



**JOÃO GUALBERTO PENHA**

**DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE  
DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO PARA  
ANÁLISE DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS POR  
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA**

**LAVRAS – MG**

**2017**

**JOÃO GUALBERTO PENHA**

**DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E DE  
QUANTIFICAÇÃO PARA ANÁLISE DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Solo e sua Interface com o Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Penha, João Gualberto.

Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica / João Gualberto Penha. - 2016.

109 p.

Orientador: João José Granate de Sá e Melo Marques.  
Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Lavras, 2016.

Bibliografia.

1. FAAS. 2. GFAAS. 3. HGAAS. 4. Metais pesados. I. Sá e Melo Marques, João José Granate de. II. Título.

**JOÃO GUALBERTO PENHA**

**DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E DE  
QUANTIFICAÇÃO PARA ANÁLISE DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA**

***DETERMINATION OF THE DETECTION AND QUANTIFICATION  
LIMITS FOR THE ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN  
ENVIRONMENTAL SAMPLES BY ATOMIC ABSORPTION  
SPECTROPHOTOMETRY***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Solo e sua Interface com o Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 22 de dezembro de 2016.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

UFLA

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa

ICIAG – UFU

Dra. Geila Santos Carvalho

UFLA

Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques  
Orientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

*A Deus, a minha família e aos amigos de verdade.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Ciência do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, pela oportunidade de trabalho, aperfeiçoamento e aprendizado.

Ao professor João José Granate de Sá e Melo Marques, pelo incentivo, compreensão, paciência, ensinamentos e orientação, fatores fundamentais para a execução deste trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais pela dedicação em transmitir os seus conhecimentos para o desenvolvimento da ciência.

Aos professores Bruno Ribeiro, Enio Tarso e Geila Carvalho pela disponibilidade em participar da banca examinadora e pela colaboração que em muito enriqueceu este trabalho.

A todos os amigos técnicos e professores do Departamento de Ciência do Solo pela convivência harmoniosa e alegre do dia a dia.

Ao Teotônio, agradeço pela ajuda na elaboração dos gráficos e nas análises estatísticas.

Agradeço, de maneira especial, a paciência e o auxílio de meus amigos e companheiros de laboratório, Carlinhos, Roberto, Lívia e Geila, pelo apoio que muito me faz crescer.

Por fim, agradeço a minha família, em especial a minha esposa Rogéria, por todo amor e paciência, também a meus filhos Henrique e Lívia, a meu genro Bruno e a minha nora Camila pelos momentos de descontração, conforto e por constituírem a base de minha vida.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

As análises de elementos-traço em amostras ambientais podem ser feitas segundo diferentes métodos de extração, bem como, diferentes técnicas analíticas, o que vai depender da disponibilidade de reagentes e de equipamentos, além da sensibilidade necessária para a detecção dos elementos de interesse. Neste sentido, a técnica de absorção atômica é tida como uma das mais eficientes, tendo em vista sua robustez, repetitividade, custo relativamente baixo, baixos limites de detecção e de quantificação, sensibilidade capaz de produzir resultados na faixa de  $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , dependendo do módulo de atomização. Sendo assim, neste trabalho buscou-se estabelecer os limites de detecção e de quantificação para os elementos Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês, Mercúrio, Níquel, Selênio e Zinco, utilizados, especificamente, para as condições do equipamento do Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Os resultados obtidos apresentaram concordância com os encontrados na literatura, o que assegura a acurácia dos dados analíticos confirmados pela boa recuperação dos teores dos elementos estudados em amostras certificadas internacionalmente.

