



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



1150061517



T/UNICAMP R354d

**DETERMINAÇÃO DE Sc E Li EM SEDIMENTO DE RIO POR ETAAS
COM EMPREGO DE AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO E SUAS
APLICAÇÕES COMO POSSÍVEIS NORMALIZADORES DE
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda
Co-orientadora: Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

**Campinas – SP
Outubro de 2004**

INIDADE	I/R
CHAMADA	Unicamp
R.354d	
EX	
OMBO BC/	61517
ROC.	16-86-05
C	☐
D	☒
REÇO	11.00
ATA	11.02.05
CPD	

61517

31/11/05 336046

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

R354d Ribeiro, Araceli Verónica Flores Nardy
Determinação de Sc e Li em sedimento de rio por
ETAAS com emprego de amostragem de
suspensão e suas aplicações como possíveis
normalizadores de contaminação ambiental /
Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro. -- Campinas.
SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda.
Co-orientadora: Anne Hélène Fostier.

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Sedimento. 2. Espectrometria atômica.
3. Modificação química. 4. Química ambiental.
I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Fostier, Anne
Hélène. III. Universidade Estadual de Campinas.
IV. Título.

Dedico esta Tese ao Joselito,
meu companheiro de todos os momentos
e aos meus queridos pais Mirta e Carlos

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas, em especial ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelo suporte nas determinações na linha de fluorescência.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela orientação, por ter acreditado no meu trabalho e pelo ótimo convívio.

À Prof. Dra. Anne Hélène Fostier, pela ajuda na parte ambiental e pela disponibilidade.

Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade, pela agradáveis conversas no cafezinho.

Ao Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pela ajuda no trabalho de Tese.

Aos colegas e amigos do GEPAM, em especial a Aline, Cristiana, Eduardo, Geraldo, Jerusa, Luciana, Marcelo, Marcel e Nathália, pelo convívio agradável e pela amizade.

Aos colegas atuais e ex- Lab 200-204, em especial, ao André, Audrey, César, Clésia, Fabiola, Gyda, Janaína, Kennedy, Thaís e Terezinha, pelas boas conversas e pelo carinho.

Aos amigos, Clodoaldo, Margareth, Gisele e Fernando, pela amizade e pelo companheirismo na trilha deste caminho.

Aos amigos, Lourdinha e Madson, pela amizade leal e o carinho que sempre tiveram comigo. Adoro vocês!

Aos funcionários do Instituto de Química – Unicamp, em especial à Bel, Rodrigo, Elias (CPG), ao André (ex-CPG) e ao Seu Fontana (Vidraria), pela ajuda.

Ao meu marido Joselito, pelo carinho, amor e incentivo em todos os momentos. Eu amo você!

Aos meus pais Mirta e Carlos, e mi abuela Mari, pelo incentivo e pelo amor.

Aos meus irmãos Meli, Leo e Pablo, pelo carinho e apoio constante.

À minha sogra Deusinha, e minhas cunhadas Antonella e Josielle, pelo carinho.

Aos meus avôs Pepe e Daniel, minha avó Vitória e meu sogro Hélio, pelo amor e carinho que sempre tiveram.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

Dados pessoais

Nome: Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro
Nascimento: 11/08/1973, Buenos Aires - Argentina
Estado civil: casada RNE: Y082934-O

Formação acadêmica

2000 – 2004 Doutorado em Ciências

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.
Título: *Determinação de Sc e Li em Sedimento de Rio por ETAAS com Emprego de Amostragem de Suspensão e suas Aplicações como Possíveis Normalizadores de Contaminação Ambiental*

1997 – 2000 Mestrado em Agroquímica

Universidade Federal de Viçosa, UFV, Minas Gerais, Brasil
Título: *Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas e Sedimentos*

1993 – 1997 Bacharelado e Licenciatura em Química

Universidade Federal de Viçosa, UFV, Minas Gerais, Brasil

Produção Científica

Artigos completos publicados, aceitos e submetidos

- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Amuda, Evaluation of a Synergetic Effect Between Rh as Permanent Chemical Modifier and Acetylacetone as Complexing Agent in Sc Determination in Sediment Slurry Samples by ET AAS. *Analytica Chimica Acta* no prelo, 2004.
- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Amuda, Study of Rhodium as Permanent Chemical Modifier for Sc Determination in ETAAS using Synchrotron Radiation. *Activity Report* 1 (2004) 27.
- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Amuda, Evaluation of Zirconium as a Permanent Chemical Modifier using Synchrotron Radiation and Imaging Techniques for Lithium Determination in Sediment Slurry Samples by ETAAS. *Talanta* 62 (2004) 619.
- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Amuda, Evaluation of Zirconium as a Permanent Chemical Modifier in ET AAS using Synchrotron Radiation. *Activity Report* 1 (2003) 81.
- A.V. Flores, J.N. Ribeiro, A.A. Neves, M.E.L.R. Queiroz, Organoclorados: um Problema de Saúde Pública. *Ambiente & Sociedade* no prelo, 2004.
- A.V. Flores, M.E.L.R. Queiroz, A.A. Neves, S.M. Goulart, Extração e Análise de Organoclorados em Sedimentos do Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa-MG. *Analytica*.13 (2004) 42.
- J.N. Ribeiro, T.T. Oliveira, T.J. Nagem, A.V. Flores, Ausência de Toxicidade da Própolis. *APACAME Mensagem Doce* 77 (2004) 14.
- J.N. Ribeiro, T.T. Oliveira, T.J. Nagem, A.V. Flores, Avaliação da Toxicidade da Antocianina de Uva, através da Quantificação Espectrofotométrica, de Constituintes do Sangue, e medida de Massa Corporal de Coelho Saudáveis. *Analytica* 12 (2004) 50.
- A.R. Silva, A.V. Flores, R.A. Jorge, T.P. Gorzalka, J.N. Ribeiro, Terapia Fotodinâmica: uma Luz na Luta conta o Câncer. *Physicae* submetido, 2004.

Trabalhos apresentados em eventos

- A.V. Flores, M.A.Z. Amuda, Evaluation of the Sinergic Effect of Rh and Acetylacetone for Scandium Determination in Sediment Slurry Samples by ETAAS. In: 8th RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, Paraty/RJ. 2004, p. 187.
- A.V. Flores, M.A.Z. Amuda, Determinação de Sc em Sedimento de Rio por Amostragem de Suspensão e Modificação Química Permanente em ETAAS. In: 27^o REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE

- BRASILEIRA DE QUÍMICA E XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, Salvador/BA. 2004, p. QA-071.
- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Arruda, Utilização da micro-fluorescência de Raios-X no Estudo de Plataformas de L'vov. In: XIV REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, Campinas/SP. 2004, p. 228.
- A.V. Flores, M.A.Z. Arruda, Análise do Zr como Modificador Químico Permanente em ETAAS para Determinação de Li em Suspensão de Sedimento. In: 12º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, São Luiz/MA. 2003, p. EA-016.
- A.V. Flores, M.A.Z. Arruda, Aplicação do Li como Normalizador de Contaminação por Metais em Sedimento. In: I ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO, Vitória/ES. 2003, p. 10.
- A.V. Flores, M.A.Z. Arruda, Determinação de Li em Diferentes Frações de Sedimento Empregando Amostragem de Suspensão e Modificação Química Permanente em ETAAS. In: 26º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas/MG. 2003, p. QA-151.
- A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Arruda, Estudo de Plataformas de L'vov por micro-sonda de Raios-X com Radiação Síncrotron. In: XIII REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, Campinas/SP. 2003, p. 234.
- A.V. Flores, M.A.Z. Arruda, Slurry Sampling Procedure for Lithium Determination in Sediment Samples by ETAAS. In: SEVENTH RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, Florianópolis/SC. 2002, p. 87.
- A.V. Flores, A.H. Fostier, M.A.Z. Arruda, Avaliação do Lítio como Normalizador de Poluição: Obtenção das Curvas de Pirólise/Atomização em ETAAS. In: 11º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, Campinas/SP. 2001, p. EA-08.

- ✓ Total de trabalhos apresentados em Congressos Internacionais: 04
- ✓ Total de trabalhos apresentados em Congressos Nacionais: 20

Participação em Eventos

- I Escola de Química Ambiental, Promovido pelo Laboratório de Química Ambiental, IQ/Unicamp, Campinas/SP. 2004
- Caracterização de Partículas: Tamanho, Porosidade, Morfologia e Microanálise.** Promovido pela Associação Brasileira de Química, IQ/USP. 2002.
- Seminário Tópicos Avançados em Espectrometria de Absorção Atômica.** Promovido pela CGS Ciola e Gregori Ltda, Analytik Jena AG e Instituto de Química da USP, IQ/USP. 2001.

- ✓ Total de Participações em Eventos: 22

Experiência Didática

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas – Programa de Estágio Docente II

1. Disciplina QA 581 - Química Analítica Instrumental. Período: 03/2004 - 07/2004.
2. Disciplina QA 213 - Química Analítica II. Período: 08/2003 – 12/2003.
3. Disciplina QG109 - Química Geral Experimental. Período: 03/2003 – 07/2003.

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa – Monitoria Nível II

1. Disciplina QUI 119 - Química Analítica Aplicada. Período: 08/1997 – 12/1997.

Premiação

O trabalho apresentado no 8th RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY, Paraty/RJ. 2004, recebeu premiação de Menção Honrosa.

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE Sc E Li EM SEDIMENTO DE RIO POR ETAAS COM EMPREGO DE AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO E SUAS APLICAÇÕES COMO POSSÍVEIS NORMALIZADORES DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Autora: Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-orientadora: Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

Esta Tese encontra-se dividida em três Capítulos. O primeiro deles refere-se ao desenvolvimento de metodologias para determinação de Sc e Li em suspensão de sedimento de rio empregando a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica. Para determinação de Li foram testados diferentes modificadores químicos convencionais, assim como a modificação permanente com Zr. A melhor condição de análise foi obtida com o emprego de modificador químico Zr e temperaturas de pirólise (TPir) e de atomização (TAto) de 1300 e 2300 °C, respectivamente. Para a determinação de Sc, foram avaliados agentes complexantes, a fim de aumentar a volatilidade do Sc. As melhores condições foram obtidas utilizando o modificador químico permanente Rh, juntamente com o agente complexante acetilacetona, e TPir e de TAto de 1500 e 2550 °C, respectivamente. A otimização da metodologia de amostragem de suspensão foi estabelecida usando 100 mg de sedimento ($\phi \leq 53 \mu\text{m}$) + 6,0 mL da mistura de ácidos HCl:HNO₃:HF (3:1:2), 15 minutos de sonicação (em banho de ultra-som) e o volume final completado para 100 mL. A suspensão foi homogeneizada com a sonda ultra-sônica do equipamento antes da retirada da alíquota da suspensão (20 μL) para análise por ETAAS. Para o teste de exatidão da metodologia desenvolvida, as mesmas amostras de sedimento foram decompostas em forno de microondas, e também foram usados materiais certificados/referência. Para análise dos resultados foi aplicado o teste *t* pareado, não havendo diferença significativa ao nível de 95% de confiança. Também foram calculadas as porcentagens dos íons metálicos Li e Sc que foram para a fase

líquida das suspensões, sendo de 77 a 87% para Li e de 61 a 74% para Sc. No segundo Capítulo, os tubos de grafite empregados nas determinações de Li e Sc em suspensão de sedimento foram avaliados, empregando microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das superfícies e a micro-fluorescência de raios-X para avaliação dos possíveis metais presentes nas plataformas. Foi avaliada também a vida útil das superfícies revestidas permanentemente frente a diferentes ciclos de aquecimento. Foram preparadas as plataformas com 70, 220, 400 e 480 ciclos de aquecimento, usadas na determinação de Li e outras com 50, 200 e 400 ciclos de aquecimento, empregadas para determinação de Sc. Desta forma, foi possível a utilização da mesma superfície por até 450 e 400 ciclos de aquecimento, para Li e Sc, respectivamente. No terceiro Capítulo, os resultados obtidos para Li e Sc em suspensão de sedimento de rio (Capítulo 1) foram usados, a fim de verificar o emprego destes elementos como normalizadores de poluição por íons metálicos. Por meio destes resultados, foi possível avaliar que o Sc é um bom parâmetro normalizador e, por meio dele, considerar diferentes pontos de contaminação na bacia do rio Piracicaba.

ABSTRACT

DETERMINATION OF Sc AND Li IN RIVER SEDIMENT BY ETAAS USING SLURRY SAMPLING AND THEIR APPLICATIONS AS POSSIBLE NORMALIZERS OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION

Author: Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro

Adviser: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-adviser: Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

This Thesis is divided into three Chapters. The first one describes the development of methodologies for Sc and Li determinations in slurries of river sediment using electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). For Li determination different conventional chemical modifiers were tested, as well as permanent modification with Zr. The best condition was obtained using the permanent modifier Zr, and temperatures of pyrolysis (TPyr) and atomization (TAto) of 1300 and 2300 °C, respectively. For Sc determination, complexing agents were evaluated, in order to increase Sc volatility. The best condition was obtained using the permanent chemical modifier Rh, together with acetylacetone as complexing agent, with TPyr and TAto of 1500 and 2550 °C, respectively. The optimization of the slurry sampling methodology was established using 100 mg of sediment (particle size $\leq 53 \mu\text{m}$) plus 6.0 mL of the acid mixture of HCl:HNO₃:HF (3:1:2), 15 minutes of sonication (in an ultrasonic bath). The final volume was completed to 100 mL. The slurry is homogenized with the ultrasonic probe of the equipment before its analysis by ETAAS. For the accuracy tests of the methodology developed, the sediment samples and certified/reference materials were also decomposed using a microwave oven. By analyzing the results using the *t* test, no statistical difference at the 95% confidence level was found. Additionally, the percentages of the analyte extracted into the liquid phase were calculated. According to the results, 61 – 73% and 77 – 87% extraction ranges are found for Sc and Li, respectively. In Chapter 2, the graphite tubes used for the Li and Sc determinations in slurry sampling were evaluated through scanning electron microscopy, analyses of their morphologies as well as X-ray micro-fluorescence, for

evaluation of possible metals remaining on the platforms. The lifetime of the surfaces coated permanently and submitted to different heating cycles was also evaluated. The platforms with 70, 220, 400 and 480 heating cycles were prepared for Li determination and surfaces with 50, 200 and 400 heating cycles were used for Sc determination. In this way, the use of the same surface for up to 450 and 400 heating cycles is possible, for Li and Sc, respectively. In the third Chapter, the results obtained for Li and Sc in river sediment (Chapter 1), are applied in order to verify the use of these elements as normalizers of environmental pollution. From these results, it is possible to evaluate that the Sc is a good normalizer parameter. In addition, it was possible to evaluate different points of contamination of the Piracicaba river basin.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	xxi
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
LISTA DE QUADROS.....	xxiv
LISTA DE FIGURAS.....	xxv
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS GERAIS.....	3
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3
Capítulo 1. Desenvolvimento de metodologias para determinação de Li e Sc em suspensão de sedimento de rio.....	5
1. OBJETIVOS.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica.....	7
2.2. Amostragem de suspensão.....	9
2.2.1. Estabilização da suspensão.....	10
2.2.2. Homogeneização da suspensão.....	11
2.2.3. Tamanho de partícula.....	12
2.2.4. Concentração e calibração.....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1. Equipamentos e acessórios.....	13
3.2. Reagentes e soluções.....	13
3.3. Amostras de sedimento.....	14
3.4. Materiais certificados e de referência.....	15
3.5. Determinação de lítio.....	15

3.5.1. Otimização das condições para determinação de Li em soluções aquosas.....	15
3.5.2. Amostras de sedimento.....	17
3.5.2.1. Decomposição em forno de microondas à alta pressão.....	17
3.5.2.2. Amostragem de suspensão.....	17
3.5.2.2.1. Contribuição da fase líquida.....	18
3.5.2.3. Modificação no preparo das suspensões de sedimento.....	18
3.6. Determinação de escândio.....	18
3.6.1. Otimização das condições de determinação de Sc em soluções aquosas.....	18
3.6.2. Amostras de sedimento.....	19
3.6.2.1. Decomposição em forno de microondas à alta pressão.....	19
3.6.2.2. Amostragem de suspensão e contribuição da fase líquida.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1. Determinação de lítio.....	20
4.1.1. Otimização das condições de determinação de Li em soluções aquosas.....	20
4.1.2. Amostras de sedimento.....	21
4.1.2.1. Decomposição ácida.....	21
4.1.2.2. Suspensão de sedimento.....	22
4.1.2.3. Modificação no preparo das suspensões de sedimento.....	25
4.1.3. Características analíticas.....	28
4.2. Determinação de escândio.....	30
4.2.1. Emprego de agentes complexantes x modificação química permanente.....	31
4.2.2. Preparo das suspensões de sedimento.....	34
4.2.3. Características analíticas.....	37

5. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS.....	39
Capítulo 2. Estudo de superfície das plataformas de L'vov por meio de microscopia eletrônica de varredura e micro-fluorescência de raios-X.....	47
1. OBJETIVOS.....	49
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	49
2.1. Modificação química na atomização eletrotérmica.....	49
2.2. Estudo das superfícies atomizadoras.....	54
2.3. Radiação síncrotron.....	56
2.3.1. Fluorescência de raios-X.....	57
2.3.2. Micro-fluorescência de raios-X.....	58
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	59
3.1. Equipamentos e acessórios.....	59
3.2. Reagentes e soluções.....	59
3.3. Amostra de sedimento.....	60
3.4. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Li.....	60
3.4.1. Modificação química.....	60
3.4.2. Micrografias.....	60
3.4.3. Mapeamento.....	61
3.5. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Sc.....	61
3.5.1. Modificação química permanente.....	61
3.5.2. Micrografias.....	62
3.5.3. Mapeamento.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62

4.1. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Li	62
4.1.1. Modificação química.....	62
4.1.1.1. Modificação convencional.....	62
4.1.1.2. Modificação permanente.....	63
4.1.2. Micrografias.....	67
4.1.3. Mapeamento.....	71
4.1.4. Avaliações complementares.....	73
4.2. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Sc.....	75
4.2.1. Modificação química.....	75
4.2.2. Micrografias.....	78
4.2.3. Mapeamento.....	82
5. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
Capítulo 3. Avaliação dos íons metálicos Li e Sc como possíveis normalizadores de poluição por metais.....	93
1. OBJETIVOS.....	95
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	95
2.1. Normalizadores de poluição.....	95
2.2. Região de estudo.....	98
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	99
3.1. Amostras de sedimento.....	99
3.2. Determinação de Li e Sc nas amostras de sedimento.....	100
3.3. Avaliação dos elementos Li e Sc como elementos normalizadores.....	100
3.4. Fator de enriquecimento.....	101

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
4.1. Avaliação do Li e Sc como normalizadores de poluição.....	102
4.2. Fator de enriquecimento.....	106
5. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	108
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
CONCLUSÕES FINAIS.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

Acac - Acetilacetona

AT - rio Atibaia

ATN - rio Atibainha

CA - rio Cachoeira

COT - Carbono Orgânico Total

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETAAS - do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*

eV - Eletron volt

FAAS - do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FE - Fator de Enriquecimento

IAC - Instituto Agronômico de Campinas

ICP - do inglês, *Inductively Coupled Plasma*

ICP-MS - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES - do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

INAA - do inglês, *Neutron Activation Analysis*

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LS-1 - Lake Sediment

m_{ef} - massa efetiva

m_0 - massa característica

M_R - massa representativa

MURST-ISS-A1 - Antartic Marine Sediment

T_{Ato} - Temperatura de Atomização

T_{Pir} - Temperatura de Pirólise

R - Coeficiente de correlação

R_{Pir} - Rampa da Pirólise

s - Absorbância integrada

SEM - do inglês, *Scanning Electron Microscopy*

STPF - do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*

PPir - Tempo de permanência na Pirólise

PAto - Tempo de permanência na Atomização

XRF - do inglês, *X-Ray Fluorescence*

μ SRXRF - do inglês, *micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1. Programa de aquecimento para determinação de Li por ETAAS.....	16
Tabela 2. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento do rio Cachoeira (CA). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões.....	24
Tabela 3. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de março de 1997) As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões.....	26
Tabela 4. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de agosto de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões.....	27
Tabela 5. Parâmetros analíticos para determinação de Li.....	28
Tabela 6. Programa de aquecimento para determinação de Sc por ETAAS.....	32
Tabela 7. Concentração de Sc (N=3) presente no sedimento do rio Atibainha (ATN), coleta de março de 1997. As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões.....	35
Tabela 8. Concentração de escândio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de março de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões.....	36
Tabela 9. Concentração de escândio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de agosto de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões.....	36

Capítulo 2

Tabela 1. Programa de tratamento das plataformas de L'voV.....	60
--	----

Capítulo 3

Tabela 1. Fator de enriquecimento para o Fe.....	107
Tabela 2. Fator de enriquecimento para o Co.....	107
Tabela 3. Fator de enriquecimento para o Zn.....	107

Tabela 4. Fator de enriquecimento para o Cr.....	107
--	-----

LISTA DE QUADROS

Capítulo 1

Quadro 1. Modificadores químicos convencionais empregados em ETAAS.....	51
---	----

Quadro 2. Modificadores químicos permanentes empregados em ETAAS.....	53
---	----

Capítulo 3

Quadro 1. Pontos de coleta e valores referenciados de Latitude e Longitude.....	100
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1. Mapa da região onde se situa a bacia do rio Piracicaba, os pontos de coleta estão em destaque.....15

Figura 2. Curvas analíticas para Li empregando (a) modificador convencional $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \text{ 0,5\% (m/v)} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,03\% (m/v)}]$ e (b) modificador permanente [Zr].....29

Figura 3. Sinais analíticos para Li (linha cheia) em solução aquosa utilizando (a) modificador convencional e (b) modificador permanente. A linha tracejada representa o fundo.....29

Figura 4. Curva analítica para Sc empregando Rh + acetilacetona.....34

Figura 5. Sinal analítico para Sc (linha cheia) em solução aquosa (a) sem uso de modificação química, (b) com acetilacetona e (c) com Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como agente complexante. A linha tracejada representa o fundo.....38

Capítulo 2

Figura 1. Disposição dos instrumentos utilizados durante a aquisição dos dados por μSRXRF61

Figura 2. Leituras realizadas para Li empregando modificador químico convencional.....63

Figura 3. Otimização das curvas de pirólise e atomização para determinação de Li empregando Zr como modificador químico permanente. (a) para solução aquosa $[20 \mu\text{L}$ da solução de Li $(10 \mu\text{g L}^{-1})]$ e (b) para suspensão de sedimento $[20 \mu\text{L}$ de uma suspensão 0,1% (m/v)].....64

Figura 4. Determinações realizadas para Li empregando Zr como modificador permanente, em plataformas com (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4 revestimentos. Cada quadrado representa a média de 10 determinações.....65

Figura 5. Micrografias obtidas de várias plataformas de L'vov, sendo (a) plataforma nova, (b-d) plataformas nova e tratadas com Zr e plataformas com (e-g) 70, (h-j) 220, (k-m) 400 e (n-p) 480 ciclos de aquecimento e tratadas com Zr. (q-s) plataforma com 130 ciclos de aquecimento e tratada com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \text{ 0,5\% (m/v)} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 0,03\% (m/v)}$. Micrografias com aumento de 100 vezes.....69

Figura 6. Espectro de raios-X da plataforma tratada com Zr e 480 ciclos de aquecimento.....71

Figura 7. Distribuição de zircônio nas plataformas (a) nova + tratada com 500 µg de Zr, e com (b) 70, (c) 220, (d) 400 e (e) 480 ciclos de aquecimentos.....72

Figura 8. Micrografias obtidas da plataforma de L'vov tratada com Zr e com 220 ciclos de aquecimento, sendo (a) lateral esquerda, (b) área central e (c) lateral direita da plataforma (500 vezes de aumento).....74

Figura 9. Distribuição de Zr na plataforma de L'vov com 220 ciclos de aquecimento..74

Figura 10. Curvas de pirólise e atomização para Sc empregando Rh + acetilacetona, sendo (a) em solução aquosa [20 µL de solução de Sc (20 µg L⁻¹) + 10 µL de acetilacetona (1,0 g L⁻¹ a pH 4,0)] e (b) para suspensão de sedimento [20 µL de uma suspensão 0,1% (m/v)].....76

Figura 11. Determinações realizadas para Sc empregando Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como agente complexante, em plataformas com (a) 1, (b) 4 e (c) 8 recobrimentos. Cada símbolo representa a média de 10 determinações.....77

Figura 12. Micrografias obtidas das plataformas de L'vov, sendo (a) plataforma nova, (b-d) plataforma nova e tratada com Rh, (e) plataforma nova e tratada com Rh (10.000 x de aumento), plataforma tratada com Rh e com (f-h) 50, (i-k) 200, (l-n) 400 ciclos de aquecimento, e (o-q) plataforma sem tratamento químico. Micrografias com aumento de 500 vezes.....80

Figura 13. Distribuição de Rh nas plataformas (a) nova + tratada com 500 µg de Rh e com (b) 50, (c) 200 e (d) 400 ciclos de aquecimento.....82

Figura 14. Distribuição de metais na plataforma sem tratamento químico.....83

Capítulo 3

Figura 1. Regressão Linear entre os resultados de concentração de Li frente à (a) fração fina (EMBRAPA), (b) fração fina (IAC), e às concentrações de (c) Sc e (d) Al.....103

Figura 2. Regressão Linear entre os resultados de concentração de Sc (ETAAS) frente à (a) fração fina (EMBRAPA), (b) fração fina (IAC), e às concentrações de (c) Sc (INAA) e (d) Al.....104

Figura 3. Regressão Linear entre os resultados de concentração de Sc e a concentração de (a) Fe, (b) Co, (c) Zn e (d) Cr. AT: rio Atibaia, ATN: rio Atibainha e CA: rio Cachoeira.....106

INTRODUÇÃO

Os metais são considerados, em alguns casos, um dos mais sérios poluentes do meio ambiente. Alguns elementos causam problemas de toxicidade, persistência e bioacumulação.¹

O estabelecimento do grau de contaminação por poluentes metálicos em amostras ambientais como águas, solos, sedimentos, vegetação e organismos aquáticos é de extrema importância. Ao mesmo tempo, é imprescindível conhecer a natureza desses poluentes e seu comportamento no contexto geo-climático, além de sua dispersão no meio ambiente.²

Estes contaminantes podem ser introduzidos no ambiente em quantidades excessivas, por meio de descargas de efluentes industriais, mineração e esgoto, utilização de combustíveis fósseis e por aplicação de fertilizantes e pesticidas.¹ O estudo da contaminação dos sedimentos serve para avaliar o índice de poluição dos ecossistemas aquáticos, uma vez que as partículas em suspensão na água, ao longo do tempo, tendem a se depositar, formando os sedimentos.³ Por outro lado, o material depositado no fundo do lago ou rio têm a possibilidade de voltar a se incorporar à fase líquida por meio de processos biogeoquímicos que ocorrem no ecossistema. Perturbações provocadas por correntes de fundo, atividade de microorganismos, dragagem, anoxicidade, variações de salinidade, temperatura e pH, e tipo de partículas em suspensão, podem ocasionar a liberação de compostos dos sedimentos de fundo.⁴

A qualidade dos mananciais hídricos de regiões contaminadas pode ser controlada por meio do monitoramento freqüente da poluição ambiental, sendo que a busca de métodos rápidos e eficientes de análise são de grande importância, e têm sido uma das principais preocupações da química analítica atual.^{5,6}

Para análise de sedimentos, uma estratégia de análise que vêm sendo empregada é a amostragem de suspensões e determinação direta por ETAAS.⁷ As vantagens proporcionadas por ela são inúmeras, principalmente quando comparadas a procedimentos convencionais de solubilização de amostras, dentre os quais pode-se citar o uso de uma pequena massa de amostra, a minimização do uso de

reagentes e a obtenção da curva analítica que, em muitos casos, pode ser conseguida com o emprego de soluções-padrão aquosas do analito, entre outros.^{6,8}

A Espectrometria Atômica com Atomização Eletrotérmica – ETAAS (do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) apresenta como principais vantagens, alta sensibilidade, simplicidade na instrumentação e custo moderado.⁹ Assim, essa técnica pode ser aplicada para a determinação de metais a baixas concentrações, em uma ampla variedade de matrizes.

Com o emprego da ETAAS, surge a necessidade de se utilizar modificadores químicos, já que o uso destes têm se tornado um procedimento de rotina durante a determinação de uma grande variedade de elementos em diversos materiais e também é recomendado dentro das condições STPF (do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*).⁹ Não obstante, o emprego de superfícies gráficas permanentemente modificadas, como alternativa aos modificadores químicos convencionais, é feito de maneira a também permitir o uso de maiores temperaturas de pirólise para analitos voláteis, visando reduzir ou eliminar a absorção não específica e interferências na fase gasosa, bem como aumentar o tempo de vida útil do tubo/plataforma, melhorando, dessa forma, a atomização do analito de interesse. Os metais mais empregados no recobrimento permanente das superfícies gráficas são o paládio, ródio, rutênio, platina, irídio, tungstênio, zircônio, nióbio e tântalo, podendo ser empregados individualmente ou combinados.¹⁰ Também são muito utilizados os modificadores químicos convencionais, que são, geralmente, sais inorgânicos.¹¹

Para tentar entender a forma de deposição do modificador na plataforma, bem como a interação do analito com a superfície modificada, tem sido usada a microscopia eletrônica de varredura – SEM (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*). Desta forma, também podem ser investigados os aspectos físicos e morfológicos da superfície modificada permanentemente, após o tratamento ou determinado número de ciclos de aquecimento.¹²

Outra análise que visa complementar os resultados obtidos por SEM é a micro-fluorescência de raios-X - μ SRXRF (do inglês, *micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*). Esta análise permite o mapeamento das superfícies a fim de

adquirir dados sobre a distribuição dos elementos sobre a mesma.¹³

Os íons metálicos Sc e Li estão presentes no ambiente em baixas concentrações em geral, não têm fonte antrópica. Desta forma, esses metais, presentes nos sedimentos, podem ser determinados por amostragem de suspensão empregando ETAAS, e investigados para serem utilizados em estudos de contaminação de sedimentos por metais.

OBJETIVOS GERAIS

↳ Desenvolver métodos rápidos e simples para a determinação de Li e Sc em sedimento de rio, empregando amostragem de suspensão aliada à Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica.

↳ Modificar permanentemente as plataformas de grafite e avaliar a vida útil dessas superfícies, empregando Zr para determinação de Li e Rh + acetilacetona (agente complexante) para determinação de Sc em suspensão de sedimento.

↳ Ampliar o entendimento das interações metais/modificadores com as plataformas por meio de micrografias eletrônicas de varredura e micro-fluorescência de raios-X nas superfícies modificadas permanentemente, assim como nas plataformas tratadas de forma convencional e sem modificação química para avaliação da morfologia e distribuição dos metais nas plataformas de grafite após seus usos.

↳ Avaliar os íons metálicos Li e Sc, como possíveis normalizadores de poluição ambiental em sedimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ U. Forstner, G.T.W. Wittmann, **Metal Pollution in the Aquatic Environmental**. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag. 1981. 486.

² C.P. Jordão, G. Nickless, Chemical associations of zinc, cadmium, lead and copper in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. **Environ. Technol. Lett.** 10 (1989) 743.

-
- ³ J.E. Fergusson, **The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects**. 5.ed. New York: Pergamon. 1991. 254.
- ⁴ A.J. Horowitz, **Sediment Trace Element Chemistry**. 2.ed. Michigan: Lewis. 1991. 135.
- ⁵ C.M. Chagas, **Determinação de resíduos de organoclorados em águas empregando diferentes técnicas de extração e quantificação por cromatografia gasosa**. Tese de Mestrado, UFV/Viçosa. 1997. 80.
- ⁶ C.E.C. Magalhães, M.A.Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Quim. Nova** 21 (1998) 459.
- ⁷ M.J. Cal-Pietro, M.F. Sotelo, A. Carlosena, J.M. Andrade, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui, D. Prada, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta** 56 (2002) 1.
- ⁸ N.J. Miller-Ihli, Solids analysis by GFAAS. **Anal. Chem.** 64 (1992) A964.
- ⁹ B. Welz, M. Sperling, **Atomic Absorption Spectrometry**. 3.ed. New York: Wiley. 1999. 941.
- ¹⁰ D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, R. Georgieva, Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality. **Spectrochim. Acta**. 55B (2000) 473.
- ¹¹ G. Schlemmer, B. Welz, Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 41B (1986) 1157.
- ¹² H.M. Ortner, W. Birzer, B. Welz, G. Schlemmer, A.J. Curtius, W. Wegscheider, V. Sychra, Surfaces and materials of electrothermal atomic-absorption spectrometry - more than a merely morphological-study. **Fresenius Z. Anal. Chem.** 323 (1986) 681.
- ¹³ E.R. Pereira-Filho, C.A. Perez, R.J. Poppi, M.A.Z. Arruda, Metals distribution and investigation of L'vov platform surface using principal component analysis, multi-way principal component analysis, micro synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry and scanning electron microcopy after the determination of Al in milk slurry samples. **Spectrochim. Acta** 57B (2002) 1259.

