



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
MATERIAL PARTICULADO POR HR-CS GF AAS COM  
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

**LUCAS MURARA DA ROCHA**

Florianópolis  
Julho/2016

**Lucas Murara da Rocha**

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
MATERIAL PARTICULADO POR HR-CS GF AAS COM  
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

Relatório apresentado ao  
Departamento de Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito parcial da  
disciplina de Estágio Supervisionado  
II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz**  
**Coorientador (a): Profa. Dra. Daiane Paula Cunha de Quadros**

Florianópolis  
Julho/2016

Lucas Murara da Rocha

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
MATERIAL PARTICULADO POR HR-CS GF AAS COM  
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Bernhard Welz  
Orientador

---

Dra. Jesse Severo

---

Dra. Alessandra Smaniotto

Florianópolis  
Julho/2016

*Este trabalho é dedicado aos meus pais, Jorge e Denise,  
e aos meus irmãos, Gabriela e Victor. Amo vocês.*

## AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento vai a Deus, por todas as preces atendidas e por ser uma força sempre presente em minha vida, iluminando os meus caminhos e escolhas.

Aos meus pais, Jorge e Denise, por sempre estarem perto para apoiar as minhas escolhas, por me ensinarem tudo o que foi lhes foi possível, por me mostrarem que o mundo tem solução e que não devo desistir tão fácil das coisas. Vocês são o grande pilar da minha vida. Amo vocês.

Aos meus irmãos, Gabriela e Victor, que sempre me incentivaram, me suportaram com as minhas maluquices, mas que sempre estão por perto nos melhores momentos da minha vida.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Dr. Bernhard Welz, pela grande oportunidade de trabalho e pela sua orientação, que me fez crescer academicamente e também profissionalmente. Muito obrigado.

Um muito obrigado a Daiane, minha coorientadora e amiga, que nesses últimos meses foi uma das pessoas que mais me ajudou, principalmente com este trabalho. Pode ter certeza que tudo o que me ensinou ficará marcado para o resto da vida. Desejo todo o sucesso do mundo para você.

Aos amigos do laboratório CroMaas, que sempre estão lá para ajudar quando precisamos, para conversar, para orientar e para os melhores momentos de descontração. Mauana, Éderson e Heloísa, vocês me ensinaram muito também, não poderia deixar de agradecer.

Amanda, Bea, Josi, Diogo, Ana, Lucas Morés, Fran, Anderson e Marina, vocês sempre serão uma das melhores partes da graduação, porque com vocês tudo se tornou mais fácil, mesmo nos momentos difíceis e de desespero. Sorte tenho eu de ter a amizade de vocês.

Aos meus amigos de Jaraguá do Sul, o grupo Gal T, vocês estão na minha vida muito antes da graduação. Seguimos caminhos diferentes, mas a nossa amizade não diminuiu por causa da distância. Tenham certeza que toda vez que não consegui estar junto de vocês fisicamente, eu estive em pensamento. Vocês tornam o dia de qualquer pessoa melhor, sempre.

À UFSC e a todos os professores, por toda a infraestrutura e ensinamento que contribuíram para a minha formação.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	12
<b>2.1 Níquel</b> .....	12
<b>2.3 Material Particulado Atmosférico (APM)</b> .....	13
<b>2.4 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)</b> .....	14
<b>2.4.1 Forno de Grafite (GF)</b> .....	15
<b>2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)</b> .....	17
<b>2.5 Determinação Simultânea</b> .....	18
<b>2.6 Análise Direta de Sólidos (SS)</b> .....	19
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	21
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	21
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	22
<b>4.1 Equipamento</b> .....	22
<b>4.2 Reagentes</b> .....	23
<b>4.3 Preparo da Amostra</b> .....	23
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
<b>5.1 Seleção do Comprimento de Onda</b> .....	25
<b>5.2 Curvas de Pirólise e Atomização</b> .....	28
<b>5.3 Estudo Comparativo da Curva de Calibração</b> .....	32
<b>5.4 Parâmetros de Mérito</b> .....	34
<b>5.5 Verificação da Exatidão</b> .....	35
<b>5.6 Aplicação Analítica</b> .....	36
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	37
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	38
<b>8 ANEXO</b> .....	42

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama de um espectrômetro convencional: (a) fonte de radiação, (b) atomizador, (c) monocromador, (d) detector e (e) dispositivo de saída.<sup>15</sup> ..... 14
- Figura 2.** Otimização das temperaturas (A) de pirólise e (B) de atomização.<sup>14</sup> ..... 16
- Figura 3.** Representação esquemática de um instrumento de HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elípticos, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma *Littrow*, (7) fenda intermediária, (8) rede *echelle* e (9) detector CCD.<sup>18</sup> ..... 17
- Figura 4.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para níquel e vanádio em padrão aquoso, na vizinhança das linhas analíticas em 305,436 nm e 305,638 nm,  $T_{py} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 26
- Figura 5.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para níquel e vanádio com CRM NIST 1648a, na vizinhança das linhas analítica em 305,436 nm e 305,638 nm,  $T_{py} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 26
- Figura 6.** Curvas de pirólise e atomização para Ni (■) sem modificador e sem plataforma, (●) com modificador Pt e sem plataforma e (▲) sem modificador e com plataforma, para padrão aquoso de Ni e V de  $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . ..... 28
- Figura 7.** Curvas de pirólise e atomização para V (■) sem plataforma e sem modificador, (●) sem plataforma e com modificador e (▲) com plataforma e sem modificador, para padrão aquoso de Ni e V de  $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . ..... 29
- Figura 8.** Curvas de pirólise e atomização para Ni com CRM NIST 1648a pesando aproximadamente 0,200 mg. .... 31
- Figura 9.** Curva de pirólise e atomização para V com CRM NIST 1648a pesando aproximadamente 0,200 mg. .... 31
- Figura 10.** Curvas de calibração com padrão aquoso (●) e com CRM (■) para Ni... 33
- Figura 11.** Curvas de calibração com padrão aquoso (■) e com CRM (●) para V.... 33

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Programa de temperatura utilizado para a determinação simultânea de Ni e V por HR-CS GF AAS. ....	23
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Ni e V por HR-CS GF AAS por análise direta de sólidos.....	34
<b>Tabela 3.</b> Valores determinados e certificados nas amostras NIST 1648a e NIST 1649a. ....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS

INCA – Instituto Nacional do Câncer;

APM – Material particulado atmosférico (*air particulate matter*);

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

AAS – Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*);

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

CCD – Dispositivo de carga acoplada;

HR-CS GF AAS – Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (*high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*);

CRM – Material de referência certificado (*certified reference material*);

LOD – Limite de detecção (*Limit of Detection*);

LOQ – Limite de quantificação (*Limit of Quantification*);

SS – Análise direta de sólidos (*solid sampling*);

SS GF AAS – Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com análise direta de sólidos (*solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*);

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

SD – Desvio padrão (*standard deviation*);

RSD – Desvio padrão relativo (*relative standard deviation*);

F AAS – Espectrometria de absorção em chama (*flame atomic absorption spectrometry*);

ICP-MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

## RESUMO

Foi desenvolvida uma metodologia para a determinação de níquel e vanádio de maneira simultânea por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite, a partir de análise direta de sólido. Para a determinação simultânea, utilizou-se as linhas 305,436 nm e 305,638 nm, para níquel e vanádio, respectivamente. Ambas as linhas de absorção estão no mesmo intervalo espectral para possibilita a determinação simultânea. Além disso, ambos os analitos possuem volatilidades semelhantes, permitindo a utilização das mesmas temperaturas de pirólise e atomização. As temperaturas de pirólise e atomização foram otimizadas e medidas foram realizadas com uma plataforma de L'Vov utilizando análise direta de sólidos. Cerca de 0,200 mg de material particulado atmosférico, material de referência certificado NIST 1648a, foi adicionado à plataforma, onde o melhor sinal analítico para a pirólise obteve-se na temperatura de 900 °C e atomização de 2600 °C. As curvas de calibração sólidas foram realizadas pesando-se o material de referência certificado em diferentes quantidades e foram comparadas às curvas de calibração utilizando soluções padrão de Ni e V. O limite de detecção de 0,4 ng e 3 ng e limite de quantificação de 1,4 ng e 11 ng para Ni e V, respectivamente, apresentaram bons valores, demonstrando a sensibilidade do método desenvolvido. A exatidão foi verificada com utilização de dois materiais de referência certificado: NIST 1648a e NIST 1649a, onde com o método desenvolvido foi obtido resultados de  $102,9 \pm 11,2 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $160,8 \pm 28 \mu\text{g g}^{-1}$  para Ni, e  $114 \pm 13 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $359 \pm 9 \mu\text{g g}^{-1}$  para V, respectivamente.

*Palavras-chave: Níquel; Vanádio; Material particulado atmosférico; HR-CS GF AAS.*

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição atmosférica está pronunciada principalmente em grandes cidades, pelo fato da alta concentração de indústrias nos grandes centros, tráfego intenso e atividades humanas que liberam partículas para a atmosfera. Em contrapartida, a consciência ambiental vem aumentando ao longo dos anos na sociedade para tentar minimizar a quantidade de poluentes liberados. A atmosfera é um meio fácil para as partículas serem transportadas, caracterizando, assim, um problema global.