**Palavras-chave:** FAAS. GFAAS. HGAAS. Metais pesados.

## ABSTRACT

The analyses of trace elements in environmental samples can be done according to different extraction methods, as well as different analytical techniques, which will depend on the availability of reagents and equipment, and the necessary sensitivity for detecting the elements of interest. In this sense, the atomic absorption technique is one of the most efficient, taking into account its robustness, repeatability, relatively low cost, low detection and quantification limits, and sensitivity capable of producing results in the range of mg/kg or mg/Mg, depending on the atomization method. Thus, we sought to establish the detection and quantification limits for the elements arsenic, cadmium, lead, copper, chromium, iron, manganese, mercury, nickel, selenium and zinc, used specifically for the conditions of the equipment of the Laboratory of Pedology and Environmental Geochemistry at the Department of Soil Science of the Universidade Federal de Lavras. The results obtained agree with those found in literature, which ensures the accuracy of the analytical data confirmed by the good recovery rates of the elements studied in internationally certified samples.

**Keywords:** FAAS. GFAAS. HGAAS. Heavy metals.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Valores de absorvância em função das soluções de As analisadas no FAAS. ....	42
Figura 2 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o As em atomização por chama de ar-acetileno. ....	43
Figura 3 - Valores de absorvância em função das soluções de As analisadas no GFAAS. ....	46
Figura 4 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o As por atomização eletrotérmica. ....	47
Figura 5 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Cd em atomização por chama de ar-acetileno. ....	49
Figura 6 - Valores de absorvância em função das soluções de Cd analisadas no FAAS. ....	50
Figura 7 - Valores de absorvância em função das soluções de Cd analisadas no GFAAS. ....	51
Figura 8 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Cd por atomização eletrotérmica. ....	52
Figura 9 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Pb em atomização por chama de ar-acetileno. ....	55
Figura 10 - Valores de absorvância em função das soluções de Pb analisadas no FAAS. ....	56
Figura 11 - Valores de absorvância em função das soluções de Pb analisadas no GFAAS. ....	57
Figura 12 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Pb por atomização eletrotérmica. ....	58
Figura 13 - Valores de absorvância em função das soluções de Cu analisadas no FAAS. ....	59

Figura 14 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cu em atomização por chama de ar-acetileno.....	60
Figura 15 - Valores de absorbância em função das soluções de Cu analisadas no GFAAS. ....	61
Figura 16 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cu em atomização eletrotérmica.....	62
Figura 17 - Valores de absorbância em função das soluções de Cr analisadas no FAAS. ....	64
Figura 18 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cr em atomização por chama de ar-acetileno.....	65
Figura 19 - Valores de absorbância em função das soluções de Cr analisadas no GFAAS. ....	66
Figura 20 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cr por atomização eletrotérmica. ....	68
Figura 21 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Fe em atomização por chama de ar-acetileno.....	71
Figura 22 - Valores de absorbância em função das soluções de Fe analisadas no FAAS. ....	71
Figura 23 - Valores de absorbância em função das soluções de Fe analisadas no GFAAS. ....	72
Figura 24 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Fe em atomização eletrotérmica.....	73
Figura 25 - Valores de absorbância em função das soluções de Mn analisadas no FAAS. ....	76
Figura 26 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Mn em atomização por chama de ar-acetileno.....	77
Figura 27 - Valores de absorbância em função das soluções de Mn analisadas no GFAAS. ....	78