Capítulo 1

**Desenvolvimento de metodologias para
determinação de Li e Sc em suspensão
de sedimento de rio**

1. OBJETIVOS

O objetivo deste primeiro Capítulo da Tese foi o desenvolvimento de métodos rápidos e simples para determinação de Li e Sc em sedimento de rio, empregando amostragem de suspensão e espectrometria atômica com atomização eletrotérmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica

A Espectrometria de Absorção Atômica, até atingir as características atuais, passou por várias evoluções. Sua história inicia-se em 1802 com os estudos das raias escuras no espectro contínuo do sol por Wollaston. Fraunhofer, em 1814, estudou essas linhas mais detalhadamente, empregando-as para determinar propriedades dos vidros. Brewster, em 1820, realizou estudos de absorção na atmosfera do sol, e a técnica foi implementada 45 anos mais tarde por Kirchhoff e Bunsen com a descoberta de que a matéria absorve luz do mesmo comprimento de onda com que a luz é emitida. O primeiro trabalho analítico foi apresentado por Woodson em 1939, onde o autor determinou mercúrio no ar. Em 1955, Walsh mostrou que íons metálicos podem ser reduzidos em uma chama e que a concentração destes íons podia ser determinada pela absorção da luz monocromática incidente. Dez anos depois, surgiu o primeiro aparelho comercial e, desde então, a técnica tem sido difundida e aperfeiçoada.¹

A Espectrometria Atômica com Atomização Eletrotérmica surgiu em 1959, proposta por L'vov, que introduziu o forno de grafite para gerar átomos livres em espectrometria de absorção atômica. Em 1968, surgiu o forno de Massmann, onde um tubo, conectado a cones de grafite, era aquecido eletricamente com uma corrente de baixa voltagem. Este aquecimento, por resistência elétrica, permitiu uma mudança gradual da temperatura em estágios e, portanto, possibilitou a seleção das condições ótimas de temperatura para atomização de cada elemento individualmente. Os atomizadores eletrotérmicos atuais, disponíveis comercialmente, são diferentes variações do forno de grafite original de Massmann.^{1,2}

A ETAAS é uma técnica amplamente utilizada na determinação de elementos a baixas concentrações, em amostras biológicas e ambientais. Este fato é devido, principalmente, a sua alta sensibilidade e especificidade.¹ A sensibilidade é obtida já que a amostra é colocada no forno de grafite e atomizada integralmente, e em um curto período de tempo, sendo o tempo de residência médio dos átomos no caminho ótico de 1 s ou mais. Além disso, a técnica apresenta seletividade, requer pequenos volumes de amostras (5 a 100 μL) e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, no intervalo de concentração entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$.³

Com o desenvolvimento tecnológico da década de oitenta, surgiram acessórios e modificações que tornaram a ETAAS uma técnica extremamente atrativa e competitiva. As modificações referem-se:

- ↳ à automação do processo de introdução da amostra no forno de grafite;
- ↳ ao controle da instrumentação com recursos eletrônicos modernos, possibilitando um aquecimento ultra rápido ($1500\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$);
- ↳ ao emprego de corretor de fundo baseado no efeito Zeeman;
- ↳ ao melhoramento dos tubos de grafite, possibilitando uma maior vida útil e sensibilidade;
- ↳ e as condições STPF que resultaram na redução do efeito de matriz.^{1,4}

Para cada análise um programa de temperatura deve ser preparado, o qual geralmente inclui cinco etapas: secagem da amostra; decomposição térmica da matriz (pirólise), onde a temperatura do forno é elevada até um nível em que o analito permanece não volatilizado; produção de átomos livres (atomização) por elevação rápida da temperatura até a temperatura de atomização do analito; limpeza do forno, com a elevação da temperatura do atomizador, geralmente acima da temperatura de atomização do analito de interesse, para remoção dos resíduos da matriz e decréscimo da temperatura do forno até a temperatura ambiente.¹

O forno de grafite garante, para a maioria dos elementos, uma sensibilidade de 100 a 500 vezes maior que a chama, e tem sido extensivamente utilizado na determinação de metais em diferentes matrizes.^{1,4,5}

2.2. Amostragem de suspensão

Quando se avalia a análise de amostras sólidas empregando ETAAS, verifica-se que a maior parte das amostras é inicialmente dissolvida por decomposição ácida, para posteriormente ser analisada na sua forma líquida.⁴ Este procedimento requer uma grande quantidade de amostra, e, muitas vezes, o tratamento da amostra demanda o uso de reagentes de alto grau de pureza, de custo elevado, sendo, também, um processo demorado, exigindo prática e experiência do analista.⁶

Hoje, porém, existem benefícios em se empregar diretamente amostras sólidas/suspensões. A análise de amostras na forma sólida ou na de suspensões por ETAAS têm recebido grande atenção nos últimos anos, principalmente pela disponibilidade de atomizadores comerciais que facilitam a introdução da amostra e satisfazem a exigência da atomização isotérmica⁴ e pela relativa simplicidade na instrumentação.⁷

Brady *et al.*, em 1974, empregaram, pela primeira vez, a amostragem de suspensão para determinação de Zn e Pb em folhas e sedimentos marinhos.^{8,9} Essa técnica possui a característica de combinar as vantagens da amostragem sólida e líquida.⁶

Na amostragem de suspensões são minimizados alguns erros que podem ocorrer na amostragem direta de sólidos, como problemas na pesagem e operação de transferência do sólido, e a distribuição não-homogênea do analito no material sólido.⁴ Em relação aos procedimentos de preparo convencional como decomposição ácida e fusão, as vantagens incluem a redução do tempo de preparo da amostra, a diminuição da perda do analito por volatilização e por retenção em resíduos insolúveis. Também, não há necessidade do uso de ácidos concentrados e, finalmente, torna a análise seletiva para pequenas quantidades de amostras.^{4,6}

O preparo das suspensões consiste na adição de um diluente a um material sólido, que tenha sido previamente triturado. Este material a ser analisado é pesado e acondicionado em frasco adequado, onde é adicionado o diluente. A amostra é então homogeneizada, e, desta maneira, forma-se uma suspensão que deverá permanecer estável durante o tempo necessário para realização da análise. A

quantidade de material sólido a ser pesado dependerá da concentração do analito de interesse e da diluição final da suspensão.⁶

Um dos maiores problemas no emprego da amostragem de suspensões é o de manter a suspensão estável por um período de tempo suficiente para introdução da amostra no aparelho. Várias estratégias foram propostas para este fim, tais como o uso de agentes estabilizadores, a agitação magnética e ultra-sônica, os misturadores por efeito vortex, a passagem de um gás pela suspensão.⁷ Destes, apenas o agitador ultra-sônico têm sido usado para compor um sistema completamente mecanizado.¹⁰

2.2.1. Estabilização da suspensão

O uso da amostragem de suspensão depende, fundamentalmente, da capacidade de se ter uma distribuição homogênea estável das partículas sólidas da amostra, a fim de garantir a representatividade das alíquotas coletadas e, conseqüentemente, a reprodutibilidade das análises.⁴

Uma vez que o preparo de suspensões é feito a partir de amostras sólidas, a taxa de sedimentação dessas partículas pode ser quantificada pela equação de Stokes. Segundo esta equação, a taxa de sedimentação depende da densidade do diluente e do material sólido, da viscosidade do meio diluente, bem como do raio das partículas.¹¹

Os agentes estabilizantes mais usados são Triton X-100,^{12,13,14} Viscalex,^{15,16,17} glicerol^{18,19} e surfactantes não-iônicos.²⁰ Estes agentes são muito úteis quando se utiliza auto-amostradores, uma vez que as amostras podem ser deixadas nos recipientes sem necessitarem de posterior homogeneização.⁶

A capacidade de estabilização desses agentes é fortemente dependente das características da amostra e do tamanho de partícula, sendo que os efeitos estabilizantes dessas substâncias podem ser ineficientes quando a suspensão contém partículas de alta densidade.⁵ Majidi e Holcombe¹¹ apontaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a retirada de uma alíquota para análise pode ser aumentado, no caso de se empregar um meio com viscosidade e densidade similar à das partículas. Entretanto, deve ser tomado cuidado na adição

do agente estabilizante à suspensão, pela possibilidade de contaminação ou, em alguns casos, pelo aumento da dificuldade de atomização, quando é empregada determinação por ETAAS. Desta forma, às vezes, torna-se necessária a adição de uma etapa na programação de temperatura, apenas para eliminar o agente estabilizante.⁷

2.2.2. Homogeneização da suspensão

Os dispositivos empregados para homogeneização das suspensões têm sido estudados e desenvolvidos nos últimos anos. Dentre eles podem ser destacados:

↪ agitadores magnéticos → em análise por ETAAS, uma alíquota da suspensão formada pode ser coletada pelo auto-amostrador, e depositada no atomizador após a interrupção da agitação,²¹ ou ainda sob agitação contínua.²² A eficiência deste dispositivo depende da taxa de sedimentação do material em suspensão. Alguns autores relatam que o uso desse tipo de agitação é impróprio para algumas amostras como solo, visto que partículas ficam aderidas à barra de agitação, dadas as suas propriedades magnéticas.

↪ misturadores por efeito vortex → as características desses misturadores são as mesmas que dos agitadores magnéticos, porém, podem ser empregados em amostras com características eletromagnéticas. A eficiência de misturadores por efeito vortex depende basicamente da velocidade de sedimentação do material em suspensão.²³

↪ agitadores gasosos → consiste na passagem de um fluxo de gás inerte através de um tubo capilar imerso na suspensão. Dessa forma, uma boa eficiência na homogeneização da suspensão é obtida, e, ainda, permite que a preparação da suspensão seja feita diretamente no recipiente do auto-amostrador. Empregando-se este procedimento podem ser atingidos resultados precisos, mesmo sem a utilização de agentes estabilizantes, requerendo apenas um tempo de borbulhamento.²⁴

↪ agitadores ultra-sônicos → este tipo de dispositivo de agitação têm sido considerado o mais eficiente, uma vez que associa características que melhoram o desempenho da análise por amostragem de suspensões. O ultra-som proporciona uma extração parcial da espécie de interesse para a fase líquida da suspensão,

quando as suspensões são preparadas em meio ácido.²⁵ Essa característica é muito importante quando o analito está predominantemente alojado nas partículas maiores da amostra, que sofrem maior taxa de sedimentação.⁶

2.2.3. Tamanho de partícula

O tamanho de partícula do material sólido usado para preparar a suspensão influencia na estabilização, deposição e eficiência de atomização. Assim, é fundamental proceder adequadamente às etapas de moagem e peneiramento do material sólido. Dessa forma, a precisão e exatidão não são afetadas.⁷

A objeção mais comum no emprego de suspensões é a necessidade de se trabalhar com um tamanho pequeno de partículas. De acordo com Bastiaans e Hieftje,²⁶ é necessário proceder a moagem da amostra sólida até atingir um tamanho de partícula de 1 μm no sentido de se obter melhor exatidão. Entretanto, essa operação é minimizada quando se emprega absorção atômica com atomização eletrotérmica, em vez da atomização com chama, devido a maior tolerância da primeira ao tamanho de partícula.

Por outro lado, Miller-Ihli²⁷ sugere, que para análise de suspensões de materiais biológicos, botânicos e alimentos, obtêm-se uma melhor precisão para tamanhos de partículas na faixa de 250 a 600 μm . Jackson e Newman²² verificaram que para obter uma boa resposta para suspensões em solos com o emprego de forno de grafite, deve-se trabalhar com diâmetro de partícula $\leq 30 \mu\text{m}$. Logo, pequenos tamanhos de partículas facilitam o preparo da suspensão e a recuperação do analito. Tamanhos de partículas maiores que 100 μm acarretam erros associados a dificuldade de manter a suspensão homogênea, bem como pequena eficiência de amostragem.²⁷

2.2.4. Concentração e calibração

A concentração é também um fator importante a ser considerado durante o preparo da suspensão. As suspensões podem ser diluídas, mas somente dentro de uma faixa limitada, pois podem ocorrer perdas em precisão quando se empregam

suspensões muito diluídas. Isso ocorre devido ao menor número de partículas que permanecem distribuídas no volume total, após a diluição.^{6,28}

Com o emprego da amostragem de suspensões, a concentração do analito pode ser obtida da mesma forma que na análise direta de sólidos, ou seja, com emprego de material certificado de referência, ou pela técnica de adição de analito quando se tem uma matriz complexa.²⁹ Entretanto, ao contrário da amostragem direta de sólidos, na análise de suspensões é possível, na maioria dos casos, o uso de padrões aquosos para obtenção da curva analítica e posterior obtenção da concentração do analito na suspensão.³⁰

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos e acessórios

Os seguintes equipamentos/acessórios foram utilizados no desenvolvimento deste primeiro Capítulo:

- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 600, equipado com corretor Zeeman longitudinal, auto-amostrador modelo AS-800 e sonda ultra-sônica USS-800.
- Lâmpada de catodo oco para Lítio (670,8 nm), marca Perkin Elmer.
- Lâmpada de catodo oco para Escândio (391,2 nm), marca Perkin Elmer.
- Banho de ultra-som, marca Cole-Parmer, modelo 8890R-MT.
- Centrífuga Nova Técnica, modelo NT-811.
- Forno de microondas, marca Provecto, modelo DGT 100 *Plus*.
- Balança Analítica, marca Mettler, modelo AE 200.
- Desionizador de água, marca Millipore, modelo Milli-Q *Plus*.
- Destilador sub-ebulição, marca Marconi, modelo MA 075.
- Peneiras de malha 38, 45 e 53 μm , marca Bertel.
- Vidrarias e outros materiais comuns a um laboratório de química analítica.

3.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. No preparo de todas as soluções dos modificadores químicos foi empregada água desionizada. No preparo das soluções de referência de Li e Sc empregou-se HNO_3 0,028 mol L^{-1} , destilado abaixo do seu ponto de ebulição. As soluções de Li (10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Sc (20 e

50 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram preparadas diariamente. Os reagentes/soluções empregadas são listadas a seguir:

- Carbonato de Lítio Li_2CO_3 M 73,87 g mol^{-1} , marca Sigma.
- Solução de Escândio 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$, marca Tec-Lab.
- Nitrato de magnésio hexaidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ M 256,41 g mol^{-1} , marca Merck.
- Diidrogeno fosfato de amônio, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ M 115,03 g mol^{-1} , marca Ecibra.
- 8-Hidroxiquinolina, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ M 145,16 g mol^{-1} , marca Merck.
- Dietilditiocarbamato de sódio, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ M 225,31 g mol^{-1} , marca J.T. Baker.
- Acetilacetona, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ M 100,12 g mol^{-1} , marca Merck.
- Nitrato de Zircônio (IV) hidratado, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ M 231,23 g mol^{-1} , marca Acros.
- Cloreto de Ródio, $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M 209,30 g mol^{-1} , marca Sigma.

3.3. Amostras de sedimento

As amostras de sedimento de rio foram obtidas por Favaro.³¹ A região de estudo começa ao norte de Joanópolis, no rio Cachoeira, e se estende até a cidade de Itatiba, no rio Atibaia, aproximadamente entre os meridianos 46°W e 47°W, e entre os paralelos 22°30'S e 23°30'S, inteiramente no estado de São Paulo. As amostras foram coletadas em março de 1997 (estação chuvosa, 13 amostras) e agosto de 1997 (estação seca, 11 amostras). Os pontos de coleta podem ser visualizados no mapa (Figura 1), sendo os rios Atibaia (AT), Atibainha (ATN) e Cachoeira (CA) pertencentes à bacia do rio Piracicaba.

As amostras coletadas foram secas em estufa à 60 °C, até peso constante. A amostra CA2 foi triturada e passada por peneiras de 38, 45 e 53 μm de diâmetro. Posteriormente, todas as amostras foram trituradas e passadas por peneira de 53 μm de diâmetro.

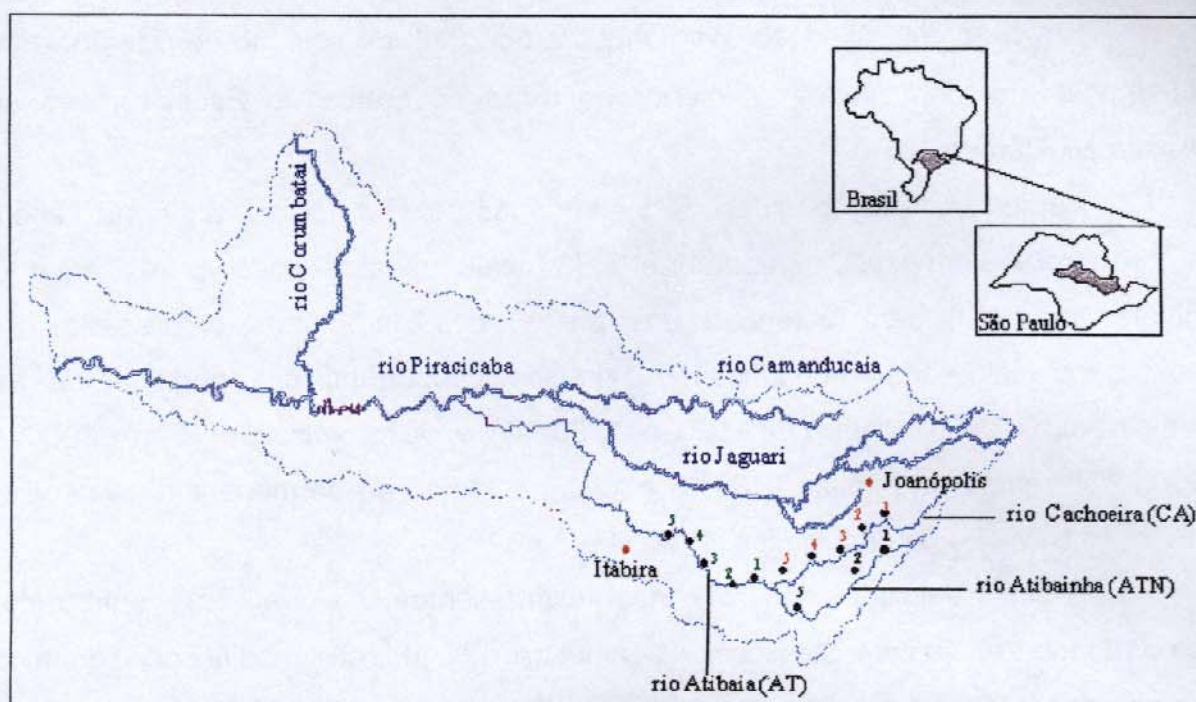


Figura 1. Mapa da região onde se situa a bacia do rio Piracicaba. Os pontos de coleta estão em destaque.

3.4. Materiais certificados e de referência

Para certificação da metodologia de determinação de Li foi utilizado o material de referência Lake Sediment (LS-1) obtido da International Atomic Energy Agency (Áustria).

Para certificação da metodologia de determinação de Sc foi utilizado o material certificado LS-1 e o material de referência Antarctic Marine Sediment (MURST-ISS-A1) obtido da Italian Research Programme in Antarctica (Itália).

3.5. Determinação de lítio

3.5.1. Otimização das condições para determinação de Li em soluções aquosas

Uma solução estoque de Li 1000 mg L^{-1} foi diluída para uma solução intermediária de 1 mg L^{-1} e, desta, foi preparada a solução de referência de Li $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em HNO_3 $0,028 \text{ mol L}^{-1}$.

Em cada determinação, uma alíquota de 20 μL da solução de referência de Li $10 \mu\text{g L}^{-1}$ foi depositada no interior do forno de grafite do Espectrômetro de Absorção Atômica.

Partindo-se das condições recomendadas pelo fabricante, vistas na Tabela 1,³² realizou-se um experimento fatorial 2^5 [32 experimentos - cada variável em dois níveis (+) e (-)] para obtenção dos efeitos dos parâmetros empregados na absorbância integrada (s) do Li, sem uso de modificador químico. Foram alteradas as temperaturas de pirólise (TPir: 500 e 1200 $^{\circ}\text{C}$) e de atomização (TAto: 2000 e 2500 $^{\circ}\text{C}$), rampa da pirólise (RPir: 5 e 15 s), e tempo de permanência na pirólise (PPir: 15 e 25 s) e na atomização (PAto: 4 e 7 s).

Foram realizados os mesmos experimentos (fatorial 2^5), entretanto, adicionando-se, juntamente com a amostra, 10 μL de modificador químico convencional. Foram investigadas as condições para os modificadores: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nas concentrações de 0,15% (m/v) e 0,015% (m/v), e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v). Posteriormente, para determinação de Li sem emprego de modificador e com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, foi empregado um experimento fatorial 2^2 + ponto central + estrela, onde foram alteradas as TPir (500 a 900 $^{\circ}\text{C}$) e PPir (15 a 20 s). Já para a mistura de modificadores, realizou-se um experimento univariado apenas com a TAto (variada de 2300 a 2500 $^{\circ}\text{C}$).

Tabela 1. Programa de aquecimento para determinação de Li por ETAAS^a

Etapa	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Argônio (mL min^{-1})
1. Secagem 1	110	5	30	250
2. Secagem 2	130	15	30	250
3. Pirólise	900	10	20	250
4. Atomização	2200	0	5	0
5. Limpeza	2450	1	3	250

^acomprimento de onda 670,8 nm, largura da fenda 0,2 nm e corrente da lâmpada 15 mA.

3.5.2. Amostras de sedimento

3.5.2.1. Decomposição em forno de microondas à alta pressão

A amostra de sedimento CA2 do rio Cachoeira (SP) foi fracionada em quatro tamanhos de partículas [A ($\phi \leq 38 \mu\text{m}$); B ($38 < \phi \leq 45 \mu\text{m}$); C ($45 < \phi \leq 53 \mu\text{m}$) e D ($\phi > 53 \mu\text{m}$)]. Essas frações, bem como o material de referência SL-1 (Lake Sediment), foram decompostas em forno de microondas (DGT 100 *Plus*) de acordo com a programação estabelecida por Alves *et al.*³³ [(1) 3 min@200 W; (2) 5 min@400 W; (3) 5 min@600 W, (4) 20 min@700 W e (5) 2 min@80 W].

Foram empregados 250 mg de amostra + 10,0 mL de água régia e 5,0 mL de HF. Posteriormente, as amostras foram evaporadas até quase secura e retomadas para 25 mL em HNO_3 0,028 mol L⁻¹. A concentração de Li, em triplicata, foi determinada por ETAAS, com o emprego de 20 μL da amostra e 10 μL do modificador convencional $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v).

3.5.2.2. Amostragem de suspensão

Uma massa de 100 mg de sedimento (tamanho de partícula de A-D, vide seção 3.5.2.1) foi pesada em béquer, onde adicionaram-se ca. de 25 mL do diluente. A mistura foi, então, levada a um banho de ultra-som por 15 minutos. Posteriormente, a suspensão foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com o mesmo diluente. As determinações de Li, em triplicata, foram realizadas por ETAAS, empregando 20 μL da suspensão e 10 μL do modificador convencional $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v).

Foram avaliados HNO_3 nas concentrações 0,028 mol L⁻¹, 0,17 mol L⁻¹, 0,28 mol L⁻¹, 1,0 mol L⁻¹ e 4,0 mol L⁻¹, e H_2O desionizada como diluentes. Para homogeneização, foi usada sonda ultra-sônica do próprio equipamento (80% de potência, 50% de profundidade e tempos de sonicação de 10 s e de pipetagem de 1 s). Todos os resultados foram comparados com aqueles obtidos por decomposição ácida.

3.5.2.2.1. Contribuição da fase líquida

Para determinação da contribuição de Li na fase líquida da suspensão de sedimento, foram preparadas suspensões com os 4 diferentes tamanhos de partículas (frações A-D, descritas em 3.5.2.1) empregando-se a metodologia otimizada. As mesmas foram centrifugadas por 10 minutos a 2500 rpm, e o sobrenadante determinado por ETAAS. Para calcular a porcentagem de Li extraído, os resultados encontrados foram subtraídos aos valores das concentrações totais de Li nas suspensões.

3.5.2.3. Modificação no preparo das suspensões de sedimento

As amostras de sedimento (rio Cachoeira, Atibainha e Atibaia) foram trituradas até cominuição do tamanho de partícula em $\leq 53 \mu\text{m}$. As mesmas foram secas em estufa à 60 °C até peso constante. Foram pesados 100 mg de sedimento em béqueres de polietileno, onde se adicionaram 6,0 mL da mistura HCl:HNO₃:HF na proporção de 3:1:2 (v/v). A mistura foi levada para um banho de ultra-som por 15 min. Após isso, as suspensões foram transferidas para balões volumétricos de polietileno de 100 mL, aferidos com água desionizada e as análises realizadas por ETAAS. Foi também usada sonda ultra-sônica do próprio equipamento (80% de potência, 50% de intensidade e tempos de sonicação de 10 s e de pipetagem 1 s). Para comparação dos resultados as amostras foram também decompostas em forno de microondas (item 3.5.2.1), bem como calculou-se a concentração de Li na fase líquida das suspensões (item 3.5.2.2.1). As determinações de Li foram realizadas em triplicata, empregando 20 μL da suspensão e Zr como modificador químico permanente (TPir 1300 °C e TAt 2300 °C) .

3.6. Determinação de escândio

3.6.1. Otimização das condições de determinação de Sc em soluções aquosas

Partindo-se de uma solução estoque de Sc de 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ foi preparada uma solução intermediária de 1 mg L⁻¹, e desta foram preparadas as soluções de trabalho

de Sc (20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$), utilizando-se como diluente HNO_3 0,028 mol L^{-1} (o HNO_3 concentrado foi purificado por sub-ebulição).

Para teste das condições iniciais de análise, alíquotas de 20 μL das soluções de trabalho foram depositadas no interior do forno de grafite do ETAAS. Foram testados os agentes complexantes: 8-hidroxiquinolina, dietilditiocarbamato de sódio e acetilacetona, no intuito de diminuir a temperatura de volatilização do Sc. O modificador químico permanente Rh foi também avaliado.

Como o fabricante³² não fornecia as condições de trabalho para Sc, iniciou-se os trabalhos obtendo-se as curvas de pirólise e atomização.

3.6.2. Amostras de sedimento

3.6.2.1. Decomposição em forno de microondas à alta pressão

Para a decomposição das amostras de sedimento de rio, foram empregados 250 mg de amostra ($\phi \leq 53 \mu\text{m}$) + 10,0 mL de água régia e 5,0 mL de HF. Realizou-se o programa de aquecimento estabelecido por Alves *et al.*³³ Posteriormente, os digeridos foram evaporados até quase secura, e retomados para 25 mL em HNO_3 0,028 mol L^{-1} . A concentração de Sc, em triplicata, foi determinada por ETAAS, empregando 20 μL da amostra, 10 μL de acetilacetona (1,0 g L^{-1} a pH 4,0) e Rh como modificador químico permanente.

3.6.2.2. Amostragem de suspensão e contribuição da fase líquida

A metodologia otimizada para determinação de Li (item 3.5.2.3) foi empregada para determinação de Sc. Foram preparadas suspensões de sedimento dos rios da Atibaia, Atibainha e Cachoeira, e dos materiais certificado, LS-1 (Lake Sediment) e de referência, MURST-ISS-A1 (Antarctic Marine Sediment). Foram determinadas as concentrações de Sc, bem como as contribuições das frações líquidas (item 3.5.2.2.1). Os resultados encontrados foram comparados com os obtidos por decomposição ácida (item 3.6.2.1). As leituras foram realizadas por ETAAS, em triplicata e, para cada análise, foram utilizados 20 μL da suspensão +

10 μL de acetilacetona ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ a pH 4,0) e Rh como modificador químico permanente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de lítio

Para determinação deste elemento, verifica-se que ele apresenta elevada temperatura da atomização ($> 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$), bem como alguns problemas como espalhamento, ionização e interferências químicas e espectrais, quando determinado por técnicas como espectrometria de absorção atômica com chama – FAAS (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e por espectrometria ótica de emissão por plasma – ICP OES (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).^{1,34}

A ETAAS pode ser uma técnica analítica adequada para a determinação de Li, devido à sua alta seletividade, por possibilitar elevadas temperaturas de atomização, bem como por permitir a introdução de amostras na forma de suspensões mais facilmente que outras técnicas.^{35,36}

4.1.1. Otimização das condições de determinação de Li em soluções aquosas

Inicialmente foram repetidas as condições recomendadas pelo fabricante³² para determinação de Li em soluções aquosas sem uso de modificador químico. Entretanto, a resposta analítica encontrada foi muito inferior ($< 50\%$) que a recomendada pelo fabricante. Desta forma, foram realizadas variações em alguns parâmetros, de forma a encontrar a melhor condição para iniciar os testes de otimização, sendo que, para isso, foi realizado um experimento fatorial 2^5 . Os resultados mostraram que os parâmetros que influenciaram negativamente o sinal analítico foram TPir, PPir e a combinação dos dois (TPir x PPir). As demais variáveis não tiveram nenhum efeito sobre o sinal analítico. Desta forma, foi realizado um experimento fatorial 2^2 + ponto central + estrela, onde as melhores condições foram a TPir de $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e PPir entre 15 e 18 s. Os resultados obtidos indicaram uma massa

característica (m_0) $\geq 100\%$ da que a apresentada pelo fabricante (5,5 pg). Este fato indica que as condições empregadas não foram adequadas, havendo a necessidade de testar diferentes modificadores químicos para se obter um ganho no sinal analítico. Outro ponto que favoreceu o estudo de modificadores químicos foi que o objetivo deste trabalho de Tese foi a determinação de Li empregando suspensão de sedimento, logo, devido a complexidade desta matriz, torna-se necessário o emprego de modificador químico.

Foram, então, avaliados diferentes modificadores químicos, em diferentes concentrações. Os que apresentaram as melhores respostas tiveram suas condições otimizadas, sendo $Mg(NO_3)_2$ nas concentrações de 0,15 e 0,015% (m/v) e $NH_4H_2PO_4$ 0,5% (m/v) + $Mg(NO_3)_2$ 0,03% (m/v). Assim, realizou-se um experimento fatorial 2^5 para avaliação do efeito dos parâmetros sobre o sinal analítico. Para o primeiro modificador as variáveis que interferiram na absorbância integrada foram TPir e PPir; logo, empregou-se o experimento fatorial 2^2 + ponto central + estrela. As melhores condições, para as duas concentrações, foram: TPir de 500 a 900 °C e PPir de 15 a 20 s. Já para a mistura $NH_4H_2PO_4$ + $Mg(NO_3)_2$, verificou-se que apenas a TAt influenciava no sinal analítico, obtendo-se o ótimo em 2300 °C.

Apesar da m_0 não ter se aproximado da fornecida pelo fabricante, para nenhum dos modificadores testados, foi verificado que o sinal analítico para o Li, empregando a mistura de modificadores, se apresentava muito mais definido. Desta forma, ficou estabelecido como melhor condição de trabalho para determinação de Li em soluções aquosas, o emprego da mistura de modificadores químicos $NH_4H_2PO_4$ + $Mg(NO_3)_2$ (m_0 14,3 pg). O programa de aquecimento do forno está mostrado na Tabela 1; entretanto, a temperatura de atomização otimizada foi de 2300 °C.

4.1.2. Amostras de sedimento

4.1.2.1. Decomposição ácida

Inicialmente, uma amostra de sedimento (CA2) foi decomposta em forno de microondas (N = 5) para verificação da concentração de Li presente. Entretanto, os resultados apresentaram um RSD > 20%. Também, quando a amostra de sedimento

de referência (SL-1) foi decomposta em forno de microondas, a concentração encontrada foi de $36 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$ (valor de referência $29 \mu\text{g g}^{-1}$). Portanto, por meio dos resultados apresentados, não foi possível verificar a eficiência do processo de decomposição. Em todas as determinações (decomposição e suspensão) foi empregada a mistura de modificadores convencionais [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] otimizada anteriormente (4.1.1).

Em sedimentos, a maioria dos metais encontra-se na fração mais fina do material ($\phi < 63 \mu\text{m}$) devido a essa fração ter uma maior superfície de contato e, ainda, conter substâncias húmicas.³⁷ Entretanto, nem sempre esse tamanho de partícula reflete a concentração total de íons metálicos na amostra de sedimento.³⁸

Outro fato importante a ser considerado é que o tamanho de partícula do material sólido usado no preparo da suspensão influencia na estabilização, deposição e eficiência de atomização do analito. Dessa forma, deve-se proceder as etapas adequadas de moagem e peneiramento do material sólido.^{6,7} Alguns autores também relatam a distribuição de íons metálicos em diferentes faixas de tamanhos de partículas.^{39,40} Assim sendo, optou-se por fracionar a amostra de sedimento CA2 em quatro faixas (A-D, vide item 3.5.2.1) e realizar um estudo sobre a distribuição de Li nessas frações. Elas foram submetidas ao mesmo procedimento de decomposição por forno de microondas.