Uma consequência da poluição atmosférica é a exposição da população a uma grande quantidade de poluentes presentes no material particulado atmosférico, como metais e não-metais, prejudiciais à saúde humana. Dentre os metais que podem estar presentes no meio atmosférico, incluem-se o níquel e vanádio que podem estar em altas concentrações dependendo da região atmosférica em que se encontram.

A determinação de níquel e vanádio em material particulado foi realizada de forma simultânea por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite e análise direta de sólidos. Este trabalho foi de extrema relevância para que se tenha um parecer a respeito da quantidade destes elementos que há no local onde foi coletada a amostra. Desta forma, obtendo resultado acerca da presença de níquel e vanádio na atmosfera, além das suas quantidades, será possível avaliar se são causadores de poluição.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Níquel

O níquel é um elemento presente em grande quantidade na crosta terrestre, estimando-se que cerca de 3% da composição da crosta seja níquel. Na superfície terrestre, está frequentemente ligado ao enxofre, arsênio e antimônio.<sup>1</sup>

É um elemento nutricional essencial para várias espécies de animais, micro-organismos e plantas, no entanto sintomas de toxicidade e deficiência podem ocorrer com pequenas quantidades do elemento.<sup>1</sup>

Na sua forma metálica, é muito usado na indústria para a produção de aço inoxidável e ligas metálicas. Na indústria petrolífera, deriva em grande parte da formação do óleo bruto, onde a partir de sua determinação pode-se dizer muito a respeito da origem do óleo. É um interferente no processo de refino do óleo bruto, afetando a atividade catalítica e conduzindo a reações secundárias indesejáveis. No seu processo de industrialização levou a um aumento de emissão de poluentes para o ecossistema.<sup>2-4</sup>

É um elemento bastante associado com material particulado atmosférico, pelo fato da população estar exposta e inalando esse elemento, que conseqüentemente, pode causar efeitos tóxicos nas vias respiratórias e do sistema imunológico. Segundo o Instituto Nacional do Câncer (INCA), a má qualidade do ar é um fator importante para o câncer ocupacional. A exposição ao ar poluído traz riscos para a saúde, onde o níquel é considerado um agente carcinogênico, quando inalado em excesso.<sup>5</sup>

É emitido para a atmosfera por vias naturais como: erupções vulcânicas, incêndios florestais e poeira de meteoritos; por vias antropogênicas, como por exemplo, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e refinamento.<sup>1</sup>

### 2.2 Vanádio

O vanádio é um metal de transição, encontrado naturalmente em minerais. É um dos 20 elementos mais abundantes na Terra, além de estar bastante distribuído na crosta terrestre.<sup>6</sup>

É caracterizado com elemento traço essencial para plantas e animais, promovendo a síntese da clorofila e o crescimento de animais quando filhotes.<sup>6</sup>

Vanádio é um elemento de interesse ambiental devido à sua variedade de aplicações industriais, e também porque possui pequenos intervalos entre os níveis essenciais e tóxicos em organismos vivos.<sup>7</sup>

O nível de vanádio no ar varia constantemente de acordo a localização e a estação do ano. A combustão de combustíveis fósseis é a principal fonte de emissão de vanádio para a atmosfera, porém erupções vulcânicas, aerossol marinho e poeira continental são fontes naturais de emissão do elemento para o ar atmosférico. Outras fontes antropogênicas que colaboram para a sua emissão para a atmosfera são operações de limpeza de caldeiras, queima de carvão e pelo tráfego de automóveis.<sup>6,</sup>

8

O impacto de vanádio na saúde humana é considerado baixo, pois os níveis de toxicidade de compostos de vanádio são pequenos. Entretanto, as grandes exposições ao pó de compostos do elemento resultam em irritações respiratórias, hemorragia nasal, tosse, dor de garganta e dor no peito. Estes efeitos são observados em trabalhadores expostos a cinzas, ricas em vanádio, a partir do petróleo bruto e outros combustíveis fósseis.<sup>6</sup>

### **2.3 Material Particulado Atmosférico (APM)**

Material particulado atmosférico, (APM), é uma mistura composta de espécies sólidas e líquidas, que entram na atmosfera por vias naturais e/ou antropogênicas.<sup>9</sup> Os materiais emitidos para a atmosfera provêm da combustão incompleta de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, solo, tráfego em estradas, entre outros, que são classificados como partículas primárias. As partículas secundárias são formadas por gases para a conversão das partículas na atmosfera. Quando as partículas primárias e secundárias se unem formam uma espécie de aerossol, que constituem o APM.<sup>10</sup>

A concentração, composição e tamanho das partículas são variáveis, contém propriedades físicas e químicas. A grande exposição ao APM, que dispõe de quantidades de compostos prejudiciais ao organismo humano, é um fator de risco para doenças respiratórias e cardiovasculares.<sup>11</sup> Metais associados a riscos de doenças por APM são relacionados à inalação de partículas durante a respiração, seguidos da deposição de partículas no sistema respiratório humano.<sup>10</sup>

Segundo Mukhtar *et al.*<sup>10</sup>, alguns componentes do APM podem ser classificados como frações carbonadas, componentes inorgânicos, metais traços e espécies iônicas.

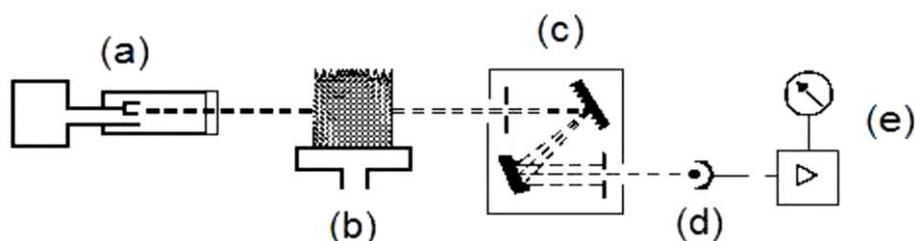
A determinação de níquel e vanádio no APM é dificultada pela utilização de filtros de fibra de vidro, na coleta da amostra, pois pode haver interferências devido à presença de silicatos.<sup>12</sup> A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) torna-se uma técnica atraente e a sua eficiência pode ser aumentada com o uso de análise direta de sólidos.

## 2.4 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS), é uma técnica amplamente difundida para a determinação de elementos traço em diversas amostras. O princípio da técnica consiste em que átomos livres são gerados em um atomizador, sendo capazes de absorver radiação de frequência específica emitida por uma fonte espectral. A absorção é proporcional à concentração dos átomos presentes no caminho óptico, obedecendo aos princípios da lei de Beer, com isso tornando possível a quantificação de elementos traço nas mais diversas amostras.<sup>13</sup>

O instrumento que compõem a técnica possui uma fonte de radiação, atomizador, monocromador, detector e dispositivo de saída, de acordo com a representação na Figura 1.<sup>14</sup>

**Figura 1.** Diagrama de um espectrômetro convencional: (a) fonte de radiação, (b) atomizador, (c) monocromador, (d) detector e (e) dispositivo de saída.<sup>15</sup>



A utilização de diferentes atomizadores proporciona a formação de átomos livres do analito presente na amostra. Os atomizadores mais utilizados em AAS são chama e forno de grafite.<sup>15</sup>

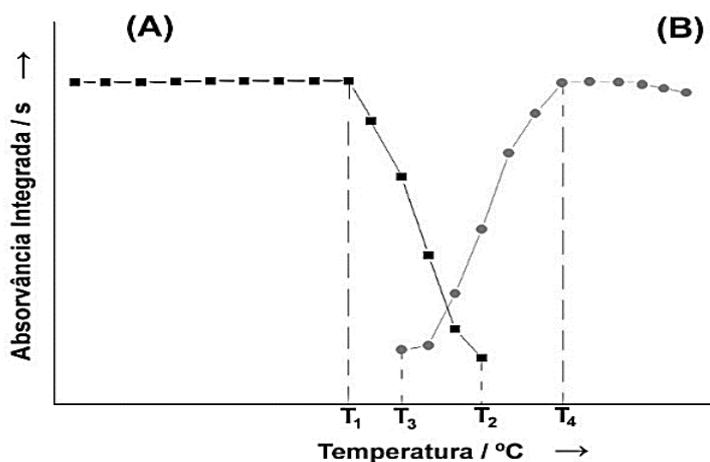
### 2.4.1 Forno de Grafite (GF)

Na GF AAS, o programa de temperatura ocorre em um tubo de grafite, que pode ser aquecido de forma longitudinal ou transversal. O aquecimento longitudinal fornece uma boa sensibilidade do analito. Porém, devido à disposição do mesmo no interior do tubo, a temperatura de aquecimento varia sobre a extensão do tubo de grafite, e assim, não proporciona o melhor ambiente, termicamente homogêneo, na etapa de atomização, possibilitando a recombinação de átomos em moléculas, perdas de analito ou condensação nas extremidades mais frias do tubo. O aquecimento transversal oferece um perfil de temperatura uniforme, proporcionando boas condições para a formação de átomos livres e moléculas, com isso minimizando perdas do analito.<sup>14</sup>

Para que átomos livres sejam formados no tubo de grafite, a amostra deve passar por um programa de temperaturas com as seguintes etapas: secagem (eliminação do solvente), pirólise (eliminação da matriz), atomização (conversão do analito em átomos livres) e limpeza (remoção de resíduos).<sup>15</sup> O programa de temperaturas das etapas de pirólise e atomização necessita ser otimizado de acordo com o analito, conforme apresentado na Figura 2.

