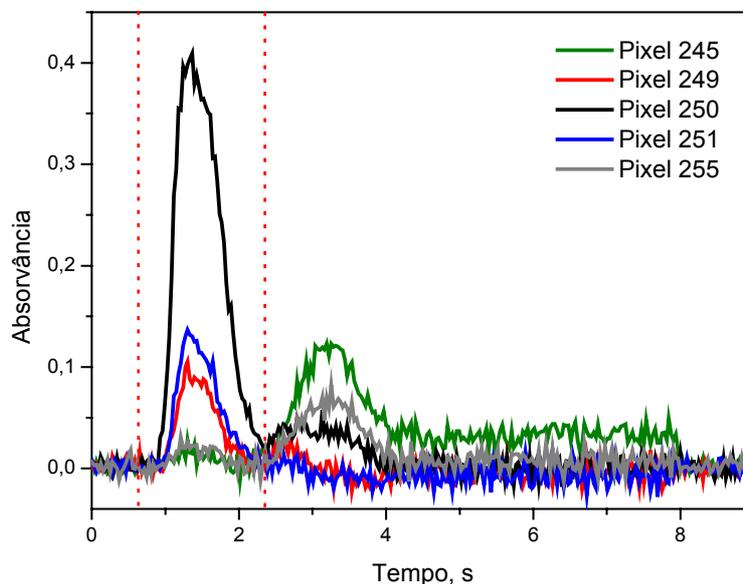


Figura 11. Sobreposição de pixels para Pb em carvão SARM 20 em temperatura de atomização de 2000 °C. As linhas pontilhadas vermelhas indicam o intervalo de integração.

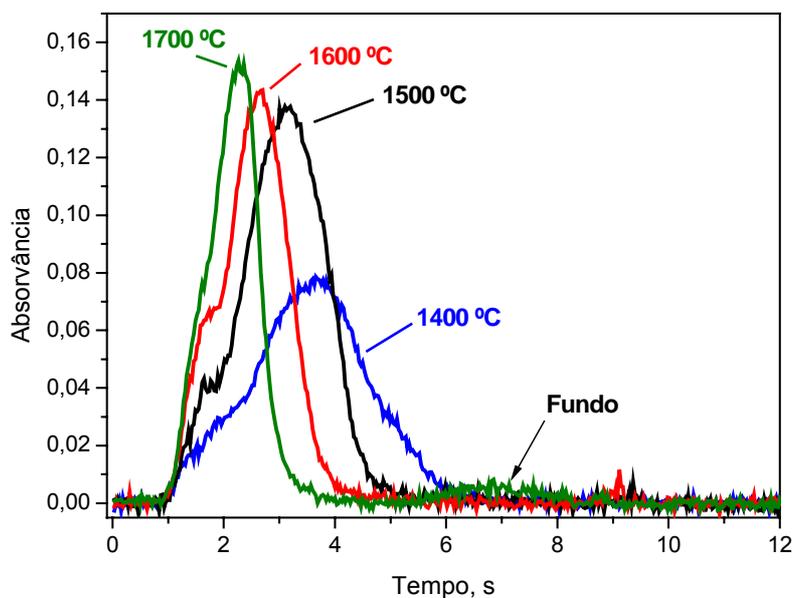


Figura 12. Sobreposição de sinais transientes no pixel central (228,802 nm) em diferentes temperaturas de atomização para Cd em carvão SARM 20 com Ir como modificador permanente. Temperatura de pirólise: 700 °C.

A escolha da temperatura ótima de atomização para Pb seguiu os mesmos critérios utilizados para Cd, e os mesmos efeitos foram observados, exceto em relação ao fundo estruturado, que se torna mais crítico pelo fato de ser necessária uma temperatura de atomização mais elevada. Entretanto, para ambos analitos sob as condições otimizadas foi possível integrar apenas o sinal atômico, permitindo a determinação livre de quaisquer interferências. Na Figura 6, o fundo que é observado na porção terminal do espectro (após 9 s) é gerado na etapa de limpeza (a 2100 °C), e não interfere nas medidas.

Devido à alta resolução e ao detector CCD presente no instrumento de HR-CS AAS, linhas de absorção secundárias provenientes de metais concomitantes da amostra são também visíveis se estiverem inseridas no intervalo espectral analisado. O espectro obtido para Pb em carvão NIST 1632b é mostrado na Figura 13.

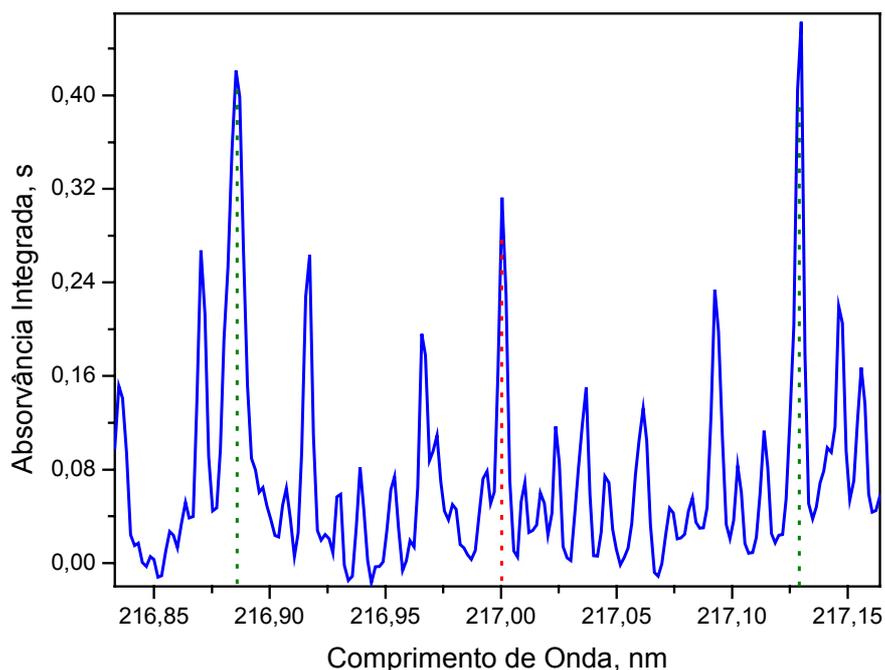


Figura 13. Absorvância integrada em função do comprimento de onda na região espectral de $217,0 \pm 0,2$ nm (Pb) para carvão NIST 1632b, com atomização em 2000 °C. A linha pontilhada vermelha indica o pixel central (linha analítica em 217,000 nm) e as linhas verdes indicam dois picos provenientes de absorção por metais concomitantes.

O espectro na Figura 13 mostra, no centro, o perfil da linha de absorção do Pb, na qual são realizadas as medidas analíticas. Nas duas extremidades, indicadas

por linhas pontilhadas verdes, estão dois sinais provenientes de absorção por elementos concomitantes da amostra de carvão, comuns a todas as amostras. A linha em 216,883 nm é proveniente da absorção de Al,⁷⁸ que possui uma linha secundária de absorção nesta região e está presente em quantidades significativas (superiores a 0,5 % m/m) nas amostras analisadas; a alta concentração deste elemento gera uma linha de absorção de largura visivelmente maior ao que é usualmente observado em linhas atômicas isoladas. Uma segunda linha é vista à direita do espectro, em 217,130 nm, correspondente a uma linha secundária de absorção de Fe,⁷⁸ esta última em intensidade variável. O espectro da Figura 13 foi intencionalmente obtido em temperatura de 2000 °C de atomização para magnificação da intensidade destes sinais, uma vez que estes metais requerem elevada temperatura (> 1800 °C) para serem vaporizados, embora os mesmos possam ser observados também sob condições otimizadas, durante a etapa de limpeza (2100 °C). Uma linha secundária pode também ser observada na região espectral da linha de Cd, como é visível na Figura 6 após 9 s, proveniente de uma linha secundária de Fe em 228,725 nm.⁷⁸

4.1.3. Correção de fundo contínuo

A correção automática para eventos contínuos, que afetam todos os pixels ao mesmo tempo, constitui um dos sistemas de correção do HR-CS AAS, já discutido anteriormente. O efeito deste tipo específico de correção de fundo é mostrado na Figura 14 para Cd e Figura 15 para Pb.

Nas Figuras 14a e 15a, obtidas com temperatura de pirólise baixa (400 °C), o sinal não corrigido atinge valores de absorvância superiores a 3, o que implica que essencialmente nenhuma radiação chega ao detector ou a quantidade de radiação que o atinge é negligenciável. Este fato é decorrente do ruído que precede o sinal, gerado pelo fundo contínuo, conforme mencionado previamente. Após correção adequada, que ocorre através de seleção pelo *software* de um conjunto de pixels que levarão os eventos contínuos à linha base, uma distinção mais efetiva pode ser feita entre o fundo e o sinal proveniente da absorção atômica, embora nestes casos ainda exista uma significativa sobreposição entre ambos. Utilizando a temperatura ótima de pirólise (700 °C), que constitui uma situação consideravelmente menos

crítica em relação à mostrada nas Figuras 14a e 15a, a correção para eventos contínuos leva a sinais claros, bem definidos e com nível de ruído significativamente maior, conforme é mostrado pela linha preta nas Figuras 14b e 15b.