Figura 28 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Mn em atomização eletrotérmica. ....	79
Figura 29 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Ni em atomização por chama de ar-acetileno.....	81
Figura 30 - Valores de absorbância em função das soluções de Ni analisadas no FAAS. ....	82
Figura 31 - Valores de absorbância em função das soluções de Ni analisadas no GFAAS. ....	83
Figura 32 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Ni por atomização eletrotérmica. ....	83
Figura 33 - Valores de absorbância em função das soluções de Se analisadas no FAAS. ....	87
Figura 34 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Se em atomização por chama de ar-acetileno.....	88
Figura 35 - Valores de absorbância em função das soluções de Se analisadas no GFAAS. ....	88
Figura 36 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Se em atomização eletrotérmica.....	89
Figura 37 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Zn em atomização por chama de ar-acetileno. ....	93
Figura 38 - Valores de absorbância em função das soluções de Zn analisadas no FAAS. ....	94
Figura 39 - Valores de absorbância em função das soluções de Hg analisadas no HGAAS.....	95
Figura 40 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Hg em atomização por gerador de hidretos.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições operacionais para a atomização em chama de acetileno.....	36
Tabela 2 - Condições operacionais para a atomização em forno de grafite. ....	36
Tabela 3 - Condições operacionais para a atomização de geração de hidretos com vapor frio.....	37
Tabela 4 - Valores esperados e quantificados para a absorbância de cada elemento analisado. (Continua) .....	39
Tabela 5 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para As....	44
Tabela 6 - Limites de detecção e de quantificação do método para As. ....	44
Tabela 7 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cd.....	48
Tabela 8 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cd. ....	48
Tabela 9 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Pb....	53
Tabela 10 - Limites de detecção e de quantificação do método para Pb. ....	54
Tabela 11 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cu.....	62
Tabela 12 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cu. ....	63
Tabela 13 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cr. ....	66
Tabela 14 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cr.....	67
Tabela 15 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Fe ....	70
Tabela 16 - Limites de detecção e de quantificação do método para Fe.....	70
Tabela 17 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Mn.....	75
Tabela 18 - Limites de detecção e de quantificação do método para Mn. ....	75
Tabela 19 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Ni. ...	80
Tabela 20 - Limites de detecção e de quantificação do método para Ni.....	80

Tabela 21 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Se. ....	86
Tabela 22 - Limites de detecção e de quantificação do método para Se.....	86
Tabela 23 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Zn....	91
Tabela 24 - Limites de detecção e de quantificação do método para Zn. ....	91
Tabela 25 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Hg. ....	96
Tabela 26 - Limites de detecção e de quantificação do método para Hg.....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCS-UFLA	Departamento de Ciência do Solo – Universidade Federal de Lavras
DTPA	Ácido Dietilenotriaminopentacético
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EDL	<i>Electrodeless Discharge Lamps</i>
ETs	Elementos-traço
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>
FD	Fator de Diluição
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HGAAS	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy</i>
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de Potássio
LCO	Lâmpada de Cátodo Oco
LD	Limite de Detecção
LDE	Limite de Detecção do Equipamento
LDM	Limite de Detecção do Método

LQ	Limite de Quantificação
LQE	Limite de Quantificação do Equipamento
LQM	Limite de Quantificação do Método
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de Magnésio
NaBH <sub>4</sub>	Borohidreto de Sódio
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Difosfato de Amônio
PbS	Sulfeto de Chumbo
Pd	Paládio
pH	Potencial Hidrogênionico
TXRF	Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
XRF	Fluorescência de Raios-X
λ	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
<b>2.1</b>	<b>Elementos-traço</b> .....	21
<b>2.2</b>	<b>Espectrofotometria de absorção atômica</b> .....	23
<b>2.3</b>	<b>Determinação do Limite de Detecção</b> .....	28
<b>2.4</b>	<b>Determinação do Limite de Quantificação</b> .....	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
<b>4.1</b>	<b>Digestão ácida das amostras</b> .....	35
<b>4.2</b>	<b>Determinação dos elementos químicos através da espectrofotometria de absorção atômica</b> .....	35
<b>4.3</b>	<b>Limite de Detecção do Equipamento</b> .....	37
<b>4.4</b>	<b>Limite de Detecção do Método</b> .....	37
<b>4.5</b>	<b>Limites de Quantificação</b> .....	38
<b>4.6</b>	<b>Análises estatísticas</b> .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
<b>5.1</b>	<b>Arsênio</b> .....	41
<b>5.2</b>	<b>Cádmio</b> .....	47
<b>5.3</b>	<b>Chumbo</b> .....	52
<b>5.4</b>	<b>Cobre</b> .....	58
<b>5.5</b>	<b>Cromo</b> .....	64
<b>5.6</b>	<b>Ferro</b> .....	69
<b>5.7</b>	<b>Manganês</b> .....	74
<b>5.8</b>	<b>Níquel</b> .....	79
<b>5.9</b>	<b>Selênio</b> .....	85
<b>5.10</b>	<b>Zinco</b> .....	90
<b>5.11</b>	<b>Mercúrio</b> .....	94
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	99
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	101



## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental tem sido tema de destaque na atualidade, devido às sérias consequências à natureza e à saúde humana. Essa preocupação é crescente, visto que existem inúmeras formas de contaminação e poluição ambiental, especificamente a do solo. Dentre essas, destacam-se os impactos produzidos pela mineração e pela indústria metalúrgica, as quais promovem a extração de alguns metais e produzem grandes quantidades de rejeitos. Esses materiais geralmente possuem elevados teores de Ni, Cr, Cu, Pb, Cd e Zn, que afetam severamente a vegetação e as atividades biológicas do solo, como respiração microbiana e decomposição da matéria orgânica, no próprio local e em áreas adjacentes (BAKER et al., 1994; VANGRONSVELD; COLPAERT; TICHELEN, 1997).

Devido aos problemas supracitados, vários trabalhos científicos (ANDRADE et al., 2009; PIERANGELI et al., 2015) têm-se dedicado a estudar a contaminação do ambiente por metais. Nesses trabalhos, é comum serem encontrados os termos “metal pesado” e “metal tóxico” associando os efeitos adversos destes elementos à biota e à saúde humana. Esses termos não são precisos, uma vez que o termo “pesado” se refere à densidade do elemento e esta não define sua toxidez. Por outro lado, o termo tóxico é relativo à concentração do elemento e à resposta dos organismos, neste caso, prejudicados no seu desenvolvimento em função de algumas desordens (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 2002).

O termo “metais traço” tem sido utilizado para se referir aos elementos encontrados em baixas concentrações, teores em torno de partes por milhão ( $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\text{mmol kg}^{-1}$ ), ou ainda menores ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ), em substratos como solo, planta, água subterrânea e outros. Alguns autores utilizam a terminologia “elemento-traço” para designar elementos químicos que ocorrem no solo em concentrações abaixo de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , o que Hooda (2010) considera

mais útil, pois engloba metais, metaloides e não metais. Entretanto, esta é passível de se tornar uma definição vaga quando inclui qualquer elemento independente de sua função química. O termo elemento-traço, portanto, está relacionado à baixa concentração em que os metais são detectados no ambiente. Pierzynski, Sims e Vance (1994) e Sparks (1995) preferem usar esse termo para definir metais catiônicos e aniônicos que estão presentes em baixas concentrações no ambiente, normalmente menores que  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Dentre as várias técnicas analíticas disponíveis para a determinação de elementos-traço, a espectrofotometria de absorção atômica, seja por atomização em chama, atomizador eletrotérmico por forno de grafite ou gerador de hidretos, tem sido muito utilizada em análises ambientais diversas. Isso se explica, em grande parte, por sua alta especificidade, sensibilidade, robustez, baixos limites de detecção, facilidade de operação e custos relativamente baixos quando comparada a outras técnicas como o ICP-MS ou XRF.

Uma importante característica dos sistemas analíticos é quanto aos limites da capacidade de detectar e quantificar os analitos. Esses limites têm aplicações fundamentais em pesquisas (desenvolvimento e seleção de métodos) e em decisões políticas (comércio internacional, saúde e segurança). Os limites dos sistemas analíticos se fundamentam em conceitos de probabilidade e em testes de hipóteses estatísticas (IUPAC, 1995). A determinação do limite de detecção é uma questão complexa, pois existem muitos conceitos diferentes. Sua estimação está sujeita a variações por se tratar de leituras de amostras em branco, produzindo resultados que dificilmente apresentam baixa precisão, o que é pouco apropriado para inferências estatísticas (IUPAC, 2002; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

Dentre os conceitos existentes, define-se limite de detecção como a menor concentração do analito que pode ser detectada em uma amostra, mas não, necessariamente, quantificada sob as condições estabelecidas do teste

(NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES - NATA, 1997). Esse mesmo autor também define limite de quantificação como a concentração mais baixa de um analito que pode ser determinada com precisão aceitável (repetitividade) e exatidão, nas condições declaradas do teste.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar e propor formas de determinação do limite de detecção e de quantificação de elementos-traço em amostras ambientais através da espectrofotometria de absorção atômica no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Elementos-traço

A Segunda Guerra Mundial trouxe um grande interesse na determinação de pequenas quantidades de impurezas em certos materiais, interesse que permanece até os dias atuais. Contudo, o problema é muito mais antigo, mudando apenas o conceito de “traços”, que conseguem ser detectados através do desenvolvimento tecnológico, que aprimora cada vez mais os equipamentos. Em outras palavras, foram desenvolvidos métodos com sensibilidades cada vez maiores (OSÓRIO NETO, 1996), mas o problema sempre permanece.

Os elementos-traço (ETs) são alguns metais e oxianions normalmente encontrados em baixas concentrações (menor que  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no ambiente (SPARKS, 1995). Os ETs ou, mais coloquialmente, os “metais pesados”, são onipresentes em solos, sedimentos e sistemas aquáticos (GUILHERME et al., 2005). Segundo esses autores, esses elementos podem ser adicionados ao solo, tanto pelas ações naturais, quanto antropogênicas. As ações naturais compreendem o intemperismo de rochas e minerais, as emissões vulcânicas e outras, e as ações antropogênicas, os aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração, as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas e resíduos orgânicos oriundos das cidades, indústrias e áreas agrícolas, dentre outros.

A concentração de ETs em solos, sem adição antropogênica, é, geralmente, aceita como benigna, ou de pouco risco, porque o crescimento de plantas ou a qualidade da água não são afetados negativamente. Entretanto, há locais onde, mesmo sem adição antropogênica de materiais contendo ETs, sua concentração excede os limites admissíveis para solos (BRASIL, 2009; MINAS GERAIS, 2010), por causa de processos naturais de enriquecimento com ETs ou de fatores de formação do solo, como o material de origem. Nestes locais, os

ETs podem estar presentes em formas muito móveis no solo, podendo vir a ser biodisponíveis, aumentando o risco gerado pela presença desses elementos (GUILHERME et al., 2005). Assim, esses elementos se tornam importantes agentes de impacto ambiental e ganham relevância nos estudos e monitoramento de áreas impactadas, pois, em certas concentrações podem comprometer a sanidade dos ecossistemas em geral (PENHA, 2011).

Esses estudos (GUILHERME et al., 2005; PENHA, 2011) são de grande importância, pois os ETs podem existir no ambiente sob diferentes formas químicas, as quais condizem com seu potencial de dano ambiental. Por exemplo, quando os compartimentos do solo não sofrem ação antropogênica, os ETs ficam principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários e, por isso, com baixo grau de mobilidade. Os elementos que são incorporados através de atividades antropogênicas, frequentemente apresentam maior mobilidade e estão frequentemente ligados a outras fases como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (PEREIRA; GUIMARÃES-SILVA; NALINI JÚNIOR, 2007).

As principais formas de contaminação de solos por ETs são as cinzas provenientes da queima de carvão mineral e o descarte de produtos comerciais (GUILHERME et al., 2005), além das aplicações de diversos produtos agrícolas (MCBRIDE; SPIERS, 2001) que podem carrear ETs ao solo. Entretanto, existem alguns ETs que são incluídos intencionalmente em fertilizantes pelo fato de serem nutrientes de plantas, ou são utilizados em formulações de rações animais, o que pode resultar em elevadas concentrações desses elementos em esterco animal que por sua vez são frequentemente utilizados como fertilizantes orgânicos.