Na curva A, a temperatura de atomização tem valor fixo e a temperatura de pirólise é variável.  $T_1$  é a temperatura máxima de pirólise que fornece o maior valor em absorvância sem que haja perda de sinal para o analito, por isso, considera-se a temperatura ótima para a pirólise. Na curva B, a temperatura de pirólise possui o valor fixo e a temperatura de atomização é variável,  $T_4$  é a temperatura ótima de atomização, pelo fato de ser a menor temperatura que produz o melhor sinal analítico, é a temperatura que possui energia suficiente para converter o analito para o estado vapor, assim gerando átomos livres.<sup>15</sup>

**Figura 2.** Otimização das temperaturas (A) de pirólise e (B) de atomização.<sup>14</sup>



Durante a análise, há dois fluxos de gás inerte de proteção e de arraste. O fluxo externo evita tanto a oxidação do tubo de grafite por meio do contato com o oxigênio da atmosfera. O fluxo interno elimina os vapores gerados pela matriz da amostra nas etapas de secagem, pirólise e limpeza, e evita também a combustão do grafite a alta temperatura, arrastando para fora do forno concomitantes vaporizados antes da etapa de atomização. Durante a etapa de atomização o fluxo de gás é interrompido, para que os átomos livres não sejam arrastados para fora do tubo de grafite. O gás de proteção e arraste mais utilizado é o argônio.<sup>16</sup>

Um tubo de grafite aquecido transversalmente com plataforma de L'vov é utilizado frequentemente para propiciar um aquecimento homogêneo da amostra e causar um retardo concomitante da atomização, assim, minimizando interferências na fase gasosa.<sup>14</sup>

Para equipamentos que permitem a análise direta de sólidos, a utilização da plataforma é essencial, de modo que é usada como suporte para a pesagem da amostra, além de introduzida no forno de grafite para ser submetido ao programa de temperaturas.

A utilização de modificadores químicos durante uma análise por GF AAS é, na maioria das vezes, uma condição fundamental. Esses permitem maiores temperaturas de pirólise, por converter o analito na sua forma menos volátil para evitar sua perda, ou manter os interferentes em uma forma mais volátil.<sup>17</sup>

Quando se compara a técnica de GF AAS com outras técnicas de AAS, como a atomização em chama, percebem-se algumas vantagens como alta sensibilidade,

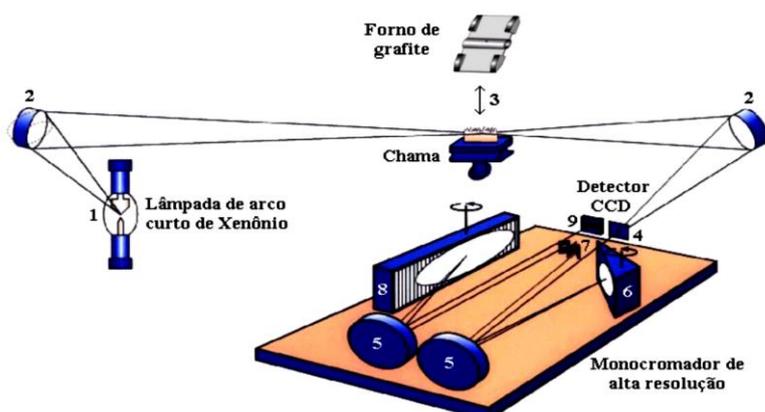
uso de mínima quantidade de amostra, maior tempo de permanência dos átomos no feixe óptico e a possibilidade de análise direta de sólidos.

#### 2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

Os primeiros equipamentos de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) surgiram com a necessidade de solucionar problemas como a baixa intensidade de emissão dos instrumentos de fonte de linha na região do UV, a impossibilidade de realizar determinações multielementares e também a indisponibilidade de lâmpadas para alguns elementos.<sup>18</sup>

O primeiro instrumento de HR-CS AAS foi descrito em 1996, com a configuração próxima à atualmente utilizada, mostrada na Figura 3. O equipamento difere dos instrumentos convencionais pelo fato de possuir uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade, que emite uma radiação contínua de 190 a 900 nm; um monocromador duplo, constituído de um pré-monocromador com prisma *Littrow* desempenhando um papel de pré-dispersor e um monocromador com rede *echelle* que fornece alta resolução; um dispositivo com arranjo de carga acoplada (CCD) onde cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores que funcionam de maneira simultânea e independentes, sendo que 200 destes são utilizados com propósitos analíticos.<sup>13, 18</sup>

**Figura 3.** Representação esquemática de um instrumento de HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elípticos, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma *Littrow*, (7) fenda intermediária, (8) rede *echelle* e (9) detector CCD.<sup>18</sup>



A técnica apresenta como principais benefícios a visibilidade do ambiente espectral em torno da linha analítica em alta resolução, permitindo a avaliação de efeitos, como a natureza do fundo causado pela matriz da amostra; capacidade de correção de fundo, assim, tornando ideal para a análise direta de amostras complexas, como os sólidos; melhor razão sinal-ruído devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio; software que possibilita armazenar espectros e permite o reprocessamento pós-leitura dos sinais, podendo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração.<sup>19</sup>

Uma das melhores vantagens de HR-CS AAS em relação a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) resulta do sistema de correção de fundo. Devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, o fundo e sua distribuição espectral se tornam visíveis, facilitando consideravelmente tomar medidas apropriadas para sua correção. A medida da absorção e do fundo é estritamente simultânea, sendo uma segunda vantagem, porque permite a visualização dos sinais de fundo.<sup>13, 20</sup>

Com a técnica há possibilidade de realizar determinações simultâneas multielementar a partir de uma única fonte de radiação para vários analitos, cujas linhas de absorção se encontram no mesmo intervalo espectral.<sup>19</sup>

## **2.5 Determinação Simultânea**

A determinação simultânea, hoje em dia, está em um potencial crescimento, porque é uma técnica bastante atrativa, pelo fato de permitir determinações multielementares.

A determinação multielementar não é possível por LS AAS, porque esta técnica utiliza apenas uma lâmpada que emite radiação específica para linhas de absorção de um único elemento, desta maneira s[ó] é possível a determinação simultânea de um elemento com linhas secundárias.

Por HR-CS GF AAS, esse método não é limitado, devido às suas características instrumentais, já que apresenta um detector com 512 pixel, dos quais somente 200 pixels são utilizados para propósitos analíticos, enquanto os restantes são utilizados para correções internas. O equipamento possui uma resolução excepcional, onde cada pixel monitora apenas alguns picômetros, significando que o instrumento só permite o monitoramento simultâneo de uma pequena parte do

espectro, 0,2 – 0,3 nm na região do UV, desta forma apenas alguns elementos podem ser determinados.<sup>21</sup>

As vantagens para realizar a determinação simultânea multielementar por HR-CS GF AAS são: este instrumento é adequado para monitorar linhas secundárias, o que é frequentemente requerido para este método; o segundo aspecto importante é que ambos os elementos não precisam apresentar a mesma sensibilidade, ou seja, a sensibilidade de um não afeta a do outro.<sup>21</sup>

Os requisitos para o desenvolvimento de um método multielementar são: necessidade de encontrar linhas atômicas próximas, na região de 0,2 a 1,0 nm; as linhas selecionadas devem ser adequadas para o tipo amostra analisada, como a análise direta de sólidos, sem afetar a sensibilidade; elementos que apresentam comportamento termoquímico semelhante são simples para o desenvolvimento do método, porém para elementos com comportamentos diferentes, como os refratários e os voláteis, uma alternativa é a utilização de um modificador químico compatível para os dois elementos, para que ambos sejam estabilizados termicamente, sem que a intensidade do sinal para ambos diminua.<sup>21</sup>

## **2.6 Análise Direta de Sólidos (SS)**

A análise direta de sólidos (SS), quando aliada à técnica analítica adequada para tal propósito, possui diversas vantagens em relação a procedimentos que envolvem digestão ácida ou outros métodos de dissolução.