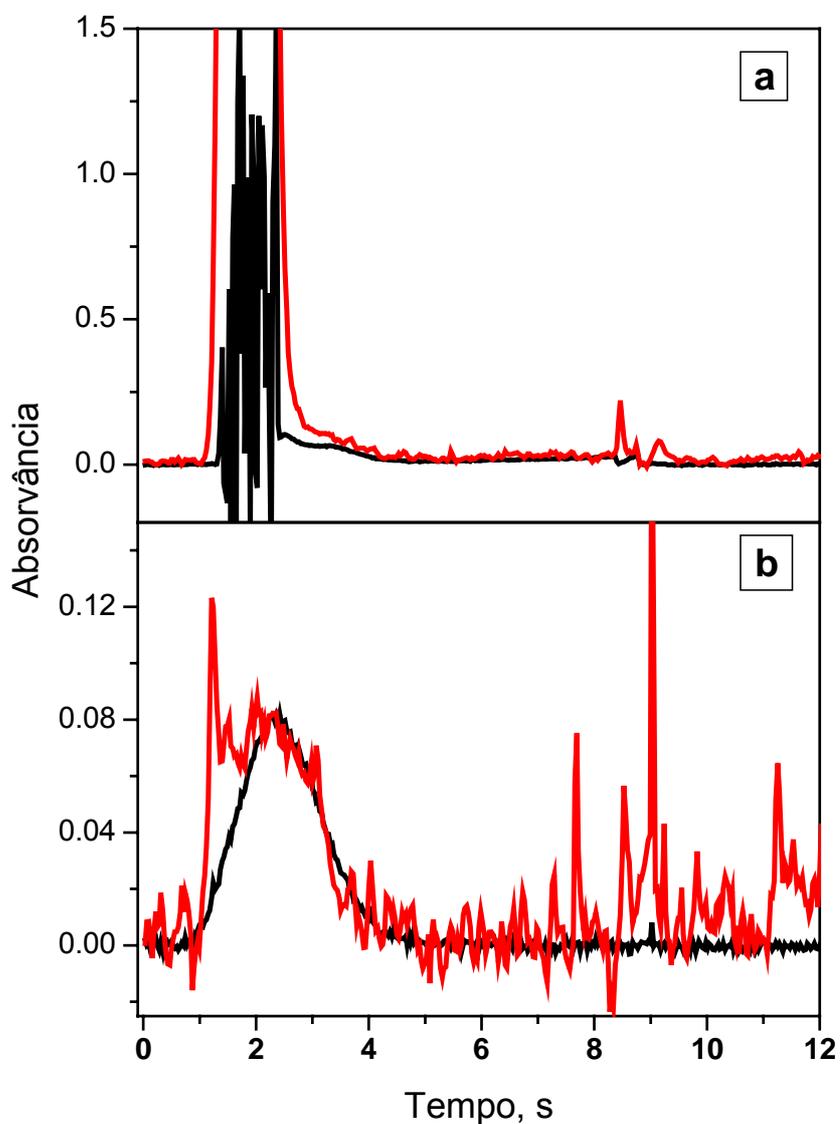


Figura 14. Absorvância em função do tempo no pixel central (228,802 nm) para Cd em carvão NIST 1630a com atomização em 1500 °C e Ir como modificador permanente com (—) e sem (—) a correção para eventos contínuos; (a) pirólise em 400 °C e (b) pirólise em 700 °C.

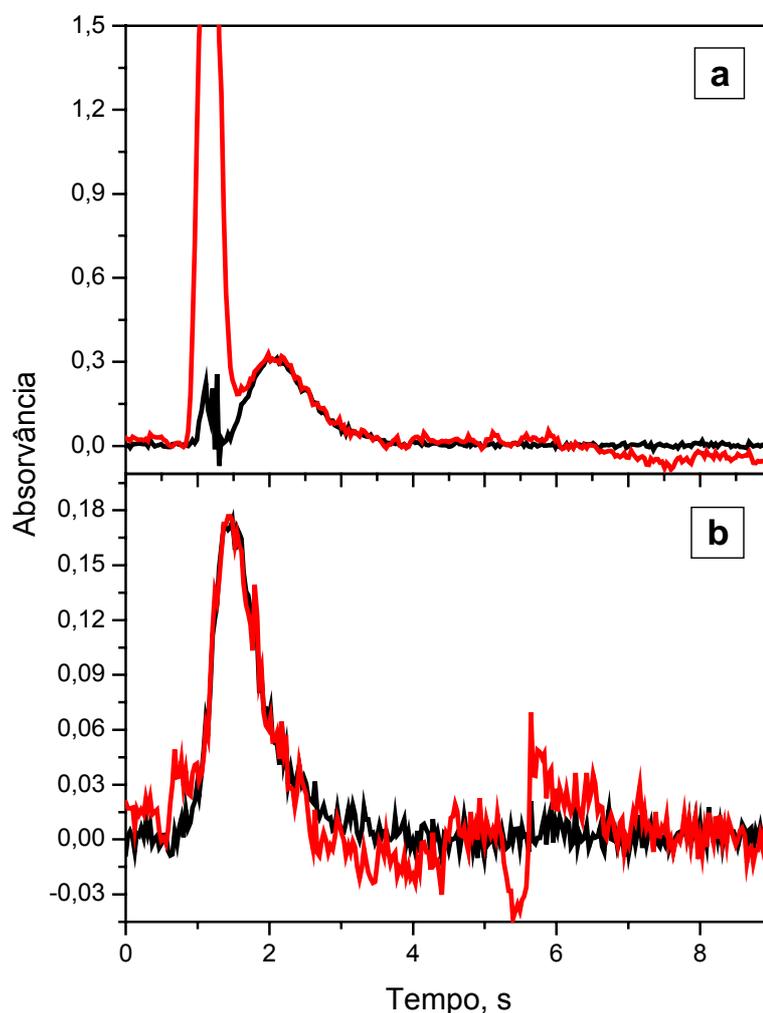


Figura 15. Absorvância em função do tempo no pixel central (217,000 nm) para Pb em carvão NIST 1632b com atomização em 1700 °C sem uso de modificador com (—) e sem (—) a correção para eventos contínuos; (a) pirólise em 400 °C e (b) pirólise em 700 °C.

4.1.4. Estudo de massa da amostra

Uma das maiores dificuldades envolvidas na análise direta de sólidos consiste na falta de homogeneidade das amostras a serem analisadas. Para avaliar esta propriedade específica, a otimização da massa de carvão a ser introduzida no interior do forno de grafite foi conduzida com as amostras NIST 1630a e SARM 20, com um intervalo de massas de 0,1 a 2,2 mg. O sinal final obtido foi normalizado para 1 mg e, para um intervalo pequeno de massas, o desvio padrão relativo (RSD) entre três medidas sucessivas foi avaliado. Os resultados, expostos na Figura 16,

mostram que para massas inferiores a 0,6 mg, RSD na faixa de 15 a 35 % foram obtidos, o que mostra que a micro-heterogeneidade das amostras de carvão pode ser crítica para massas pequenas.

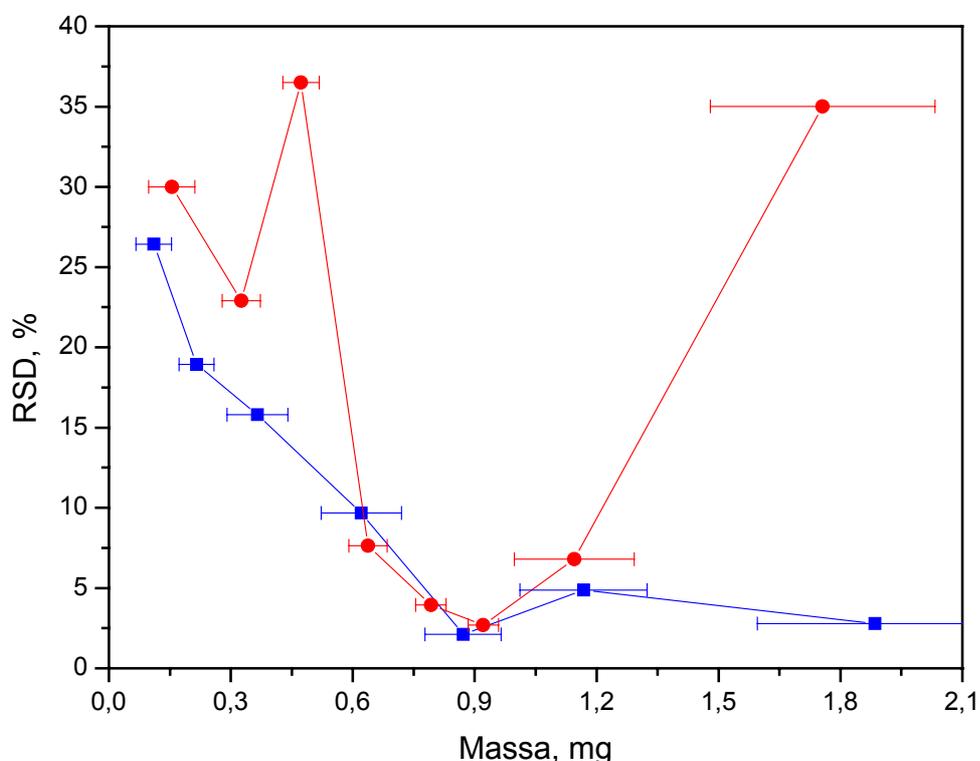


Figura 16. Estudo da massa de amostra para a determinação de Cd em carvão (-●-) NIST 1630a e (-■-) SARM 20 por SS-HR CS AAS. O desvio padrão relativo (RSD) foi calculado para $n=3$; as barras horizontais indicam a faixa de massas correspondente.