Vale ressaltar que a mobilidade e disponibilidade dos ETs não estão relacionadas apenas à sua forma química, mas também às condições do meio em que estão presentes. A variação de algumas características físicas e químicas, que muitas vezes ocorrem devido a ações antropogênicas, como pH, salinidade,

potencial redox e teores de quelatos orgânicos na água, por exemplo, podem ocasionar a remobilização para a fase aquosa (SANTOS; SANTOS; OLIVEIRA, 2008), que, no caso de solos, é a mais preocupante do ponto de vista ambiental.

De forma geral, os solos possuem características únicas quando comparados a outros componentes da biosfera, como o ar e a água, pois, além de atuarem como um dreno para contaminantes, o solo funciona também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Entretanto, análises e estudos de ETs devem ser realizados também em outros compartimentos ambientais, pois esses elementos são prejudiciais a várias formas de vida.

## **2.2 Espectrofotometria de absorção atômica**

Qualquer método analítico deve ser amplamente aceito pela comunidade de usuários e, para isto, torna-se necessária a sua validação científica. A validação consiste na avaliação sistemática de um procedimento analítico, a fim de demonstrar que está sob as condições nas quais deve ser aplicado (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 1992). Feita a validação do método, é necessário que se conheça a sua sensibilidade e os limites de detecção e de quantificação do equipamento.

No caso dos estudos ambientais, especialmente aqueles envolvendo os ETs, são exigidos métodos e equipamentos que possibilitam a quantificação em concentrações cada vez menores (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000), sendo considerados como um dos mais importantes desafios para as mais variadas áreas do conhecimento. No entanto, para garantir a determinação de pequenas concentrações, é necessário que a sensibilidade do método e os limites de detecção e de quantificação do equipamento utilizado sejam baixos.

Entende-se por limite de detecção, a mais baixa concentração do analito avaliado, na relação ingrediente ativo: matriz, que pode ser detectada com certa confiabilidade utilizando determinado procedimento experimental (IMOTO; FREITAS, 2008). Já o limite de quantificação, de acordo com os mesmos autores, representa a mais baixa concentração que pode ser identificada e quantificada em determinada matriz com certo limite de confiabilidade, geralmente entre 95 e 99%. O limite de detecção para um determinado procedimento analítico pode sofrer variações de acordo com a amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO, 2010).

A técnica de espectrometria de absorção atômica é uma das mais utilizadas para as análises envolvendo ETs, seja por atomização eletrotérmica, por chama ou por gerador de hidretos, o que se justifica devido a fatores tais como, alta especificidade, sensibilidade, robustez, baixos limites de detecção para vários elementos em diferentes amostras e baixo custo relativo. Entretanto, existem outras técnicas que podem ser utilizadas, a exemplo da espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma de acoplamento indutivo (ICP-OES), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), fluorescência de raios-X (XRF), polarografia, voltametria, dentre outras.

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso (WELZ; SPELING, 1999). A técnica EAA teve origem no trabalho pioneiro de Alan Walsh, publicado em 1955. O pesquisador propôs o uso de uma chama composta de ar acetileno para promover os íons e moléculas de elementos da amostra em



átomos livres no estado gasoso, os quais interagiriam com o feixe de radiação específico, absorvendo-o (WALSH, 1995). Dessa forma, teve início a espectrometria de absorção atômica em chama.

Com o crescente interesse da ciência por métodos analíticos mais eficientes, surgiram propostas de variações na técnica de Walsh. Essas propostas se baseavam na substituição da chama por um forno de grafite para atomizar os elementos contidos na amostra (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002). Assim, foi introduzido o conceito e a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Desde então, várias contribuições e estudos permitiram que o método evoluísse e apresentasse condições de determinações multielementares e em níveis “traço” de concentração (SCATAMACHIA, 2006).

A técnica de espectrometria de absorção atômica apresenta algumas características positivas para a determinação de baixas concentrações de metais e semimetais, pois possui alta sensibilidade, boa seletividade, requer pouco volume de amostra e é possível obter limites de detecção para a maioria dos elementos em concentrações na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002). Em contrapartida, essa técnica apresenta alguns empecilhos como, por exemplo, erros sistemáticos e aleatórios que podem prejudicar a exatidão e precisão dos resultados bem como o desempenho das técnicas analíticas em questão (FERNANDES et al., 2003).