Em outras técnicas, como por exemplo espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), técnicas eletroanalíticas e de separações, as amostras sólidas geralmente são convertidas em soluções aquosas por meio de procedimentos clássicos, como digestão ou dissolução ácida. Porém, esses procedimentos são suscetíveis à contaminação ou perdas por volatilização, podendo afetar diretamente a exatidão e precisão dos resultados.<sup>18</sup>

Embora a análise direta de sólidos apresente diversos aspectos importantes, esta técnica depende muito do tipo de amostra que está sendo analisada, o analito que está sendo determinado e sua concentração, e requisitos específicos para a velocidade de análise. Os pontos positivos para a análise direta de sólidos são: análise rápidas com mínimo preparo de amostra; análises mais sensíveis; riscos de perdas

por contaminação são mínimos; uso de reagentes corrosivos e potencialmente perigosos são evitados, reduzindo o desperdício e contaminação por reagentes e contribuindo com o meio ambiente.<sup>19</sup>

A HR-CS GF AAS é uma técnica adequada para a análise direta de sólidos, pelo fato do seu programa de temperatura permitir o pré-tratamento térmico da amostra, facilitando a remoção de parte dos contaminantes que podem provocar interferências durante a atomização. Apresenta boa sensibilidade e seletividade permitindo também a determinação simultânea de elementos que estejam presentes na mesma amostra. Pelo fato das pesagens dos sólidos serem realizadas diretamente nas plataformas de grafite, onde posteriormente são introduzidas no atomizador, e a adequada otimização do programa de aquecimento aliada ao uso de modificadores químicos, possibilitam, na maioria das vezes, a calibração do equipamento com soluções aquosas.<sup>18</sup>

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método analítico para a determinação simultânea de níquel e vanádio, em material particulado atmosférico por meio da análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Otimização do programa de temperatura através de curvas de pirólise e atomização em padrão aquoso e na amostra;
- Efetuar estudos com o uso de modificadores químicos e tubos de grafite com e sem plataforma;
- Verificar a sensibilidade da curva de calibração utilizando amostras sólidas e comparar com a curva de calibração com padrões aquosos.
- Realizar a verificação da exatidão do método proposto com a utilização de materiais de referência certificados e parâmetros de mérito;
- Aplicação do método desenvolvido nas amostras reais de material particulado atmosférico.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Equipamento

Todas as medidas foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) que possui dois tipos de atomizadores em diferentes compartimentos: chama e forno de grafite. O instrumento é equipado com uma lâmpada de xenônio de arco curto de 300 W, operando em modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua para o comprimento de onda entre 189 e 900 nm; um monocromador duplo de alta resolução, que consiste em um prisma e uma rede *echelle*.

Para todas as análises utilizou-se a técnica de atomização em forno de grafite. Um sistema manual para introdução de amostra sólida SSA 6 (Analytik Jena AG), consistindo em uma pinça pré-ajustada, usado para introduzir a plataforma de amostragem sólida (Analytik Jena AG, Part No. 407-152.023) em um tubo de grafite transversal sem orifício de injeção (Analytik Jena AG, Part No. 407-A81.303) para análise direta de sólidos.

Foram pesadas cerca de 0,200 mg de amostras em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) diretamente nas plataformas de amostragem sólida. Foram usados tubos de grafite com recobrimento pirolítico e sem plataforma PIN integrada (Analytik jena AG, Part No. 407-A81.025) para as medidas com padrão aquoso de Ni e V, sendo pipetado um volume de 10  $\mu$ L. A absorbância integrada de três pixels foi considerada ("peak volume selected absorbance, PVSA,  $A_{\Sigma 3, \text{int}}$ ), resultando em uma melhor razão sinal/ruído.<sup>22</sup> Argônio com pureza elevada foi utilizado como gás de proteção e purga.

Na determinação simultânea de Ni e V utilizou-se as linhas secundárias de absorção em 305,4357 nm e 305,6385 nm, respectivamente, com o programa de temperatura otimizado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Programa de temperatura utilizado para a determinação simultânea de Ni e V por HR-CS GF AAS.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Permanência / s
Secagem	100	5	15
Secagem	150	10	10
Pirólise	900	100	10
Atomização	2600	3000	10
Limpeza	2700	500	5

## 4.2 Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Água deionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm foi utilizado para o preparo das soluções padrões de Ni e V e das soluções de calibração.

Os padrões usados foram preparados através de diluições a partir de uma solução estoque. Soluções estoques de 1000 mg/L de Ni (SpecSol, Coral Gables, Estados Unidos) e V (Sigma-Aldrich, Sintra, Portugal) foram utilizadas para preparar a solução padrão utilizada durante a otimização das curvas de pirólise e atomização e curva de calibração. O modificador permanente estudado foi a Pt. Uma solução estoque contendo 1000 mg/L (Sigma-Aldrich, Sintra, Portugal) do modificador em estudo foi usada para o recobrimento de cada plataforma. Dez injeções repetidas de 40 µL da solução estoque, seguida por um programa de temperatura, foi utilizada para recobrir o tubo de grafite, com um total de 400 µg de modificador.

Para verificação da exatidão do método utilizou-se material de referência certificado (CRM): NIST 1648a, “Material Particulado Urbano” e NIST 1649a, “pó urbano” (National Institute for Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, EUA).

## 4.3 Preparo da Amostra

As amostras de material particulado atmosférico foram coletadas em diferentes lugares da cidade de Buenos Aires, Argentina, em filtros de fibra de vidro livres de cinza usando uma bomba coletora de ar (SIBATA, HV 1000F, JAPÃO) com um

cabeçote de PM-10 para excluir partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ . A vazão de captura de amostra foi de 1000 L  $\text{min}^{-1}$  e o tempo de coleta foi de 24 horas, resultando em uma média de ar coletado e filtrado em 1440  $\text{m}^3$  a cada 24 horas.

No laboratório, os filtros do APM passaram por um aquecimento em estufa com uma temperatura de 50 °C a 60 °C por 120 minutos. A homogeneidade foi investigada cortando os filtros em oito partes de tamanho similar. Os sub-pedaços foram macerados manualmente em um gral de ágata com pistilo e mantidos em tubos de polietileno.

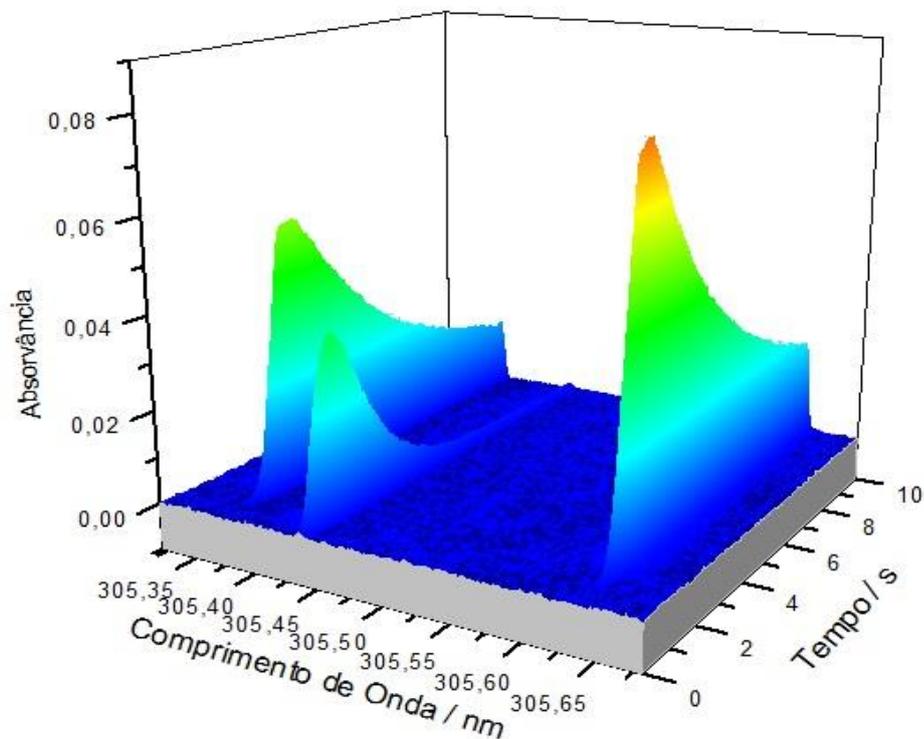
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Seleção do Comprimento de Onda

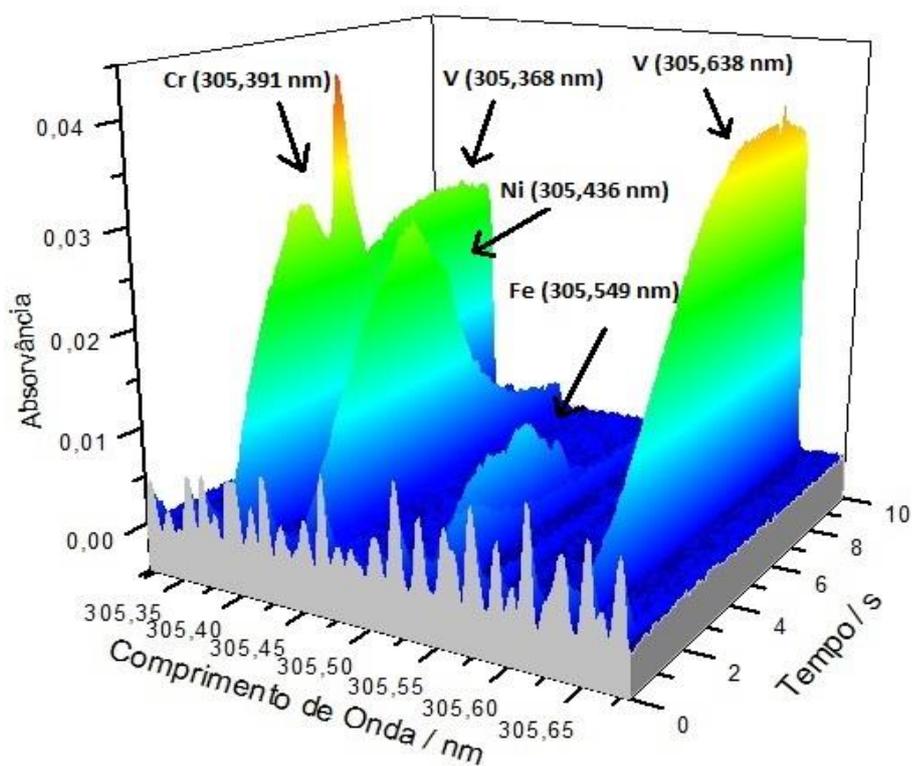
A determinação simultânea de níquel e vanádio é possível desde que as linhas espectrais de ambos os elementos sejam avaliadas na mesma janela espectral, em um intervalo de 0,4 nm. Nos comprimentos de onda de 305,436 nm e 305,638 nm, para níquel e vanádio, respectivamente, essa condição foi encontrada. Com a alta intensidade de emissão proporcionada pela lâmpada de arco curto de xenônio aliada com o detector CCD é possível a visualização do ambiente espectral de  $\pm 200$  pm ao redor da linha analítica na região do ultravioleta e  $\pm 500$  pm na região visível na janela espectral.