Embora a introdução de massas maiores (> 1 mg) resulte, em princípio, em uma melhor precisão, deve ser também considerado o fato que a eliminação adequada da matriz durante a etapa de pirólise é dificultada sob estas condições, o que requer um compromisso entre estes dois parâmetros. De fato, alíquotas de massa superiores a 1 mg para NIST 1630a, por exemplo, resultam em uma sobreposição considerável entre o fundo contínuo e o sinal do analito, de maneira que a precisão é criticamente reduzida sob estas circunstâncias, resultando em desvio padrão relativo em torno de 35 %, por exemplo, para massas superiores a 1,5 mg, como pode ser visto na Figura 16. Alíquotas contendo entre 0,6 e 1 mg de todas as amostras de carvão foram consideradas ótimas para o procedimento, resultando em adequada precisão ($RSD < 10$ %) e eliminação eficiente da matriz a uma

temperatura de pirólise de 700 °C. Embora este estudo não tenha sido, a rigor, conduzido também para Pb, constatou-se, por uma série de medidas consecutivas das amostras utilizadas, que esta mesma faixa apresenta resultados suficientemente precisos, sendo o efeito semelhante ao que pôde ser constatado para Cd na Figura 16.

4.1.5. Condições otimizadas

Embora diversos eventos espectrais tenham sido discutidos nos sub-itens acima, com o uso das temperaturas de pirólise e de atomização otimizadas e com a correção de fundo, mostrada na Figura 17, é possível efetuar as determinações de Cd (Figura 17a) e Pb (Figura 17b) nas amostras de carvão, livres de quaisquer interferências, o que permite o uso de padrões aquosos em HNO₃ 0,5 % v/v para calibração e, desta forma, simplifica consideravelmente o procedimento, tendo em vista a economia de tempo e de amostras de referência certificadas.

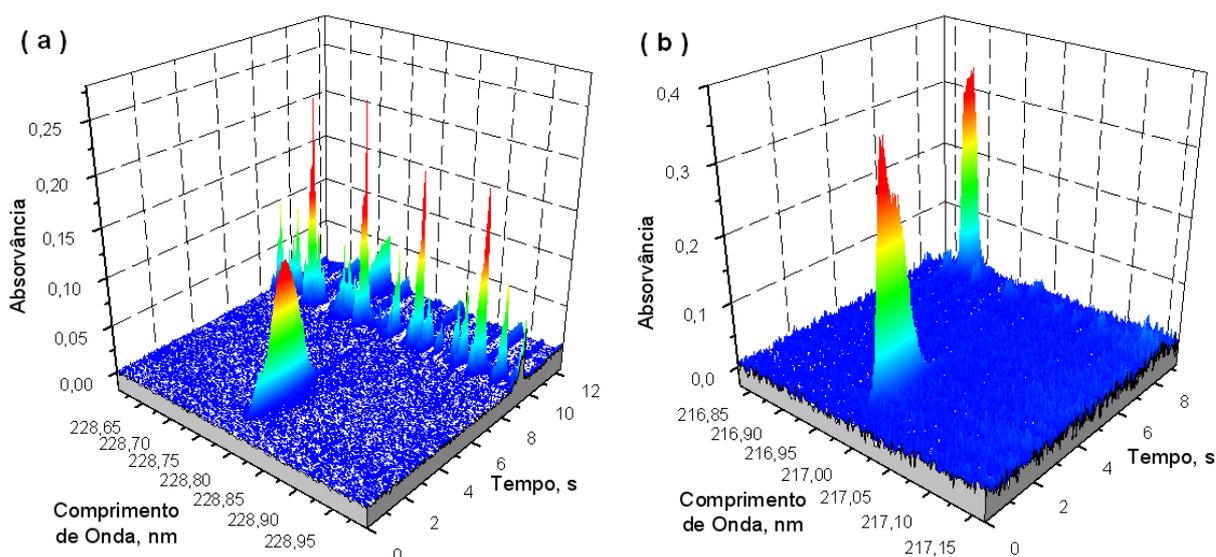


Figura 17. Espectro resolvido no tempo obtido por SS-HR CS AAS para carvão SARM 20: (a) Cd, pirólise 700 °C, atomização 1500 °C, Ir como modificador permanente e (b) Pb, pirólise 700 °C, atomização 1700 °C, sem uso de modificadores.

Embora em ambos os casos (Figura 17 a-b) sejam visíveis sinais provenientes do fundo, estes eventos não ocorrem durante a etapa de atomização mas sim durante a limpeza, na qual a temperatura de 2100 °C é utilizada.

4.1.6. Resultados

Os resultados obtidos para a determinação de Cd e Pb nas amostras de carvão estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$; $n = 3$) obtidos para determinação de Cd e Pb em amostras de carvão por SS-HR CS AAS com calibração contra padrões aquosos.

Amostra	Cd		Pb	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
SARM 18	-	n.d.	5 ^a	4,5 ± 0,2
SARM 19	0,096 ± 0,011 ^b	0,134 ± 0,016	-	n.d.
SARM 20	0,03 ± 0,01 ^b	0,05 ± 0,01	26 (20-29)	20 ± 1
BCR 40	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,02	-	n.d.
BCR 180	0,212 ± 0,011	0,216 ± 0,007	-	n.d.
BCR 181	0,051 ± 0,003	0,052 ± 0,012	2,59 ± 0,16	2,74 ± 0,20
BCR 182	0,057 ± 0,004	0,051 ± 0,012	15,3 ^a	13,9 ± 0,5
NIST 1630a	0,071 ± 0,01 ^b	0,073 ± 0,004	-	n.d.
NIST 1632b	0,0573 ± 0,0027	0,064 ± 0,007	3,67 ± 0,26	3,99 ± 0,32
NIST 1635	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2

^a Valor informado

^b Valor obtido por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão (Tabela 7)

n.d. = não determinado

Os valores obtidos estão em boa concordância com os valores certificados ou informados de acordo com *t-Student* para um nível de confiança de 95%. Para verificar a exatidão dos resultados obtidos para Cd nas amostras SARM 19, SARM 20 e NIST 1630a, que não possuem valores certificados ou informados para Cd, a Tabela 5 mostra também os resultados obtidos pela análise de suspensões das referidas amostras por ETV-ICP-MS, que serão discutidos a seguir. Mesmo nestes casos, uma correlação aceitável foi obtida, indicando a boa exatidão do método.

Os parâmetros de mérito obtidos para o procedimento proposto estão contidos na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cd e Pb em amostras de carvão por HR-CS AAS com introdução direta da amostra sólida e calibração com padrões aquosos.

	Cd	Pb
Inclinação (s pg ⁻¹)	11,6	0,5561
R	0,9996	0,9960
m ₀ (pg)	0,4	5
LOD (ng g ⁻¹)	2	60

A precisão obtida na análise dos diversos materiais de referência certificados está refletida no desvio padrão dos resultados na Tabela 5. Com poucas exceções que podem resultar da micro-heterogeneidade intrínseca a algumas amostras, os desvios padrão relativos, calculados com três medidas sucessivas, encontram-se na faixa compreendida entre 5 e 15%. Este valor é bastante aceitável para a análise direta de sólidos, particularmente por se basear em triplicatas. Levando em consideração o programa de temperaturas fornecido na Tabela 1, aproximadamente 6 a 7 amostras poderiam ser analisadas em triplicata por hora de trabalho, incluindo o procedimento de pesagem.

A Tabela 6 mostra as massas características (m_0) para Cd e Pb obtidas utilizando a integração em três pixels (central e dois adjacentes). O valor obtido para Cd é comparável ao valor informado na literatura,¹⁸ para Pb, entretanto, a massa característica apresenta uma melhora de cerca de três vezes em relação ao valor usualmente encontrado para instrumentos convencionais, mostrando que a HR-CS AAS permite, de fato, obter melhor sensibilidade e que a linha em 217,000 nm pode ser utilizada com ganho considerável de sensibilidade.

O limite de detecção (LOD), definido como a massa ou concentração do analito que corresponde a um sinal igual à razão entre três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco e a inclinação da curva de calibração, foi determinado utilizando a 'resposta de massa zero', ou seja, medidas com uma plataforma SS

vazia inserida repetidamente no tubo de grafite como o branco, conforme proposto por Kurfürst.⁷⁹ Os resultados mostram que a amostragem direta de sólidos permite detectar a presença de Cd e Pb em amostras de carvão em níveis de ppb (ng g^{-1}). As inclinações das curvas mostram uma sensibilidade consideravelmente mais elevada para Cd em relação a Pb. A integração do sinal em três pixels é um fator determinante para este cálculo, uma vez que a razão sinal/ruído pode, desta maneira, ser ampliada consideravelmente, resultando em melhor precisão.