4.1.2.2. Suspensão de sedimento

Para iniciar os estudos sobre suspensões de sedimento, inicialmente determinou-se a concentração de Li nas amostras decompostas em forno de microondas (tamanhos de partícula de A-D). Devido à elevada concentração de Li nessas amostras ($> 7,0 \mu\text{g g}^{-1}$) as suspensões foram diluídas, de forma que a concentração final da suspensão preparada estivesse na faixa entre 2 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (faixa de trabalho no ETAAS). Portanto, uma massa de 100 mg de sedimento foi empregada para o preparo da suspensão, e o volume final da mesma foi de 100 mL. As suspensões foram preparadas empregando 15 minutos de sonicação em banho de ultra-som.

Para avaliação da precisão dos resultados foram preparadas suspensões das mesmas frações de sedimento (A-D), empregando, como diluente, HNO_3 $0,028 \text{ mol L}^{-1}$. Em análise de suspensões, utiliza-se meio ácido para promover a extração parcial do analito de interesse para a fase líquida. Em vários trabalhos, por meio dessa extração, obtêm-se precisões comparadas àquelas obtidas nas amostras digeridas,^{14,41,42} sendo que vários autores também utilizam o HNO_3 no preparo das suspensões.^{43,44,45}

Para comparação dos métodos de suspensão e decomposição em forno de microondas aplicou-se o teste *t* pareado, onde se verificou uma diferença significativa ao nível de 95% de confiança. Dessa forma, novos diluentes foram testados: HNO_3 nas concentrações de $0,17 \text{ mol L}^{-1}$, $0,28 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, e H_2O desionizada. Os resultados mostraram que, quando o ácido mais concentrado ($4,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado no preparo das suspensões, foram encontrados valores mais exatos. Notou-se que empregando todas as faixas de tamanhos de partículas (A-D), existia diferença significativa entre os métodos a um nível de 95% de confiança (teste *t* pareado). Este fato foi devido à diferença encontrada na fração A. A maior concentração encontrada para a suspensão nesta fração pode ser devida ao fato da mesma conter tamanhos de partículas na faixa de 20 a $38 \mu\text{m}$, e, desta maneira, a suspensão preparada torna-se bastante densa, podendo partículas sólidas permanecerem no caminho ótico do instrumento na etapa de atomização, levando a resultados super-estimados. Aplicando-se o mesmo teste estatístico para os demais tamanhos de partículas (B-D), verificou-se que não havia diferença significativa entre os métodos a um nível de 95% de confiança. Os RSD encontrados para todas as frações foram $< 11,5\%$, indicando uma boa repetibilidade entre as análises. Estes resultados foram muito satisfatórios uma vez que foi possível a determinação de Li em sedimento, com o emprego de uma pequena massa de amostra e um procedimento rápido e simples.

Foi também determinada a contribuição de Li na fase líquida dessas suspensões, verificando que apesar da eficiência de extração ser baixa, 20% a 34%, os resultados quantitativos foram satisfatória. Desta forma, nota-se que a presença deste analito, nas duas fases (líquida e sólida), afeta a precisão dos resultados.

Devido à fração D ter apresentado uma menor influência da concentração do diluente, e desta fração ser mais fácil de ser obtida ($\phi > 53 \mu\text{m}$), a mesma foi escolhida como condição de trabalho para o preparo das suspensões. Assim, para confirmação da metodologia proposta, foram preparadas suspensões de sedimentos com os demais pontos coletados no rio Cachoeira. As mesmas amostras foram também decompostas em forno de microondas, bem como foi determinada a contribuição de Li na fase líquida. Os resultados podem ser vistos na Tabela 2. Nota-se uma concordância entre os valores encontrados para Li por ambos os métodos. Aplicando-se o teste *t* pareado verificou-se não existir diferença significativa ao nível de 95% de confiança. A contribuição da fase líquida também foi satisfatória. Desta forma foi possível aplicar a metodologia proposta para diferentes amostras de sedimento.

Observa-se que na metodologia proposta, a concentração do ácido nítrico foi relativamente elevada (HNO_3 $4,0 \text{ mol L}^{-1}$), a qual poderia ocasionar um desgaste dos fornos de grafite, porém, Rohr *et al.*⁴⁶ confirmaram que o HNO_3 exerce pouco efeito negativo no desempenho analítico dos tubos. Os autores testaram concentrações de até $7,0 \text{ mol L}^{-1}$. Este fato, portanto, indica que o HNO_3 é uma boa alternativa de trabalho, também neste caso.

Tabela 2. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento do rio Cachoeira (CA). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
CA 1 ^a	15 ± 1	15 ± 1	26
CA 3	$8,6 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,4$	23
CA 4	$6,9 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,6$	21
CA 5	$11,3 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,2$	26

^a números correspondem a diferentes pontos de amostragem.

4.1.2.3. Modificação no preparo das suspensões de sedimento

Na Tabela 2 é mostrada a aplicação da metodologia para determinação de Li em suspensão de sedimento. Este tipo de estudo foi realizado em amostras de sedimento do rio Cachoeira (bacia do rio Piracicaba). Entretanto, quando amostras de sedimento dos rios Atibainha e Atibaia, também pertencentes à mesma bacia, foram submetidas à este procedimento analítico, os resultados encontrados para o Li não foram aceitáveis ($RSD > 25\%$), sugerindo que o procedimento deveria ser revisto. Outro fato que estimulou a reformulação na metodologia proposta foi à percepção de que os elementos químicos presentes em sedimentos, como Cd, Pb, Cr, entre outros, estão ligados preferencialmente nas frações silte e argila do sedimento⁴⁷ e, no procedimento proposto anteriormente, a melhor condição analítica foi a fração de tamanho $> 53 \mu m$ (faixa de 53 a ca. 200 μm).

Posteriormente, as amostras de sedimento CA foram trituradas até um tamanho de partículas $\leq 53 \mu m$, e foram preparadas suspensões utilizando-se o mesmo diluente otimizado anteriormente (HNO_3 4,0 mol L⁻¹), entretanto, os resultados foram pouco reprodutíveis ($RSD > 38\%$). Por esse motivo, houve a necessidade de mudar o diluente, optando-se por utilizar a mesma mistura ácida empregada na decomposição por forno de microondas. Os volumes testados foram proporcionais à massa de sedimento empregada no preparo da suspensão (100 mg). Os ácidos concentrados HCl:HNO₃:HF em volumes de 3,0, 1,0 e 2,0 mL, respectivamente, foram adicionados ao sedimento. Foram também avaliados os volumes de 1,5, 0,50 e 1,0 mL, onde foram adicionados 3,0 mL de água desionizada (V_{final} do diluente = 6,0 mL). As extrações foram realizadas por 15 min em banho de ultra-som e o volume final (100 mL) aferido com água desionizada. O resultado obtido para Li por meio da suspensão preparada com a primeira mistura foi de $2,6 \pm 0,1 \mu g g^{-1}$, já com a redução do volume de ácidos encontrou-se $1,6 \pm 0,1 \mu g g^{-1}$ de Li. Na decomposição ácida verificou-se uma concentração de Li de $2,45 \pm 0,02 \mu g g^{-1}$. Portanto, a opção de 6,0 mL da mistura de ácidos permitiu resultados satisfatórios com desvio padrão relativo de 4,2%. Para as determinações de Li foram empregadas

plataformas revestidas permanentemente com Zr (metodologia descrita por Pereira-Filho *et al.*⁴⁸)

Para confirmação deste procedimento analítico, um total de 23 amostras de sedimento dos rios Cachoeira, Atibainha e Atibaia foram submetidas à esta metodologia, bem como o material de referência LS-1. Os resultados encontrados podem ser verificados nas Tabelas 3 e 4, juntamente com as mesmas amostras decompostas em forno de microondas. Verificou-se, também, a contribuição de Li na fase líquida destas suspensões. Aplicando-se o teste *t* pareado verifica-se que não existe diferença significativa a um nível de 95% de confiança entre os métodos. Os RSD para as suspensões foram < 5%. Outro ponto importante a ser notado é que a extração de Li para a fração líquida da suspensão foi significativamente aumentada (de ca. 20% para ca. 80%).

Tabela 3. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de março de 1997) As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
ATN 1 ^a	$3,6 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	82
ATN 2	$6,5 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	82
ATN 5	$2,9 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	80
CA 1	$7,5 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,2$	82
CA 3	$4,3 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	79
CA 4	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	82
CA 5	$5,3 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$	80
AT 1	$6,5 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$	80
AT 2	$9,9 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,3$	80
AT 3	$8,4 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$	78
AT 4	$5,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,2$	83
AT 5	$6,7 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,6$	84
LS-1	26 ± 2	27 ± 1	83

ATN: rio Atibainha, CA: rio Cachoeira; AT: rio Atibaia e LS-1: Lake Sediment ($29 \mu\text{g g}^{-1}$). ^a números correspondem a diferentes pontos de amostragem.

Analisando-se o material de referência nota-se que os resultados para Li, em suspensão ($27 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) e em decomposição ácida ($26 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$) foram

concordantes com o valor de referência ($29 \mu\text{g g}^{-1}$). Utilizando-se a metodologia anterior (HNO_3 $4,0 \text{ mol L}^{-1}$) não havia concordância entre os valores. Isto se deve provavelmente ao fato do Li fazer parte da matriz cristalina constituída por Si, a qual somente pode ser solubilizada na presença de HF.

Deste modo, foi possível confirmar que a metodologia proposta para determinação de Li em suspensão de sedimento de rio foi adequada para amostras de sedimento de diferentes rios. Portanto, a metodologia otimizada foi: massa de 100 mg de amostra com tamanho de partícula $\leq 53 \mu\text{m}$ e como diluente 6,0 mL da mistura de ácidos $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ (3:1:2 v/v). O volume final de 100 mL foi aferido com água desionizada. Vale ressaltar que a concentração final dos ácidos é muito menor que a obtida se fosse utilizado o HNO_3 $4,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4. Concentração de lítio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de agosto de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de lítio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
ATN 1 ^a	$3,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,4$	79
ATN 2	$2,5 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,1$	77
ATN 5	$5,7 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,1$	82
CA 1	$3,1 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	87
CA 2	$2,5 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,1$	79
CA 4	$5,4 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,5$	84
CA 5	$6,2 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	78
AT 1	$7,2 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,4$	78
AT 2	$6,3 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,2$	79
AT 3	$7,2 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,2$	81
AT 4	$5,5 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,1$	80

ATN: rio Atibainha, CA: rio Cachoeira e AT: rio Atibaia. ^anúmeros correspondem a diferentes pontos de amostragem.

Outro ponto que deve ser observado é que, como foi empregada a sonda ultra-sônica do ETAAS para homogeneização da suspensão, antes da mesma ser depositada no forno de grafite, não houve necessidade do uso de agentes estabilizantes.

4.1.3. Características analíticas

Os parâmetros analíticos otimizados para determinação de Li empregando modificador químico convencional $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ e permanente [Zr] podem ser visualizados na Tabela 5. Por meio desses dados, verifica-se que os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)⁴⁹ foram aceitáveis para os dois modificadores. Na literatura são encontrados os valores de 0,28⁵⁰ e 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ ⁵¹ para LD. Os cálculos foram realizados empregando-se uma curva analítica com padrão aquoso de Li na faixa do LQ a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Figura 2 são mostrados exemplos de curvas analíticas empregando os dois modificadores. É possível notar que ambas possuem coeficiente de correlação $> 0,999$, e verifica-se, também, que a sensibilidade da curva analítica (dada pelo coeficiente angular da curva) empregando modificador permanente, é superior (0,0057).

Para massa característica (Tabela 5) os resultados mostraram que o modificador permanente permite obter valores mais próximos do fornecido pelo fabricante³² (5,5 pg).

Tabela 5. Parâmetros analíticos para determinação de Li

Parâmetros	Modificador convencional	Modificador permanente
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) para N=15	0,17	0,07
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) para N=15	0,54	0,23
m_0 (pg)	14,3	10,5

A Figura 3 mostra os sinais analíticos obtidos para o Li em soluções aquosas empregando os dois modificadores. Nota-se que existem algumas diferenças no formato dos picos. Empregando-se o modificador convencional, o pico apresenta-se bem definido, porém, fica evidente que existem diferentes vias de atomização para o Li. Já empregando o revestimento com Zr, o pico se apresenta mais largo,

entretanto, bem definido. Este fato indica diferenças nas vias de atomização do Li empregando os dois modificadores.

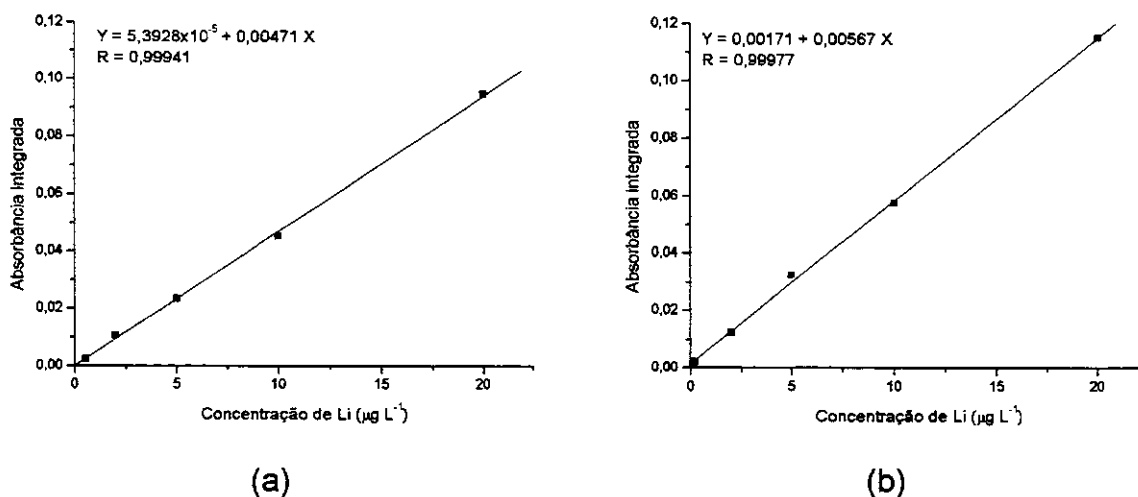


Figura 2. Curvas analíticas para Li empregando (a) modificador convencional [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v)] e (b) modificador permanente [Zr].

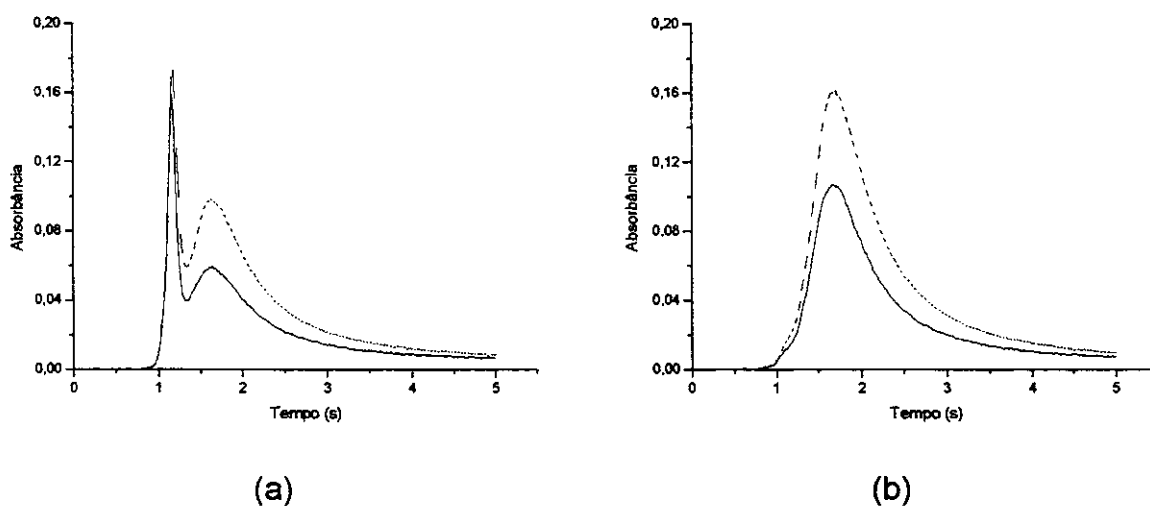


Figura 3. Sinais analíticos para Li (linha cheia) em solução aquosa utilizando (a) modificador convencional e (b) modificador permanente. A linha tracejada representa o fundo.

Pelos gráficos verifica-se, também, que as determinações feitas para o Li apresentaram alto sinal de fundo. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Hauptkorn e Krivan,³⁶ que determinaram Li, entre outros elementos, em amostras de quartzo. Os autores compararam os sinais analíticos obtidos por amostragem de

suspensão e padrão aquoso, empregando plataformas com superfície pirolítica e com revestimento de W. Com isso, concluíram que empregando a superfície modificada houve um aumento no sinal analítico; entretanto, não conseguiram diminuir a absorção de fundo.

Foi também calculada a massa efetiva (m_{ef}) e a massa representativa (M_R) da suspensão preparada pelo método otimizado. A M_R determina o quanto de massa total pesada para preparar uma suspensão é realmente representada no volume total da suspensão, e a m_{ef} é a massa de amostra sólida que é introduzida no sistema de atomização do equipamento.⁵² Os valores encontrados foram de 77,05 mg e 20,94 μ g, respectivamente.

4.2. Determinação de escândio

O Sc apresenta elevada temperatura de fusão (2748 °C).³⁴ Por esse motivo, técnicas que apresentam altas temperaturas de trabalho são preferíveis, tais como a espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP)^{53,54,55,56} e a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplada a espectrometria de massas (ICP-MS).^{57,58} A ativação neutrônica como meio de detecção também é bastante empregada.^{31,59,60} Para a ETAAS apenas uma aplicação para Sc é encontrada na literatura, na qual se empregou forno de aquecimento longitudinal e temperatura de atomização de 2600 °C.⁶¹

A modificação química permanente é altamente utilizada quando são determinados elementos que apresentam elevadas temperaturas de atomização. Alguns trabalhos podem ser vistos para Al,^{48,62} Cr³⁶ e Li.^{36,63} Apesar dos fornos de aquecimento longitudinal suportarem temperaturas elevadas, alguns artigos também são encontrados na literatura nos quais os autores empregam modificação química.^{61,64}

Outra alternativa para aumentar a volatilidade de elementos refratários tem sido o emprego de agentes complexantes (acetilacetona, dietilditiocarbamato de sódio, 8-hidroxiquinolina, entre outros). Esse processo vem sendo aplicado em diferentes técnicas como FAAS, ETAAS e ICP.^{65,66,67,68}

4.2.1. Emprego de agentes complexantes x modificação química permanente

O Sc necessita de elevada temperatura de atomização para não formar compostos refratários com o carbono da superfície.⁶⁹ Essa característica, juntamente com a baixa detectabilidade, pronunciada cauda no sinal de absorção e efeito de memória, torna a determinação desse metal pouco atrativa por ETAAS. De forma a tentar solucionar esse problema, foi empregada a estratégia de formar uma espécie volátil com o Sc, utilizando agentes complexantes. Esse procedimento já é usado para elementos refratários empregando diferentes técnicas espectroscópicas.^{65,67,68} Neste sentido, foram testados três diferentes agentes complexantes nas mesmas condições descritas na literatura [8-hidroxiquinolina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), dietilditiocarbamato de sódio ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e acetilacetona ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ a pH 4,0)].

Uma vez que o manual do equipamento³² não fornecia nenhuma condição para determinação de Sc, optou-se por iniciar os estudos empregando as condições estabelecidas para o elemento Y (temperaturas de pirólise e atomização de $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente).

Foram preparadas soluções de Sc nas concentrações de 20 e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em HNO_3 $0,028 \text{ mol L}^{-1}$ e volumes de $20 \text{ } \mu\text{L}$ foram introduzidos no espectrômetro. Verificou-se que, empregando a plataforma sem nenhuma modificação, os efeitos de memória foram muito elevados e as réplicas tiveram $\text{RSD} > 30\%$. Para a solução de maior concentração de Sc foi encontrada ca. $0,035 \text{ s}$ para os brancos, este valor corresponde a 80% do sinal analítico do Sc. Por meio disso, evidenciou-se a necessidade da utilização desses agentes complexantes para se tentar melhorar a atomização do Sc e diminuir os efeitos de memória. Também selecionou-se, como solução de trabalho, a concentração de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Sc.

Um dos parâmetros analisados foi à proporção entre o Sc e o complexante (1:1, 2:1 e 1:2). Foi testada a introdução de $20 \text{ } \mu\text{L}$ da mistura de ambos, e a solução homogeneizada com a sonda ultra-sônica do equipamento, antes da deposição. Também, as soluções de Sc e do agente complexante foram introduzidas separadamente no equipamento e os volumes variados de acordo com a proporção anteriormente citada. Os resultados encontrados apresentaram $\text{RSD} < 5\%$ para os

três agentes complexantes, e as absorvâncias integradas variaram de 0,02 a 0,04 s. Apesar das absorvâncias integradas encontradas serem relativamente baixas quando foram testadas concentrações maiores de Sc, os efeitos de memória foram também maiores. Optou-se, então, por escolher a condição analítica que apresentou maiores (ca. 0,04 s) e menores valores de brancos, sendo esta: 20 μL de Sc ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) + 10 μL do agente complexante acetilacetona ($1,0 \text{ g L}^{-1}$).

Posteriormente, foram variados o pH (3,6, 5,0 e 5,6) e a concentração (0,5 e $2,0 \text{ g L}^{-1}$) da solução de acetilacetona. Os resultados para variação de pH não diferiram significativamente aos já apresentados para o pH 4,0. Entretanto, alterando-se a concentração do complexante para $0,5 \text{ g L}^{-1}$, a perda de sinal analítico foi de ca. 20%; já empregando-se a maior concentração a diferença não foi expressiva. Portanto, estabeleceu-se o pH = 4,0 e a concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ como melhor condição de trabalho.

Estabelecida essa condição, realizou-se um levantamento das curvas de pirólise e atomização para determinação de Sc em solução aquosa. A melhor condição foi para TPir de 1500°C e TAt de 2550°C (ver Tabela 6). Por meio dos resultados verificou-se que seria necessário o emprego de uma TAt superior às avaliadas; porém, essa é a temperatura limite do equipamento. Vale ressaltar que a acetilacetona não conseguiu diminuir a TAt do Sc, porém, diminuiu os efeitos de memória. Para melhorar a condição analítica para a determinação de Sc e minimizar o desgaste da plataforma de grafite, foi também testado o revestimento permanente da superfície da plataforma.

Tabela 6. Programa de aquecimento para determinação de Sc por ETAAS^a

Etapa	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Argônio (mL min^{-1})
1. Secagem 1	110	5	30	250
2. Secagem 2	130	15	30	250
3. Pirólise	1500	10	20	250
4. Atomização	2550	0	5	0
5. Limpeza	2500	1	3	250

^acomprimento de onda 391,2 nm, largura da fenda 0,2 nm e corrente da lâmpada 30 mA.

Para avaliar a utilização de modificadores químicos permanentes na determinação de Sc em soluções aquosas foi inicialmente testado o Zr. O revestimento da plataforma foi realizado da mesma forma descrita por Pereira-Filho *et al.*⁴⁸

Foi testada a introdução de 20 μL de Sc ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) sem agente complexante, ou juntamente com 10 μL de acetilacetona ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ a pH 4,0), e empregadas às temperaturas de pirólise e atomização de 1500 e 2550 °C, respectivamente. A absorbância integrada encontrada para o Sc foi de 0,025 e, portanto, insatisfatória, já que a perda do sinal analítico foi de ca. 40% em relação à plataforma sem modificação permanente. Foram também alteradas as temperaturas de atomização, variadas de 2300 a 2550 °C, porém os resultados encontrados para s foram ainda menores. Como o Zr é formador preferencialmente de carbeto, selecionou-se o Rh como novo modificador químico a ser testado, uma vez que o mesmo forma preferencialmente óxidos.⁷⁰

A plataforma de grafite foi, então, revestida com Rh, empregando o mesmo programa descrito para Zr e testada a introdução de 20 μL de Sc ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) sem agente complexante. Posteriormente, 20 μL de Sc ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) foram introduzidos juntamente com 10 μL de acetilacetona (condição estabelecida anteriormente). As absorbâncias integradas encontradas para as duas condições foram em torno de 0,055 s; entretanto, quando não foi utilizado o agente complexante, o efeito de memória foi maior (0,0131 s). Portanto, optou-se pelo emprego da acetilacetona juntamente com o Rh.

Realizou-se o levantamento das curvas de pirólise e atomização para determinação de Sc em solução aquosa utilizando-se acetilacetona e modificação permanente com Rh, encontrando-se o ótimo em TPir de 1500 °C e de TAto 2550 °C.

Para avaliação da linearidade construiu-se uma curva analítica na faixa de LQ a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4).

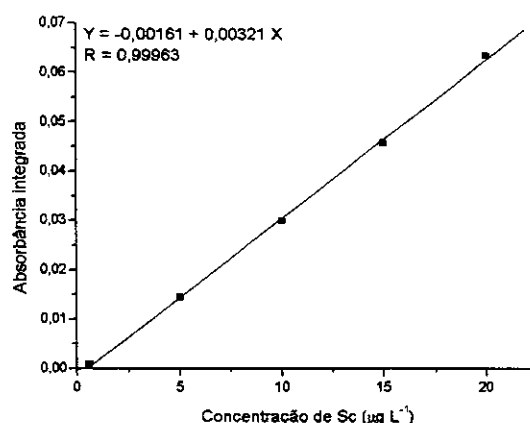


Figura 4. Curva analítica para Sc empregando Rh + acetilacetona.

4.2.2. Preparo das suspensões de sedimento

Foi preparada uma suspensão de sedimento de rio empregando a mesma metodologia otimizada para determinação de Li (item 4.1.2.3). Esta suspensão foi utilizada para aquisição das curvas de pirólise e atomização para determinação de Sc, utilizando-se Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como agente complexante (condição estabelecida para solução aquosa - item 4.2.1). Foram empregados 20 µL da suspensão e 10 µL do complexante. A melhor condição foi para a TPir de 1500 °C e de TAt 2550 °C, ou seja, a mesma condição previamente estabelecida para Sc em solução aquosa (Tabela 5).

Posteriormente, foram preparadas suspensões de sedimento do rio Atibainha e determinadas as concentrações de Sc, bem como as contribuições das frações líquidas. As mesmas amostras foram também decompostas em forno de microondas para comparação dos dados (item 3.6.2.1). Os resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Analisando-se os resultados apresentados verifica-se que as quantidades de Sc, empregando as duas metodologias, foram similares. Aplicando-se o teste *t* pareado não se observa diferença significativa ao nível de 95% de confiança. Os RSD também foram satisfatórios (< 7,5%). Outro ponto de destaque é a extração de Sc para a fase líquida, ≥ 62%. Assim, nota-se que a elevada porcentagem de extração favoreceu a obtenção de resultados mais precisos e mais exatos.

Tabela 7. Concentração de Sc (N=3) presente no sedimento do rio Atibainha (ATN), coleta de março de 1997. As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
ATN 1 ^a	$5,8 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	71
ATN 2	$11,2 \pm 0,6$	$11,1 \pm 0,8$	62
ATN 5	$6,8 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,5$	71

^a números correspondem a diferentes pontos de amostragem.

Deste modo não foi necessária nenhuma alteração na metodologia de preparo da suspensão para determinação de Sc. Para confirmação deste procedimento analítico, 21 amostras de sedimento (10 amostras coletadas em março e 11 amostras coletadas em agosto de 1997) dos rios Cachoeira, Atibainha e Atibaia, foram submetidas à metodologia otimizada, bem como o material certificado LS-1 e o material de referência MURST-ISS-A1. Os resultados encontrados podem ser vistos nas Tabelas 8 e 9, juntamente com as mesmas amostras decompostas em forno de microondas, e a contribuição de Sc na fase líquida destas suspensões.

Por meio dos dados apresentados verifica-se uma grande concordância entre os métodos de determinação de Sc em sedimento de rio. Aplicando-se o teste *t* pareado verifica-se que não existe diferença significativa a um nível de 95% de confiança. Os RSD para as suspensões foram < 12%. Outro fato importante é que a extração do Sc para a fração líquida da suspensão foi muito significativa de 61 a 74%.

Analisando-se o material certificado e de referência (Tabela 8) nota-se que os mesmos proporcionaram resultados satisfatórios para a suspensão. Para o LS-1 o valor encontrado para a suspensão foi de $18 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo o valor certificado de $17,3 \pm 1,1 \mu\text{g g}^{-1}$. O MURST-ISS-A1 também apresentou resultados concordantes de $11 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$ para a suspensão, sendo os valores de referência de $10,2 \pm 0,9$; $8,1 \pm 0,8$ e $8,82 \pm 0,18 \mu\text{g g}^{-1}$. Desta forma, evidencia-se que a metodologia de amostragem de suspensão empregada para determinação de Sc é muito adequada, reforçando, novamente, a boa escolha dos diluentes empregados no preparo das suspensões.

Tabela 8. Concentração de escândio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de março de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
CA 1 ^a	9,5 $\pm$ 0,78	9,5 $\pm$ 0,9	63
CA 2	7,5 $\pm$ 0,4	7,8 $\pm$ 0,8	64
CA 3	7,2 $\pm$ 0,3	7,5 $\pm$ 0,6	70
CA 4	7,0 $\pm$ 0,5	7,2 $\pm$ 0,8	69
CA 5	6,5 $\pm$ 0,5	7,0 $\pm$ 0,5	68
AT 1	8,9 $\pm$ 0,6	9,0 $\pm$ 0,9	61
AT 2	14 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1	62
AT 3	18 $\pm$ 1	18 $\pm$ 2	71
AT 4	6,1 $\pm$ 0,4	6,5 $\pm$ 0,5	71
AT 5	12 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	73
LS	18 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1	71
MURST-ISS-A1	11 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	68

CA: rio Cachoeira e AT: rio Atibaia. ^anúmeros correspondem a diferentes pontos de amostragem. LS-1 (17,3 $\pm$ 1,1) e MURST-ISS-A1 (10,2 $\pm$ 0,9; 8,1 $\pm$ 0,8; 8,82 $\pm$ 0,18).

Tabela 9. Concentração de escândio (N=3) presente em sedimento de rio (coleta de agosto de 1997). As amostras foram preparadas por suspensão e decomposição em forno de microondas. FL: % de escândio na fase líquida das suspensões

Amostras	Decomposição ácida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Suspensão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FL (%)
ATN 1 ^a	6,9 $\pm$ 0,4	7,1 $\pm$ 0,8	68
ATN 2	5,5 $\pm$ 0,5	5,8 $\pm$ 0,6	71
ATN 5	9,7 $\pm$ 0,3	9,7 $\pm$ 0,6	63
CA 1	7,6 $\pm$ 0,5	7,9 $\pm$ 0,8	67
CA 2	5,5 $\pm$ 0,5	5,1 $\pm$ 0,7	61
CA 4	11 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	74
CA 5	7,5 $\pm$ 0,5	7,4 $\pm$ 0,5	72
AT 1	11,5 $\pm$ 0,4	10,7 $\pm$ 0,9	68
AT 2	16 $\pm$ 1	15,9 $\pm$ 1,3	69
AT 3	20 $\pm$ 1	19 $\pm$ 2	61
AT 4	9,5 $\pm$ 0,8	9,4 $\pm$ 0,9	70

ATN: rio Atibaia, CA: rio Cachoeira e AT: rio Atibaia. ^anúmeros correspondem a diferentes pontos de amostragem.

4.2.3. Características analíticas

Os parâmetros analíticos otimizados para determinação de Sc empregando Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como complexante foram de 0,19 e 0,62 $\mu\text{g L}^{-1}$, para LD e LQ, respectivamente ($N = 15$).⁴⁹ Foi também calculada a massa característica, o valor encontrado (61 pg) foi muito aceitável, uma vez que o único trabalho com Sc em ETAAS⁶¹ apresenta um valor de 130 pg. Como pode ser visto os resultados obtidos são duas vezes menores, indicando o bom desempenho do método proposto, bem como a eficiência dos modificadores na atomização do Sc. As M_R e m_{ef} encontradas foram de 63,45 mg e 20,15 μg , respectivamente.

Na Figura 5 é mostrado o sinal analítico do Sc em diferentes condições de análise. A Figura 5a mostra o sinal do Sc sem modificação química, onde pode ser visto que a absorção de fundo é muito alta e o pico não apresenta uma boa definição. Já na Figura 5c, é visto o sinal analítico do Sc com uso de Rh + acetilacetona. Nota-se, então, que o sinal se apresenta bem definido, e quando o mesmo é comparado com o obtido com uso somente de acetilacetona (Figura 5b), verifica-se que o sinal também apresenta-se definido, porém, utilizando-se ambos [Rh + acetilacetona] ocorre um retardo no sinal analítico em ca. 0,5 s.