A Figura 4 mostra um espectro tridimensional para níquel e vanádio em padrão aquoso. Percebe-se que na vizinhança espectral há ainda outra linha secundária de vanádio em 305,369 nm, próxima da linha do níquel, porém, não pode ser usada, pelo fato de uma linha secundária de cromo absorver a radiação quase coincidentemente com essa linha do V, causando uma interferência espectral, como é mostrado na Figura 5, em um espectro tridimensional de níquel e vanádio com CRM NIST 1648a. Não foi escolhido o comprimento de onda de 305,369 nm para realizar a determinação de V, todavia, caso fosse necessário a utilização da linha secundária do V em 305,369 nm, a técnica de HR-CS GF AAS possibilitaria tal separação espectral através do método de algoritmos de mínimos quadrados. A realização de um espectro de referência do Cr e sua subtração do espectro da amostra poderia ser facilmente utilizada para tal propósito.

**Figura 4.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para níquel e vanádio em padrão aquoso, na vizinhança das linhas analíticas em 305,436 nm e 305,638 nm,  $T_{py} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.** Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para níquel e vanádio com CRM NIST 1648a, na vizinhança das linhas analítica em 305,436 nm e 305,638 nm,  $T_{py} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{at} = 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



A Figura 5 mostra a proximidade entre as linhas secundárias de cromo e vanádio, entretanto, essas linhas não interferem na linha espectral do níquel, possibilitando com nitidez a determinação de Ni nas amostras de APM.

Outro ponto a ser observado na Figura 5 é a presença de uma linha de ferro em 305,549 nm. Esta linha de ferro não causou interferência em nenhum dos elementos que foram analisados, desta maneira não foi necessário procurar outra linha analítica para a determinação simultânea de níquel e vanádio.

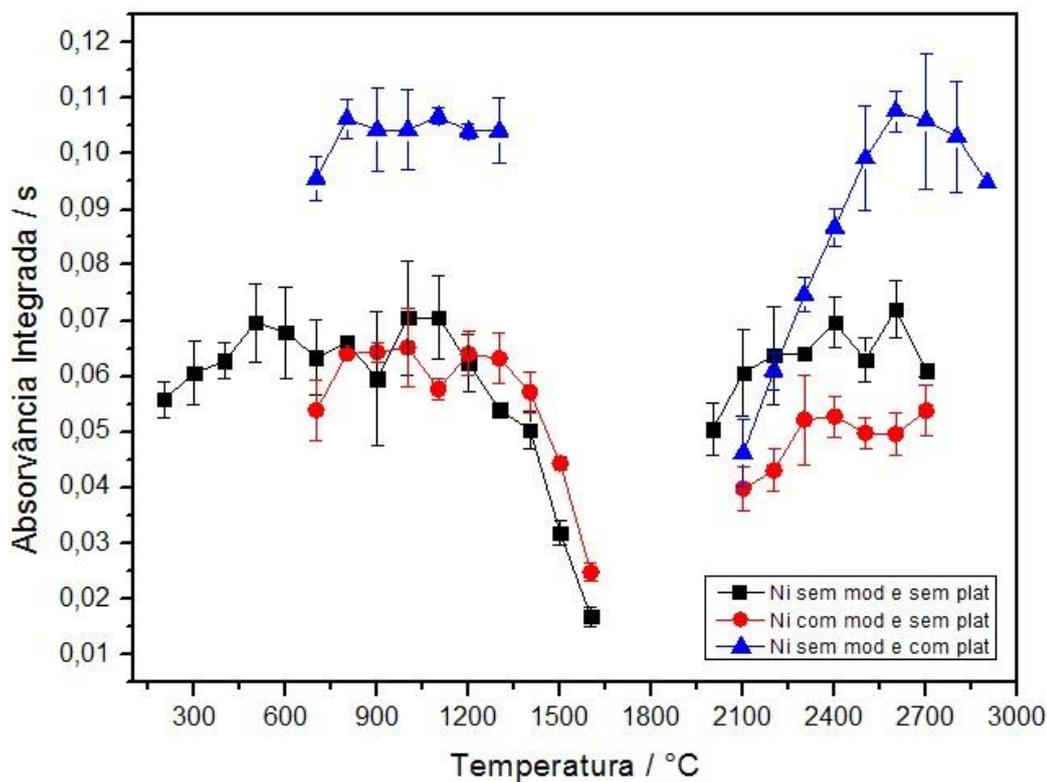
O espectro da Figura 5 mostra ainda a presença de um fundo estruturado não específico logo no início da atomização, possivelmente provocado pelo espalhamento da radiação por partículas, fenômeno que pode acontecer em análise direta de amostras sólidas, já relatados em outros trabalhos da literatura.<sup>23</sup> Esses eventos, quando não são compensados pelo sistema de correção de fundo contínuo em HR-CS AAS, podem ser corrigidos através de uma separação temporal do sinal do analito e do fundo estruturado, aplicando um *delay* no programa de temperatura e, assim, pode-se avaliar os elementos de interesse. Para aplicação desse método é necessário que o analito e o fundo apareçam em momentos distintos durante a etapa de atomização, como neste caso, onde a matriz é mais volátil que o analito.

A linha espectral do vanádio que foi monitorada proporcionou um sinal com grande intensidade, porém, apresentou um espectro com perfil de cauda alongada, ou seja, o sinal do vanádio não volta para a linha base, diferente do espectro observado para o Ni, que apresenta um sinal em formato de uma gaussiana. Esta observação está associada ao caráter refratário e por formar carbetos de elevado ponto de fusão com o carbono do grafite do elemento V, que é mais pronunciado do que no níquel. Sua determinação realizada em um tubo de grafite com uma plataforma de L'Vov de amostragem sólida fornece ainda maior estabilidade térmica, permanecendo retido na plataforma por mais tempo. Uma maneira para que isso fosse evitado seria a utilização de tubos de grafite sem plataforma, uma prática difícil de ser executada por SS GF AAS.

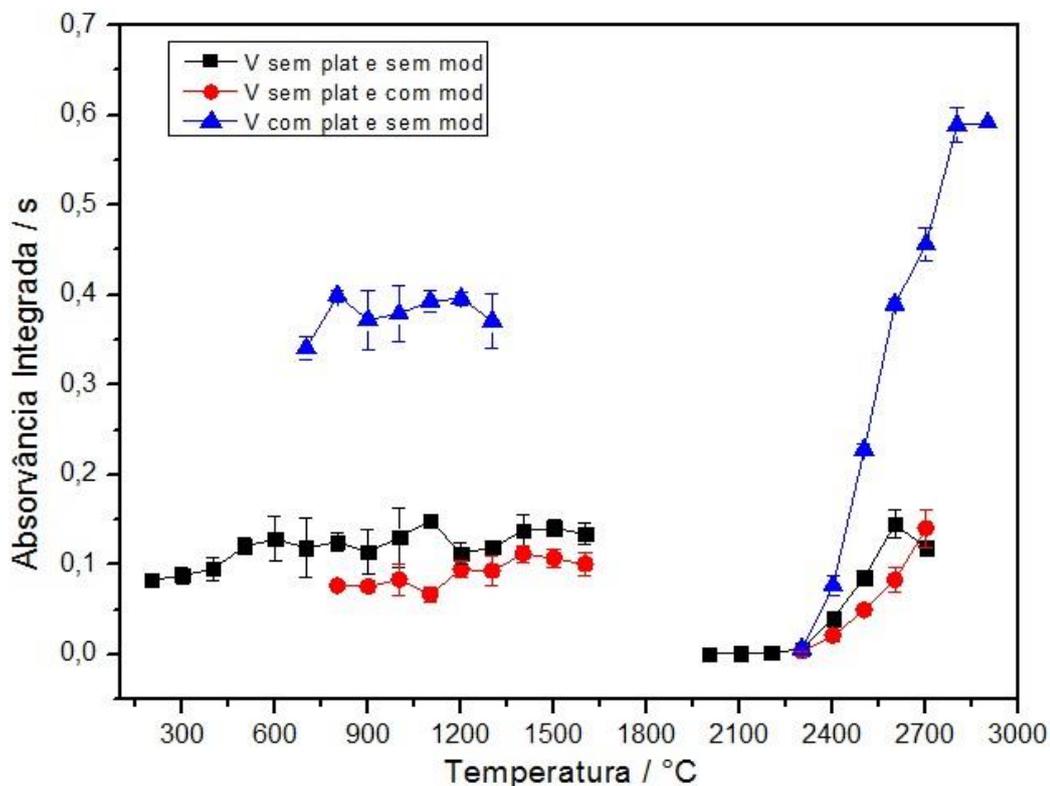
## 5.2 Curvas de Pirólise e Atomização

O programa de temperatura foi otimizado a partir das temperaturas de pirólise e atomização. Para as otimizações com padrão aquoso, três condições foram avaliadas: temperatura de pirólise e atomização em tubo de grafite sem plataforma; tubo de grafite sem plataforma com a utilização de platina como modificador químico; tubo de grafite com plataforma de amostragem sólida. As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas de pirólise e atomização com as condições estudadas.