4.2. DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Pb e TI EM CARVÃO POR ETV-ICP-MS COM AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO

4.2.1. Otimização da massa de modificador/carreador

Com o intuito de obter máxima sensibilidade e melhor estabilização térmica para os quatro elementos em questão, os resultados obtidos com uso de Ru foram avaliados. O efeito da massa de Ru usado como modificador e inserido juntamente com a amostra no tubo de grafite é mostrado na Figura 18, que evidencia a maior sensibilidade que é alcançada com o uso de 15 μg de Ru, a maior massa investigada, inseridos no tubo a cada leitura. Esta massa foi, portanto, adotada nos procedimentos subseqüentes. O uso de massas superiores foi evitado com o intuito de evitar ou reduzir a deposição do modificador sobre a parede do tubo. O comportamento de As, Cd e Pb frente à adição de Ru foi bastante semelhante, embora para Cd sem uso do modificador/carreador a sensibilidade seja drasticamente inferior, como será visualizado nas curvas de pirólise. O elemento que apresentou maior dependência da massa de Ru adicionada no tubo foi TI, para o qual a sensibilidade com adição de 2,5 μg de Ru é cerca de 50% inferior à condição otimizada, com adição de 15 μg . Os resultados obtidos permitem constatar que, para o intervalo de massa de Ru estudado, não houve efeito significativo de perdas por transporte ou discriminação de massa devido ao grande excesso de carreador adicionado ou estes efeitos foram compensados pela maior eficiência de transporte atingida.

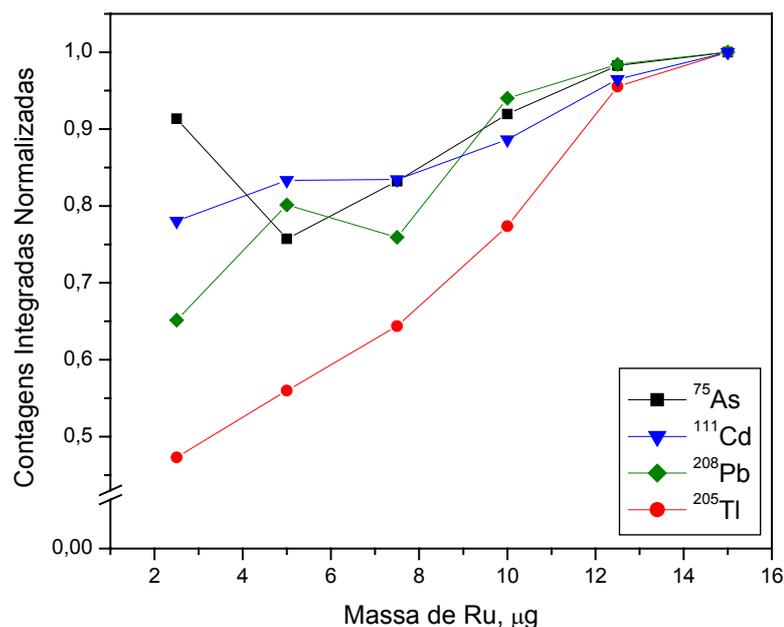


Figura 18. Efeito da massa de Ru, usado como modificador, no sinal normalizado de As, Cd, Pb e Tl em solução aquosa $20 \mu\text{g L}^{-1}$; pirólise $500 \text{ }^\circ\text{C}$, vaporização $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a contagem máxima. Volume de modificador variável.

4.2.2. Otimização da temperatura de pirólise

As curvas de pirólise para os analitos em solução aquosa com e sem uso de Ru estão mostradas na Figura 19. Percebe-se que, embora a estabilização térmica obtida com o uso de Ru não tenha melhorado significativamente se comparada à estabilização na ausência de modificador, o aumento de sinal é evidente para os quatro elementos, o que permite designar ao Ru a função adicional de carreador. Este efeito é mais pronunciado para Cd com a adição de Ru, quando um sinal aproximadamente duas ordens de magnitude maior foi obtido, com contagens em torno de 100000, em baixas temperaturas de pirólise, para uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd, medidas no isótopo 111. Este possui uma abundância natural de apenas 12,75% (é apenas o terceiro isótopo mais abundante). Sem Ru, nas mesmas condições, o sinal para Cd encontra-se em torno de 2000 contagens. Salienta-se que os isótopos foram selecionados de maneira a reduzir o risco de interferências. Os isótopos mais abundantes de Cd sofrem interferência por sobreposição isobárica dos isótopos ^{112}Sn e ^{114}Sn . De qualquer maneira, com o uso de Ru como

modificador/carreador, a sensibilidade alcançada para todos os analitos permitiu que fossem feitas as determinações e sem prejuízo aparente à precisão.

As curvas de pirólise da Figura 19 mostram ainda que elevada estabilidade térmica foi alcançada para As, para o qual uma temperatura máxima de 800 °C, sem perdas aparentes, foi atingida. Para os demais elementos, a temperatura de pirólise de 500 °C pode ser utilizada como compromisso entre a sensibilidade e a possível eliminação de matriz, embora para soluções aquosas obviamente este efeito não seja crítico. Esta temperatura de 500 °C foi adotada como compromisso para os quatro elementos.

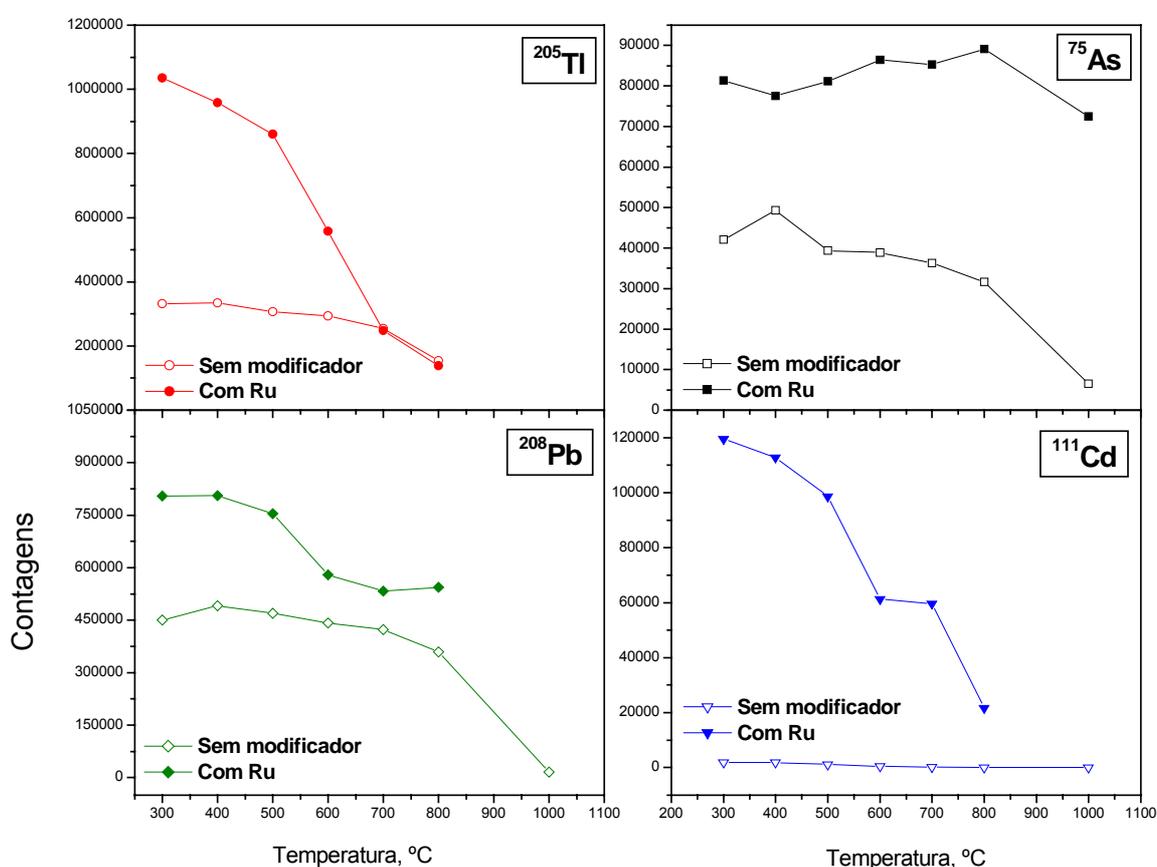


Figura 19. Curvas de pirólise para $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Cd, Pb e Tl em soluções aquosas em HNO_3 5% v/v obtidas por ETV-ICP-MS com e sem adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador.

As curvas de pirólise para a suspensão da amostra de carvão SARM 20 com uso de Ru são mostradas na Figura 20. Percebe-se que As e Pb apresentam a maior estabilidade térmica, sem perda significativa de sinal até a temperatura de 1000 °C e 800 °C, respectivamente. Para Cd e Tl, entretanto, é perceptível uma

redução de cerca de 35-40% do sinal já a 600 °C, o que restringe o uso de temperaturas maiores neste caso. Atribui-se este decréscimo de sinal com o aumento de temperatura não somente à volatilização do analito, como também à redução na quantidade de material presente na célula do vaporizador no momento da vaporização, ou seja, a eliminação da própria matriz da amostra, que poderia agir como carreadora, causa uma redução no sinal. Entretanto, o uso de temperaturas de pirólise inferiores a 500 °C acarreta outros problemas, em especial o depósito de carbono nos cones e na lente iônica, uma vez que o material sólido remanescente da etapa de pirólise é vaporizado durante a etapa de vaporização e conduzido ao plasma pelo arraste do gás carreador. Como compromisso entre estes fatores, para os quatro elementos a temperatura de pirólise de 500 °C foi utilizada para soluções de calibração e para a suspensão das amostras.