As medidas foram realizadas empregando-se uma curva de calibração com padrão aquoso. A curva analítica mostrou-se linear ($R > 0,998$) na faixa de trabalho de LQ a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sc.

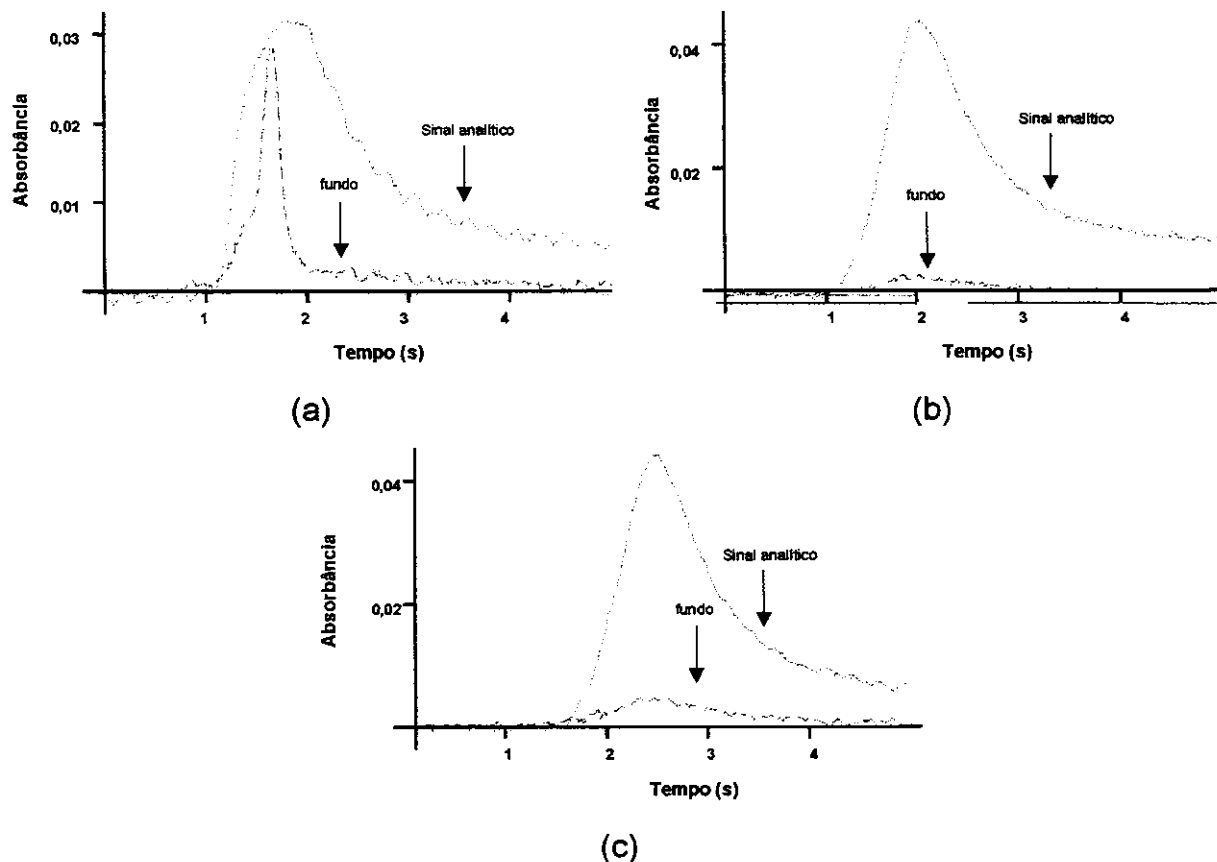


Figura 5. Sinal analítico para Sc em solução aquosa (a) sem uso de modificação química, (b) com acetilacetona e (c) com Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como agente complexante.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A amostragem de suspensão aliada a ETAAS demonstrou ser uma ótima alternativa para análise de elementos que apresentam elevadas temperaturas de atomização. Este Capítulo mostra as otimizações das condições de determinação de Li e Sc em soluções aquosas e em suspensão de sedimento de rio. As condições ótimas para a atomização do Li foram com o emprego de modificador químico permanente Zr e nas temperaturas de pirólise e atomização de 1300 e 2300 °C, respectivamente. Para determinação de Sc, as melhores condições foram obtidas empregando o modificador químico permanente Rh, juntamente com o agente complexante acetilacetona, e a TPir de 1500 e TAto de 2550 °C.

Para os dois elementos ficou estabelecido o preparo da suspensão de sedimento usando uma massa de 100 mg ($\phi \leq 53 \mu\text{m}$), 6,0 mL da mistura de ácidos

HCl:HNO₃:HF (3:1:2), 15 minutos de sonicação (banho de ultra-som) e o volume final da suspensão foi aferido para 100 mL com água desionizada. A suspensão foi homogeneizada com a sonda ultra-sônica do equipamento antes da retirada da alíquota da suspensão (20 µL) para análise por ETAAS. Para exatidão da metodologia desenvolvida as mesmas amostras de sedimento foram decompostas em forno de microondas e aplicado o teste *t* pareado, não havendo diferença significativa ao nível de 95% de confiança. Também foram calculadas as porcentagens dos metais Li e Sc que foram para a fase líquida das suspensões, sendo de 77 a 87% para Li e de 61 a 74% para Sc. Isso, demonstra que a fase líquida determina a precisão e exatidão dos resultados.

Desta forma, pode-se concluir que os métodos propostos apresentam características vantajosas para determinação dos elementos Li e Sc em suspensão de sedimentos, uma vez que empregam pequena massa de amostra, pequenos volumes de ácidos e são relativamente rápidos e simples.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS

- ¹ B. Welz, M. Sperling, **Atomic Absorption Spectrometry**. 3.ed. New York: Wiley. 1999. 941.
- ² H.M. Ortner, W. Birzer, B. Welz, G. Schlemmer, A. Curtius, W. Wegscheider, V. Sychra, Surfaces and materials of electrothermal atomic-absorption spectrometry - more than a merely morphological-study. **Fresenius Z. Anal. Chem.** 323 (1986) 681.
- ³ D.A. Skoog, J.J. Leary, **Principles of Instrumental Analysis**. 4.ed. Philadelphia: Saunders. 1992. 700.
- ⁴ N.J. Miller-Ihli, Graphite-furnace atomic-absorption spectrometry for the analysis of biological-materials. **Spectrochim. Acta** 44B (1989) 1221.
- ⁵ N.J. Miller-Ihli, Solids analysis by GFAAS. **Anal. Chem.** 64 (1992) A964.
- ⁶ C.E.C. Magalhães, M.A.Z. Arruda, Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Quim. Nova** 21 (1998) 459.
- ⁷ C. Bendicho, M.T.C. Loss-Vollebregt, Solid sampling in electrothermal atomic-absorption spectrometry using commercial atomizers - a review. **J. Anal. At. Spectrom.** 6 (1991) 353.

-
- ⁸ P.V. Brady, J.G. Montalvo, J. Jung, R.A. Curran, Direct determination of lead in plant leaves via graphite furnace atomic absorption. **At. Absorpt. Newslett.** 13 (1974) 118.
- ⁹ D.V. Brady, J.G. Montalvo, G. Glowacki, A. Pisciotto, Direct determination of zinc in sea-bottom sediments by carbon tube atomic-absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta.** 70 (1974) 448.
- ¹⁰ N.J. Miller-Ihli, A systematic-approach to ultrasonic slurry GFAAS. **At. Spectrosc.** 13 (1992) 1.
- ¹¹ V. Majidi, J.A. Holcombe, Error analysis for sampling of slurries - sedimentation errors. **Spectrochim. Acta** 45B (1990) 753.
- ¹² S.R. Segade, C. Bendicho, Ultrasound-assisted extraction for mercury speciation by the flow injection cold vapor technique. **J. Anal. At. Spectrom.** 14 (1999) 263.
- ¹³ G.S.B. Januzzi, F.J. Krug, M.A.Z. Arruda, Application of the slurry technique to the determination of selenium in fish samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 12 (1997) 375.
- ¹⁴ N.J. Miller-Ihli, Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 9 (1994) 1129.
- ¹⁵ P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Pineiro, J. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, Acid predigestion as a slurry pretreatment for the determination of Ca, Cu, K, Mg, Na and Zn in human scalp hair by flame atomic absorption/emission spectrometry with a high-performance nebulizer. **Fresenius J. Anal. Chem.** 360 (1998) 707.
- ¹⁶ S.C. Stephen, D. Littlejohn, J.M. Ottaway, Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry. **Analyst.** 110 (1985) 1147.
- ¹⁷ L. Ebdon, H.G.M. Parry, Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization. 2. Elimination of interferences in the determination of arsenic in whole coal by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 2 (1987) 131.
- ¹⁸ P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Pineiro, J. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, Determination of traces of silver in human scalp hair slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Mikrochim. Acta** 129 (1998) 71.
- ¹⁹ N. Amin, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of copper in herbal medicine samples with a molybdenum tube atomizer. **Microchem. J.** 74 (2003) 181.

-
- ²⁰ O. Abollino, M. Aceto, M.C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, Determination of metals in highly saline matrices by solid-phase extraction and slurry-sampling inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta** 375 (1998) 293.
- ²¹ Z. Slovak, B. Docekal, Determination of trace-metals in aluminum-oxide by electrothermal atomic-absorption spectrometry with direct injection of aqueous suspensions. **Anal. Chim. Acta** 129 (1981) 263.
- ²² K.W. Jackson, A.P. Newman, Determination of lead in soil by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with the direct introduction of slurries. **Analyst** 108 (1983) 261.
- ²³ M.W. Hinds, K.W. Jackson, Determination of lead in soil by vortex mixing slurry-graphite furnace atomic-absorption spectrometry. **At. Spectrosc.** 12 (1991) 109.
- ²⁴ C. Bendicho, M.T.C. Loss-Vollebregt, Metal extraction by hydrofluoric-acid from slurries of glass materials in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 45B (1990) 695.
- ²⁵ M.A.Z. Arruda, M. Gallego, M. Valcárcel, Direct analysis of foods as solids or slurries by atomic spectrometry. **Quim. Anal.** 14 (1995) 17.
- ²⁶ G.J. Bastiaans, G.M. Hieftje, Investigation into vaporization of individual solute particles in flame spectrometry. **Anal. Chem.** 46 (1974) 901.
- ²⁷ N.J. Miller-Ihli, Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 73.
- ²⁸ B. Bermejo-Barrera, C.B. Alonso, M.A. Somoza, A. Bermejo-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. At. Spectrom.** 9 (1994) 469.
- ²⁹ H. Matusiewicz, B. Golik, Simultaneous determination of macro and trace elements in biological reference materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry with slurry sample introduction. **Spectrochim. Acta** 59 (2004) 749.
- ³⁰ M.W. Hinds, K.W. Jackson, Lead atomization from soil by slurry introduction electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry. 2. Atomization characteristics with various matrix modifiers. **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 997.
- ³¹ P.C. Favaro, **Ocorrência de metais e elementos tóxicos em sedimento na bacia do Alto rio Atibaia, SP**. Dissertação de Mestrado, CENA/Piracicaba. 1999. 58.

-
- ³² **The THGA Graphite Furnace: Techniques and Recommended Conditions.** Uberlingem: Perkin Elmer. 1995. 1-4.
- ³³ F.L. Alves, S. Cadore, W.F. Jardim, M.A.Z. Arruda, River sediment analysis by slurry sampling FAAS: Determination of copper, zinc and lead. **J. Braz. Chem. Soc.** 12 (2001) 799.
- ³⁴ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, **Chemistry of the Elements.** 2.ed. Oxford: Butterworth Heinemann. 2001. 1341.
- ³⁵ G.A. Trapp, Matrix modifiers in graphite-furnace atomic-absorption analysis of trace lithium in biological-fluids. **Anal. Biochem.** 148 (1985) 127.
- ³⁶ S. Hauptkorn, V. Krivan, Solution and slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high purity quartz. **Spectrochim. Acta** 51B (1996) 1197.
- ³⁷ J.N. Moore, E.J. Brook, C. Johns, Grain-size partitioning of metals in contaminated, coarse-grained river floodplain sediment - Clark fork river, Montana, United-States. **Environ. Geol. Water Res.** 14 (1989) 107.
- ³⁸ J.W. Morse, B.J. Presley, R.J. Taylor, G. Benoit, P. Santschi, Trace-metal chemistry of Galveston bay - water, sediments and biota. **Mar Environ. Res.** 36 (1993) 1.
- ³⁹ A.V. Filgueiras, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta** 53 (2000) 433.
- ⁴⁰ L. Amoedo, J.L. Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, Ultrasound-assisted extraction of lead from solid samples: a new perspective on the slurry-based sample preparation methods for electrothermal atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 14 (1999) 1221.
- ⁴¹ M. Liva, R. Munoz-Olivas, C. Camara, Determination of Cd in sonicate slurries and leachates of biological and environmental materials by FI-CV-AAS. **Talanta** 51 (2000) 381.
- ⁴² Y.C. Li, S.J. Jiang, Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta** 359 (1998) 205.
- ⁴³ J.L. Capelo, A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, Solid-liquid extraction of copper from slurried samples using high intensity probe sonication for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta** 50 (1999) 905.

- ⁴⁴ P. Vinas, N. Campillo, I.L. Garcia, M.H. Cordoba, Slurry-electrothermal atomic-absorption spectrometric determination of aluminum and chromium in vegetables using hydrogen-peroxide as a matrix modifier. **Talanta** 42 (1995) 527.
- ⁴⁵ D. Baralkiewicz, Fast determination of lead in lake sediment samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. **Talanta** 56 (2002) 105.
- ⁴⁶ U. Rohr, H.M. Ortner, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids. **Spectrochim. Acta** 54B (1999) 699.
- ⁴⁷ C. Matthai, B. Gavin, Detection of anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sydney, Australia - A new approach using normalization with cobalt. **Mar. Pollut. Bull.** 42 (2001) 1055.
- ⁴⁸ E.R. Pereira-Filho, C.A. Perez, R.J. Poppi, M.A.Z. Arruda, Metals distribution and investigation of L'vov platform surface using principal component analysis, multi-way principal component analysis, micro synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry and scanning electron microscopy after the determination of Al in milk slurry samples. **Spectrochim. Acta** 57B (2002) 1259.
- ⁴⁹ Analytical Methods Committee, **Analyst** 112 (1987) 199.
- ⁵⁰ B. Sampson, Determination of low concentrations of lithium in biological samples using electrothermal atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 6 (1991) 115.
- ⁵¹ L. Shen, S. Xiao-quan, N. Zhe-ming, Determination of lithium in serum and whole-blood by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 989.
- ⁵² U. Kürfurst, **Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP**. Berlin: Springer. 1998. 423.
- ⁵³ N. Lihareva, M. Delaloye, Determination of Hf, Sc and Y in geological samples together with the rare-earth elements. **Fresenius J. Anal. Chem.** 357 (1997) 314.
- ⁵⁴ S. Cerutti, J.A. Salonia, J.A. Gásquez, R.A. Olsina, L.D. Martinez, Determination of scandium in river water by ICP OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization. **J. Anal. At. Spectrom.** 18 (2003) 1198.
- ⁵⁵ N. Daskalova, S. Velichkov, N. Krasnobaeva, P. Slavova, Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare-earth elements in pure rare-earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry. 1. Cerium, neodymium and lanthanum matrices. **Spectrochim. Acta** 47B (1992) E1595.

- ⁵⁶ M. Ochsenkuhn-Petropulu, T. Lyberopulu, G. Parissakis, Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange / solvent extraction method. **Anal. Chim. Acta** 315 (1995) 231.
- ⁵⁷ M. Krachler, T. Prohaska, G. Koellensperger, E. Rossipal, G. Stingeder, Concentrations of selected trace elements in human milk and in infant formulas determined by magnetic sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Biol. Trace Elem. Res.** 76 (2000) 97.
- ⁵⁸ P. Robinson, A.T. Townsend, Z.S. Yu, C. Munker, Determination of scandium, yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Geostandard Newslett.** 23 (1999) 31.
- ⁵⁹ L. Bergamaschi, E. Rizzio, M.G. Valcuvia, G. Verza, A. Profumo, M. Gallorini, Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens. **Environ. Pollut.** 120 (2002) 137.
- ⁶⁰ P.A. Movalli, Heavy metal and other residues in feathers of laggar falcon *Falco biarmicus* jugger from six districts of Pakistan. **Environ. Pollut.** 109 (2000) 267.
- ⁶¹ J.G.S. Gupta, Determination of scandium, yttrium and eight rare earth elements in silicate rocks and six new geological reference materials by simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. **J. Anal. At. Spectrom.** 8 (1993) 93.
- ⁶² A.P. Oliveira, M. Moraes, J.A.G. Neto, E.C. Lima, Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by simultaneous GFAAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier. **At. Spectrosc.** 23 (2002) 190.
- ⁶³ A.V. Flores, C.A. Perez, M.A.Z. Arruda, Evaluation of zirconium as a permanent modifier using synchrotron radiation and imaging techniques for lithium determination in sediment slurry samples by ET AAS. **Talanta** 62 (2004) 619.
- ⁶⁴ M. Burguera, J.L. Burguera, C. Rondon, P. Carrero, Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers. **Spectrochim. Acta** 56B (2001) 1845.
- ⁶⁵ J.R. Castillo, J.M. Mir, C. Bendicho, Determination of chromium in steel by atomic absorption spectrometry using a direct chelate volatilization method. **J. Anal. At. Spectrom.** 4 (1989) 105.
- ⁶⁶ M.S. Jimenez, J.M. Mir, J.R. Castillo, On-line thermospray continuous volatilization of cobalt, aluminium and chromium volatile chelates and determination by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 8 (1993) 665.

⁶⁷ M.S. Jimenez, J.R. Castillo, Tandem preconcentration of cobalt by on-line ion exchange and gas phase chelates generated by merging-zones flow injection analysis with electrothermal atomic absorption spectrometric determination. **J. Anal. At. Spectrom.** 12 (1997) 1397.

⁶⁸ S. Tao, T. Kumamaru, Low-temperature electrothermal vaporization of refractory elements as 8-hydroxyquinolate complexes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2. Determination of trace amounts of chromium in aluminium alloy and rock samples. **J. Anal. At. Spectrom.** 11 (1996) 111.

⁶⁹ Y.G. Gao, D. Bo, Experimental study on the reasons for low sensitivity and memory effects in the determination of lanthanum and samarium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 51B (1996) 1147.

⁷⁰ A.B. Volynsky, Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 55B (2000) 103.

Capítulo 2

**Estudo de superfície das plataformas de
L'vov por meio de microscopia eletrônica
de varredura e micro-fluorescência de
raios-X**

1. OBJETIVOS

O objetivo deste Capítulo da Tese foi o de avaliar o revestimento permanente das plataformas de L'vov, quando as mesmas eram empregadas para determinação de Li e Sc em suspensão de sedimento de rio. Foram empregados os modificadores químicos Zr e Rh, para determinação de Li e Sc, respectivamente. Para determinação de Sc foi necessário também o emprego do agente complexante acetilacetona (Acac).

As superfícies modificadas foram avaliadas quanto a sua vida útil, assim como a morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e a distribuição dos metais sobre as plataformas foi analisada por micro-fluorescência de raios-X.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Modificação química na atomização eletrotérmica

A natureza reativa dos elementos gerou, na atomização eletrotérmica, uma área denominada modificação química.¹ O emprego de modificadores químicos foi realizado inicialmente por Ediger, em 1975, que propôs que a ação de Ni diminuía a volatilidade do As e Se e que a adição de fosfato de amônio estabilizava o Cd. O autor também propôs que a adição de nitrato de amônio em amostras de água do mar removia o cloreto de sódio a baixas temperaturas de pirólise.²

A modificação química envolve a adição de substâncias, geralmente um sal inorgânico, à amostra, para alterar as propriedades de secagem, pirólise e atomização da mesma e possui a finalidade de tornar o concomitante mais volátil e/ou o analito menos volátil.^{3,4} Em ambos os casos, a modificação da matriz torna as volatilidades do analito e dos concomitantes suficientemente diferentes para permitir uma separação mais fácil destes últimos da matriz, durante a etapa de pirólise. No primeiro caso, o concomitante pode ser removido antes da atomização do analito. No segundo caso, o analito forma sais termicamente mais estáveis, óxidos ou compostos metálicos com o modificador químico e, dessa forma, possibilitando temperaturas de pirólise e atomização mais elevadas.¹

A interação do modificador químico com a matriz depende diretamente da eficiência de interação do analito com o modificador. Essa eficiência é maior durante análise de amostras líquidas, e é também bastante efetiva no caso de suspensões, diferentemente do que ocorre na amostragem direta de sólidos.³

Para uma espécie ser utilizada como modificador químico em ETAAS, várias características desejáveis são necessárias, entre elas:

- ↳ o analito deve ser estabilizado à uma temperatura de pirólise tão alta quanto possível, para permitir a volatilidade dos concomitantes;
- ↳ o modificador deve ser aplicável a muitos elementos;
- ↳ o modificador deve ter um alto grau de pureza, e não conter o elemento determinado em concentrações mensuráveis;
- ↳ o modificador não deve conter um elemento, presente em alta concentração, que depois será determinado em baixas concentrações;
- ↳ o modificador não deve reduzir o tempo de vida útil do tubo de grafite;
- ↳ o modificador não deve produzir uma atenuação excessiva do sinal em torno do comprimento de onda do elemento determinado.⁵

Bencs *et al.*⁶ extraíram os metais Cr, Mo e V de uma matriz de telureto de bismuto. A quantificação foi feita por ETAAS empregando citrato de amônio como modificador químico convencional. Zhang e Guo⁷ determinaram Yb em soluções aquosas usando ETAAS. Como modificadores químicos foram testados Eu e Sm, possibilitando a diminuição da temperatura de atomização do Yb de 2500 °C para 2000 °C.

Koshino e Narukawa⁸ determinaram os elementos Li, Na, K, Mg, Al, Fe, Ni e Cr em pó de grafite por atomização eletrotérmica, sem emprego de modificador. Assim, também, os autores Tahan *et al.*,⁹ Sung *et al.*¹⁰ e Shijo *et al.*¹¹ determinaram Al, Cu, Fe, Pb, V e Zn em amostras clínicas e ambientais; Cu e Mo em água do mar e Mo em água de rio, respectivamente por ETAAS e não foi necessário o emprego de modificadores químicos.

Da mesma forma os autores Gupta,¹² Campillo *et al.*,¹³ Hauptkorn e Krivan,¹⁴ e Mierzwa *et al.*¹⁵ empregaram a ETAAS para determinação de vários elementos refratários como Sc, V, Cr, Li, Al, Y e elementos de terras raras em diversas

matrizes, e não empregaram modificador químico. Vale ressaltar que nestes trabalhos foram empregados fornos com aquecimento longitudinal.

No Quadro 1 são apresentados alguns exemplos de modificadores químicos convencionais empregados para alguns elementos refratários, e em diferentes matrizes.

Quadro 1. Modificadores químicos convencionais empregados em ETAAS

Analito	Amostra	Modificador Químico	Referência
Al	Café e chá	$Mg(NO_3)_2$	16
V	Soluções aquosas	$Mg(NO_3)_2$, Pt, Rh	17
	Óleo		
Yb	Soluções aquosas	Eu e Sm	7
Mo e V	Solos	Pd	18
Ag, Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Tl e V	Vinho	$Mg(NO_3)_2$ e Pd	19
Cr, Mo e V	Bi_2TeO_5	citrato de amônio	6
Al e Cr	Feijão	H_2O_2	20
Al	Sangue e	$K_2Cr_2O_7$	21
	Soro sanguíneo		
Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si e Zn	Nitreto de boro	$Mg(NO_3)_2$ e $Ca(NO_3)_2$	22
Al	Leite	$Mg(NO_3)_2$	23

Modificadores químicos são geralmente introduzidos por meio de deposição de uma alíquota da solução do modificador no interior do atomizador (forno de grafite) em conjunto com a amostra, ou o modificador pode ser introduzido inicialmente no forno de grafite, seguido por etapas de secagem e pirólise e, em seguida, a solução é introduzida no atomizador. Ambos os procedimentos têm suas vantagens e limitações. O primeiro procedimento requer alta pureza do reagente modificador, para se evitar elevados valores de branco e, no segundo procedimento, o modificador químico é convertido na superfície do atomizador, permitindo a estabilização do analito. Adicionalmente, impurezas voláteis são eliminadas da solução do modificador durante o ciclo de pré-tratamento, permitindo a diminuição do limite de detecção. Contrariamente, o tempo de programação de temperatura é

aumentado, tornando-se um inconveniente, quando é analisado um grande número de amostras. Esta desvantagem sobre o uso de modificadores químicos pode ser minimizada pelo emprego de modificadores químicos permanentes.²⁴

A modificação na superfície de um atomizador de grafite apresenta muitas vantagens, tais como: possibilidade de programas de aquecimento simples e rápidos, eliminação de impurezas voláteis do modificador durante o processo de revestimento da superfície do forno de grafite e uma melhoria no limite de detecção.¹ Também, aumenta a vida útil e a estabilidade operacional dos tubos atomizadores, reduzindo os efeitos da matriz e a absorção da radiação não específica, aumenta a sensibilidade na determinação de muitos elementos de média e alta volatilidade melhorando a precisão dos dados obtidos.²⁵

Dependendo da técnica empregada, podem ser obtidas camadas de superfície densas e lisas, resultando em excelentes desempenhos. O mecanismo de atomização, como também os efeitos de interferência, podem ser alterados pela escolha do material da camada e pela técnica de revestimento aplicada.²⁶ Os metais mais empregados no recobrimento são preferencialmente os formadores de carbetos (W, Zr, Nb, entre outros) e os do grupo da platina (Pt, Pd, Rh, Ru e Ir), podendo ser empregados individualmente ou combinados.^{24,25}

Na literatura são mostradas diferentes formas de revestimento para as superfícies de grafite no intuito de proteger a superfície atomizadora, reduzindo as interações entre o carbono e o analito. Podem ser destacadas: o revestimento da superfície por impregnação com soluções de metais e a introdução de metais refratários na forma de lâminas nos tubos de grafite.²⁷

O termo modificação permanente foi inicialmente introduzido por Shuttler *et al.*,²⁸ os quais aplicaram, por injeção manual, 50 µg de Pd + 50 µg de Ir em uma plataforma de L'vov integrada em tubo de grafite com aquecimento transversal. Com isso, foram possíveis mais de 300 ciclos de aquecimento para determinação de Bi, As e Se por geração de hidretos.

Redemeyer *et al.*²⁹ empregaram como modificador permanente o irídio, sendo que o mesmo era depositado sobre a superfície grafitica dos tubos comerciais, na forma de um fio metálico. Para avaliar o filme de irídio formado, foram realizadas

micrografias, e a eficiência analítica foi avaliada pela determinação de V, Cr, Mn, Pb e Se, onde os sinais analíticos permaneceram estáveis por 700 ciclos de atomização. Runnels *et al.*³⁰ determinaram Be, Cr, Mn e Al em amostras de petróleo, utilizando um forno de grafite revestido com lantânio ou zircônio. A aplicação direta dos metais W-Ir em forno de grafite também tem sido estudada para determinação de vários elementos voláteis em amostras ambientais, exibindo boas respostas para material certificado de referência.³¹ Lima *et al.*³² empregaram uma plataforma revestida com W-Rh para determinação de Cd, Se e Pb em amostras de água. Para avaliação da eficiência do modificador empregado, os resultados foram comparados com os obtidos para os modificadores convencionais Pd 0,05% (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03% (m/v) para Pb e Se, e NH₄H₂PO₄ 0,5% (m/v) + Mg(NO₃)₂ 0,03% (m/v) para Cd em material de referência. Desta forma, concluíram que empregando o modificador permanente a vida útil do tubo teve um acréscimo de 50 a 100%, quando comparada à plataforma sem tratamento permanente.

Outros exemplos de modificadores químicos permanentes são vistos no Quadro 2 para alguns elementos, em diferentes matrizes.

Quadro 2. Modificadores químicos permanentes empregados em ETAAS

Analito	Amostra	Modificador Químico	Referência
Al	Leite	Zr	33
Cd e Pb	Amostras biológicas	Zr, W, Ru, Zr-Ru e Zr-W	34
Sb e Cr	Bebidas	Ru	35
As, Cd e Pb	Ácidos e etanol	Ir e Rh	36
Sb	Amostras ambientais	W-Rh, W-Ru, W-Ir	37
Pb	Amostras ambientais	Rh, Ir, Ru, W-Rh, W-Ir and W-Ru	38
Mn	Água de rio e de mar	W	39
Pb	Sangue	W-Rh	40
Li	Fluido biológico	Ta	41
Cr	Urina	W	42

2.2. Estudo das superfícies atomizadoras

Atualmente é grande o número de usuários que empregam a espectrometria atômica com atomização eletrotérmica, sendo que um número também grande de atomizadores são utilizados. Este fato se deve a vida útil e a resistividade destes atomizadores ao ataque por diferentes matrizes.⁴³ Um trabalho pioneiro, como o de L'vov,⁴⁴ cita como o material utilizado na fabricação dos mesmos pode ter influência substancial no desgaste. Por esse motivo, sentiu-se a necessidade de se estudar vários fenômenos relacionados com as mudanças na morfologia dos tubos ou plataformas de grafite, após um determinado número de experimentos ou tratamentos.⁴³

Tubos de eletrografite policristalino foram largamente utilizados na manufatura dos fornos de grafite e, desde que sejam bem manipulados, trazem inúmeras vantagens. Já os tubos de grafite pirolítico ou revestidos com uma camada desse material podem diminuir, em muito, a porosidade do tubo.⁴³

Alguns autores reportam que as propriedades do revestimento por eletrografite policristalino e por grafite pirolítico podem variar substancialmente de acordo com os fornecedores e por diferentes séries de produção.⁴⁵ Embora as qualidades do tubo e do revestimento sejam significativamente importantes, também a vida útil e o desempenho relacionado à reprodutibilidade, dependem da composição da amostra depositada no forno, e a vaporização originada na plataforma do mesmo.⁴⁶

L'vov⁴⁷ propõe o emprego de grafite pirolítico como material do tubo e, particularmente, da plataforma, em vez de eletrografite policristalino revestido com grafite pirolítico. Os tubos de grafite pirolítico têm inúmeras propriedades desejáveis para ETAAS, entre elas uma menor permeabilidade a gás e alta resistividade química.

Ortner e colaboradores⁴⁸ recomendam o uso de plataformas de grafite pirolítico inseridas em fornos de grafite pirolítico revestidos com eletrografite policristalino para analitos voláteis. Os autores afirmam que dessa forma aumenta-se o tempo de vida útil dos tubos. O uso de plataformas fabricadas em grafite pirolítico

foi originalmente proposto em razão da demora da volatilização do analito e posterior deposição nas paredes do tubo. Desta forma, depositando-se a amostra diretamente na plataforma, aumenta-se substancialmente a vida útil do tubo de grafite.⁴⁶ Porém, o ataque nos tubos de grafite por corrosão é observado em vários trabalhos.^{43,46,48} Este fato é verificado preferencialmente na região do orifício de introdução da amostra. O aumento da temperatura e o "stress" sofrido pela camada de grafite também podem rachar essa área. O vapor da matriz pode penetrar no interior da rachadura e iniciar o ataque por corrosão. Essas afirmações foram baseadas na análise de imagens micrográficas obtidas das diferentes partes dos tubos de grafite empregados nessas determinações.⁴³ Para minimizar os problemas de desgaste dos tubos de grafite são empregados os modificadores químicos convencionais³ e as superfícies permanentemente modificadas.^{24,25}

A microscopia eletrônica de varredura tornou-se muito popular nos últimos anos devido ao fácil e rápido preparo da amostra e, principalmente, devido à maior resolução que a dos microscópicos óticos. A principal característica da SEM está relacionada ao fato da imagem ser formada ponto a ponto pela varredura de uma sonda de elétrons sobre a amostra.

O estudo da morfologia dos tubos e superfícies das plataformas de grafite podem dar informações importantes sobre as mudanças ocorridas no revestimento das mesmas. Welz e colaboradores⁴⁶ investigaram a influência do nitrato de lantânio (modificador químico) no tempo de vida útil do tubo de grafite e a morfologia da superfície testada. Os autores realizaram aplicações do modificador em diferentes concentrações e, após 200 determinações, os tubos foram analisados por SEM. Por meio das análises, verificaram que o lantânio inibe a formação de nódulos de grafite pirolítico, porém, em elevadas concentrações, causa corrosão da plataforma de grafite.

Em outro trabalho⁴³ os mesmos autores empregaram imagens micrográficas para verificação de falhas primárias em tubos de grafite pirolítico utilizados em experimentos com aquecimento a seco. Deste modo, a amostra pode penetrar no interior do tubo causando rachaduras no plano basal, o que favorece o processo de corrosão e, conseqüentemente, o desgaste das plataformas, bem como a

degradação do sinal analítico.