**Figura 6.** Curvas de pirólise e atomização para Ni (■) sem modificador e sem plataforma, (●) com modificador Pt e sem plataforma e (▲) sem modificador e com plataforma, para padrão aquoso de Ni e V de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 7.** Curvas de pirólise e atomização para V (■) sem plataforma e sem modificador, (●) sem plataforma e com modificador e (▲) com plataforma e sem modificador, para padrão aquoso de Ni e V de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ .



Como ambos os elementos são refratários, a melhor condição para que as temperaturas fossem otimizadas seria utilizando um tubo de grafite sem plataforma, porém, a partir das Figuras 6 e 7 é possível perceber que nesta condição o sinal analítico apresentou baixa intensidade e menor sensibilidade para os analitos. Com o uso de plataforma de grafite para análise por SS foi observado o maior sinal analítico para ambos os elementos. Isso porque a plataforma de grafite fornece uma maior estabilidade para o sinal do analito e maior tempo de residência dos analitos no volume do caminho óptico. Porém, o uso de plataforma de grafite foi prejudicial para o perfil alargado do sinal analítico do elemento V. Os desvios padrões relativos (RSD) das medidas de absorvância integrada nas curvas de pirólise e atomização para o Ni foram mais pronunciados que para o V. Esse fato pode ser explicado devido à deterioração rápida da plataforma de grafite quando aplicadas altas temperaturas de atomização. Como o sinal analítico do V apresentou um perfil mais alargado, esse efeito da ausência de repetitividade observado para o elemento Ni, não foi tão pronunciado quando comparado aos valores de absorvância integrada do V. No estudo de platina como modificador químico, utilizou-se um tubo de grafite sem

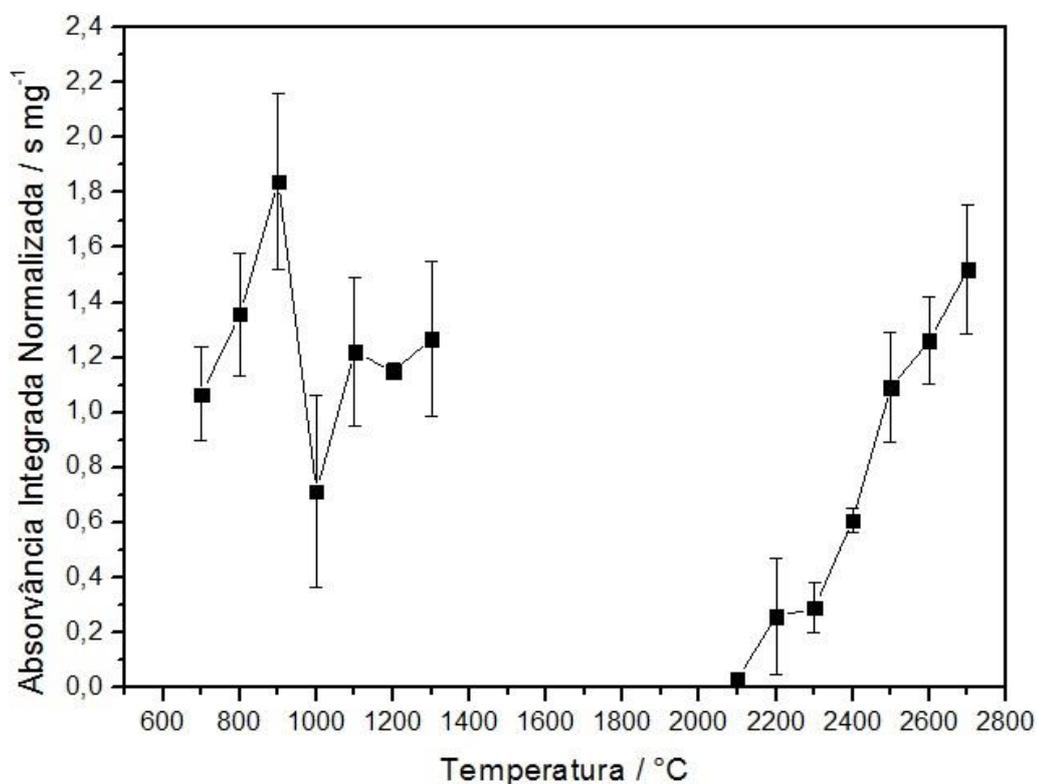
plataforma, pois é relatado que a platina e elementos de seu grupo elevam a temperatura de pirólise.<sup>24</sup> Esta observação pode ser afirmada, porém, o sinal analítico não apresentou uma boa intensidade de absorvância integrada para ambos elementos.

A utilização de um tubo de grafite com plataforma de L'Vov para amostragem sólida foi escolhida, pois o objetivo do método é o desenvolvimento de metodologia para análise de amostras sólidas. Com isso, essa foi a melhor condição estudada, por apresentar os melhores sinais analíticos com maiores intensidades, menores desvios em relação as demais condições. Desta forma, a temperatura de pirólise escolhida, para padrão aquoso foi de 1200 °C. É reportado na literatura, que a temperatura ótima de atomização para Ni e V é alta, pois tais elementos são formadores de carbetos e interagem fortemente com o carbono do forno de grafite. Esta informação é verificada em todas as curvas de atomização para ambos os elementos, sendo que a temperatura ótima de atomização escolhida foi de 2600 °C.<sup>3, 25</sup>

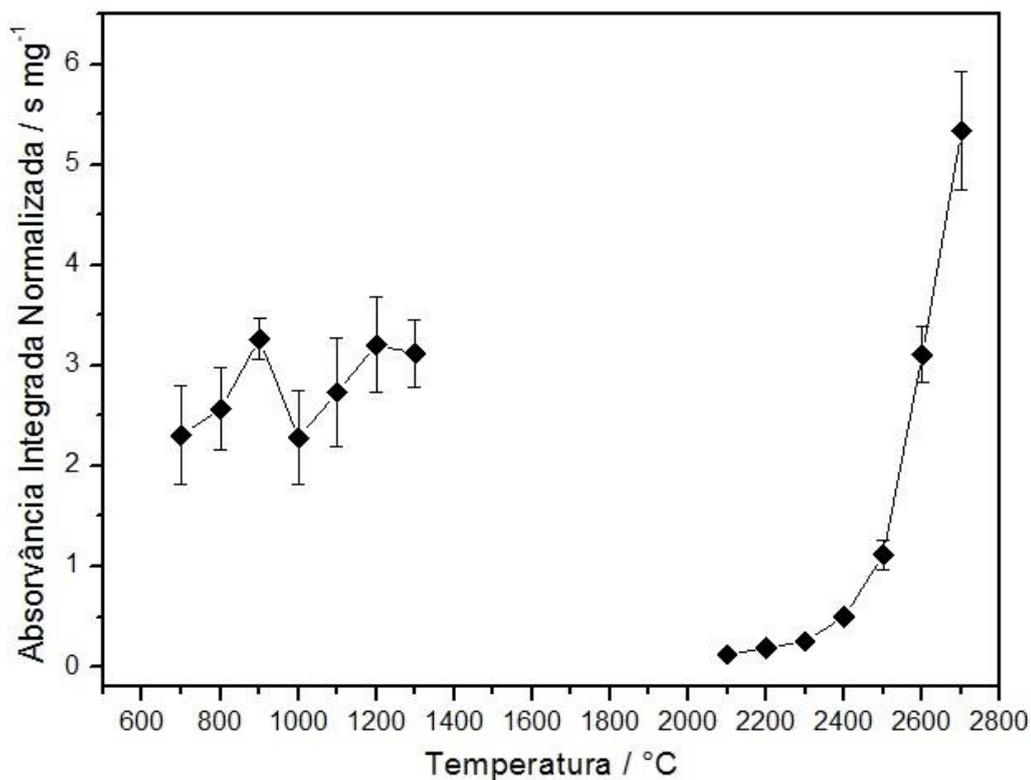
Uma quarta condição poderia ter sido realizada que seria a utilização de plataforma de L'vov e modificador permanente. Como a plataforma de L'vov e o modificador permanente são utilizados para aumentar a estabilidade térmica do analito e o Ni e V são elementos refratários e formadores de carbetos, para esta condição ser utilizada, a temperatura de atomização teria um valor muito alto, para assim, conseguir a formação de átomos livres.

Como as temperaturas ótimas de pirólise e atomização para padrão aquoso foi com tubo de grafite com plataforma de L'Vov para amostragem sólida, também foi realizada uma curva de pirólise e atomização com essa condição utilizando uma CRM de APM para a otimização, tal como é apresentado nas Figuras 8 e 9.