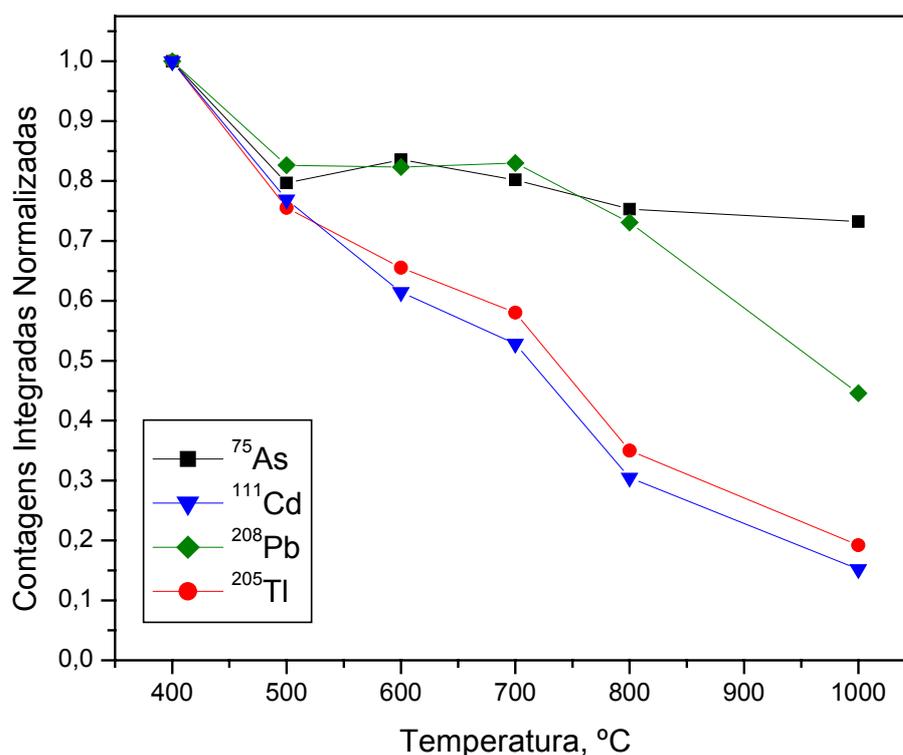


Figura 20. Curvas de pirólise para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em suspensão de carvão SARM 20 (5 mg mL^{-1}) em HNO_3 5% v/v obtidas por ETV-ICP-MS com adição de $15 \text{ }\mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a contagem máxima.

4.2.3. Otimização da temperatura de vaporização

A temperatura de vaporização foi otimizada para os quatro elementos em solução aquosa e em suspensão do carvão SARM 20 com uso de Ru. Os resultados são mostrados na Figura 21.

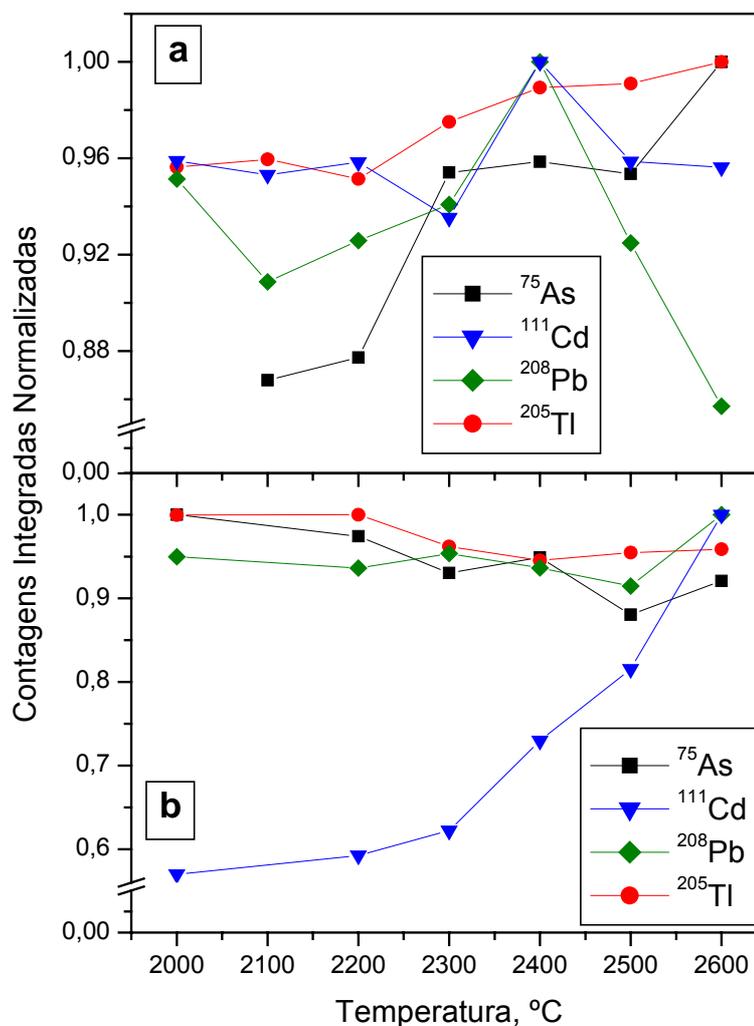


Figura 21. Curvas de vaporização para ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb e ^{205}Tl em: (a) solução aquosa contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em HNO_3 5% v/v e (b) suspensão de carvão SARM 20 (5 mg ml^{-1}) em HNO_3 5% v/v, obtidas por ETV-ICP-MS com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador. Contagem normalizada: razão entre a contagem individual e a contagem máxima.

Na Figura 21a, para solução aquosa, percebe-se que a temperatura de vaporização tem pouca influência (observando a escala) no sinal obtido no intervalo estudado (2000 a 2600 °C), exceto para As, para o qual o sinal é crescente e atinge

o máximo em 2600 °C. Um efeito semelhante também foi verificado para a suspensão do carvão SARM 20, com pouca influência da temperatura de vaporização nos sinais, exceto para Cd. Para Cd, a curva de vaporização é ascendente até 2600 °C, indicando que a temperatura máxima talvez não tenha sido atingida no intervalo estudado. Em vista destas observações e como compromisso entre as intensidades para os quatro elementos e o tempo de vida útil do tubo de grafite, a temperatura de 2500 °C foi empregada na etapa de vaporização para as suspensões e para soluções aquosas.

4.2.4. Otimização da vazão interna de argônio no ETV

A vazão interna de Ar, responsável pelo arraste dos vapores gerados durante a etapa de vaporização no tubo de grafite do ETV, foi otimizada no intervalo de 50 a 300 mL min⁻¹. Os resultados são mostrados na Figura 22.

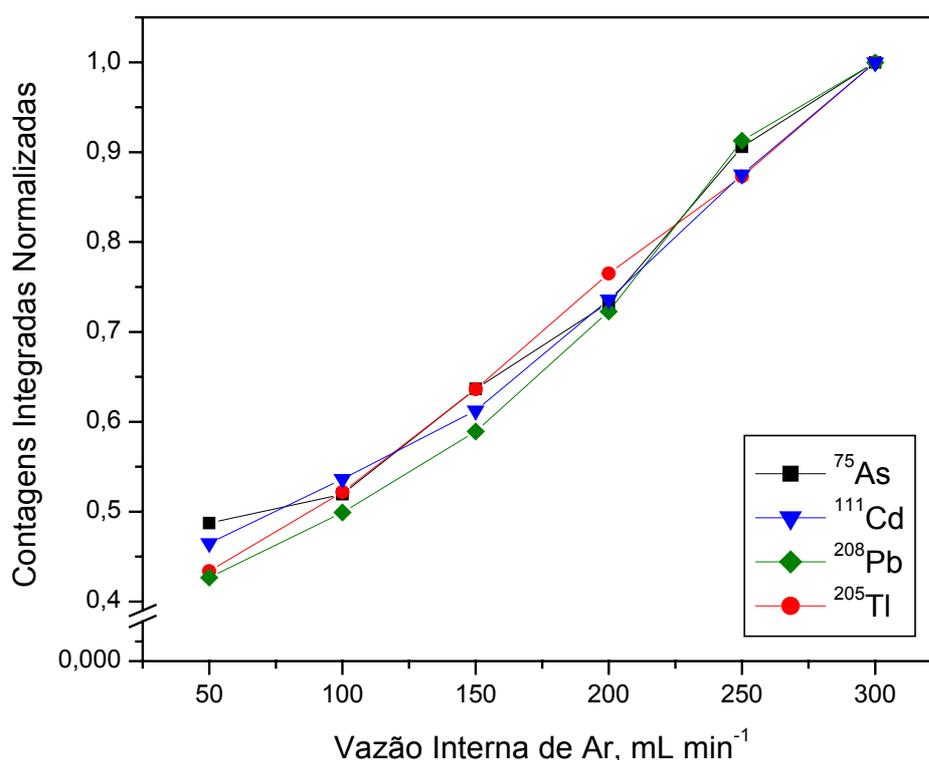


Figura 22. Influência da vazão interna de argônio do ETV na contagem integrada normalizada para 20 µg L⁻¹ de As, Cd, Pb e Tl em solução aquosa em HNO₃ 5% v/v, com adição de 15 µg de Ru como carreador/modificador. Contagem normalizada: razão entre contagem individual e a contagem máxima. Vazão do gás carreador: 1,1 L min⁻¹.