Pelo uso de micrografias, fenômenos como formação de nódulos têm sido verificados em tubos de grafite após um prolongado uso, como, também, em superfícies dos tubos logo após a etapa de condicionamento.⁴⁶

Utilizando as condições recomendadas para determinação de vanádio, Rohr *et al.*⁴⁹ estudaram a corrosão de tubos e superfícies de grafite com aquecimento transversal, bem como o tempo de vida útil. Neste estudo, utilizaram quatro ácidos minerais e as mudanças morfológicas comprovam que o ataque por corrosão é diferente para cada um dos ácidos empregados. O aumento da corrosão e diminuição da vida útil dos tubos e das superfícies analisadas foram observados na seguinte seqüência: $\text{HNO}_3 < \text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HClO}_4$. Portanto, torna-se muito promissor empregar micrografias eletrônicas de varredura para tentar entender a forma de deposição do metal na plataforma, bem como as interações do metal com a superfície modificada.⁴⁸ As micrografias eletrônicas apresentam detalhes da morfologia das diferentes partes dos tubos de grafite pirolítico. Nessas figuras, os diferentes espaços tornam-se evidentes, como a estrutura do interior da plataforma e das paredes da cavidade. Embora a superfície do interior do tubo seja levemente acidentada devido aos processos envolvidos no recobrimento, uma superfície nitidamente lisa pode ser visualizada com elevada magnificação.^{43,48}

2.3. Radiação síncrotron

A luz síncrotron é uma intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia em um acelerador de partículas, e abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético desde raios-X, luz ultravioleta, infravermelha até a luz visível.⁵⁰

A fonte de luz síncrotron é constituída por uma lâmpada que emite luz de diferentes frequências. Esta luz síncrotron é emitida por elétrons altamente energéticos que circulam em um acelerador circular ou anel de armazenamento. Quando partículas carregadas, como os elétrons, mudam de direção, ou são aceleradas, elas emitem ondas eletromagnéticas, ou luz. Esta emissão é particularmente intensa e focalizada quando os elétrons têm energias muito altas,

tais que suas velocidades são muito próximas a da luz. No caso do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), os elétrons possuem uma energia de 1,37 bilhões de eV (elétrons-volts). Para produzir elétrons com essa energia, utiliza-se um canhão eletrostático, onde os mesmos são gerados e pré-acelerados à energia de 80 mil eV, e um acelerador linear, onde eles são acelerados até atingir a energia de 120 milhões de eV. Após isso, são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 milhões de eV. Finalmente, eles são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 bilhões de eV e ficam então armazenados por várias horas (tempo de vida típico de 14 horas). Este anel é, na verdade, um poliedro, formado por seis seções retas e seis pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência. Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. É neste processo que a emissão de luz síncrotron ocorre, com a luz sendo emitida tangencialmente à curvatura dos elétrons.⁵¹ Em torno da fonte de luz síncrotron, funcionam dez linhas de luz com suas respectivas estações experimentais. Dentre estas, destaca-se a linha de fluorescência de raios-X, que será descrita a seguir.

2.3.1. Fluorescência de raios-X

A espectrometria por fluorescência de raios-X – XRF (do inglês *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) é uma técnica não destrutiva para análise da constituição química de sólidos e líquidos. A amostra é excitada por um feixe primário de raios-X, sendo que os elementos presentes na amostra absorvem os fótons de raios-X, decaem e emitem fluorescência característica. A fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e "classificada" de acordo com a sua energia. O sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência. O espectro é detectado utilizando um detector que separa cada componente do espectro por energia ou comprimento de onda. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação.⁵² Quando a amostra é diminuta ou as concentrações dos elementos

a serem determinados encontram-se em baixas concentrações emprega-se a micro-sonda de raios-X.

2.3.2. Micro-fluorescência de raios-X

Na micro-fluorescência de raios-X - μ SRXRF (do inglês *micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*) a análise é realizada inspecionando áreas microscópicas de uma amostra de forma a adquirir dados sobre a distribuição dos elementos. Para aplicações analíticas a micro-sonda deve combinar um grande fluxo de fótons e um pequeno tamanho pontual. Para satisfazer esses requisitos utiliza-se uma fonte de luz síncrotron como fonte de excitação primária.⁵³

A micro-fluorescência de raios-X reúne algumas vantagens, tais como: (a) permite a utilização de amostras condutoras e não condutoras de eletricidade, (b) as determinações podem ser efetuadas sem o emprego de vácuo, (c) a amostra pode ser analisada a temperatura ambiente, (d) dependendo do material da amostra, a sonda pode penetrar na mesma produzindo informações sobre sua composição interna, (e) a micro-fluorescência pode ser empregada em amostras heterogêneas e com forma não definida, e (f) é uma técnica multi-elementar, apresentando boa sensibilidade.^{53,54,55}

Na estação experimental da linha XRF do LNLS, a focalização do feixe de luz é feita por meio de uma fonte que permite criar um feixe de 280 μ m de diâmetro. O posicionamento da amostra é efetuado por um sistema de controle remoto que permite a movimentação da amostra nos eixos X, Y e Z. A visualização da amostra se dá por meio de uma câmara CCD acoplada a um microscópio ótico convencional. As imagens geradas são monitoradas na estação de controle da linha XRF.

Para que o feixe de luz (muito intenso) não danifique alguns componentes da linha, é necessário empregar filtros de alumínio; portanto, só podem ser detectados elementos com número atômico superior ao Al.⁵⁶ O detector empregado é do tipo Si(Li) e este detector permite que a energia de um fóton de raios-X seja convertido em pulsos de voltagem. Para se evitar a mobilidade dos íons de lítio e reduzir o ruído eletrônico, o sistema de detecção é refrigerado com nitrogênio líquido.⁵⁷

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos e acessórios

Os seguintes equipamentos e acessórios foram utilizados:

- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 600, equipado com corretor Zeeman longitudinal, auto-amostrador modelo AS-800 e sonda ultra-sônica USS-800.
- Linha de Fluorescência de raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
- Lâmpada de catodo oco para Lítio (670,8 nm), marca Perkin Elmer.
- Lâmpada de catodo oco para Escândio (391,2 nm), marca Perkin Elmer.
- Banho de ultra-som, marca Cole-Parmer, modelo 8890R-MT.
- Balança Analítica, marca Mettler, modelo AE 200.
- Desionizador de água, marca Millipore, modelo Milli-Q Plus.
- Destilador sub-ebulição, marca Marconi, modelo MA 075.
- Peneira de malha 53 μm , marca Bertel.
- Microscópio de Varredura Eletrônica, marca Jeol, modelo JSM-6360 LV.
- Vidrarias e outros materiais, comuns a um laboratório analítico.

3.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados possuem grau analítico. No preparo de todas as soluções dos modificadores químicos foi empregada água desionizada, bem como no preparo das soluções-padrão de Li e Sc empregou-se HNO_3 0,028 mol L^{-1} , destilado abaixo do seu ponto de ebulição. As soluções de Li (10 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Sc (20 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram preparadas diariamente. Os reagentes e soluções são listadas a seguir:

- Carbonato de Lítio, Li_2CO_3 M 73,87 g mol^{-1} , marca Sigma.
- Solução Padrão de Escândio 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$, marca Tec-Lab.
- Nitrato de magnésio hexaidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ M 256,41 g mol^{-1} , marca Merck.
- Diidrogeno fosfato de amônio, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ M 115,03 g mol^{-1} , marca Ecibra.
- 8-Hidroxiquinolina, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ M 145,16 g mol^{-1} , marca Merck.
- Dietilditiocarbamato de sódio, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ M 225,31 g mol^{-1} , marca J.T. Baker.
- Acetilacetona, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ M 100,12 g mol^{-1} , marca Merck.
- Nitrato de Zircônio IV hidratado, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ M 231,23 g mol^{-1} , marca Acros.
- Cloreto de Ródio, $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M 209,30 g mol^{-1} , marca Sigma.

3.3. Amostra de sedimento

Foram preparadas suspensões da amostra de sedimento do rio Cachoeira (CA2) de acordo com a metodologia descrita em 4.1.2.2 e 4.2.2 do Capítulo 1, para determinação de Li e Sc, respectivamente.

3.4. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Li

3.4.1. Modificação química

As plataformas de L'vov foram revestidas permanentemente com o modificador químico Zr. Para o revestimento foram introduzidos 50 μL de uma solução 1,0 g L^{-1} de Zr, e aplicado o programa de aquecimento, descrito por Pereira-Filho *et al.*,³³ mostrado na Tabela 1. O tratamento foi realizado por dez vezes, com emprego total de 500 μg do modificador químico. As plataformas foram utilizadas para determinação de Li por suspensão de sedimento.

Avaliou-se a vida útil das plataformas: nova + tratada com 500 μg de Zr e três diferentes plataformas tratadas com Zr e utilizadas por 70, 220, 400 e 480 ciclos de aquecimento. Os parâmetros analisados foram: absorbância integrada (s), o coeficiente de correlação (R) e sensibilidade da curva de calibração (avaliada pelo seu coeficiente angular).

Tabela 1. Programa de tratamento das plataformas de L'vov

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão de Ar (mL min ⁻¹)
1	120	2	25	250
2	150	15	10	250
3	1000	20	10	250
4	2000	1	1	250

3.4.2. Micrografias

Foram realizadas análises por SEM das plataformas utilizadas nos testes da seção 3.4.1, bem como em uma plataforma nova, sem tratamento, e outra tratada convencionalmente [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v)].

Foram realizadas micrografias ao longo do eixo horizontal das plataformas. As micrografias foram obtidas com um aumento de 100 vezes e aceleração de elétrons de 20 keV.

3.4.3. Mapeamento

As plataformas de L'vov analisadas em 3.4.2 foram submetidas à microfluorescência de raios-X. Esses experimentos foram realizados na linha XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas/SP). Cada plataforma foi mapeada por *ca.* 35 min (32 pontos, 60 s por ponto) utilizando uma micro-sonda de raios-X de 280 μm de diâmetro. As plataformas dos tubos de grafite foram fixadas em um suporte metálico (Al) e a varredura realizada horizontalmente (no mesmo sentido na qual foram obtidas as micrografias por SEM).

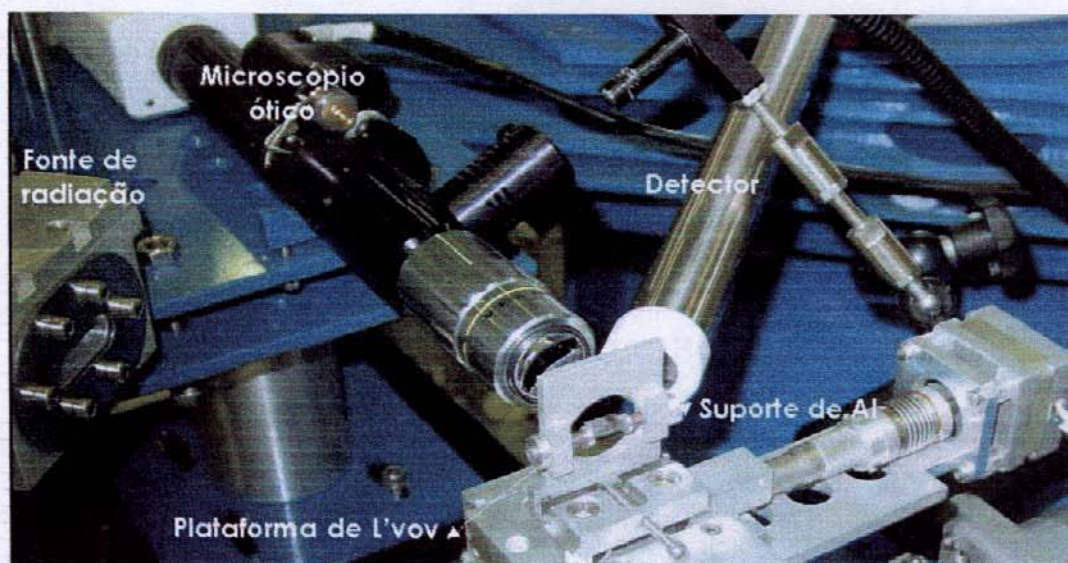


Figura 1. Disposição dos instrumentos utilizados durante a aquisição dos dados por μSRXRF .

3.5. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Sc

3.5.1. Modificação química permanente

As plataformas de L'vov foram revestidas com o modificador químico permanente Rh. Para o revestimento foram introduzidos 50 μL de Rh 1,0 g L^{-1} e

aplicado o programa descrito na Tabela 1. O tratamento foi realizado por 10 vezes. A cada 50 ciclos de atomização era realizado um novo revestimento. As plataformas foram utilizadas para determinação de Sc em suspensão de sedimento empregando o complexante acetilacetona.

Avaliou-se a vida útil do tubo frente a diferentes ciclos de aquecimento. Foram preparadas as plataformas: nova + tratada com 500 µg de Rh e três diferentes plataformas tratadas com Rh e utilizadas por 50, 200 e 400 ciclos de aquecimento.

3.5.2. Micrografias

Foram realizadas varreduras por SEM nas plataformas revestidas permanentemente preparadas no item 3.5.1, bem como em uma plataforma nova, apenas acondicionada e, finalmente, em uma sem tratamento químico. As micrografias foram realizadas da mesma forma descrita em 3.4.2.

3.5.3. Mapeamento

As plataformas utilizadas no item 3.5.2 foram analisadas na linha XRF do LNLS. A metodologia empregada foi a mesma já descrita em 3.4.3, exceto que foram avaliados 27 pontos (tempo de leitura ca. 30 min).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Li

4.1.1. Modificação química

4.1.1.1. Modificação convencional

Realizou-se uma análise da vida útil do tubo de grafite quando empregado o modificador convencional [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v)]. Este modificador foi otimizado para determinação de Li em soluções aquosas e foi também empregado para suspensão de sedimento. Para realização destes testes foi empregada a fração de sedimento D ($\phi > 53 \mu\text{m}$), na condição de análise otimizada (HNO_3 4,0 mol L^{-1}), ver item 4.1.2.2 do Capítulo 1.

Os valores de absorvância integrada e RSD (%) obtidos são vistos na Figura 2. Por meio desta, verifica-se que de 20 a 130 ciclos de aquecimento o sinal manteve-se praticamente inalterado e com um RSD < 10%. Após este número de ciclos, ocorreu uma queda brusca do sinal analítico (> 30%), o qual permaneceu constante. Deve-se ressaltar, também, que a temperatura de atomização utilizada neste processo foi de 2100 °C. Esta plataforma foi comparada com aquelas obtidas com modificador permanente.

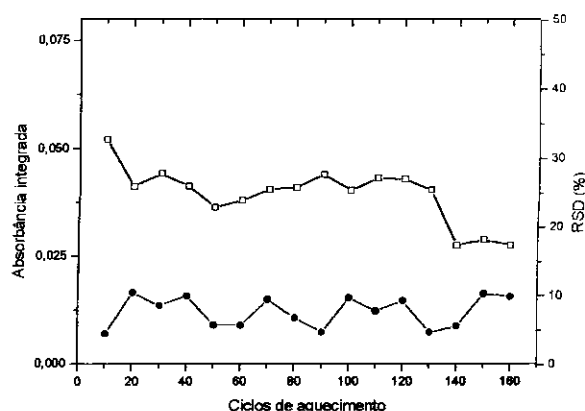


Figura 2. Determinações realizadas para Li empregando modificador químico convencional.

4.1.1.2. Modificação permanente

Para analisar as superfícies modificadas permanentemente com Zr, foram inicialmente otimizadas as temperaturas de pirólise e atomização para determinação de Li em soluções aquosas e em suspensão (Figuras 3a,b). A suspensão foi preparada com a fração de sedimento D ($\phi > 53 \mu\text{m}$) empregando HNO_3 4,0 mol L^{-1} , como diluente (item 4.1.2.2 do Capítulo 1).

Primeiramente, a T_{Ato} foi fixada em 2100 °C e a T_{Pir} variada de 500 a 1600 °C. A melhor resposta analítica foi obtida para T_{Pir} de 1300 °C em ambos os casos. Desta forma, a T_{Pir} foi fixada e a T_{Ato} alterada de 1800 a 2500 °C. O melhor sinal analítico (ca. 0,07 s para suspensão e 0,055 s para solução aquosa) foi obtido para 2300 °C.

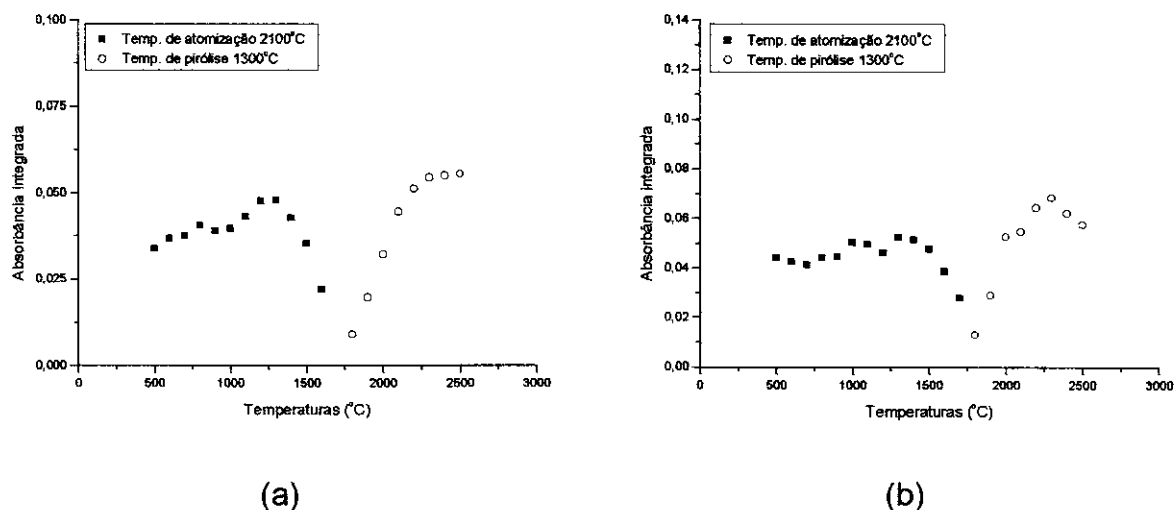


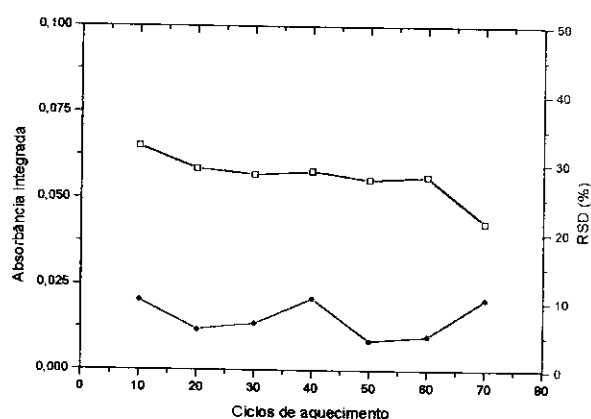
Figura 3. Otimização das curvas de pirólise e atomização para determinação de Li empregando Zr como modificador químico permanente. (a) para solução aquosa [20 μL da solução de Li ($10 \mu\text{g L}^{-1}$)] e (b) para suspensão de sedimento [20 μL de uma suspensão 0,1% (m/v)].

Depois de otimizadas as temperaturas de pirólise (1300°C) e de atomização (2300°C) para determinação de Li, foram efetuados os testes de vida útil das plataformas de grafite revestidas com esse modificador. Foram preparadas as plataformas com (a) 70, (b) 220, (c) 400 e (d) 480 ciclos de aquecimento. Foi realizado um revestimento permanente com Zr na plataforma de L'vov (conforme descrito em 3.4.1) e foram realizados ciclos de aquecimento subsequentes, empregando-se suspensões, até que houvesse decréscimo do sinal analítico de ca. 30%. Para a primeira plataforma a queda do sinal ocorreu em torno de 70 queimas. Outros parâmetros avaliados para a realização de um novo recobrimento permanente foram o coeficiente de correlação (R) e a sensibilidade da curva analítica para Li.

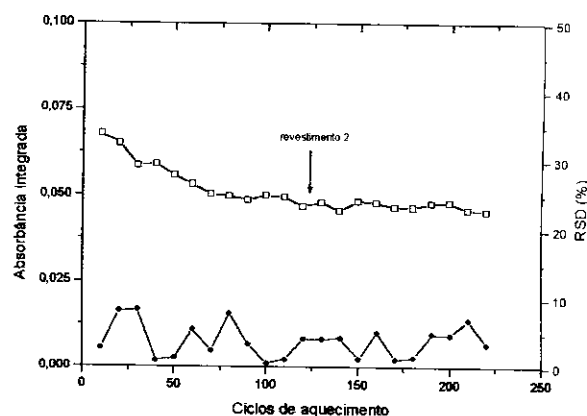
Na plataforma (b) foi realizado o primeiro revestimento com Zr e avaliou-se a queda do sinal analítico para o Li, da mesma forma empregada para a plataforma (a). Entretanto, a perda do sinal analítico ocorreu com ca. 120 ciclos de aquecimento. Neste ponto a superfície sofreu um novo revestimento e, novamente, ciclos de aquecimento. As plataformas (c) e (d) foram avaliadas da mesma forma, e sofreram

três e quatro revestimentos com Zr.

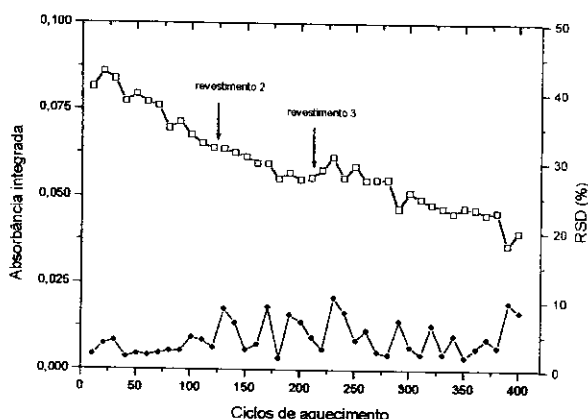
Os resultados de absorbância integrada e os RSD (%) correspondentes são mostrados na Figura 4a-d. Observando essa Figura, verifica-se que o sinal analítico decresce bastante nos 20 primeiros ciclos de aquecimento. Após, permanece praticamente inalterado até ca. 120 ciclos para as plataformas b-d. Os RSD foram $< 11\%$ para as respostas obtidas em todas as plataformas, indicando uma boa repetibilidade das respostas encontradas. Estes valores são aceitáveis para amostragem de suspensão. A perda do sinal analítico, em ca. 70 ciclos de atomização na primeira plataforma (Fig. 4a) deve ter ocorrido devido a um revestimento deficiente da superfície de grafite.



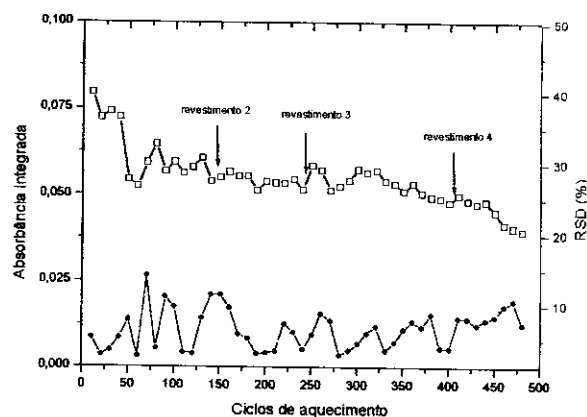
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. Determinações realizadas para Li empregando Zr como modificador permanente, em plataformas com (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4 revestimentos. Cada quadrado representa a média de 10 determinações.

Nota-se, também, que a partir do segundo revestimento da plataforma (Fig. 4b) o sinal analítico diminui gradualmente. A partir do terceiro (Fig. 4c) e quarto revestimentos da plataforma (Fig. 4d), o sinal analítico aumenta ligeiramente, e novamente decresce de forma gradativa. Este fato parece ser uma característica intrínseca do analito.

Por meio da Figura 4d verifica-se que, empregando quatro revestimentos na plataforma de grafite, é possível realizar em torno de 450 ciclos de aquecimento com valores confiáveis e pequenos desvios ($< 10\%$). Portanto, o revestimento permanente com Zr nas plataformas de grafite apresentou bons resultados, aumentando muito a vida útil dos tubos atomizadores quando comparados com emprego do modificador convencional (ca. 130 ciclos de aquecimento).

Uma observação importante deve ser feita com relação aos revestimentos permanentes testados: estes foram realizados avaliando-se um decréscimo do sinal analítico em torno de 30%. Entretanto, outros parâmetros também foram analisados de maneira a investigar qual seria o melhor indicador da necessidade de se realizar um novo revestimento na plataforma de grafite. Estes foram a sensibilidade (coeficiente angular) e o coeficiente de correlação da curva analítica para o Li (LQ a $20 \mu\text{g L}^{-1}$). Por meio destas avaliações percebe-se que, tanto na modificação convencional quanto na modificação permanente, ocorre uma diminuição mais drástica na detectabilidade, de 15 a 30%, entre as primeiras 50 determinações realizadas. A cada novo recobrimento com Zr foi elaborada uma nova curva analítica, onde verificou-se que a sensibilidade decrescia a cada nova curva (ca. 10%). Porém, notou-se que essa perda em sensibilidade não era um fator crítico, pois o coeficiente de correlação da curva analítica era bem satisfatório ($R > 0,998$). Portanto, um parâmetro de grande importância na avaliação de quando se deve realizar um novo revestimento permanente é o coeficiente angular da curva analítica pois, quando a sensibilidade decresce, o sinal analítico também diminui proporcionalmente. Entretanto, a falta de correlação entre os resultados é um fator determinante, uma vez que não há confiabilidade nos resultados obtidos. A falta de correlação reflete uma diminuição nas absorbâncias integradas com o número de ciclos de atomização, comprometendo a precisão das análises. Por esse motivo, a vida útil do tubo deve

ainda ser avaliada como a perda na absorbância integrada entre 25 e 30%, ou RSD > 10%.

4.1.2. Micrografias

Para o estudo da morfologia das superfícies das plataformas de grafite foram realizadas micrografias em microscópio eletrônico de varredura.

Foram analisadas as plataformas testadas com modificador químico permanente (Zr) (seção 4.1.1.2) e modificador convencional (seção 4.1.1.1), bem como, superfícies novas (com e sem revestimento com Zr). Foram realizadas 10 micrografias ao longo do eixo longitudinal das plataformas (intervalo de ca. 1 mm entre cada micrografia). Este procedimento foi empregado para se obter informações em diferentes pontos da mesma plataforma. Algumas micrografias são vistas na Figura 5, onde observam-se três locais diferentes da plataforma de grafite: lateral esquerda, área central e lateral direita, respectivamente, para as colunas da esquerda, central e direita.

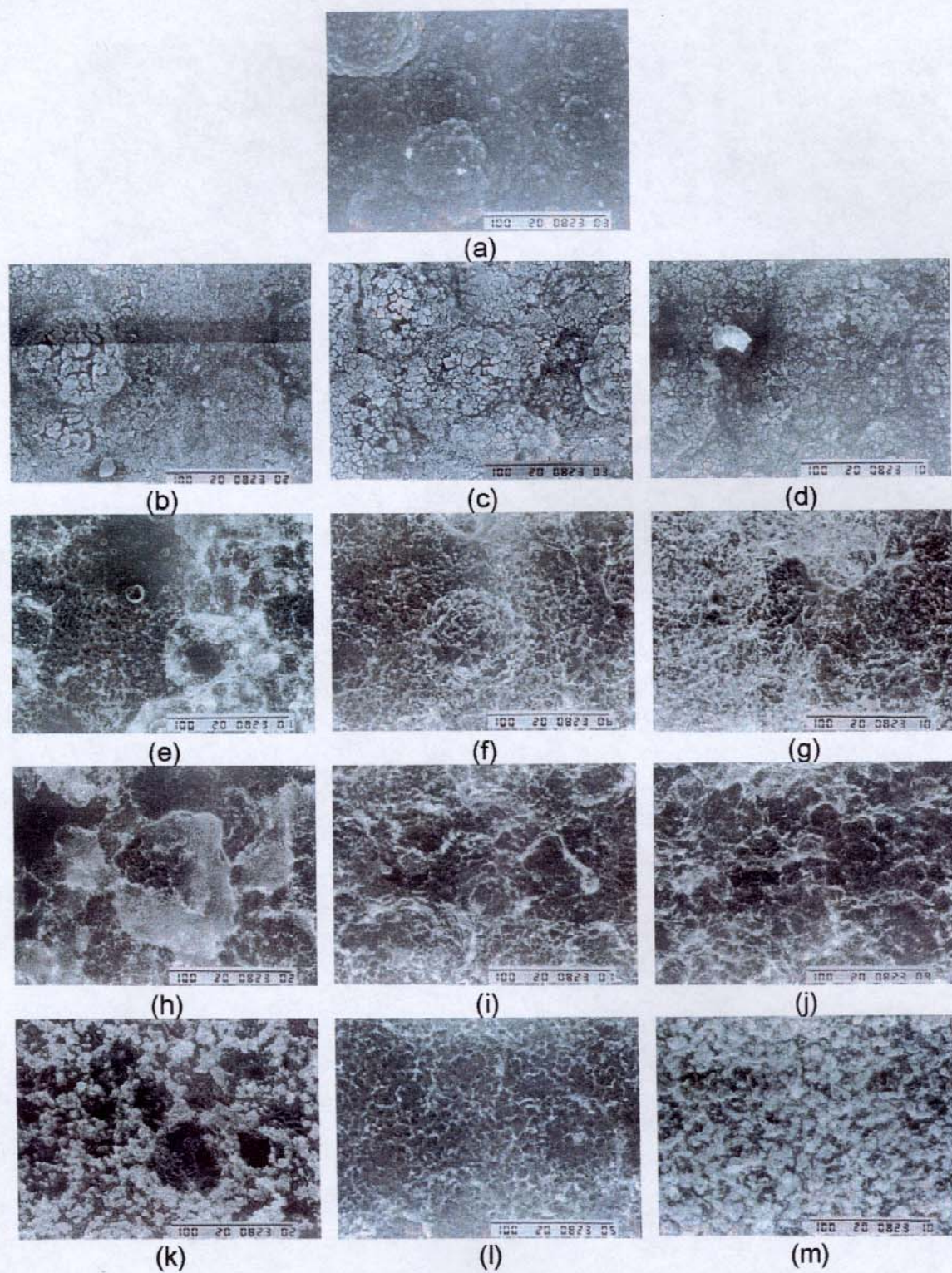
A Figura 5a mostra a superfície de uma plataforma nova que foi apenas acondicionada. Por meio da mesma, fica visível o grande número de saliências encontradas nas plataformas novas. A Figura 5b-d apresenta a superfície apenas modificada com Zr. Verifica-se que as saliências ficam quase que totalmente cobertas pelos cristais, demonstrando que o revestimento foi satisfatório. Sendo que o Zr está relativamente bem distribuído pela plataforma, e que a mesma é formada por carbono, a espécie provavelmente formada é ZrC, o qual apresenta pontos de fusão e ebulição de 3540 e 5100 °C,²⁵ respectivamente, garantindo um bom desempenho do modificador permanente. Entretanto, uma pequena parte do Zr pode ser perdida na forma de ZrO,²⁵ devido a que esta espécie evapora-se entre 2000-2400 °C. Este comportamento pode ser notado para as plataformas que foram usadas por maior número de ciclos de atomização, apesar dos sucessivos recobrimentos efetuados (temperatura de atomização usada aqui foi de 2300 °C).

Ao se estudar as micrografias das plataformas tratadas com Zr e que sofreram diferentes ciclos de aquecimento (e-p), verifica-se que com o aumento no número de ciclos, e de novos recobrimentos, a granulometria das partículas do

metal sobre a superfície diminui, demonstrando que o Zr vai sendo incorporado à plataforma de grafite.⁵⁸ Estas afirmações podem ser visualizadas ao serem comparadas a Figura 5f,i,l e a Fig. 5o.

Analisando-se a plataforma tratada com modificador convencional (Fig. 5q-s) é possível visualizar a existência de corrosão em vários pontos da superfície, aparentemente a corrosão de Pitt.⁵⁹ Isto demonstra que esse modificador não protege a plataforma da mesma forma que o modificador permanente o faz.

Outro ponto que pode ser levantado, observando-se a Fig. 5b-d, corresponde ao fato de que o recobrimento apresenta-se um pouco irregular e, desta forma, o ataque por corrosão ocorre de formas diferentes ao longo da superfície. Verificando a seqüência de micrografias para cada plataforma tratada, nota-se que o ataque por corrosão ocorre preferencialmente na parte central e lateral esquerda das superfícies. Desta forma, nota-se que tanto a deposição do revestimento (modificador permanente) como a deposição das amostras analisadas nestas plataformas, ocorrem preferencialmente da parte central para a lateral esquerda das plataformas.