**Figura 8.** Curvas de pirólise e atomização para Ni com CRM NIST 1648a pesando aproximadamente 0,200 mg.



**Figura 9.** Curva de pirólise e atomização para V com CRM NIST 1648a pesando aproximadamente 0,200 mg.



As curvas de pirólise e atomização com o CRM apresentaram sinais analíticos melhores do que para os padrões aquosos, porém, verificou-se uma baixa precisão entre as medidas de absorvância integrada normalizada, o que resultou em desvio padrão (SD) elevado quando comparado às medidas de absorvância para os padrões de Ni e V em solução aquosa. Este resultado já era previsto, pois representa uma característica intimamente associada à heterogeneidade natural das amostras sólidas. Cada medida de absorvância é utilizado valores diferentes de massa da amostra de CRM, desta forma, para minimizar o SD é necessário normalizar os valores de absorvância em cada medida com relação à massa pesada, assim, obtendo resultados mais próximos em cada replicata. Novamente, os maiores valores de SD são observados para o Ni. A temperatura ótima de compromisso para ambos os elementos foi de 900 °C para a pirólise e 2600 °C para a atomização.

Considerando que o método foi desenvolvido para análise direta de sólidos, a condição de compromisso, para o programa de temperaturas, definida como ótima foi obtida na curva de pirólise e atomização com CRM. Assim, foi realizada as curvas de calibração e determinado os parâmetros de mérito.

### **5.3 Estudo Comparativo da Curva de Calibração**

Um estudo comparativo de curvas de calibração foi realizado para avaliar a melhor técnica de calibração, envolvendo curva de calibração com padrão aquoso de Ni e V e curva de calibração com CRM NIST 1648a. Nas Figuras 10 e 11 podem ser observadas as curvas de calibração para os elementos níquel e vanádio.

Figura 10. Curvas de calibração com padrão aquoso (●) e com CRM (■) para Ni.

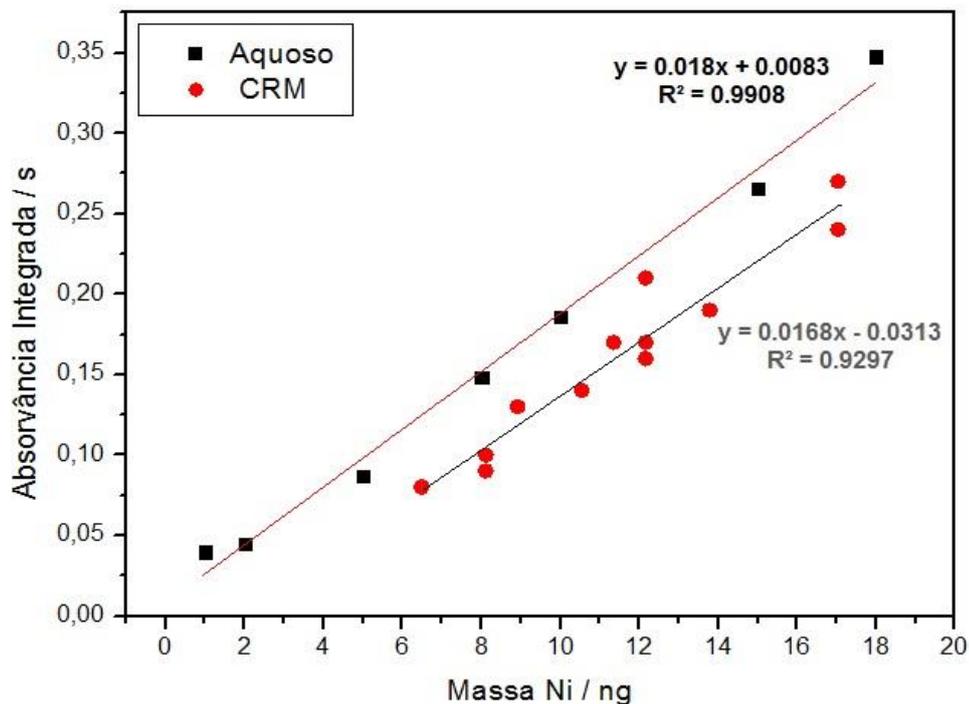
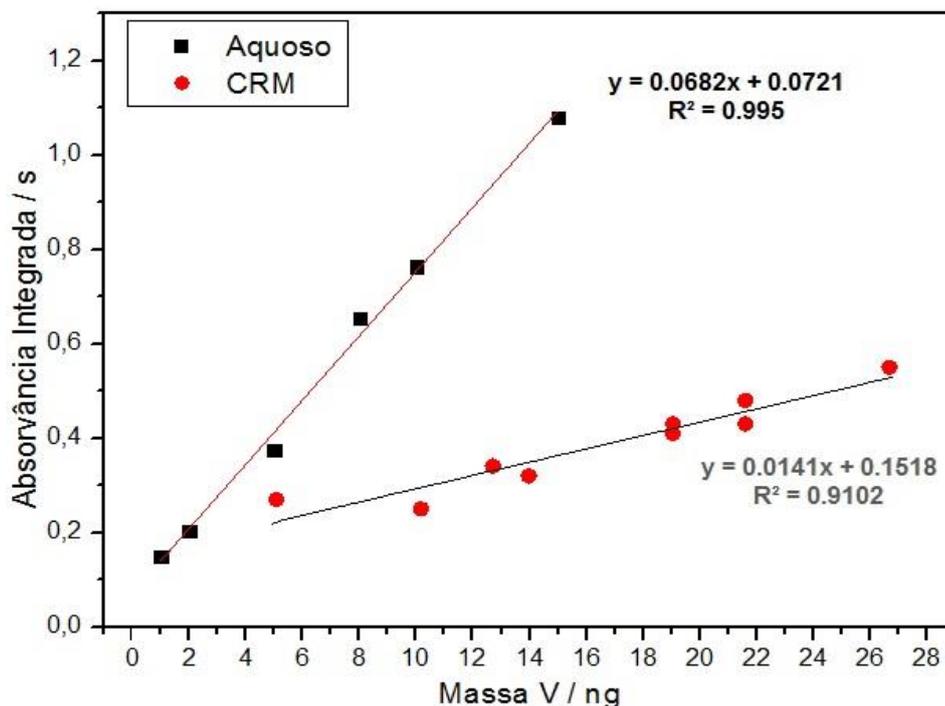


Figura 11. Curvas de calibração com padrão aquoso (■) e com CRM (●) para V.



Para o níquel, a curva de calibração com padrão aquoso e com CRM apresentaram aproximadamente a mesma inclinação, porque a diferença de sensibilidade entre as curvas é inferior a 10%, referindo-se que resultados para amostras reais não possuirão diferença significativa caso a curva de calibração em padrão aquoso seja escolhida.

Para o vanádio a intensidade e a sensibilidade para as curvas de padrão aquoso e com CRM foram diferentes. Assim, os resultados nas amostras reais teriam diferenças significativas e, desta forma, a exatidão do método para o vanádio estaria seriamente afetada.

Desta maneira, a curva de calibração mais adequada e que coincide com os valores de referência é a curva de calibração sólida com CRM, sendo empregada para realizar as determinações simultâneas nas amostras de APM.

#### 5.4 Parâmetros de Mérito

Após o programa de temperatura ser otimizado e as curvas de calibração definidas, os parâmetros de mérito foram determinados. Os parâmetros de mérito obtidos (equações de regressão linear, coeficiente de correlação, LOD e LOQ) para níquel e vanádio são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Ni e V por HR-CS GF AAS por análise direta de sólidos.

Parâmetros de mérito	Ni	V
Equação da reta	$y=0,0168x - 0,0313$	$y=0,0141x + 0,1518$
LOD / ng	0,4	3
LOQ / ng	1,4	11
Faixa linear / ng	6 - 17	10 - 27
$r^2$	0,9297	0,9102

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados com base nas equações (1) e (2) apresentadas:

$$(1) \text{ LOD} = 3 s / a \quad (2) \text{ LOQ} = 10 s / a$$

Onde  $s$  é o desvio padrão de dez medidas do branco e  $a$  representa a inclinação da curva de calibração.

As análises foram realizadas com linhas secundárias que apresentam sensibilidade de 13% e 20% para níquel e vanádio, respectivamente, em relação às linhas principais. Para realizar uma breve comparação, Vale *et al.*<sup>3</sup> publicou na literatura um método para níquel cujo LOD foi de 0,22 ng com a linha principal

utilizando amostra de petróleo. Comparando o LOD obtido por Vale *et al.* ao de uma linha secundária, como é apresentado neste trabalho, é possível demonstrar que o método desenvolvido para determinação de níquel é suficientemente adequando, os LOD e LOQ obtidos relativamente baixos, mostrando que a sensibilidade do método é apropriada para determinação de Ni em material particulado. Para vanádio também é observado que o método é adequado para análise de material particulado, porém não é possível compará-lo a sensibilidade obtida por uma linha principal, até porque sua sensibilidade é 20% menor. Entretanto, quando comparado com a mesma linha secundária utilizada, os LOD e LOQ foram aceitáveis. <sup>4</sup>

### 5.5 Verificação da Exatidão

A verificação da exatidão do método foi realizada através de medidas para a determinação simultânea de níquel e vanádio em amostras de materiais de referência certificado. Os valores encontrados apresentaram uma concordância com os valores certificados, a um nível de 95% de confiança, indicando a boa exatidão do método utilizando calibração com CRM. A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados.