Neste procedimento, a vazão de gás carreador foi mantida em $1,1 \text{ L min}^{-1}$. A análise da Figura 22 permite constatar que os sinais crescem até a vazão interna de 300 mL min^{-1} , que é a vazão máxima permitida pelo instrumento. De fato, quanto maior elevada for a vazão interna de gás, mais eficiente é, em princípio, a formação do aerossol sólido do analito, principalmente quando o analito é volátil, e mais eficiente o transporte do mesmo para o plasma. Além disso, o uso de vazões baixas resultou em um alargamento do sinal, possivelmente ocasionado pela maior dispersão dos vapores gerados na linha de conexão entre o ETV e o plasma.

4.2.5. Otimização da vazão do gás carreador

A otimização da vazão do gás carreador no sinal dos quatro elementos estudados foi avaliada no intervalo de $0,8$ a $1,4 \text{ L min}^{-1}$ que, somado à vazão interna do ETV, atinge o intervalo de $1,1$ a $1,7 \text{ L min}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 23.

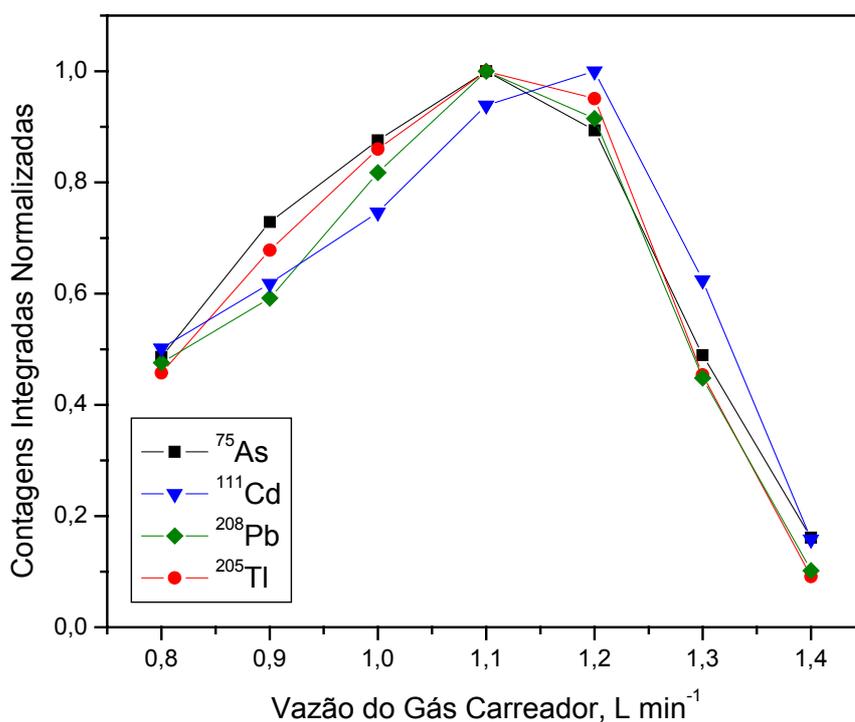


Figura 23. Influência da vazão do gás carreador nas contagens integradas normalizadas para $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Cd, Pb e Tl em solução aquosa em HNO_3 5% v/v, com adição de $15 \mu\text{g}$ de Ru como carreador/modificador. Contagem normalizada: razão entre contagem individual e a contagem máxima.

A Figura 23 torna evidente que, exceto para Cd, a vazão ótima é de $1,1 \text{ L min}^{-1}$ que, somada à vazão interna do ETV, resulta em uma vazão total de gás carreador de $1,4 \text{ L min}^{-1}$. Para Cd, a vazão de $1,2 \text{ L min}^{-1}$ resulta em um sinal cerca de 10 % superior ao obtido na vazão de $1,1 \text{ L min}^{-1}$. Como compromisso para os quatro elementos, entretanto, a vazão de $1,1 \text{ L min}^{-1}$ foi adotada para as determinações.

O aumento da vazão do gás no interior do forno acarreta usualmente em uma elevação menor da temperatura no tubo de grafite sob as condições de aquecimento dinâmico, ocasionando em uma maior supersaturação das partículas do aerossol formado durante a etapa de vaporização. Com o aumento da vazão, há também um fluxo mais turbulento, resultando em uma mistura mais efetiva do vapor quente da amostra com o gás e, portanto, a produção de um aerossol de partículas finas é favorecido. A redução nos sinais obtidos em vazões superiores a $1,1 \text{ L min}^{-1}$ ($1,2 \text{ L min}^{-1}$ para Cd) é, possivelmente, consequência da redução no tempo de residência das espécies do analito no plasma, o que resulta em uma menor quantidade de espécies ionizadas. Possivelmente maiores níveis de óxidos podem ser encontrados nestas condições de baixas vazões (as espécies não permanecem sob a ação térmica por tempo suficiente para sofrer dissociação). Com o uso de vazões mais elevadas há ainda a possibilidade de deslocamento da zona de amostragem do plasma para regiões mais frias e, portanto, mais sujeitas a interferências. O efeito é inverso, entretanto, para vazões muito baixas de gás carreador. Neste caso, o tempo de residência é aumentado de maneira a permitir a formação de íons de dupla carga e a recombinação de óxidos e de outras espécies poliatômicas. Sob estas condições, o sinal medido é, obviamente, também reduzido, devido à menor concentração de íons de carga unitária resultantes deste processo.

4.2.6. Resultados

Os resultados obtidos para a análise de amostras de carvão por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados ($\mu\text{g g}^{-1}$, n = 5) obtidos para As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão em HNO_3 5 % v/v e Ru como modificador/carreador

Amostra	As		Cd		Pb		Tl	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Referência ¹	Encontrado
SARM 18	0,93 ²	0,99 ± 0,15	0,23 ²	0,11 ± 0,01	5*	4,87 ± 0,48	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01
SARM 19	7 (6 - 8)	7,8 ± 0,5	0,13 ± 0,02 ³	0,096 ± 0,011	20 (17 – 23)	21,1 ± 0,5	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,01
SARM 20	4,7 (4,6–6,0)	4,7 ± 0,5	0,05 ± 0,01 ³	0,03 ± 0,01	26 (20-29)	26,1 ± 1,8	0,34 ± 0,01	0,43 ± 0,04
BCR 182	1,47*	1,83 ± 0,17	0,057 ± 0,004	0,034 ± 0,004	15,3*	15,9 ± 0,7	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,04
NIST 1630a	-	13,5 ± 1,2	0,073 ± 0,003 ³	0,071 ± 0,01	-	4,9 ± 0,5	0,46 ± 0,02	0,41 ± 0,05
NIST 1635	0,42 ± 0,15	0,56 ± 0,09	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,4	0,01 ± 0,01	0,012 ± 0,001

* Valor informado

¹ Valores obtidos por SS-HR CS AAS com uso de Ru como modificador permanente (ref. 67)

² Valores obtidos por ICP-MS com ablação a laser (ref. 80)

³ Valores obtidos neste trabalho por SS-HR-CS AAS (Tabela 5)

Os resultados expressos na Tabela 7 mostram a boa concordância entre os valores certificados ou informados e os valores obtidos por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão e calibração externa contra padrões aquosos no mesmo meio das suspensões, exceto para Cd na amostra BCR 182, cujo valor encontrado é aproximadamente 40% inferior ao valor certificado. A correspondência entre os valores obtidos para Cd nas amostras SARM 19, SARM 20 e NIST 1630a é aceitável, conforme discutido previamente. Nenhuma das amostras apresenta valor certificado ou informado para Tl, sendo os valores de concentração comparados aos obtidos por Silva e colaboradores⁶⁷ utilizando HR-CS AAS com amostragem direta de sólidos. Os valores obtidos estão em boa concordância com os valores publicados, de acordo com o *t-Student* para um intervalo de confiança de 95 %, indicando a boa exatidão do método. Os parâmetros de mérito são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de As, Cd, Pb e Tl em amostras de carvão por ETV-ICP-MS com introdução da amostra sob a forma de suspensão e com uso de Ru como modificador/carreador.

	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²⁰⁵ Tl
Inclinação (L µg ⁻¹)	1,4 x 10 ⁴	9,4 x 10 ³	1,2 x 10 ⁵	1,7 x 10 ⁵
R	0,9998	0,9992	0,9999	0,9998
LOD (ng g ⁻¹)	100	4	45	1

Os parâmetros de mérito contidos na Tabela 8 mostram que a maior sensibilidade foi obtida para Pb e Tl. Limites de detecção (LOD) nas amostras na ordem de ng g⁻¹ indicam a alta sensibilidade do método proposto, e comprovam sua eficácia para a determinação dos quatro elementos em estudo em níveis traço. Para Cd, embora a sensibilidade tenha sido notadamente inferior à obtida para os demais elementos como consequência da medida baseada em um isótopo de menor abundância, a excelente precisão obtida resultou em baixo limite de detecção para este elemento. O melhor limite de detecção, entretanto, foi obtido para Tl, mostrando a excelente sensibilidade do método e da técnica instrumental para este elemento. Para As, é possível que um pequeno efeito de discriminação de massa esteja

ocorrendo, o que faz com que sua sensibilidade seja prejudicada e, em função da perda de precisão decorrente deste efeito, o limite de detecção é duas ordens de grandeza maior que o encontrado para TI. Em adição a este fato, o As possui, ainda, elevado potencial de ionização, resultando em uma menor conversão em espécies iônicas e, conseqüentemente, menor sensibilidade.