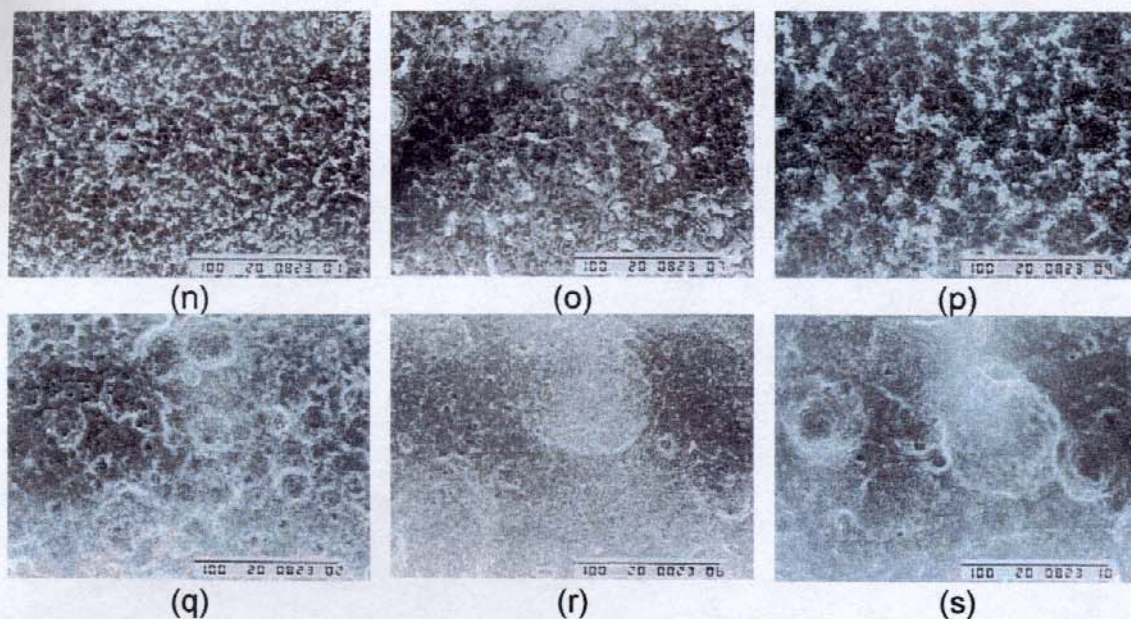


Figura 5. Micrografias obtidas de várias plataformas de L'vov, sendo (a) plataforma nova, (b-d) plataformas nova e tratadas com Zr, e plataformas com (e-g) 70, (h-j) 220, (k-m) 400 e (n-p) 480 ciclos de aquecimento e tratadas com Zr. (q-s) plataforma com 130 ciclos de aquecimento e tratada com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v). Micrografias com aumento de 100 vezes.

4.1.3. Mapeamento

As seis plataformas de L'vov, preparadas em 4.1.2 foram submetidas à radiação síncrotron no LNLS, de forma a mapear os possíveis metais presentes após diferentes ciclos de aquecimento. Nas plataformas modificadas permanentemente, além de Zr, foram encontrados Hf e Ti. O háfnio é comumente encontrado na constituição natural do sal de Zr com uma concentração de ca. 2-4% (m/m), e o titânio pode ser um contaminante deste mesmo sal.⁶⁰ Porém, esses dois metais não apresentaram nenhum efeito negativo na determinação de Li em suspensão de sedimento. Vale ressaltar que estes elementos já foram descritos na literatura como modificadores químicos permanentes.^{61,62}

A Figura 6 exemplifica um espectro de raios-X obtido a partir de um ponto da plataforma tratada com Zr e com 480 ciclos de aquecimento. Na Figura percebe-se a presença de argônio (2,96 keV) proveniente do ar atmosférico, Zr (linhas $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$), Hf (linhas $L\alpha$, $L\beta_1$ e $L\beta_2$) e Ti (linha $K\alpha$).

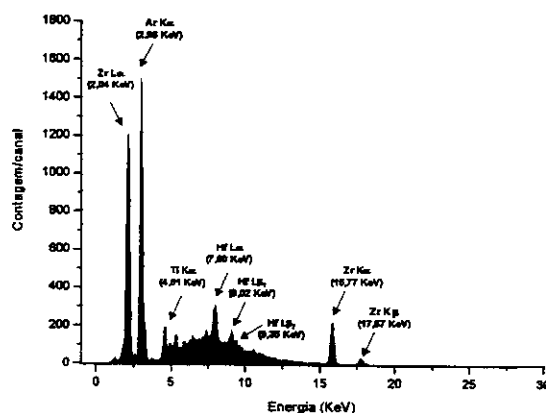
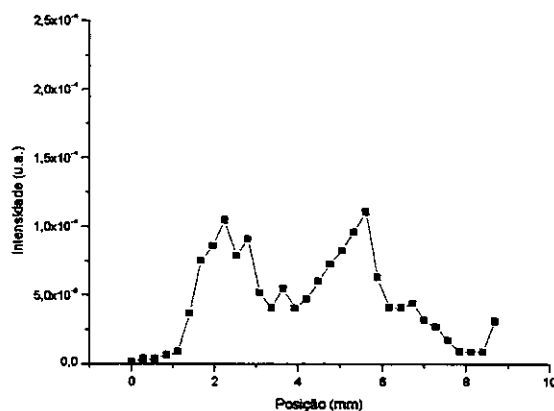


Figura 6. Espectro de raios-X da plataforma tratada com Zr e 480 ciclos de aquecimento.

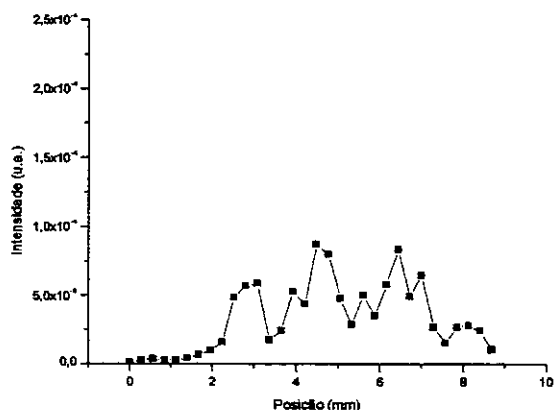
Na Figura 7a-d são mostrados os resultados das varreduras de Zr nas plataformas: (a) nova + tratada com Zr e com (b) 70, (c) 220, (d) 400 e (e) 480 ciclos de aquecimento.

Por meio desta Figura, verifica-se que a distribuição de Zr ao longo das plataformas não é homogênea e apresenta uma diminuição (depressão) na parte

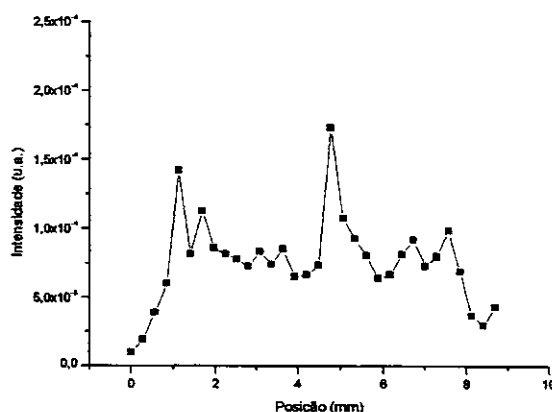
central das mesmas. Este ponto corresponde ao local de deposição da amostra na plataforma de L'vov. Também, pode ser visto uma migração do Zr da parte central para as extremidades das plataformas. Outros autores também reportaram este fato.^{33,58,63} É interessante comentar que as quantidades de Zr decrescem com o aumento dos ciclos de atomização, isto é visivelmente destacado na plataforma com 480 queimas (Fig. 7e) onde as intensidades de fluorescência são menores. Este fato pode estar indicando que parte do Zr pode estar sendo realmente perdida na forma de ZrO. Esta afirmação é reforçada pelas observações das micrografias destas mesmas superfícies (item 4.1.2).



(a)



(b)



(c)

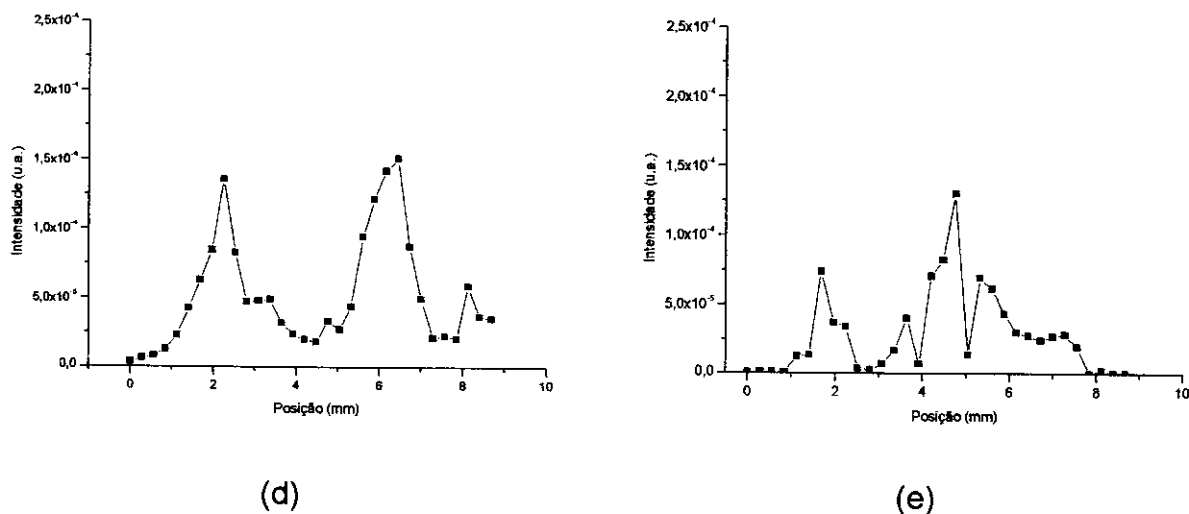


Figura 7. Distribuição de zircônio ao longo das plataformas (a) nova + tratada com 500 μg de Zr, e com (b) 70, (c) 220, (d) 400 e (e) 480 ciclos de aquecimentos.

A plataforma tratada de forma convencional não apresentou nenhum metal na superfície; porém, se retornarmos às análises das micrografias (Fig. 5) observa-se que a plataforma apresentou um maior desgaste que aquelas recobertas de forma permanente.

4.1.4. Avaliações complementares

Devido a mudança na metodologia de suspensão de sedimento, descrita no item 4.1.2.3 do Capítulo 1, tornou-se necessário o preparo de uma nova suspensão de sedimento de rio empregando essa nova metodologia, e a realização da determinação de Li em uma superfície de grafite modificada permanentemente com Zr. Dessa forma, seria possível averiguar se o revestimento com esse modificador químico é também eficiente neste caso (diluyente da suspensão: 6,0 mL da mistura de $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ -3:1:2 v/v). Assim, preparou-se uma plataforma com 220 ciclos de aquecimento, a qual foi avaliada por SEM e por μSRXRF . Os resultados são vistos nas Figuras 8 e 9. Na Fig. 8a-c são apresentadas as micrografias obtidas na lateral esquerda, área central e lateral direita da plataforma de L'vov, respectivamente. Por meio destas verifica-se que a superfície permanece com maior quantidade de revestimento permanente após 220 ciclos de aquecimento, quando comparada com

a Fig. 5h-j. Desta forma nota-se que a suspensão preparada dessa maneira não danifica a superfície de grafite modificada, além de favorecer a formação de uma camada mais espessa do Zr com a superfície.

Por meio da Figura 9 verifica-se que a distribuição de Zr ao longo da plataforma é igual à apresentada anteriormente (Fig. 7), entretanto, a intensidade de fluorescência do Zr sob a plataforma é maior (vide Fig. 7c).

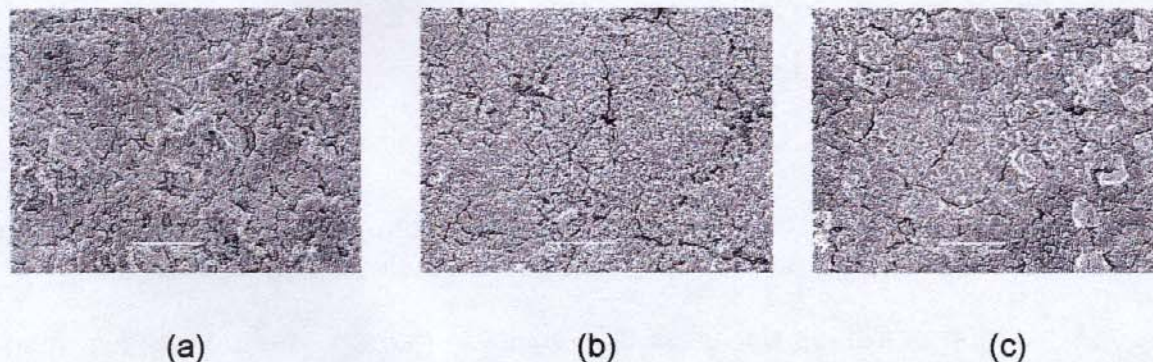


Figura 8. Micrografias obtidas da plataforma de L'vov tratada com Zr e com 220 ciclos de aquecimento, sendo (a) lateral esquerda, (b) área central e (c) lateral direita da plataforma (100 vezes de aumento).

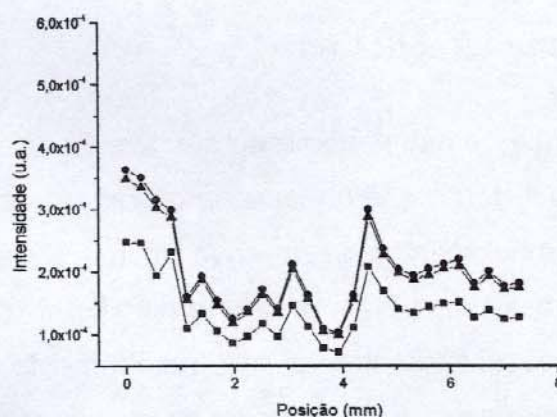


Figura 9. Distribuição de Zr ao longo da plataforma de L'vov com 220 ciclos de aquecimento.

4.2. Tratamento das plataformas de L'vov para determinação de Sc

4.2.1. Modificação química

Foram testados os agentes complexantes: 8-hidroxiquinolina, dietilditiocarbamato de sódio e acetilacetona. Ficou estabelecida como condição de trabalho o emprego de acetilacetona na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH 4,0. A otimização do agente complexante está descrita em 4.2.1 do Capítulo 1.

Elementos do grupo da platina (Pd, Pt, Rh, Ru e Ir) aparecem como os modificadores químicos mais eficientes e universais. Esses metais isolados ou combinados com outros modificadores, como carbetos refratários,^{24,38} também vem sendo utilizados. As propriedades marcantes deste grupo são os elevados pontos de fusão e ebulição e a elevada resistência ao ataque de ácidos e bases.⁶⁴ Desta forma, optou-se por trabalhar com Rh como modificador químico permanente para determinação de Sc em solução aquosa e suspensão de sedimento. Este metal apresenta pontos de fusão e ebulição de 1963 e 3697 °C, respectivamente.

Como condição de trabalho, estabeleceu-se o emprego de Rh como modificador permanente juntamente com acetilacetona (agente complexante). Esta condição está também descrita em 4.2.1 do Capítulo 1. Logo, realizou-se o levantamento das curvas de pirólise e atomização para determinação de Sc em solução aquosa e suspensão de sedimento utilizando a modificação permanente com Rh e a presença do complexante Acac (Fig. 10). Inicialmente, a T_{Ato} foi fixada em 2500 °C e a T_{Pir} variada de 800 a 1800 °C. A melhor resposta analítica foi obtida para 1500 °C. Esta foi então fixada, e alterou-se a T_{Ato} de 2400 a 2550 °C, o melhor sinal foi para a T_{Ato} de 2550 °C. Portanto, as condições para determinação de Sc em solução aquosa utilizando Rh + Acac foi T_{Pir} de 1500 °C e T_{Ato} 2550 °C.

Para avaliação da vida útil do tubo de grafite, as plataformas de L'vov foram revestidas com Rh e submetidas a diferentes ciclos de aquecimento para determinação de Sc em suspensão de sedimento. Foi também empregada acetilacetona. Os valores de absorbância integrada e RSD (%) obtidos são vistos na Figura 11. Verifica-se que até 30 ciclos de aquecimento o sinal (ca. 0,055 s) manteve-se praticamente inalterado e com um RSD < 10%. Após 40 ciclos, ocorre

uma queda do sinal analítico (ca. 20%). O decréscimo do sinal deve ser devido à perda de parte do revestimento permanente, uma vez que a temperatura de atomização empregada foi de 2550 °C. Portanto, optou-se por se revestir permanentemente a plataforma de L'vov a cada 50 ciclos de aquecimento.

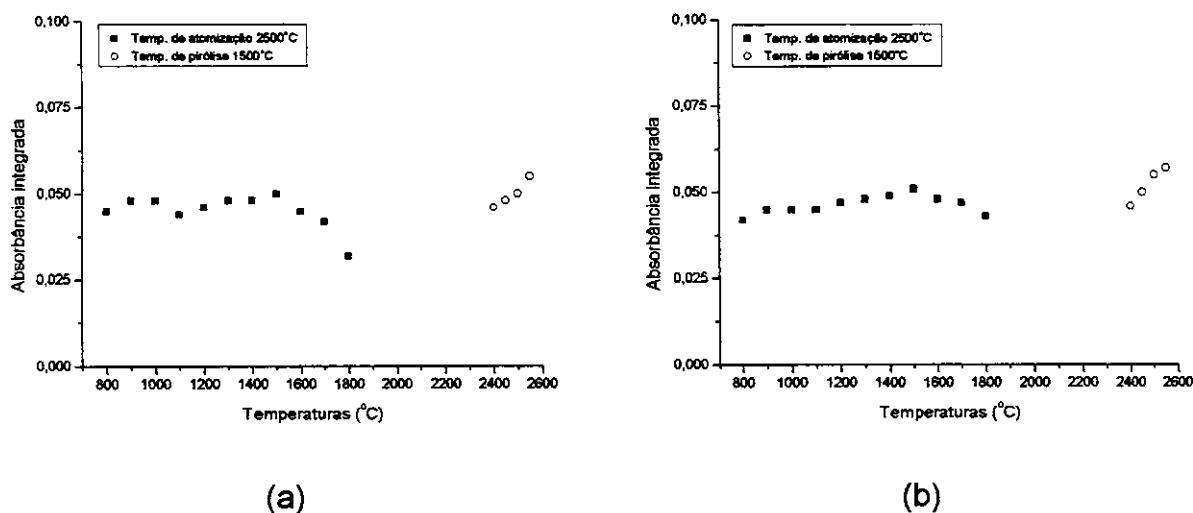
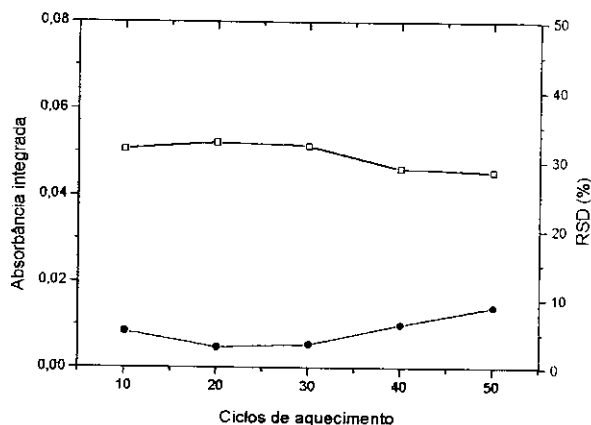


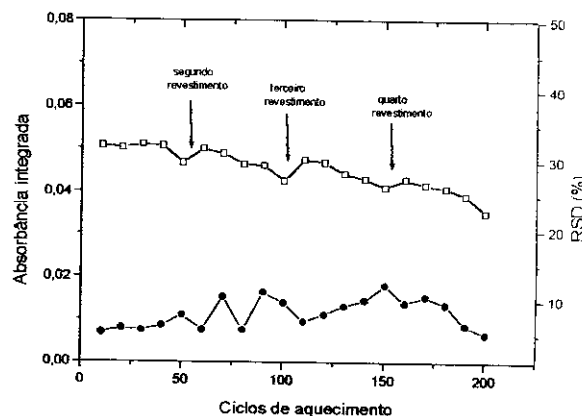
Figura 10. Curvas de pirólise e atomização para Sc empregando Rh + acetilacetona, sendo (a) em solução aquosa [20 μL de solução de Sc ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) + 10 μL de acetilacetona ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ a pH 4,0)] e (b) para suspensão de sedimento [20 μL de uma suspensão 0,1% (m/v)].

O Rh forma preferencialmente óxidos. O RhCl_3 , o sal empregado neste trabalho, na presença de oxigênio à 600 °C produz Rh_2O_3 , sendo este o óxido mais estável deste metal.⁶⁰ O Sc também tende a formar óxidos estáveis no estado de oxidação +3. Desta forma, a espécie possivelmente formada na plataforma de grafite é o Sc_2O_3 . Assim, a dificuldade de atomização do Sc pode ser explicada devido a temperatura de fusão do Sc_2O_3 e do Rh_2O_3 de 2485 e 1100 °C, respectivamente. Logo, a finalidade da acetilacetona é a de aumentar a volatilidade do Sc, formando $\text{Sc}(\text{Acac})_3$, o qual sublima sem sofrer decomposição. O Rh também tende a formar espécies voláteis com o Acac, como $\text{Rh}(\text{Acac})_3$ ⁶⁰ e $\text{Rh}(\text{Acac})$ ⁶⁵ para os estados de oxidação +3 e +1, respectivamente. Como a entalpia de formação (ΔH_f) do Rh_2O_3 é de $-343,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e do RhO de $+385 \text{ kJ mol}^{-1}$, verifica-se que a segunda espécie

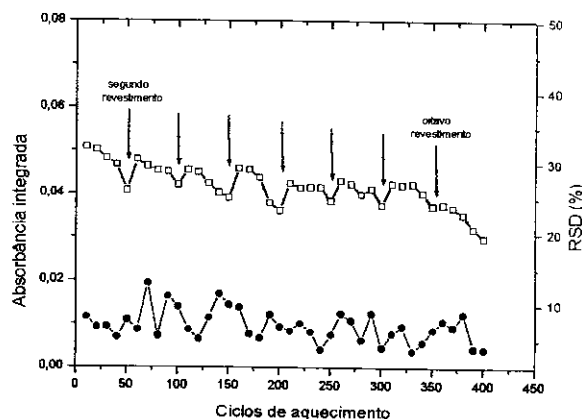
difficilmente será formada, a qual é a precursora do $\text{Rh}(\text{Acac})$. O Sc_2O_3 tem uma ΔH_f de $-1908,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.⁶⁶ Verifica-se, então, que termodinamicamente deve ser mais favorável a formação de $\text{Sc}(\text{Acac})_3$ do que $\text{Rh}(\text{Acac})_3$ ou $\text{Rh}(\text{Acac})$, situação essa corroborada devido aos bons resultados obtidos quando Rh e Acac são empregados na determinação de Sc.



(a)



(b)



(c)

Figura 11. Determinações realizadas para Sc empregando Rh como modificador químico permanente e acetilacetona como agente complexante, em plataformas com (a) 1, (b) 4 e (c) 8 recobrimentos. Cada símbolo representa a média de 10 determinações.

Analizando a Figura 11b, verifica-se que após sucessivos ciclos de aquecimento ocorre uma gradual deterioração do sinal analítico (10 a 30%). Esta pode ser devida a perda do revestimento permanente, tanto que, quando a plataforma foi novamente revestida com Rh, o ganho na absorbância integrada de ca. 20%. Esta plataforma foi utilizada por 200 ciclos onde foram realizados 4 revestimentos.

Na Figura 11c nota-se que empregando 8 revestimentos com Rh é possível a utilização da mesma plataforma por até 400 ciclos de aquecimento. Os RSD para cada 10 determinações foram < 15% em todas as plataformas. Silva e colaboradores⁶⁷ utilizaram Rh como modificador químico permanente para determinação de Ag e Sb e alcançaram um total de 1500 e 600 ciclos de atomização, respectivamente. Considerando que as temperaturas de atomização utilizadas foram de 1600 °C (Ag) e 2000 °C (Sb), os resultados que encontramos para Sc foram altamente significativos, uma vez que se utilizou 2550 °C como temperatura de atomização.

Um ponto que deve ser destacado é que na literatura são encontrados poucos trabalhos com elementos refratários empregando ETAAS.^{12,14,33,68} Já com o Rh são encontrados apenas trabalhos no qual o mesmo é empregado para metais voláteis,^{69,70} principalmente para Se.

4.2.2. Micrografias

Foram analisadas as plataformas de L'vov, preparadas no item 4.2.1, e uma plataforma sem tratamento químico. Foram realizadas 10 micrografias ao longo do eixo longitudinal das plataformas. Na Figura 12 são apresentadas algumas das imagens obtidas, em destaque: a lateral esquerda, área central e lateral direita de cada plataforma de grafite, correspondendo às colunas da esquerda, central e da direita, respectivamente.

A Figura 12a mostra a superfície de uma plataforma nova, a qual foi apenas acondicionada. As saliências são evidentes mostrando que a superfície é muito irregular. As imagens de b-n representam as plataformas revestidas permanentemente com Rh e com diferentes ciclos de aquecimento. A Figura 12b-d

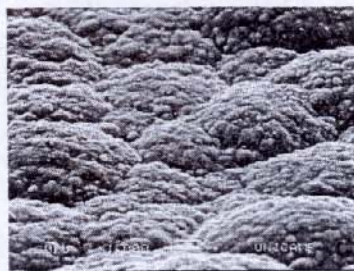
representa a plataforma de L'vov apenas modificada com Rh. Nesta verifica-se que os cristais de Rh não recobrem por completo a superfície, sendo acumulados preferencialmente nas laterais dos nódulos. Aplicando-se 10.000 vezes de aumento (Figura 12e) nota-se que os cristais são muito pequenos, na ordem de 2-4 μm .

Nas micrografias da plataforma tratada com um único revestimento, e que foi submetida a 50 ciclos de aquecimento (f-h), verifica-se que o revestimento de Rh pode ter sido praticamente todo perdido. Também nota-se que várias depressões foram sendo formadas ao longo da plataforma.

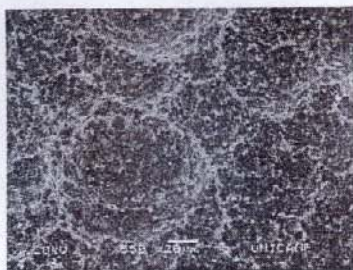
Com o aumento no número de ciclos e 4 recobrimentos permanentes (Figura 12i-k), evidencia-se que mais cristais de Rh ficam depositados sobre a plataforma. Depressões também foram formadas nas superfícies, porém, em menor quantidade, mostrando que o modificador químico protegeu, em maior grau, a plataforma de grafite. Vale ressaltar que a temperatura de atomização utilizada para o Sc foi de 2550 °C, e, portanto, uma condição bastante drástica de trabalho.

As micrografias da Figura 12l-n, mostram a plataforma revestida 8 vezes, e na qual foram realizados 400 ciclos de aquecimento. Nas laterais da plataforma (l e n) evidencia-se que o acúmulo de cristais de Rh foi muito elevado. Já na parte central e local de deposição da gota, o desgaste da plataforma de L'vov foi grande; contudo, ainda é possível notar cristais sobre a mesma. Ressalta-se, entretanto, que esta plataforma de grafite foi empregada para determinação de Sc até a quebra do tubo. Assim sendo, constata-se que o Rh foi um modificador químico permanente muito satisfatório.

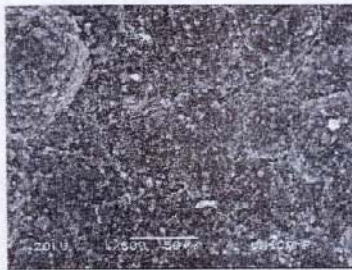
Analisando a plataforma sem tratamento permanente (Figura 12o-q) é possível visualizar a existência de corrosão em alguns pontos da superfície. Embora visivelmente a plataforma não esteja muito deteriorada, a mesma foi utilizada até quebra do tubo de grafite (370 ciclos de atomização). Porém, sem emprego de modificação química, o efeito de memória para o Sc foi muito elevado (ca. 0,04 s). Desta forma, parte do Sc pode ter se depositado sobre a superfície, protegendo-a de um desgaste maior. Esta plataforma foi preparada para ser comparada à revestida permanentemente (8 revestimentos e 400 ciclos de aquecimento).



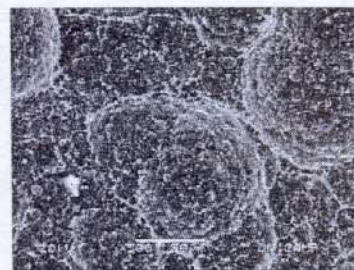
(a)



(b)



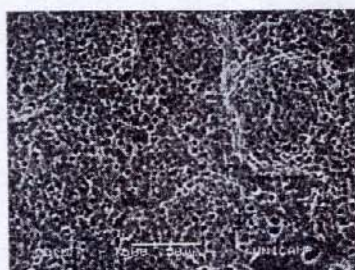
(c)



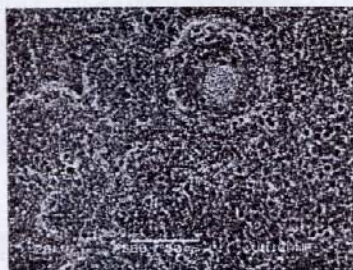
(d)



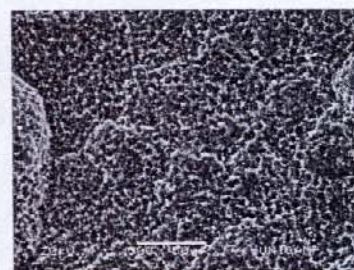
(e)



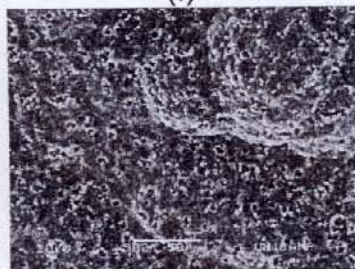
(f)



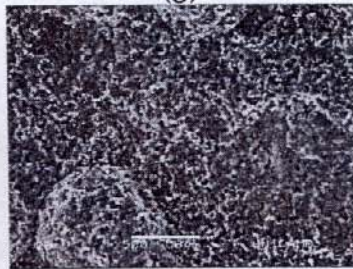
(g)



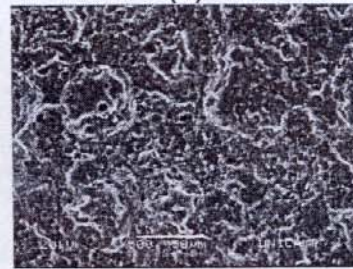
(h)



(i)



(j)



(k)

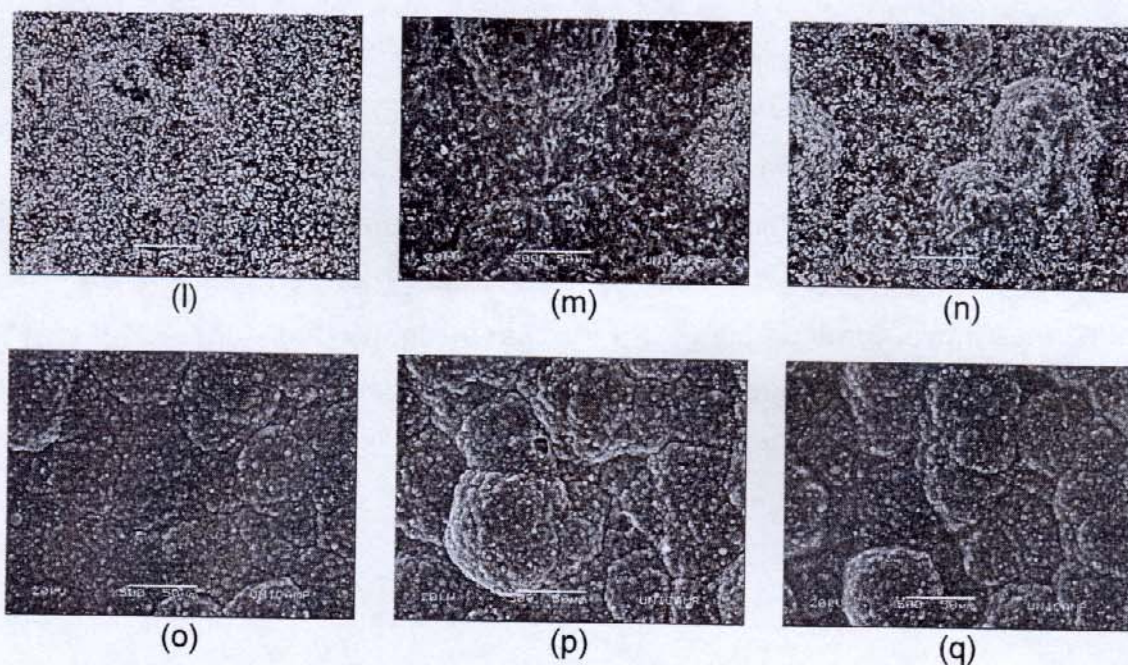


Figura 12. Micrografias obtidas das plataformas de L'vov, sendo (a) plataforma nova, (b-d) plataforma nova e tratada com Rh, (e) plataforma nova e tratada com Rh (10.000 x de aumento), plataforma tratada com Rh e com (f-h) 50, (i-k) 200, (l-n) 400 ciclos de aquecimento, e (o-q) plataforma sem tratamento permanente. Micrografias com aumento de 500 vezes.