**Tabela 3.** Valores determinados e certificados nas amostras NIST 1648a e NIST 1649a.

CRM	Ni / $\mu\text{g g}^{-1}$		V / $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Valor certificado	Valor determinado	Valor certificado	Valor determinado
NIST 1648a	81,1 $\pm$ 6,8	*102,9 $\pm$ 11,2	127 $\pm$ 11	*114 $\pm$ 13
NIST 1649a	160 $\pm$ 7	160,8 $\pm$ 28	345 $\pm$ 13	359 $\pm$ 9

\*Apenas valor de informação – utilizado na curva de calibração.

Observando a Tabela 3 é possível verificar que o método desenvolvido apresentou RSD (%) entre 3% e 17%. Isso porque a determinação de elementos traço através da técnica de SS GF AAS, inevitavelmente, apresenta maiores RSD e baixa precisão quando comparada à análise de amostras em solução aquosa. Entretanto, deseja-se obter resultados exatos, mesmo acompanhados de RSD mais elevados, do

que se alcançar um RSD relativamente baixo expresso para um resultado afetado por um erro sistemático proveniente da perda ou contaminação da amostra decorrente de um longo procedimento de pré-tratamento. Outra informação importante que os valores de RSD podem fornecer são as características quanto à heterogeneidade das amostras.

Com os resultados determinados, foi realizado um teste estatístico comparando os valores certificados e os valores obtidos experimentalmente, onde neste teste compara-se os resultados calculados para um valor de  $t$  (valor absoluto) com valor de  $t$  tabelado (Anexo 1) em um grau de liberdade igual a 2 ( $n=3$ ). Como os valores absolutos são menores que o valor de  $t$  tabelado, pode-se dizer que não há diferença significativa entre a média determinada e a média certificada.<sup>26</sup> Desta maneira, pode-se dizer que os resultados encontrados pela determinação simultânea de Ni e V por HR-CS GF AAS com análise direta de sólidos são estatisticamente concordantes e satisfatórios para amostra de APM.

## **5.6 Aplicação Analítica**

O método proposto para a determinação simultânea de níquel e vanádio foi aplicado em duas amostras de APM. Ambas as amostras foram divididas em oito partes, para assim, realizar um estudo da homogeneidade e quantidade dos elementos em estudo. Entretanto, não foi possível executar o estudo da homogeneidade. A quantificação das amostras apresentou resultados abaixo do limite de detecção do método.

Um dos possíveis motivos para a quantificação estar abaixo do limite de detecção é que os analitos estejam em baixas concentrações na amostra, o local de coleta dos filtros não é uma região com indústrias que trabalham com metais, como indústrias petrolíferas e de ligas metálicas, e também não aconteceu desastres ambientais que colaboram para a emissão de níquel e vanádio para a atmosfera.

## 6 CONCLUSÕES

A partir da determinação simultânea de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite por análise direta de sólidos, desenvolveu-se um método simples, rápido e exato.

A utilização da análise direta de sólidos apresenta uma vantagem grande em relação a outros métodos de análise, porque não requer o uso de reagentes tóxicos e corrosivos, além de não produzir resíduos que podem ser prejudiciais ao meio ambiente e também a amostra não precisa de um pré-tratamento químico e/ou térmico. Outro ponto vantajoso é que foi possível otimizar o programa de temperatura com a amostra certificada, assim, o método se ajusta melhor à amostra real.

Não foi possível realizar a calibração com padrão aquoso para vanádio, porém por se tratar de sólido, as curvas de calibração obtidas foram satisfatórias, além de ser possível realizar a exatidão do método, LOD, LOQ que apresentaram bons resultados, demonstrando a sensibilidade do método desenvolvido.

Duas amostras reais foram quantificadas pelo método, porém com resultados abaixo do limite de detecção, mostrando-se assim que o método é eficiente, além do local de coleta das amostras não possuírem níveis de níquel e vanádio, sendo assim a população não está muito exposta e também não corre risco de obterem doenças resultantes destes elementos no material particulado atmosférico.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup> CEMPEL, M., NIKEL, G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, 3, 375-382, 2006.

<sup>2</sup> AVZIANOVA, E., BROOKS, S.D. Analysis of nickel (II) in particulate matter by Raman microspectroscopy. **Journal of Aerosol Science**, 67, 207-214, 2014.

<sup>3</sup> VALE, M.G.R, DAMIN, I.C.F., KLASSEN, A., SILVA, M.M., WELZ, B., SILVA, A.F., LEPRI, F.G., BORGES, D.L.G., HEITMANN, U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, 77, 131-140, 2004.

<sup>4</sup> QUADROS, D.P.C., CHAVES, E.S., LEPRI, F.G., BORGES, D.L.G., WELZ, B., BECKER-ROSS, H., CURTIUS, A.J. Evaluation Of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Sample by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy Fuels**, 24, 5907-5911, 2010.

<sup>5</sup>INCA. Disponível em: [http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/cancer/site/prevencao-fatores-de-risco/fatores\\_ocupacionais](http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/cancer/site/prevencao-fatores-de-risco/fatores_ocupacionais)>. Acessado em 04 de maio de 2016.

<sup>6</sup> AMORIM, F.A.C., WELZ, B., COSTA, A.C.S, LEPRI, F.G., VALE, M.G.R., FERREIRA, S.L.C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, 72, 349-359, 2007.

<sup>7</sup> DANSBY-SPARKS, R., CHAMBERS, J.Q., XUE, Z.L. Trace vanadium analysis by catalytic adsorptive stripping voltammetry using Mercury-coated micro-wire and polytyrene-coated bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 643, 19-25, 2009.

<sup>8</sup> ASSEM, F.L., OSKARSSON, A. Chapter 60 – Vanadium. **Handbook on the Toxicology of Metals**, 1347-1367, 2015.

<sup>9</sup>TAIWO, A.M.; HARRISON, R.M.; SHI, Z. A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. **Atmospheric Environment**, 97, 109-120, 2014.

<sup>10</sup>MUKHTAR, A.; LIMBECK, A. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. **Analytica Chimica Acta**, 774, 11-25, 2013.

<sup>11</sup>ZHENG, Z.; ZHANG, X.; WANG, J.; DANDEKAR, A.; KIM, H.; QIU, Y.; XU, X.; CUI, Y.; WANG, A.; CHEN, L.C.; RAJAGOPALAN, S.; SUN, Q.; ZHANG, K. Exposure to fine airborne particulate matters induces hepatic fibrosis in murine models. **Journal of Hepatology**, 2015, doi: [10.1016/j.jhep.2015.07.020](https://doi.org/10.1016/j.jhep.2015.07.020)

<sup>12</sup>Castilho, I.N.B. **Determinação de elementos traço em material particulado e em amostras de solo e feijão usando diferentes estratégias de introdução da amostra por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

<sup>13</sup> BORGES, D.L.G., CURTIUS, A.J., WELZ, B., HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, 18, 58-67, 2005.

<sup>14</sup> SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.

<sup>15</sup> WELZ, B., SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed., Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 1999.

<sup>16</sup> CURTIUS, A. J. Espectrometria de Absorção Atômica. **Revista de Química Industrial**, 681, 20-25, 1991.

<sup>17</sup> TSLAVEV, D., SLAVEYKOVA, V., LAMPUGNANI, L., D'ULIVO, A., GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 55, 473-490, 2000.

<sup>18</sup> WELZ, B., VALE, M. G. R., BORGES, D. L. G., HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 389, 2085-2095, 2007.

<sup>19</sup> WELZ, B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U. **High-Resolution Continuum Source AAS – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2005.

<sup>20</sup> QUADROS, D. P. C. de. **Determinação simultânea de níquel e vanádio em petróleo por HR-CS ET AAS com preparo de amostras sob a forma de emulsão**. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

<sup>21</sup> RESANO, M., FLÓREZ, M.R., GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. **Spectrochimica Acta Part B**, 88, 85-97, 2013.

<sup>22</sup> HEITMANN, U., WELZ, B., BORGES, D. L. G., LEPRI, F. G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 62, 1222-1230, 2007.

<sup>23</sup> SILVA, A. F., BORGES, D. L. G., LEPRI, F. G., WELZ, B., CURTIUS, A. J. Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 8, 1835-1841, 2005.

<sup>24</sup> VOLYNSKY, A.B., KRIVAN, V., TIKHOMIROV, S.V. A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace<sup>1</sup>. **Spectrochimica Acta Part B**, 51, 1253-1261, 1996.

<sup>25</sup> Lepri, F.G., Welz, B., Borges, D.L.G., Silva, A.F., Vale, M.G.R., Heitmann, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 558, 195-200, 2006.

<sup>26</sup> SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup> ed., Thompson, 2006.

## 8 ANEXO

Anexo 1. Valores de  $t$  para Vários Níveis de Probabilidade. <sup>26</sup>

Valores de $t$ para Vários Níveis de Probabilidade					
Graus de Liberdade	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
$\infty$	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29