A Tabela 9 expõe os valores de limite de detecção obtidos para Cd e Pb utilizando ETV-ICP-MS e SS-HR-CS GF AAS.

Tabela 9. Limites de detecção (ng g^{-1}) obtidos para Cd e Pb por HR-CS AAS com amostragem direta de sólidos e por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão para a análise de amostras de carvão.

	HR-CS AAS	ETV-ICP-MS
Cd	2	4
Pb	60	45

A comparação entre os limites de detecção obtidos para Cd e Pb utilizando ambas as técnicas (HR-CS AAS e ETV-ICP-MS) mostra que a capacidade de detecção é similar para ambos os métodos desenvolvidos (Tabela 9). Este resultado é, em certa extensão, surpreendente, uma vez que a técnica de ICP-MS é caracteristicamente mais sensível que a de GF AAS. A amostragem direta de sólidos permite, portanto, igualar a capacidade de quantificação de ambos instrumentos, mostrando que a ausência de diluição na amostragem direta de sólidos melhora sensivelmente o limite de detecção.

Sob o ponto de vista instrumental, a técnica de ETV-ICP-MS é especialmente vantajosa no sentido de permitir a análise simultânea de 4 a 6 elementos, o que representa uma economia significativa de tempo. Obviamente, o custo operacional de qualquer aparelho de ICP-MS é consideravelmente maior em relação a um instrumento de AAS, e uma análise cautelosa da relação custo/benefício deve ser efetuada para avaliar a real necessidade de uso do primeiro. Certamente, a amostragem direta de sólidos é vantajosa se há uma grande quantidade de amostras para análise, uma vez que não requer procedimento de preparo. A

calibração contra padrões aquosos facilita, em grande extensão, o processo, permitindo a este método ser adotado para procedimentos de rotina. Considerando o procedimento de preparo que é requerido para as suspensões, a frequência analítica para esta técnica de introdução torna-se comparável à amostragem direta de sólidos, embora a primeira esteja associada a maior risco de contaminação e perda. A amostragem por suspensão consome uma quantidade maior de amostra (em torno de 150 mg para preparo de suspensão 5 mg mL⁻¹, se três replicatas forem preparadas para análise), ao passo que, para amostragem direta, uma quantidade significativamente menor pode ser utilizada (em torno de 5-10 mg). Este é um fator importante especialmente se apenas uma pequena quantidade de amostra é disponível. Da mesma forma, o consumo de reagentes com amostragem direta é reduzido (utiliza-se apenas para preparo das soluções de calibração) e, portanto, esta técnica enquadra-se nos requisitos de “química limpa”, por gerar uma quantidade mínima de resíduos. Duas grandes dificuldades em relação à amostragem direta de sólidos são, de fato, o manuseio das amostras para introdução, que requer certa prática do operador, e possíveis problemas de homogeneidade, que requerem o conhecimento desta propriedade nas amostras a serem analisadas ou a adoção de procedimentos adicionais de homogeneização.

5. CONCLUSÕES

O procedimento de análise de amostras de carvão por HR-CS AAS com introdução direta da amostra sólida mostrou ser simples, prático, pouco dispendioso e sensível para a determinação de Cd e Pb, resultando em boa concordância com valores certificados, determinados ou obtidos por ETV-ICP-MS com amostragem por suspensão. O uso de Ir como modificador permanente termicamente depositado sobre a plataforma SS para a determinação de Cd permitiu, especialmente para soluções aquosas, estabilização térmica durante a etapa de pirólise até a temperatura de 700 °C, o que mostra que há interação entre o analito na amostra sólida e o modificador termicamente depositado. Para Pb, devido a maior estabilidade térmica que lhe é característica, a temperatura de pirólise de 700 °C pôde ser utilizada em amostras e padrões aquosos, sem prejuízo à sensibilidade. Temperaturas de pirólise inferiores a 600 °C são responsáveis pelo aparecimento de um fundo contínuo, proveniente do espalhamento de radiação pelas partículas sólidas formadas na etapa de atomização a partir da matriz residual. Em temperaturas de atomização superiores a 1600 °C para Cd e 1700 °C para Pb, há o aparecimento de fundo estruturado proveniente do espectro de excitação eletrônica de moléculas com estrutura rotacional fina. Sob as condições otimizadas de temperatura de pirólise e atomização e com correção apropriada de fundo para eventos contínuos, a determinação pôde ser realizada sem interferências em nove amostras de carvão certificadas.

A amostragem por suspensão, por sua vez, mostrou ser um processo simples e rápido para preparo e introdução de amostras de carvão para determinação de As, Cd, Pb e Tl por ETV-ICP-MS. Temperaturas de pirólise de 500 °C puderam ser utilizadas, com vaporização em 2500 °C como compromisso para os quatro elementos. A aplicação de 15 µg de Ru em solução permite a este elemento atuar como modificador e como carreador, sendo este último efeito particularmente pronunciado para Cd. O uso de vazões de 300 mL min⁻¹ (interna) e 1,1 L min⁻¹ (gás carreador) são ideais como compromisso para obter maior sensibilidade. A determinação resultou em boa concordância com valores certificados, informados ou previamente publicados com uso de HR-CS AAS no caso do Tl. Bons limites de detecção foram obtidos, em especial para Cd e Tl, mostrando que, mesmo com a

diluição empregada no preparo das suspensões, o método é altamente sensível e aplicável para a determinação dos quatro elementos em amostras de carvão a nível de traço.

A amostragem direta de sólidos permite um consumo menor de amostras e reagentes se comparada à amostragem por suspensão, embora requeira maior habilidade do operador e possa ser de difícil aplicação para amostras com baixa homogeneidade. A técnica de ETV-ICP-MS utilizada para a análise de suspensões, entretanto, apresenta a grande vantagem de permitir a determinação simultânea de vários elementos, o que representa considerável economia de tempo, uma vez que em HR-CS AAS os elementos devem ser determinados um a um. Entretanto, em todos os casos uma análise cautelosa da relação custo/benefício deve ser realizada para avaliar a estratégia mais adequada ao procedimento proposto, e deve-se ressaltar a notável capacidade de análise multielementar da técnica de HR-CS AAS, que certamente será uma das características dos instrumentos desenvolvidos no futuro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V. Valković, *Trace Elements in Coal*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, EUA, 1983, p. 4-6.
2. R. A. Meyers (ed.), *Coal Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 1981, p. 2, 406.
3. H. H. Schobert, *Coal, the Energy of the Past and Future*, American Chemical Society, Washington D.C., EUA, 1987, p. 14-17, 114.
4. T. Sawidis, M. K. Chettri, A. Papaioannou, G. Zachariadis, J. Stratis, A study of trace metal distribution from lignite fuels using trees as biological monitors, *Ecotoxicol. Environm. Safety*, 2001, **48**, 27-35.
5. Informativo anual da indústria carbonífera. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, Brasília, Ano XII, 1994.
6. M. Pires, X. Querol, Characterization of Candiota (south Brazil) coal and combustion by-product, *Int. J. Coal Geol.*, 2004, **60**, 57-72.
7. A.P. Gomes, J. A. F. Ferreira, L. F. Albuquerque, T. Süffert, Carvão fóssil, *Estudos Avançados*, 1998, **33**, 89-106.
8. Balanço energético nacional. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2001.
9. D.J. Swaine, F. Goodarzi (ed.), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995, p. 14-16.
10. E. Furimsky, Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations, *Fuel Proc. Technol.*, 2000, **63**, 29-44.

11. D. J. Swaine, F. Goodarzi, *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, vol. 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995, p. 14-16.
12. K. Loska, D. Wiechula, I. Korus, Metal contamination of farming soils affected by industry, *Environm. Int.*, 2004, **30**, 159-164.
13. M. Karupiah, G. Gupta, Toxicity of and metals in coal combustion ash leachate, *J. Haz. Mat.*, 1997, **56**, 53-58.
14. A.I. Karayigit, R.A. Gayer, X. Querol, T. Onacak, Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants, *Int. J. Coal Geol.*, 2000, **44**, 169-184.
15. R.B. Finkelman, Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence, *Fuel Process. Technol.*, 1994, **39**, 21-34.
16. R. Yan, The fate of trace elements during several coal pretreatment processes, *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 1160-1166.
17. A. Popovic, D. Djordjevic, P. Polic, Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes, *Environm. Int.*, 2001, **26**, 251-255.
18. B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 140-142, 202-203, 492, 516.
19. R.A. Nadkarni, Applications of microwave oven sample dissolution in analysis, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2233-2237.
20. K.L. Laban, B.P. Atkin, The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure, *Int. J. Coal Geol.*, 1999, **41**, 351-369.