Deve-se considerar que, antes da análise propriamente dita, há que se definir também, o melhor método de digestão a ser usado para tornar a amostra líquida. Entre os métodos de digestão, existem a digestão ácida, que utiliza ácidos fortes isoladamente ou em combinação e também a fusão alcalina, na qual são utilizados agentes fundentes que ajudam na fusão da amostra. No método de digestão ácida, normalmente se aquecem as amostras em bloco

digestor ou em forno de micro-ondas. No método de fusão, as amostras são aquecidas em muflas ou em aparelhos de fusão apropriados.

Os procedimentos de digestão que utilizam ácido nítrico, clorídrico ou a combinação de ambos, obtêm-se resultados semitotais, pois se considera que existem ainda alguns elementos que podem ficar retidos nas estruturas dos silicatos, os quais são resistentes e não se solubilizam mesmo quando se alia altas temperaturas e pressões. Para caracterização total, principalmente, em amostras de solo ou de minerais no geral, é necessário o uso do HF.

Dentre as várias metodologias para abertura de amostras, destacam-se, conforme descrito por Carvalho (2007):

- a) Água destilada: extrai os elementos prontamente solúveis e passíveis de movimentação com o fluxo d'água.
- b) Mehlich-1: indica a fração de metais mais fortemente retida à fase sólida do solo, mas, ainda assim, biodisponíveis.
- c) DTPA (Ácido Dietileno-Triaminopentacético): tem maior capacidade de extração que o Mehlich-1, retirando metais da fração orgânica, isso quando as amostras contêm carbonato e apresentam valores de pH muito elevado.
- d) USEPA 3051A: considerado o método oficial nos EUA para determinação de elementos-traço poluentes em amostras de solos, adubos e outros materiais. É uma medida semitotal do teor de metais pesados em solos. Esse método extrai o teor máximo potencialmente biodisponível de um dado metal em uma condição extrema, visto que nem todo o material é dissolvido. Esta metodologia de extração é, também, aceita pelos órgãos ambientais do Brasil, tais como FEAM, CETESB, CONAMA, para determinação dos valores orientadores dos teores de elementos em solos brasileiros.

Na técnica de espectrometria de absorção atômica, mede-se a diferença entre a energia incidente e a energia após o módulo de atomização. Esta energia é fornecida por uma fonte específica que pode ser uma lâmpada de cátodo oco (LCO) ou lâmpada de descarga de energia (sem eletrodo) (EDL), ou seja, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda que permitem a determinação dos elementos (SILVA JUNIOR; CASELLA; BIDART, 2006).

Quando as EDLs são colocadas em um campo de rádio frequência ocorre a excitação do elemento. A energia produzida vaporiza e excita o átomo dentro do bulbo e causa a emissão do espectro característico do elemento. As EDLs são tipicamente muito mais intensas que as similares de cátodo oco. Essa característica não ocasiona um aumento correspondente na sensibilidade, mas pode melhorar a razão sinal/ruído, resultando maior precisão e melhor limite de detecção (SANTOS, 2009).

O que define o tipo de atomização dos elementos a serem determinados baseia-se, principalmente, na concentração do elemento presente na amostra. A principal característica entre os tipos de atomização encontrados na espectrometria de absorção atômica diz respeito ao tempo de exposição do átomo à radiação. Na chama de ar-acetileno/óxido nítrico, os átomos ficam no caminho ótico por apenas frações de segundo, o que permite determinações na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$ . Enquanto no forno de grafite e gerador de hidretos, por se tratarem de ambientes fechados, os átomos ficam expostos durante vários segundos, o que aumenta significativamente a sensibilidade da técnica, permitindo determinações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (SILVA JUNIOR; CASELLA; BIDART, 2006).