4.2.3. Mapeamento

De forma a mapear os possíveis metais presentes nas plataformas de L'vov após seus usos, as mesmas foram submetidas à radiação síncrotron no LNLS.

Nas plataformas modificadas permanentemente foi encontrado apenas o metal Rh. A Figura 13a-d mostra os resultados das varreduras para Rh nas plataformas: nova + tratada com Rh (Fig. 13a) e com 50 (Fig. 13b), 200 (Fig. 13c) e 400 (Fig. 13d) ciclos de aquecimento. Foram realizadas varreduras em triplicata (cada símbolo representa uma leitura).

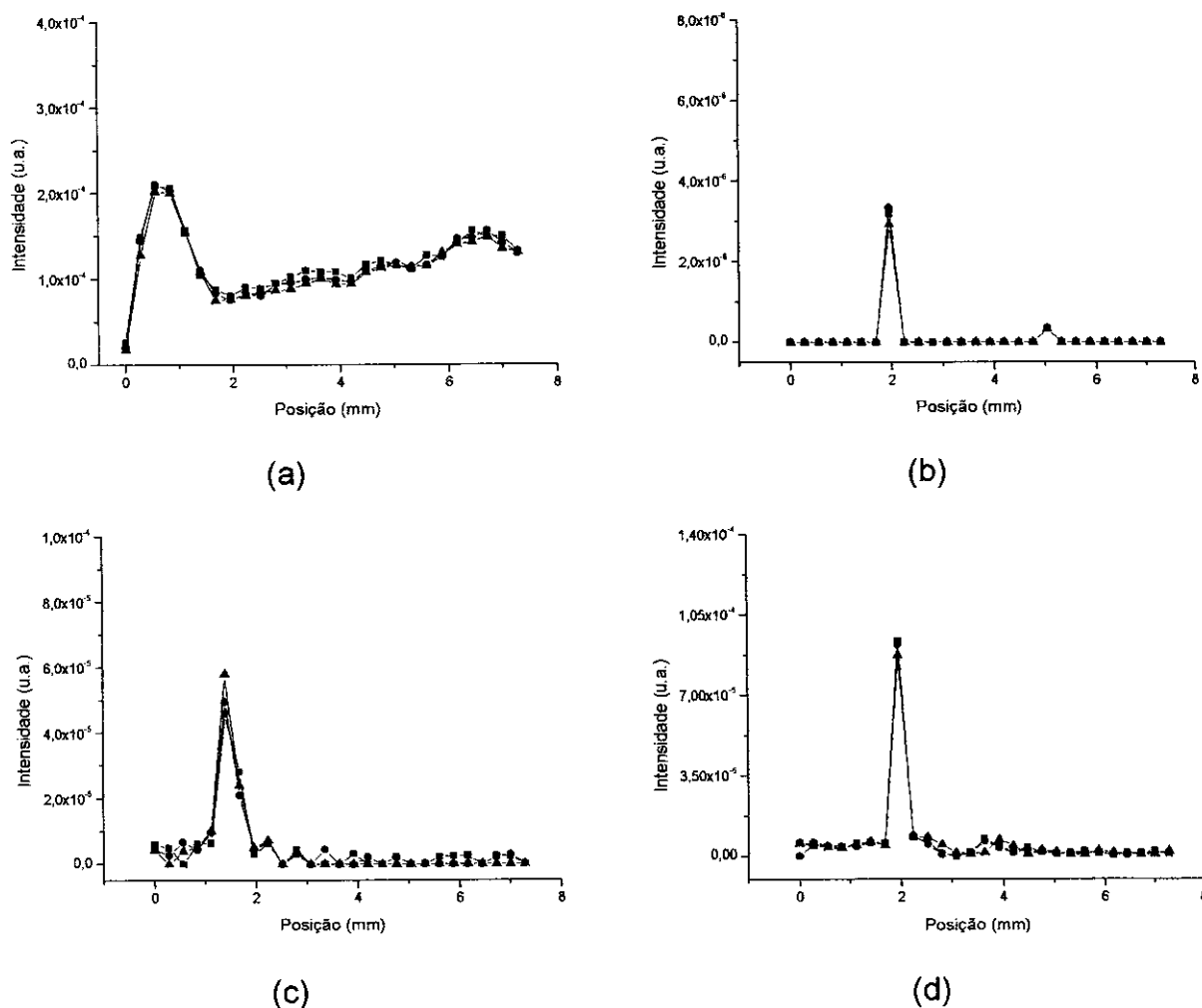


Figura 13. Distribuição de Rh ao longo das plataformas (a) nova + tratada com 500 μg de Rh e com (b) 50, (c) 200 e (d) 400 ciclos de aquecimento.

Por meio da Figura 13 é possível notar que a distribuição do Rh ao longo da plataforma não é homogênea, depositando-se preferencialmente na extremidade esquerda das mesmas. A Figura 13a-b mostra também o local de deposição da gota (entre 1 e 5 mm). Pode ser verificado, também, que a forma de deposição do modificador químico Rh é diferente ao apresentado por Zr (Fig. 7). Esta característica deve ser devida a diferença na viscosidade da solução do modificador, bem como nas diferentes interações de cada modificador com a plataforma.

Avaliando a plataforma utilizada por 50 ciclos de aquecimento (Figura 13b) verifica-se que a intensidade de fluorescência para Rh é praticamente nula ao longo da plataforma. Este fato pode ser explicado pela mesma ter recebido apenas 1 revestimento permanente e terem sido realizados ciclos de aquecimento até perda significativa (ca. 30%) do sinal analítico (Figura 11a). As micrografias dessa plataforma também confirma esse resultado (Fig. 12f-h)

Com o aumento do número de ciclos de atomização de 50 para 400 verifica-se que a intensidade de fluorescência do Rh aumenta consideravelmente (ca. $3,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-4}$ u.a.).

Na plataforma sem tratamento (Figura 14), na qual foi empregada apenas a suspensão de sedimento, foram encontrados os metais titânio, cobalto, zinco e níquel. Esta plataforma foi utilizada até quebra do tubo para que os dados pudessem ser correlacionados aos da modificação permanente (Figura 13d).

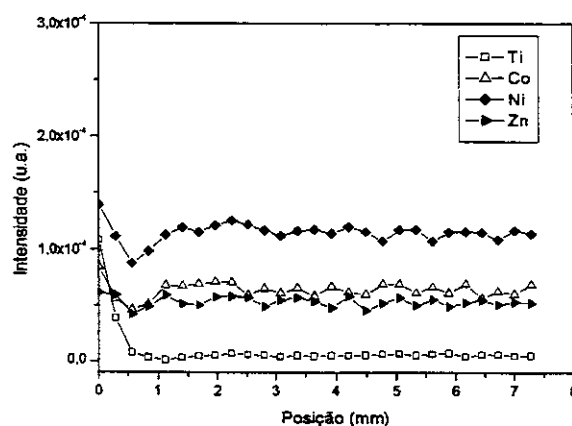


Figura 14. Distribuição de metais ao longo da plataforma sem tratamento químico.

Logo, este resultado confirma o apresentado na Figura 12o-q: apesar de morfologicamente a plataforma não estar deteriorada, a mesma não poderia ser utilizada por mais tempo.

Desta forma, percebe-se que o Rh foi um bom modificador químico, pois protegeu de forma significativa a plataforma, visto que aquela não modificada permanentemente apresentou metais na superfície com intensidades de fluorescência elevadas, na ordem de $1,0 \times 10^{-4}$ u.a.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste Capítulo foram avaliadas as potencialidades do emprego da microscopia eletrônica de varredura juntamente com a micro-fluorescência de raios-X para estudo de superfícies atomizadoras. Plataformas de L'vov revestidas com o modificador químico permanente Zr foram empregadas para determinação de Li em suspensão de sedimento de rio. As mesmas foram avaliadas quanto a sua vida útil frente a 70, 220, 400 e 480 ciclos de atomização, utilizando-se 1, 2, 3 e 4 revestimentos, respectivamente. Dessa forma foram conseguidos bons resultados analíticos para até 450 ciclos de aquecimento. Estes resultados são satisfatórios, uma vez que, utilizando o modificador convencional, são obtidos resultados aceitáveis para até 130 ciclos de aquecimento. As micrografias das plataformas de grafite empregadas em todos os testes foram avaliadas, verificando que o modificador permanente Zr reveste a plataforma de maneira satisfatória, permitindo uma melhora no desempenho analítico. Por meio das análises de μ SRXRF verificou-se que a distribuição do Zr ao longo da superfície não é homogênea; entretanto, este fato não prejudicou as análises.

Foram também avaliadas as plataformas de grafite revestidas com Rh, que foram submetidas a diferentes ciclos de aquecimento para determinação de Sc em suspensão de sedimento de rio. As plataformas de grafite preparadas foram analisadas quanto a sua vida útil (50, 200 e 400 ciclos de aquecimento e 1, 4 e 8 revestimentos, respectivamente). Foi também analisada uma plataforma que não sofreu tratamento químico (370 ciclos de atomização). Todas as plataformas foram avaliadas por meio SEM e μ SRXRF. Estas análises permitiram visualizar que o

revestimento permanente realizado nas plataformas não é homogêneo, porém, este fato não impediu que o mesmo aumentasse a vida útil das plataformas (400 ciclos de aquecimento). Por meio das análises de μ SRXRF verificou-se, também, que a plataforma não modificada apresentou metais na superfície (Ti, Co, Ni e Zn), confirmando que o Rh protege significativamente a plataforma de L'vov e permite que estes metais possam ser volatilizados antes da etapa de atomização, quando a mesma é utilizada para determinação de Sc em suspensão de sedimento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, R. Georgieva, Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality. **Spectrochim. Acta.** 55B (2000) 473.
- ² R.D. Ediger, Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification. **At. Absorpt. Newslett.** 14 (1975) 127.
- ³ B. Bermejo-Barrera, C.B. Alonso, M.A. Somoza, A. Bermejo-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. At. Spectrom.** 9 (1994) 469.
- ⁴ X.Q. Shan, W. Bey. Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 10 (1995) 791.
- ⁵ G. Schlemmer, B. Welz, Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 41B (1986) 1157.
- ⁶ L. Bencs, O. Szahacs, T. Kantor, I. Varga, G. Bazsai, Determination of chromium, molybdenum and vanadium dopants in bismuth tellurite optical crystals by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 55B (2000) 883.
- ⁷ J. Zhang, S.X. Guo, Determination of ytterbium using electrothermal atomic-absorption spectrometry with europium as chemical modifier. **Analyst** 120 (1995) 1661.
- ⁸ Y. Koshino, A. Narukawa, Direct determination of trace-metals in graphite powders by electrothermal atomic-absorption spectrometry. **Analyst** 117 (1992) 967.

- ⁹ J.E. Tahan, V.A. Granadillo, R.A. Romero, Electrothermal atomic-absorption spectrometric determination of Al, Cu, Fe, Pb, V and Zn in clinical-samples and in certified environmental reference materials. **Anal. Chim. Acta** 295 (1994) 187.
- ¹⁰ Y.H. Sung, Z.S. Liu, S.D. Huang, Use of Muromac A-1 chelating resin for determination of copper and molybdenum in seawater by atomic absorption with on-line preconcentration. **Spectrochim. Acta** 52B (1997) 755.
- ¹¹ Y. Shijo, M. Suzuki, T. Shimizu, S. Aratake, N. Uehara, Determination of trace amounts of molybdenum in rainwater and snow by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after solvent extraction and micro-volume back-extraction. **Anal. Sci.** 12 (1996) 953.
- ¹² J.G.S. Gupta, Determination of scandium, yttrium and eight rare earth elements in silicate rocks and six new geological reference materials by simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. **J. Anal. At. Spectrom.** 8 (1993) 93.
- ¹³ N. Campillo, P. Vinas, I.L. Garcia, M.H. Cordoba, Determination of molybdenum, chromium and aluminium in human urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using fast-programme methodology. **Talanta** 48 (1999) 905.
- ¹⁴ S. Hauptkorn, V. Krivan, Solution and slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high purity quartz. **Spectrochim. Acta** 51B (1996) 1197.
- ¹⁵ J. Mierzwa, Y.C. Sun, M.H. Yang, Determination of chromium, manganese and vanadium in sediments and soils by modifier - free slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 53B (1998) 63.
- ¹⁶ C.E.C. Magalhaes, E.C. Lima, F.J. Krug, M.A.Z. Arruda, Direct analysis of coffee and tea for aluminium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Mikrochim. Acta** 132 (1999) 95.
- ¹⁷ N.S. Thomaidis, E.A. Piperaki, Comparison of chemical modifiers for the determination of vanadium in water and oil samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Analyst** 121 (1996) 111.
- ¹⁸ A. Lechotycki, Factors affecting the determination of molybdenum and vanadium in aqua regia digests of soil by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 5 (1990) 25.
- ¹⁹ C. Minoia, E. Sabbioni, A. Ronchi, A. Gatti, R. Pietra, A. Nicolotti, S. Fortaner, C. Balducci, A. Fonte, C. Roggi, Trace-element reference values in tissues from inhabitants of the European-community. 4. Influence of dietary factors. **Sci. Total Environ.** 141 (1994) 181.

- ²⁰ P. Vinas, N. Campillo, I.L. Garcia, M.H. Cordoba, Slurry-electrothermal atomic-absorption spectrometric determination of aluminum and chromium in vegetables using hydrogen-peroxide as a matrix modifier. **Talanta** 42 (1995) 527.
- ²¹ X.Q. Shan, S. Luan, Z.M. Ni. Determination of aluminum in human-blood and serum by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using potassium dichromate matrix modification. **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 99.
- ²² V. Krivan, T. Rommelt, Determination of impurities in boron nitride powder by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 12 (1997) 137.
- ²³ M.A.Z. Arruda, M.J. Quintela, M. Gallego, M. Valcarcel, Direct analysis of milk for aluminum using electrothermal atomic-absorption spectrometry. **Analyst** 119 (1994) 1695.
- ²⁴ D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, Comparative-study of ruthenium, rhodium and palladium as chemical modifiers in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Spectrosc. Lett.** 25 (1992) 221.
- ²⁵ A.B. Volynsky, E.M. Sedykh, Principal processes in graphite atomizers modified by high-melting carbides. **J. Anal. At. Spectrom.** 4 (1989) 71.
- ²⁶ W. Frech, Recent developments in atomizers for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fresenius J. Anal. Chem.** 335 (1996) 475.
- ²⁷ M.R.A. Michaelis, W. Wegscheider, H.M. Ortner, Tantalum carbide coated platforms for atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization - performance-characteristics for tin, selenium and rhodium. **J. Anal. At. Spectrom.** 3 (1988) 503.
- ²⁸ I.L. Shuttler, M. Feuerstein, G. Schlemmer, Long-term stability of a mixed palladium and iridium trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal. **J. Anal. At. Spectrom.** 7 (1992) 1299.
- ²⁹ C.J. Rademeyer, B. Radziuk, N. Romanova, N.P. Skaugset, A. Skogstad, Y. Thomassen, Permanent iridium modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 10 (1995) 739.
- ³⁰ J.H. Runnels, D. Marryfield, H.B. Fisher, Analysis of petroleum for trace-metals - method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer. **Anal. Chem.** 47 (1975) 1258.
- ³¹ E.C. Lima, R.V. Barbosa, J.C.P. Vaghetti, L.S. Ferreira, Evaluation of different permanent modifiers for the determination of cadmium in environmental samples by electrothermal AAS. **At. Spectrosc.** 23 (2002) 135.

- ³² E.C. Lima, F.J. Krug, K.W. Jackson, Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 53B (1998) 1791.
- ³³ E.R. Pereira-Filho, C.A. Perez, R.J. Poppi, M.A.Z. Arruda, Metals distribution and investigation of L'vov platform surface using principal component analysis, multi-way principal component analysis, micro synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry and scanning electron microcopy after the determination of Al in milk slurry samples. **Spectrochim. Acta** 57B (2002) 1259.
- ³⁴ O. Acar, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead in environmental, botanic and biological samples by different permanent modifiers. **J. Anal. At. Spectrom.** 19 (2004) 709.
- ³⁵ M.H. Canuto, H.G.L. Siebald, G.M. Lima, J.B.B. Silva, Antimony and chromium determination in Brazilian sugar cane spirit, cachaca, by electrothermal atomic absorption spectrometry using matrix matching calibration and ruthenium as permanent modifier. **J. Anal. At. Spectrom.** 18 (2003) 1404.
- ³⁶ M.B.O. Giacomelli, J.B.B. Silva, T.D. Saint'Pierre, A.J. Curtius, Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.** 77 (2004) 151.
- ³⁷ E.C. Lima, J.L. Brasil, A.H.D.P. Santos, Determination of antimony in environmental samples by ETAAS using different permanent modifiers. **Microchim. Acta** 146 (2004) 21.
- ³⁸ E.C. Lima, J.L. Brasil, A.H.D.P. Santos, Evaluation of Rh, Ir, Ru, W-Rh, W-Ir and W-Ru as permanent modifiers for the determination of lead in ashes, coals, sediments, sludges, soils, and freshwaters by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim Acta** 484 (2003) 233.
- ³⁹ X.Q. Shan, B. Radziuk, B. Welz, O. Vyskocilova, Determination of manganese in river and sea-water samples by electrothermal atomic-absorption spectrometry with a tungsten atomizer. **J. Anal. At. Spectrom.** 8 (1993) 409.
- ⁴⁰ Y. Zhou, R.A. Zanao, F. Barbosa, P.J. Parsons, F.J. Krug, Investigations of a W-Rh permanent modifier for the determination of Pb in blood by electrothermal atomic, absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 57B (2002) 1291.
- ⁴¹ P. Boer, R. Fransen, W.H. Boer, H.A. Koomans, Increased performance in electrothermal atomic-absorption spectrometry of lithium in renal tubular fluid by use of tantalum foil. **J. Anal. At. Spectrom.** 8 (1993) 611.

- ⁴² F. Barbosa, S.S. Souza, D. Santos, F.J. Kung, Evaluation of electrodeposited tungsten chemical modifier for direct determination of chromium in urine by ETAAS. **Microchem. J.** 78 (2004) 7.
- ⁴³ B. Welz, G. Schlemmer, H.M. Ortner, W. Birzer, Scanning electron-microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic-absorption spectrometry. 4. Total pyrolytic-graphite tubes. **Spectrochim. Acta** 44B (1989) 1125.
- ⁴⁴ B.V. L'vov, **Atomic Absorption Spectrochemical Analysis**. London: Adam Hilger. 1970. 750.
- ⁴⁵ W. Slavin, D.C. Manning, Graphite-furnace interferences - a guide to the literature. **Prog. Anal. At. Spectrosc.** 5 (1982) 243.
- ⁴⁶ B. Welz, A.J. Curtius, G. Schlemmer, H.M. Ortner, Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta** 41B (1986) 1175.
- ⁴⁷ B.V. L'vov, Electrothermal atomization - way toward absolute methods of atomic-absorption analysis. **Spectrochim. Acta** 33B (1978) 153.
- ⁴⁸ H.M. Ortner, W. Birzer, B. Welz, G. Schlemmer, A.J. Curtius, W. Wegscheider, V. Sychra, Surfaces and materials of electrothermal atomic-absorption spectrometry - more than a merely morphological-study. **Fresenius Z. Anal. Chem.** 323 (1986) 681.
- ⁴⁹ U. Rohr, H.M. Ortner, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids. **Spectrochim. Acta** 54B (1999) 699.
- ⁵⁰ <http://www.lnls.br/info/framesetistoeolnls.htm>. Acessada em 16/08/2003.
- ⁵¹ <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano18.htm>. Acessada em 16/08/2003.
- ⁵² J.R. Lakowicz, **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2.ed. New York: Kluwer Academic. 1999. 698.
- ⁵³ C.A. Perez, M. Radtke, H.J. Sanchez, H. Tolentino, R.T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M.I.M.S. Bueno, I.M. Raimundo Jr, J.J.R. Rohwedder, Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence at the LNLS: Beamline Instrumentation and Experiments. **X-Ray Spectrom.** 28 (1999) 320.
- ⁵⁴ F. Adams, K. Janssens, A. Snigirev, Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources - Plenary lecture. **J. Anal. At. Spectrom.** 13 (1998) 319.

-
- ⁵⁵ A. Rindby, Progress in X-ray microbeam spectroscopy. **X-Ray Spectrom.** 22 (1993) 187.
- ⁵⁶ H.J. Sanchez, C.A. Perez, M. Grenon, SRXRF analysis with spatial resolution of dental calculus. **Nucl. Instrum. Methods.** 170 (2000) 211.
- ⁵⁷ R. Jenkins, **X-Ray Fluorescence Spectrometry.** New York: John Wiley & Sons. 1988. 175.
- ⁵⁸ T.M. Vickrey, G.V. Harrison, G.J. Ramelow, Use of metal carbide coated graphite cuvettes for the atomic-absorption analysis of organotins. **Anal. Lett.** 13 (1980) 781.
- ⁵⁹ P.A. Schweitzer, **Corrosion and Corrosion Protection Handbook.** 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1989. 660.
- ⁶⁰ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, **Chemistry of the Elements.** 2.ed. Oxford: Butterworth Heinemann. 2001. 1341.
- ⁶¹ S. Imai, Y. Kubo, A. Yonetani, N. Ogawa, Y. Kikuchi, Effect of refractory element carbide coating of a pyrolytically coated graphite furnace on injectable sample volume in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead. **J. Anal. At. Spectrom.** 13 (1998) 1199.
- ⁶² M.C. Almeida, W.R. Seitz, Carbide-treated graphite cuvettes for electrothermal atomization prepared by impregnation with metal chlorides. **Appl. Spectrosc.** 40 (1986) 4.
- ⁶³ J. Webster, A. Wood, Evaluation of an electrothermal atomization procedure for the determination of lead in potable water. **Analyst** 109 (1984) 1255.
- ⁶⁴ A.B. Volynsky, Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim Acta** 55B (2000) 103.
- ⁶⁵ **Handbook of Fine Chemical and Laboratory Equipment.** Aldrich. 2001. T846.
- ⁶⁶ R.L. David (ed), **Handbook of Chemistry and Physics.** 78.ed. Boca Raton: CRC Press. 1997. I19.
- ⁶⁷ J.B.B. Silva, M. Bertília, O. Giacomelli, I.G. Souza, A.J. Curtius, Iridium and rhodium as permanent chemical modifiers for the determination of Ag, As, Bi, Cd, and Sb by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.** 60 (1998) 249.
- ⁶⁸ A.P. Oliveira, M. Moraes, J.A.G. Neto, E.C. Lima, Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn, and Ni in fuel ethanol by simultaneous GFAAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier. **At. Spectrosc.** 23 (2002) 190.

⁶⁹ L. Mei, N. Zhe-Ming, R. Zhu, Determination of selenium in biological tissue samples rich in phosphorus using electrothermal atomization with Zeeman-effect background correction and $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ + citric acid as a mixed chemical modifier. **Spectrochim. Acta** 53B (1998) 1381.

⁷⁰ D.L. Tsalev, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, I.I. Petrov Jr, R. Georgieva, K. Marcucci, R. Zamboni, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological fluids with rhodium modifier compared with hydride generation atomic spectrometric techniques. **Microchem. J.** 70 (2001) 103.

Capítulo 3

Avaliação dos íons metálicos Li e Sc como possíveis normalizadores de poluição ambiental

1. OBJETIVOS

O objetivo deste Capítulo foi a avaliação dos elementos Li e Sc como possíveis normalizadores em estudos de contaminação de sedimentos por metais, empregando amostragem de suspensão de sedimento de rio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Normalizadores de poluição

O elevado grau de industrialização e urbanização das cidades tem ocasionado, ao meio ambiente, um constante risco de contaminação, principalmente por metais.^{1,2} Nos ecossistemas, os metais podem se acumular tanto na parte biótica como abiótica. Uma forma de se avaliar a contaminação de um ecossistema aquático é identificar e quantificar os poluentes na parte abiótica, onde os metais podem se distribuir na água, no material particulado e como ponto final nos sedimentos. Os sedimentos exibem maior tendência em acumular esses contaminantes, uma vez que partículas em suspensão na água, ao longo do tempo, tendem a se depositar, formando os sedimentos.²

As quantidades de metais retidos em sedimentos são afetadas pelas características do sedimento em particular: tipo e quantidade de matéria orgânica, tamanho de partícula, capacidade de troca catiônica e constituição mineral.³ Logo, a alta concentração dos íons metálicos em sedimentos também pode ser resultante das características do material sedimentado, e não de contaminação externa. Por esse motivo, para avaliação da contaminação por fontes antrópicas, é de fundamental importância que sejam definidos os níveis (as concentrações) naturais dos íons metálicos.⁴

Por outro lado, quando se quer avaliar o nível de contaminação de sedimentos, deve-se, inicialmente, minimizar as variações de concentração dos íons metálicos ligados a variabilidade da granulometria e da mineralogia dos sedimentos. Para minimizar estes efeitos são utilizados normalizadores de concentração.⁵ Este procedimento envolve a relação matemática da concentração do metal analisado e a concentração natural do constituinte empregado como normalizador. Verifica-se que,

para uma região não contaminada, a concentração do metal/concentração do normalizador é relativamente constante e possui uma correlação positiva.⁶ Neste ponto não há um consenso sobre o constituinte mais apropriado para ser usado como normalizador. Alguns componentes dos próprios sedimentos vêm sendo usados como normalizadores, dentre eles, os metais alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn), lítio (Li), o carbono orgânico total (COT) e o tamanho de partícula.^{6,7,8}

Loring e Rantala⁹ avaliaram alguns parâmetros como possíveis normalizadores de poluição e concluíram que o parâmetro mais apropriado para ser usado como normalizador é o elemento químico.

Dentre os elementos utilizados, o Al vêm sendo o mais empregado, principalmente por ter uma alta ocorrência natural, por ser este elemento o componente central de argilas nas quais estão associados o maior número de metais traço, e, também, por terem uma mínima introdução antropogênica.^{10,11,12,13} Em alguns trabalhos, como o de Morse *et al.*¹⁴ e Kennicutt *et al.*,¹⁵ foi utilizado o Fe como alternativa ao Al, uma vez que o Fe é um bom elemento indicador mineral de argila. Os autores empregaram esse elemento de referência para identificar a contaminação antropogênica de sedimentos nas baías de Galveston e Casco, respectivamente. Tam e Yao¹⁶ determinaram a concentração dos metais Zn, Ni, Mn, Cr e Cu, sendo que os três primeiros foram normalizados com Fe. Para Cr e Cu empregaram o Al, uma vez que o ferro não apresentou uma boa correlação com esses metais. Somente o Cr apresentou uma correlação significativa com o carbono orgânico total. Ravichandran *et al.*¹¹ descreveram que óxidos de Fe são excelentes em reter elementos traço de soluções e apresentam uma grande correlação positiva com a maioria dos metais, assim como o Al. Entretanto, o Fe pode não ser um bom candidato para ser proposto como normalizador, uma vez que este elemento é muito susceptível à ação antropogênica. Desta forma, o uso de Al e Fe como normalizadores de poluição pode ser um problema se as fontes de contaminação introduzirem grandes quantidades desses metais.¹⁴

Loring¹⁷ utilizou o Li como parâmetro normalizador para análise de sedimento derivado de erosão de rochas. O Li têm sido recomendado como normalizador por

ter uma correlação mais próxima com outros metais do que o alumínio, e dado que a relação entre o alumínio e outros metais pode ser influenciada na presença de feldspato que contém elevada quantidade de alumínio e baixa quantidade de outros metais. Neste sentido, o Li vem sendo empregado como normalizador por alguns autores. Stevenson¹⁸ determinou a concentração de 38 metais em sedimento marinho na região da Escócia, estudando a ocorrência natural dos metais, como são transportados e depositados, e de que rochas são derivados. Foram analisadas amostras coletadas em 1970 e 1980, e, dessa forma, puderam concluir que houve incremento provocado pelo homem. Como parâmetro normalizador, empregou o elemento Li. Em outro trabalho, Aloupi e Angelidis⁶ utilizaram o Li como normalizador das concentrações dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em sedimento costeiro na Grécia. Grenn-Ruiz e Paes-Osuma¹⁹ determinaram Co, Cu, Cr, Fe, In, Ni, Pb e Zn em sedimento de rio da baía da Califórnia, empregando Al e Li como normalizadores.

Alguns trabalhos têm mostrado que o carbono orgânico total também pode ser usado como parâmetro normalizador. Este fato se baseia no pressuposto de que ele funciona como uma matriz na superfície da partícula para facilitar a complexação de íons metálicos. Uma limitação do emprego de COT como normalizador é devido a que o teor de matéria orgânica, por si só, é objeto de constante aumento pela atividade humana.⁷

Emprega-se também o tamanho de partícula como parâmetro normalizador, visto que os elementos traço tendem a ser adsorvidos nas superfícies das partículas, e, portanto, as concentrações naturais desses elementos aumentam com a diminuição do tamanho das partículas do sedimento. Este normalizador é empregado para complementar os resultados obtidos para o Al, uma vez que a medida da concentração de Al será proporcional ao teor de argila do material que está sendo analisado.⁷ Favaro²⁰ estudou a ocorrência de metais em amostras de sedimento da bacia do Alto Rio Atibaia (SP). Como normalizadores, utilizou a fração fina do sedimento (tamanho de partícula $\leq 53 \mu\text{m}$), e os elementos Al e Sc. O escândio mostrou-se mais vantajoso para ser empregado, uma vez que se correlacionou perfeitamente com a granulometria e com o Al. Outra vantagem é o fato deste elemento ter sido quantificado pela mesma técnica de determinação dos outros

metais (INAA, do inglês, *Neutron Activation Analysis*).

Verifica-se, portanto, que qualquer constituinte do sedimento poder ser empregado como parâmetro normalizador de poluição por metais, desde que o seu aporte no meio por atividade humana seja mínimo. Desta forma, os metais escândio e lítio, que estão presentes no ambiente em baixas concentrações e não têm fonte antrópica, podem ser investigados, mais profundamente, para serem utilizados como normalizadores em estudos de contaminação de sedimentos por íons metálicos.

2.2. Região de estudo

O Estado de São Paulo - densamente povoado e intensamente industrializado é o centro industrial do Brasil (ca. 34% do PIB brasileiro²¹). Um recurso natural crítico e fundamental para a saúde de seu povo e produtividade de suas fábricas é a água. Um dos sistemas hídricos essenciais para o estado é a bacia do rio Piracicaba, sendo que as demandas sobre a mesma são enormes. Ela abastece 60% da água potável para os vinte milhões de residentes da Região Metropolitana de São Paulo, por via do sistema Cantareira, e fornece água para milhares de estabelecimentos industriais e para a agricultura diversificada da região. Em virtude dessas demandas, a disponibilidade e qualidade dessas águas são preocupações ambientais sérias.²²

A bacia do rio Piracicaba, com área de drenagem de 11.400 km², é constituída pelos rios Atibaia, Corumbataí, Jaguari e Piracicaba, e tem sua foz no reservatório de Barra Bonita. Compreendendo 57 municípios, a bacia engloba áreas urbanas densamente povoadas e abriga aproximadamente 3,8 milhões de pessoas. A maior concentração industrial e populacional encontra-se na área central da bacia, na região de Campinas, responsável por cerca de 50% da carga poluidora e do consumo dos recursos naturais.^{23,24} As principais atividades industriais da região advêm dos setores de papel e celulose, alimentício, sucroalcooleiro, têxtil, de curtume, metalúrgico, químico e de refinaria.²⁵

Por sua disponibilidade hídrica significativa, as águas da bacia do rio Piracicaba são tratadas para o abastecimento público da Grande São Paulo, Jundiaí, Campinas e Americana, entre outras.²³ Nesse sentido, a preocupação com a

contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é usada para o consumo humano. Desta forma, torna-se necessário um monitoramento constante destas águas, assim como dos sedimentos, uma vez que o material em suspensão ao longo do tempo tende a se depositar formando os sedimentos, bem como o material depositado no fundo do rio tem a possibilidade de voltar a incorporar-se à fase líquida por processos biogeoquímicos que se processam no ecossistema.²⁶

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Amostras de sedimento

As amostras de sedimento de rio utilizadas nesta Tese foram coletadas e inicialmente empregadas em uma dissertação de mestrado no CENA/Piracicaba.²⁰

Como a concentração da carga potencial poluidora nas águas varia em função do regime hídrico, foram realizadas duas séries de coletas, sendo uma no final da época das chuvas (março) e outra na estação seca (agosto). Desta forma, em março de 1997 foram coletadas 12 amostras de sedimento, e em agosto do mesmo ano foram coletadas mais 11 amostras. Informações sobre os pontos de coleta são mostrados no Quadro 1, sendo AT: rio Atibaia, CA: rio Cachoeira e ATN: rio Atibainha. O mapa da região foi mostrado no Capítulo 1 (Figura 1).