21. R.M. Soto, A. Carlosena, E. Alonso, E. Gonzalez, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui, D. Prada, Microwave assisted digestion procedures for the determination of metallic elements in coal, fly ashes and slag by atomic absorption spectrometry, *Fres. Environm. Bull.*, 2002, **11**, 157-159.
22. E. Ikävako, T. Laitinen, H. Revitzer, Optimised method of coal digestion for trace metal determination by atomic absorption spectroscopy, *Fres. J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 314-316.
23. L.B. Figueroa, J.I. Alvarado, J.R. Dominguez, Graphite furnace atomic absorption determination of Cu, Mn and Ni in coal after sample dissolution by alkaline fusion, *Atom. Spectrosc.*, 1997, **18**, 13-16.
24. O.W. Lau, L. Lam, S.F. Luk, Analysis of siliceous materials and coal by atomic absorption spectrophotometry with fusion for sample decomposition, *Talanta*, 2000, **51**, 1009-1018.
25. P.C. Lindahl, A.M. Bishop, Determination of trace elements in coal by an oxygen bomb combustion/atomic absorption spectrophotometric method, *Fuel*, 1982, **61**, 658-662.
26. N.J. Miller-Ihli, Solids analysis by GFAAS, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 964A-968A.
27. M.A. Belarra, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem*, 2002, **21**, 828-839.
28. R.F.M. Herber, Use of solid sampling analysis for the determination of trace elements in tissues, *Microchem. J.*, 1995, **51**, 46-52.
29. E. Lücker, K. Failing, T. Schmidt, Determination of analytical limits in solid sampling ETAAS: a new approach towards the characterization of analytical quality in rapid methods, *Fres. J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 137-141.

30. M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, E.C. Lima, Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 1859-1873.
31. L. Ebdon, W.C. Pearce, Direct determination of arsenic in coal by atomic-absorption spectroscopy using solid sampling and electrothermal atomization, *Analyst*, 1982, **107**, 942-950.
32. E.M.M. Flores, J.N.G. Paniz, A.P.F. Saidelles, J.S. Barin, V.L. Dressler, E.I. Müller, A.B. Costa, Direct solid sampling by flame atomic absorptionspectrometry: determination of manganese in coal samples, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15**, 199-204.
33. N.J. Miller-Ihli, Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1988, **3**, 73-81.
34. P.B. Barrera, C.B. Alonso, M.A. Somoza, A.B. Barrera, Slurry sampling for the determination of lead in marine sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium–magnesium nitrate as a chemical modifier, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1994, **9**, 469-475.
35. P.B. Barrera, A.M. Piñero, J.M. Piñeiro, A.D. Barrera, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer programs, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1997, **12**, 301-306.
36. P. Goodall, M.E. Foulkes, L. Ebdon, Slurry nebulization inductively-coupled plasma spectrometry - the fundamental parameters discussed, *Spectrochim. Acta Part B*, 1993, **48**, 1563-1577.

37. L. Ebdon, M. Foulkes, K. O'Hanlon, Optimized simultaneous multielement analysis of environmental slurry samples by inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry using a segmented array charge-coupled-device detector, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **311**, 123-134.
38. M.H. Córdoba, I.L. García, A fast method for the determination of lead in paprika by electrothermal atomic-absorption spectrometry with slurry sample introduction, *Talanta*, 1991, **38**, 1247-1251.
39. D. Bradshaw, W. Slavin, Rapid slurry analysis of solid coal and fly-ash samples, *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, **44**, 1245-1256.
40. M. Hoenig, A. Cilissen, robotized sampling device for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry slurry analysis with Varian SpectrAA instruments, *Spectrochim. Acta Part B*, 1993, **48**, 1303-1306.
41. S. Lynch, D. Littlejohn, Development of a slurry atomization method for the determination of cadmium in food samples by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry, *Talanta*, 1990, **37**, 825-830.
42. R. Karwowska, K.W. Jackson, Atomisation characteristics of lead determined in alumina matrices by slurry-electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1987, **2**, 125-129.
43. M.S. Epstein, G.R. Carnrick, W. Slavin, N.J. Miller-Ihli, Automated slurry sample introduction for analysis of a river sediment by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1414-1419.
44. M.W. Hinds, K.W. Jackson, Determination of lead in soil by vortex mixing slurry-graphite furnace atomic-absorption spectrometry, *At. Spectrosc.*, 1991, **12**, 109-110.

45. D. Bendicho, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Metal extraction by hydrofluoric acid from slurries of glass materials in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1990, **45**, 695-710.
46. D.L.G. Borges, L.F. Dias, M.A.M. S. da Veiga, A.J. Curtius, Determination of cadmium in sediments and sewage sludge by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using iridium as permanent modifier, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, **14**, 291-296.
47. N.J. Miller-Ihli, Communications. Automated ultrasonic mixing accessory for slurry sampling into a graphite furnace atomic absorption spectrometer, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1989, **4**, 295-297.
48. S.M. Maia, D. Pozebon, A.J. Curtius, Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2003, **18**, 330-337.
49. D.C. Grégoire, N.J. Miller-Ihli, R.E. Sturgeon, Direct analysis of solids by ultrasonic slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1994, **9**, 605-610.
50. C.E.C. Magalhães, M.A.Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, *Quim. Nova*, 1998, **21**, 459-466.
51. S.M. Maia, J.B.B. da Silva, A.J. Curtius, B. Welz, Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000, **15**, 1081-1086.

52. S.M. Maia, *Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica*. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001, 123 p.
53. A.F. da Silva, *Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS*. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004, 104 p.
54. M.M. Silva, M.G.R. Vale, E.B. Caramão, Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, *Talanta*, 1999, **50**, 1035-1043.
55. X.Q. Shan, W. Wang, B. Wen, Determination of gallium in coal and coal fly-ash by electrothermal atomic-absorption spectrometry using slurry sampling and nickel chemical modification, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1992, **7**, 761-764.
56. L. Haraldsen, M.A.B. Pougnet, Direct determination of beryllium in coal slurries using graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with automatic injection, *Analyst*, 1989, **114**, 1331-1333.
57. B. Welz, D.L.G. Borges, U. Heitmann, *High-resolution continuum source AAS and its application to food analysis*. In: *The Role of Atomic and Mass Spectrometry in Identifying Chemical Elements in Food*, S. Caroli (ed.), *in press*, 2006.
58. M. Schuetz, J. Murphy, R.E. Fields, J.M. Harnly, Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 1895-1912.

59. J. Harnly, A. Gilmutdinov, M. Schuetz, J. Murphy, Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2001, **16**, 1241-1252.
60. J. Harnly, The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1999, **14**, 137-146.
61. J.M. Harnly, C.M.M. Smith, D.N. Wichems, J.C. Ivaldi, P.L. Lundberg, B. Radziuk, Use of segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1997, **12**, 617-627.
62. S. Florek, H. Becker-Ross, High-resolution spectrometer for atomic spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, **10**, 145-147.
63. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, Measurements of the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with a linear charge coupled device array, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 1095-1105.
64. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, Observation, identification and correction of structured molecular background by means of a continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000, **15**, 137-141.
65. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – what can we expect?, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, **14**, 220-229.

66. B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, H. Becker-Ross, M.D. Huang, S. Florek, U. Heitmann, Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization, *Spectrochim Acta Part B*, 2002, **57**, 1043-1055.
67. A.F. da Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, A. Klassen, U. Heitmann, Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and CCD array detector, *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, **59**, 841-850.
68. M.G.R. Vale, I.C.F. Damin, A. Klassen, M.M. Silva, B. Welz, A.F. da Silva, F.G. Lepri, D.L.G. Borges, U. Heitmann, Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchem. Journal*, 2004, **77**, 131-140.
69. A.S. Ribeiro, M.A. Vieira, A.F. da Silva, D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment, *Spectrochim Acta Part B*, submetido, 2005.
70. C. Vandecasteele, C.B. Block, *Modern methods for trace element determination*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 1993, p. 192, 194, 213-214.
71. K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk, *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Chapman and Hall, New York, EUA, 1992, p. 14, 82-98.
72. I.B. Brenner, H.E. Taylor, A critical review of inductively coupled plasma mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part 1. Analytical Performance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23**, 355.

73. H. Matusiewicz, Thermal vaporization for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. A review, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1986, **1**, 171-184.
74. D.C. Grégoire, S. Almaawali, C.L. Chakrabarti, Use of Pd/Mg chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS - Effect on mass transport efficiency, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, **47**, 1123-1132.
75. D.C. Grégoire, R.E. Sturgeon, Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: Molecular ions resulting from the use of chemical modifiers, *Spectrochim. Acta Part B*, 1993, **48**, 1347-1364.
76. D. Pozebon, *Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS*, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
77. J.M. Carey, F. A. Byrde, J. A. Caruso, Alternate methods of sample introduction for plasma mass spectrometry, *J. Chromat. Sci.*, 1993, **31**, 330-344.
78. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-resolution continuum source AAS – The better way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
79. U. Kurfürst, *General Aspects of the Graphite Furnace Solid Sampling Method*, in: U. Kurfürst (ed.), *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, Alemanha, 1998. p 115-116.
80. C.A. Booth, D.A. Spears, P. Krause, A.G. Cox, The determination of low level trace elements in coal by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fuel*, 1999, **73**, 1665-1670.