Quando as amostras de sedimento chegaram em nosso laboratório, elas tinham sido secas em estufa à 60 °C, trituradas manualmente, passadas por peneira de 1 mm e, trituradas novamente em moinho de disco orbital com cubas de alumina.

Quadro 1. Pontos de coleta e valores referenciados de Latitude e Longitude

Amostras	Descrição	Latitude (S)	Longitude (W)
AT 1	Abaixo da confluência do Atibainha com Cachoeira	23°06'19"	46°29'34"
AT 2	Ponte antes da cidade de Atibaia	23°05'53"	46°32'19"
AT 3	Ponte depois da cidade de Atibaia (Camping)	23°06'22"	46°35'37"
AT 4	Ponte na via D. Pedro I na cidade de Jarinú	23°02'57"	46°40'06"
AT 5	Cidade de Itatiba	22°59'26"	46°47'46"
CA 1	Abaixo da cachoeira dos Pretos	22°57'41"	46°11'34"
CA 2	Começo do represamento, cidade de Piracaia	23°00'21"	46°14'20"
CA 3	Depois da represa e antes do centro de Piracaia	23°02'47"	46°20'26"
CA 4	Ponte na cidade de Batatuba	23°05'26"	46°25'26"
CA 5	Ponte da via D. Pedro I, em Piracaia	23°06'49"	46°28'45"
ATN 1	Fazenda Traz dos Montes, próximo a Joanópolis	23°02'14"	46°12'16"
ATN 2	Prainha, trecho plano do rio	23°04'33"	46°13'58"
ATN 5	Depois do represamento, Nazaré Paulista	23°09'58"	46°24'58"

3.2. Determinação de Li e Sc nas amostras de sedimento

As concentrações dos íons metálicos Li e Sc nas amostras de sedimento foram determinadas de acordo com a metodologia de amostragem de suspensão otimizada no Capítulo 1 (vide item 4.1.2.3). Os resultados encontrados também foram apresentados no Capítulo 1, nas Tabelas 3 e 4 para o Li e Tabelas 7 a 9 para o Sc.

3.3. Avaliação dos elementos Li e Sc como elementos normalizadores

Os resultados encontrados para Li e Sc foram correlacionados com os apresentados por Favaro.²⁰ As concentrações dos íons metálicos (Al e Sc) e a granulometria (fração fina) foram correlacionados com os possíveis normalizadores (Li e Sc). Esta estratégia permite obter, primeiramente, o coeficiente de correlação (R), o qual possibilita identificar o melhor normalizador. Também indica se a nuvem de pontos possui distribuição normal ou anômala. Posteriormente, o normalizador

escolhido foi correlacionado com os metais Co, Zn, Cr e Fe, empregando-se o intervalo de confiança de 95%. Os pontos que ficam dentro ou abaixo deste intervalo são considerados como parte da população natural ou normal, enquanto que os pontos acima deste intervalo podem ser considerados como parte da população anômala, indicando que o sedimento foi influenciado por fontes antrópicas.²⁷

Foram utilizados os dados de porcentagem da fração fina do sedimento, os quais tinham sido determinados por meio dos métodos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC); e as concentrações de Sc, Co, Cr, Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$), Al e Fe (%). Esses elementos foram determinados pela técnica de ativação neutrônica, com exceção do Al que foi determinado por ICP OES.

3.4. Fator de enriquecimento

Apesar do intervalo de confiança demonstrar tanto o melhor normalizador quanto os possíveis pontos onde ocorre contaminação, foi também determinado o fator de enriquecimento (FE) destes pontos, de forma a confirmar os resultados obtidos. O FE foi calculado de acordo com a equação a seguir.²⁸

$$\text{FE} = (\text{Conc. do Metal/Conc. do Normalizador})_{\text{amostra}} / (\text{Conc. do Metal/Conc. do Normalizador})_{\text{valor de referência}}$$

Onde $(\text{Conc. do Metal/Conc. do Normalizador})_{\text{amostra}}$ representa a razão da concentração do metal normalizado pelo Sc para o sedimento em estudo, e $(\text{Conc. do Metal/Conc. do Normalizador})_{\text{valor de referência}}$ representam os valores de referência, ou seja, os valores de uma área não contaminada. Como valores de referência foi empregada a média dos valores obtidos para os pontos que permaneceram no intervalo de confiança estabelecido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do Li e Sc como normalizadores de poluição

Quando um elemento está sendo proposto como normalizador, ele deve apresentar uma boa correlação com parâmetros diretamente relacionados com a composição natural do sedimento, como a porcentagem da fração fina do sedimento, teor de matéria orgânica da amostra e outro elemento conservativo, entre outros.^{6,7,10,18} Dessa forma os dados obtidos para o Li e Sc foram correlacionados com a fração fina do sedimento, empregando-se os dois métodos (EMBRAPA e IAC), bem como com a concentração de Al e Sc presente nas amostras. O Al vêm sendo o elemento químico mais empregado como normalizador.^{10,11,12,17} Já o Sc é pouco empregado como normalizador, tendo sido usado por Favaro.²⁰ Os resultados encontrados podem ser vistos na Figura 1a-d e Figura 2a-d, para Li e Sc, respectivamente.

A Figura 1a-d mostra que o elemento lítio se correlaciona bem com a granulometria e com os outros elementos conservativos Al e Sc. A correlação entre os resultados foi $> 0,70$.

A avaliação do Sc como normalizador de poluição pode ser vista na Fig. 2a-d. Para isso, os valores encontrados para suspensão de sedimento foram correlacionados com a fração fina do sedimento e com a concentração de Al presente nas amostras. Neste caso, também as concentrações de Sc foram correlacionadas com as concentrações de Sc encontradas por Favaro.²⁰ Por meio dos gráficos verifica-se que a correlação do Sc com a fração fina e com Al foi extremamente satisfatória com $R > 0,91$. Avaliando-se a Fig. 2c verifica-se que a correlação foi também muito satisfatória ($R > 0,99$) demonstrando que as concentrações encontradas por amostragem de suspensão foram precisas e exatas.

Verifica-se, portanto, que o elemento que apresentou uma melhor correlação com os parâmetros avaliados foi o Sc. Assim este elemento pode ser considerado elemento conservativo, sendo um bom candidato para ser usado como parâmetro normalizador. A partir destes resultados, o Sc foi correlacionado com os demais íons

metálicos (Fe, Co, Zn e Cr).

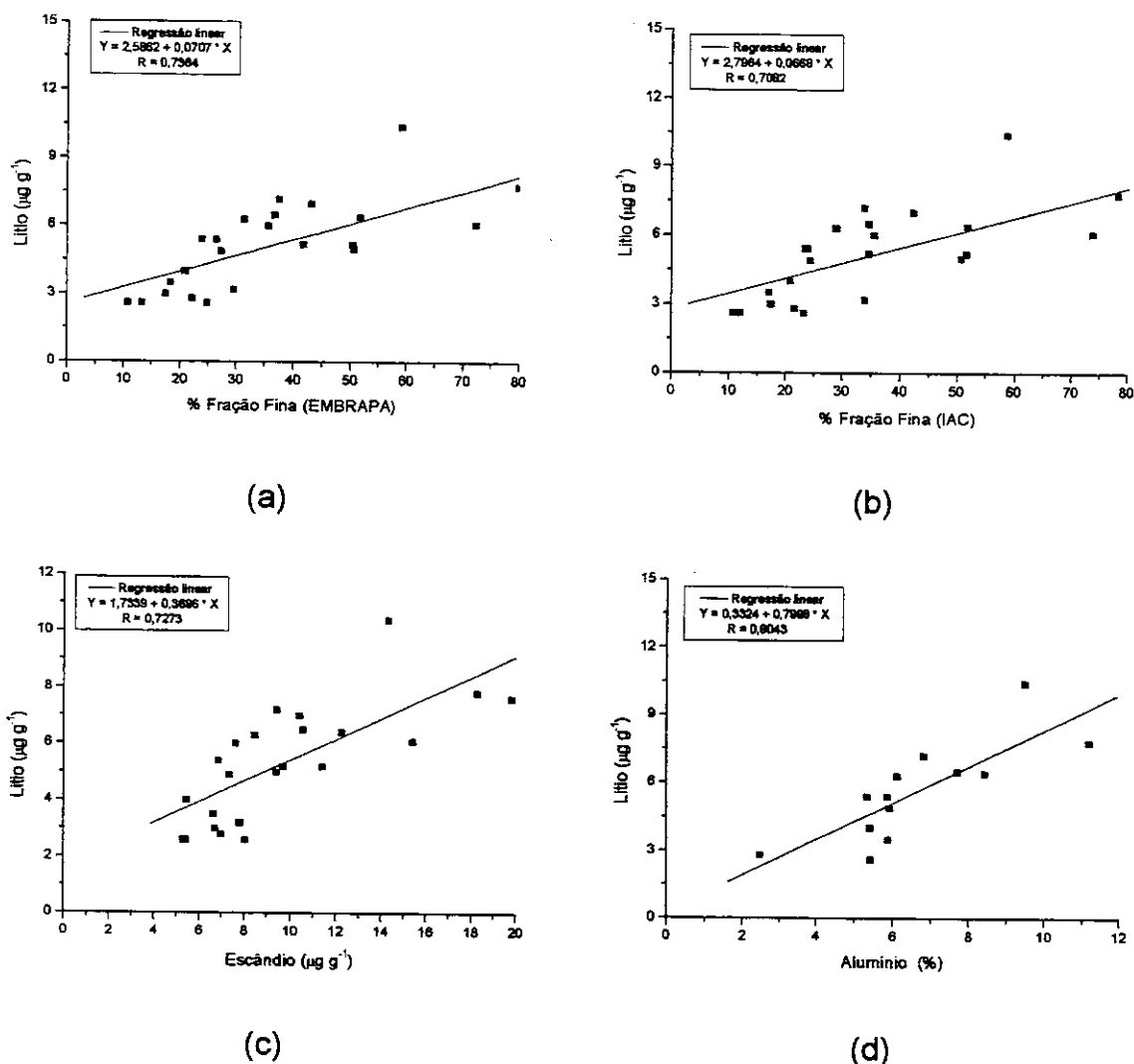


Figura 1. Regressão linear entre os resultados de concentração de Li frente à (a) fração fina (EMBRAPA), (b) fração fina (IAC), e às concentrações de (c) Sc e (d) Al.

Na Figura 3 são vistos os dados correlacionados, em vermelho, assim como o intervalo de confiança estabelecido de 95%, que está evidenciado pela curva em verde. Desta forma, se a correlação é satisfatória, verifica-se que os pontos que estão no intervalo estabelecido correspondem a variação natural dos íons metálicos no sedimento, e os pontos que estão acima deste intervalo podem ser considerados como possíveis pontos de contaminação.⁶

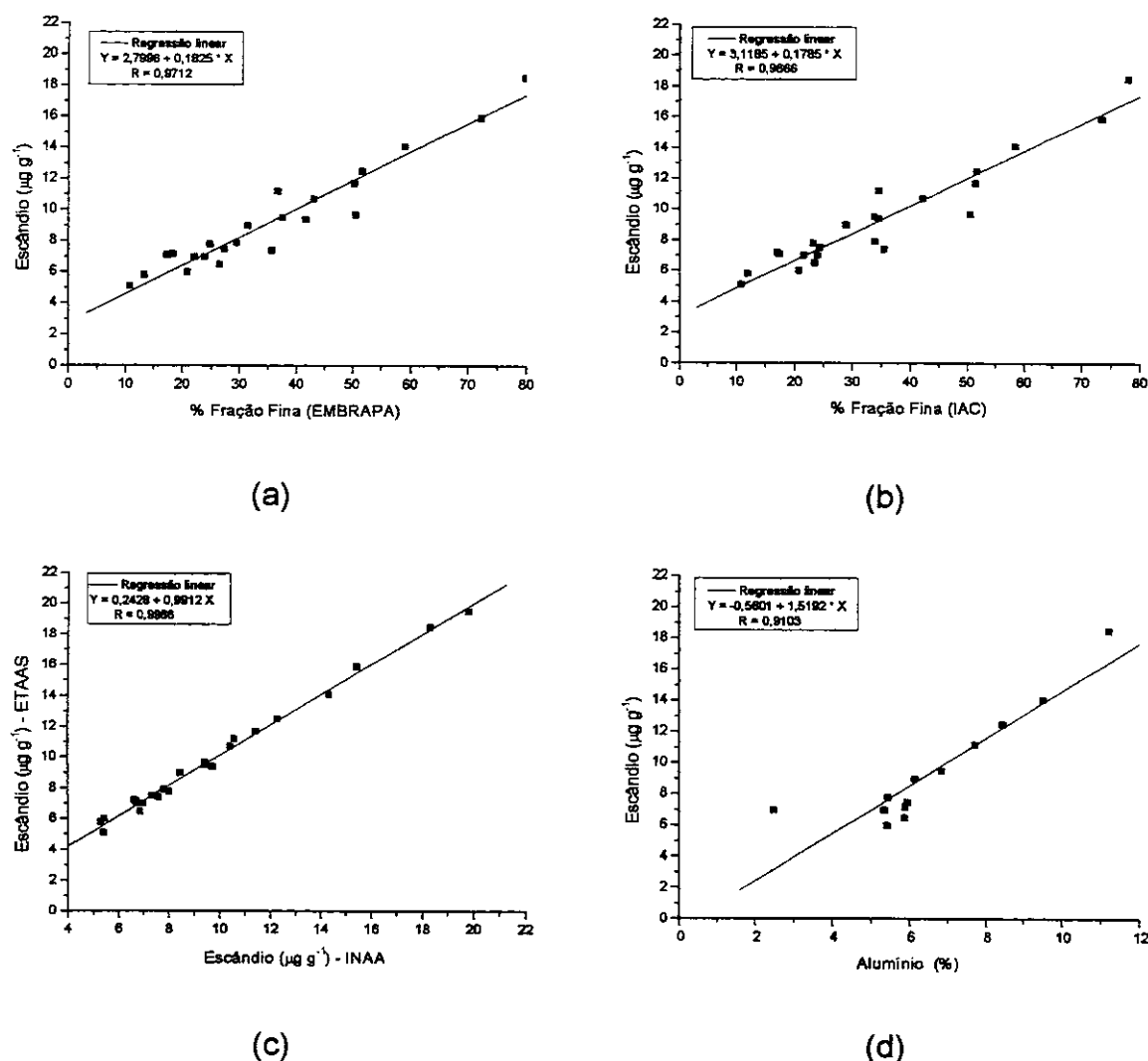


Figura 2. Regressão linear entre os resultados de concentração de Sc (ETAAS) frente à (a) fração fina (EMBRAPA), (b) fração fina (IAC), e às concentrações de (c) Sc (INAA) e (d) Al.

Na Figura 3 são vistas as correlações de Sc com os metais Cr, Co, Fe e Zn. Para o elemento ferro (Fig. 3a) verifica-se que as concentrações são elevadas ao longo da região, porém existe uma estreita correlação com o Sc ($R = 0,9577$) demonstrando que a elevada concentração deste metal é intrínseca do local. Entretanto, os pontos AT 4 (março e agosto), ATN 5 agosto, CA 2 agosto e CA 3 março apresentaram valores superiores ao intervalo de confiança estabelecido. Estes pontos correspondem à parte do rio que passa pelas cidades de Jarinú, Nazaré Paulista e Piracaia, respectivamente. Estas cidades não possuem tratamento

do esgoto doméstico, descartando-os, quase em sua totalidade, diretamente nos rios.²⁹ Como os maiores valores correspondem a estação seca (agosto), as elevadas concentrações deste íon metálico nestes pontos de coleta podem ser devidas ao esgoto doméstico, uma vez que íons metálicos se concentram no ambiente nessa época do ano.²⁶

Para o Zn a correlação com o Sc foi muito boa ($R = 0,8953$). Os possíveis focos de contaminação são os pontos CA 2 e 5; AT 1 e ATN 1. Os pontos do rio Cachoeira correspondem a cidade de Piracaia, o ponto AT 1 corresponde a confluência dos rios Atibainha e Cachoeira; e ATN 1 foi coletado próximo a cidade de Joanópolis. Esta é uma região onde se concentram culturas de morango, batata, figo e flores, as quais são pulverizadas com pesticidas. Estes compostos contêm não só Zn na sua composição, como também Co, Ni entre outros.²⁹ Esta pode ser a explicação para a possível contaminação desta região.

A correlação entre o Sc e o Co apresentou também um satisfatório coeficiente de correlação ($R = 0,7979$). O ponto que merece destaque é novamente o ponto de amostragem 5 do rio Atibainha. Entretanto, os pontos de coleta CA 2 e 3 e AT 2, também apresentaram valores superiores ao intervalo de confiança estabelecido. O ponto AT 2 corresponde a cidade de Atibaia. Novamente, a justificativa para este fato pode ser o esgoto doméstico e/ou o uso de defensivos agrícolas.

O Cr (Fig. 3d) também se correlacionou muito bem com o Sc ($R = 0,9201$). Entretanto, verificou-se uma elevada concentração de cromo nos sedimentos dos pontos 1, 2 e 5 do rio Atibainha. Esta região corresponde ao local mais alto do rio, sendo, também, pouco habitada. Logo, o fato de apresentar altas concentrações de Cr demonstra a mobilidade dos metais nos ambientes aquáticos.³⁰

Por meio das análises feitas foi possível verificar que o Sc pode ser usado como normalizador de poluição por metais. O resultado mostrou que a área estudada apresenta pontos de contaminação por cromo, zinco, ferro e cobalto.

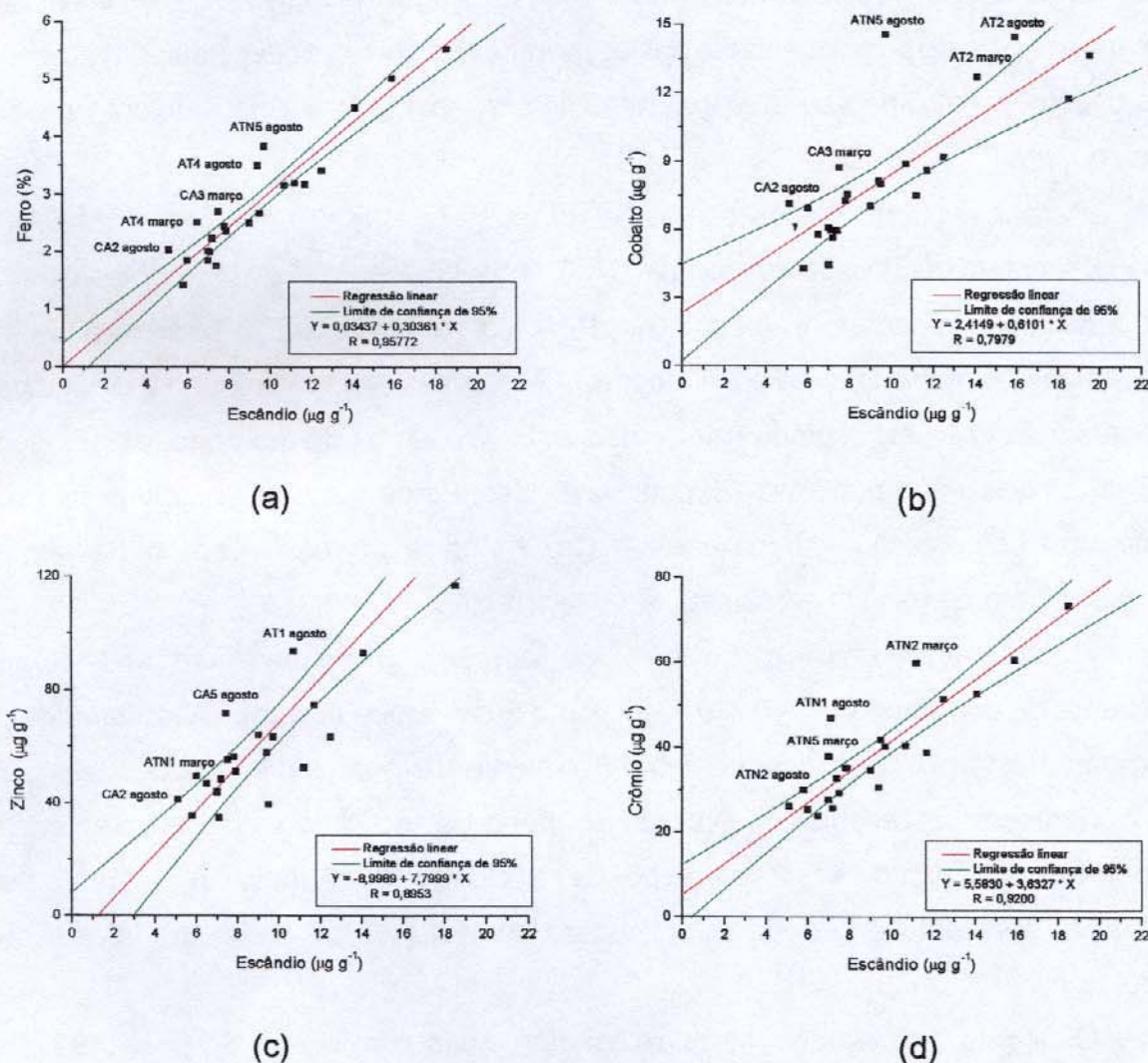


Figura 3. Regressão linear com os limites de confiança entre os resultados de concentração de Sc e a concentração de (a) Fe, (b) Co, (c) Zn e (d) Cr. AT: rio Atibaia, ATN: rio Atibainha e CA: rio Cachoeira.

4.2. Fator de enriquecimento

Para confirmação dos resultados obtidos no item 4.1, calculou-se o FE para os pontos contaminados. O FE permite quantificar a contaminação ou o impacto por íons metálicos em uma amostra, pois o seu valor numérico representa teoricamente a quantidade de vezes que um determinado íon metálico é mais concentrado que o seu teor natural. O $FE > 1$ para determinado íon metálico indica que existe contaminação, e um $FE \leq 1$ significa que o local não foi enriquecido de forma

antrópica.³¹ Os resultados obtidos para os possíveis pontos contaminados são vistos nas Tabelas 1 a 4.

Tabela 1. Fator de enriquecimento para o Fe

Pontos de coleta	FE
CA 2 agosto	1,2 – 1,6
CA 3 março	1,19 – 1,25
AT 4 março	1,28 – 1,34
AT 4 agosto	1,2 – 1,6
ATN 5 agosto	1,1 – 1,7

Tabela 2. Fator de enriquecimento para o Co

Pontos de coleta	FE
CA 2 agosto	1,5 – 1,9
CA 3 março	1,2 – 1,8
AT 2 março	1,0 – 1,4
AT 2 agosto	1,0 – 1,2
ATN 5 agosto	1,6 – 2,0

Tabela 3. Fator de enriquecimento para o Zn

Pontos de coleta	FE
CA 2 agosto	1,0 – 1,8
CA 5 agosto	0,9 – 2,3
AT 1 agosto	0,9 – 2,1
ATN 1 agosto	1,30 – 1,32

Tabela 4. Fator de enriquecimento para o Cr

Pontos de coleta	FE
ATN 1 agosto	1,65 – 1,67
ATN 2 março	1,35 – 1,41
ATN 2 agosto	1,29 – 1,31
ATN 5 março	1,34 – 1,35

Por meio desses dados nota-se que todos os pontos destacados apresentaram $FE \geq 1$, confirmando, desta forma, a contaminação antrópica da região. O enriquecimento para o íon ferro foi de 1,1 a 1,7, para o cobalto de 1,0 a 2,0, para o zinco de 0,9 a 2,3 e para o cromo de 1,29 a 1,67. Assim, verifica-se que esta

região, que corresponde às nascentes do rio Piracicaba, já se encontram comprometidas, apresentando diferentes pontos de contaminação.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Por meio deste Capítulo foi possível avaliar qual dos elementos estudados seria melhor parâmetro normalizador de poluição por metais. As concentrações de Li e Sc determinadas em suspensão de sedimento de rio foram correlacionadas com a fração fina do sedimento, bem como com as concentrações dos elementos conservativos Al e Sc e dos íons metálicos Fe, Cr, Co e Zn. Desta forma, foi possível avaliar que o melhor elemento para ser usado como normalizador de poluição, neste caso, é o Sc, e por meio dele foi possível avaliar diferentes pontos de contaminação na região em estudo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ L.D. Lacerda, C.E. Rezende, G.T. Argagon, A.R. Ovalle, Iron and chromium transport and accumulation in a mangrove ecosystem. **Water Air Soil Pollut.** 57/58 (1991) 513.
- ² J.E. Fergusson, **The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects.** 5.ed. New York: Pergamon Press. 1991. 254.
- ³ A. Vertacnik, E. Prohic, S. Kozar, M. Juracic, Behavior of some trace-elements in alluvial sediments, Zagreb water-well field area, Croatia. **Water Res.** 29 (1995) 237.
- ⁴ K.S. Murray, Statistical comparison of heavy metal concentration in river sediment. **Environ. Geol.** 27 (1996) 54.
- ⁵ E. Carral, R. Villares, X. Puente, A. Carballeira, Background heavy-metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (Northwest Spain) as determined by modal-analysis. **Sci. Total Environ.** 172 (1995) 175.
- ⁶ M. Aloupi, M.O. Angelidis, Normalization to lithium for the assessment of metal in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. **Mar. Environ. Res.** 52 (2001) 1.
- ⁷ K.D. Daskalakis, T.P. O'Connor, Normalization and elemental sediment contamination in coastal United States. **Environ. Sci. Technol.** 29 (1995) 470.
- ⁸ N.F.Y. Tam, Y.S. Wong, Spacial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environ. Pollut.** 110 (2000) 195.

-
- ⁹ D.H. Loring, R.T.T. Rantala, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate mater. **Earth Sci. Rev.** 32 (1992) 262.
- ¹⁰ D.H. Loring, Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal sediments. **ICES J. Mar. Sci.** 48 (1991) 101.
- ¹¹ M. Ravichandran, M. Baskaran, P.H. Santschi, T.S. Bianchi, History of trace metal pollution in Sabine – Neches Estuary Beaumont, Texas. **Environ. Sci. Technol.** 29 (1995) 1495.
- ¹² J.H. Trefry, S. Metz, R.P. Trocine, T.A. Nelsen, A decline in lead transport by the Mississippi river. **Science** 230 (1985) 439.
- ¹³ H.L. Windom, S.J. Schropp, F.D. Calder, J.D. Ryan, R.G. Smith, L.C. Burney, F.G. Lewis, C.H. Rawlinson, Natural trace-metal concentrations in estuarine and coastal marine-sediments of the Southeastern United-States. **Environ. Sci. Technol.** 23 (1989) 314.
- ¹⁴ J.W. Morse, B.J. Presley, R.J. Taylor, Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediment and biota. **Mar. Environ. Res.** 36 (1993) 1.
- ¹⁵ M.C. Kennicutt, T.L. Wade, B.J. Presley, A.G. Requejo, J.M. Brooks, G.J. Denoux, Sediment contaminants in Casco Bay, Maine: inventories, sources and potential for biological impact. **Environ. Sci. Technol.** 28 (1994) 1.
- ¹⁶ N.F.Y. Tam, M.W.Y. Yao, Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediment. **Sci. Total Environ.** 216 (1989) 33.
- ¹⁷ D.H. Loring, Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace-metal data. **Mar. Chem.** 29 (1990) 155.
- ¹⁸ A.G. Stevenson, Metal concentrations in marine sediments around Scotland: a baseline for environmental studies. **Cont. Shelf Res.** 21 (2001) 879.
- ¹⁹ C. Grenn-Ruiz, F. Paes-Osuna, Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Alta-Ensenada del Pabellon Coastal System (Gulf of California). **Environ. Int.** 26 (2001) 265.
- ²⁰ P.C. Favaro, **Ocorrência de metais e elementos tóxicos em sedimento na bacia do Alto rio Atibaia**. Dissertação de Mestrado, CENA/Piracicaba. 1999. 58.
- ²¹ FIESP/CIESP. Disponível em:
<http://www.fiesp.org.br/bancoded.nsf/0/5323f2650b7f072a83256c76004879ad?OpenDocument>. Acessada em 15 de setembro de 2004.

²² Bacias. Disponível em: <http://www.ecoambiental.com.br/mprincipal/bacias.htm>. Acessada em 5 de junho de 2004.

²³ A Dinâmica Ambiental. Disponível em: http://www.piracicaba2010.com.br/dinamicas/dinam_ambiental_parte2.htm. Acessada em 12 de fevereiro de 2004.

²⁴ A.V. Krusche, F.P. Carvalho, J.M. Moraes, P.B. Camargo, M.V. Ballester, L.A. Martinelli, R.J. Victoria, Spatial and temporal of water quality variability in the Piracicaba river basin, Brazil. **J. Am. Water Res. Assoc.** 33 (1997) 1117.

²⁵ Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acessada em 10 de abril de 2004.

²⁶ A.J. Horowitz, **Sediment-Trace Element Chemistry**. 2.ed. Michigan: Lewis. 1991. 135.

²⁷ S.J. Schropp, F.G. Lewis, H.L. Windom, J.D. Ryan, F.D. Calder, L.C. Burney, Interpretation of metal concentrations in estuarine sediment of Florida using aluminum as a reference element. **Estuarine** 13 (1990) 227.

²⁸ W. Solomons, V. Forstner, **Metals in the Hydrocycle**. Berlin: Springer Verlag. 1984. 349.

²⁹ São Paulo (Estado). Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras. **Levantamento e sistematização de dados sobre áreas de risco, áreas degradadas, áreas sujeitas à erosão, e informações específicas sobre resíduos sólidos domésticos e sobre atividades agrícolas desenvolvidas nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí**. Contrato n. 2000396. São Paulo, 1997. (Relatório Final, Tomo II).

³⁰ M.A. Zayed, F.A. Nour-El-Dien, K.A. Rabie, Comparative study of seasonal variation in metal concentrations in river Nile sediment, fish and water by atomic absorption spectrometry. **Microchem. J.** 49 (1994) 27.

³¹ H.M.V.M. Soares, R.A.R. Boaventura, A.A.S.C. Machado, J.C.G.E. Silva, Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. **Environ. Pollut.** 105 (1999) 311.

CONCLUSÕES FINAIS

Por meio dos resultados apresentados neste trabalho de Tese, verifica-se que foi possível o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Li empregando suspensão de sedimento. Foi também avaliada a determinação do Li por ETAAS, em soluções aquosas e suspensões, utilizando-se modificador químico convencional [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,5% (m/v) + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,03% (m/v)] e modificação química permanente (Zr). Os revestimentos das plataformas de L'vov foram avaliados por meio de SEM e μSRXRF , analisando-se, assim, a morfologia da superfície, bem como os possíveis metais presentes nas mesmas. O revestimento permanente foi satisfatório, uma vez que protegeu a plataforma, aumentando sua vida útil, para até 480 ciclos de atomização.

Para determinação de Sc em soluções aquosas e suspensão de sedimento, necessitaram ser testados agentes complexantes. O Sc é um elemento muito refratário e necessita de uma elevada temperatura para sua atomização; logo, foram testados diferentes complexantes no intuito de aumentar a volatilidade deste elemento. Na maioria dos trabalhos com Sc as técnicas empregadas são ativação neutrônica ou plasma. Desta forma, empregando-se o complexante acetilacetona, juntamente com a modificação química permanente (Rh), foram conseguidos bons resultados por ETAAS, com aumento da vida útil das plataformas de grafite para até 400 ciclos de aquecimento. As plataformas de L'vov também foram avaliadas por SEM e μSRXRF . A plataforma sem tratamento apresentou os metais Ti, Co, Ni e Zn.

Apesar dos metais Li e Sc serem pouco estudados por ETAAS, por meio desta Tese foram conseguidos bons resultados para sua determinação em sedimento, empregando amostragem de suspensão. Dessa forma esses elementos foram avaliados como possíveis normalizadores de poluição por metais, sendo verificado que o melhor parâmetro normalizador foi o Sc.