### 2.3 Determinação do Limite de Detecção

Em análises de amostras com baixos teores do analito, como por exemplo, análise de traços, é importante se conhecer o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método proposto. Os problemas associados a esta análise têm sido investigados estatisticamente e diversos critérios de decisão têm sido propostos. Muitas controvérsias são originadas devido ao fato de não haver atualmente uma concordância da terminologia aplicada. O termo “*limite de detecção*” não é aceito por todos, apesar de ser usado em alguns documentos setoriais (INMETRO, 2011).

O limite de detecção para um procedimento analítico, segundo o INMETRO (2011), pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção. Para a determinação do limite de detecção, é suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído (INMETRO, 2011).

Segundo Harris (2001), o limite de detecção é a concentração de um elemento que dá um sinal igual a três vezes o nível sinal-ruído da linha base. O nível de ruído da linha base deve ser medido enquanto uma amostra em branco (amostra sem analito) é analisada. O limite de detecção é definido por Holler, Skoog e Crouch (2009) como sendo a concentração, ou massa mínima, do analito que pode ser detectada em um dado nível de confiança. Esse limite depende da razão da magnitude do sinal analítico em relação à grandeza da flutuação estatística do sinal do branco.

O nível de ruído da linha-base deve ser medido utilizando-se uma amostra em branco. Em toda determinação analítica, tem-se dois constituintes: sinal e ruído. O sinal é a informação sobre o analito, que é de interesse do

cientista, enquanto o ruído inclui informações diferentes do analito, que não são desejadas, porque interferem na exatidão e precisão da análise, além de estabelecer o menor limite com o qual uma quantidade do analito pode ser detectada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Existem diferentes maneiras de se calcular o limite de detecção. Segundo a American Public Health Association (APHA, 1998), o limite de detecção do método (LDM) pode ser calculado com base no desvio-padrão e na média de sete leituras da amostra branco, considerando-se o valor *t* de *Student* para  $n = 7$  e empregando-se a seguinte fórmula:

$$LDM = ( \bar{x} + t \times s ) \times d$$

em que:  $\bar{x}$  é o teor médio da substância de interesse em sete amostras em branco;

$t$  é o valor de *Student* a 0,01 de probabilidade e  $n - 1$  graus de liberdade (para  $n = 7$  e  $\alpha = 0,01$ ;  $t = 3,14$ );

$s$  é o desvio-padrão das sete amostras em branco e

$d$  é a diluição (ou, mais raramente, concentração) empregada no método de digestão da amostra.

Através dessa fórmula, pode-se utilizar um número menor ou maior de amostras em branco. Contudo, à medida que se diminui o número de brancos, o valor  $t$  de *Student* sofre um acréscimo considerável deixando o limite mais elevado, mesmo o desvio-padrão tendendo a diminuir. O contrário acontece, ou seja, o valor de  $t$  diminui, à medida que se aumenta o número de amostras em branco e mesmo o desvio-padrão tendendo a aumentar.

No método visual para o cálculo do limite de detecção, realiza-se a análise de amostras contendo baixas concentrações conhecidas da espécie de

interesse. Considera-se o limite de detecção (LD) como sendo a menor concentração que pode ser detectada e que seja distinta do sinal analítico do ruído (RIBEIRO et al., 2008). Desta forma, o método visual é utilizado para determinar o LD utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável) (RIBANI et al., 2004).

O método da relação sinal-ruído pode ser aplicado em procedimentos analíticos, que apresentam ruído da linha de base e é estimado a partir da comparação do sinal analítico obtido para uma amostra contendo baixas concentrações da espécie de interesse com o sinal de uma amostra do branco (RIBEIRO et al., 2008).

O método baseado em parâmetros da curva analítica apresenta maior confiabilidade estatística, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão (RIBEIRO et al., 2008). O LD neste caso é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida e informada com 99 ou 95% de confiança. Pode ser obtido através da fórmula:

$$LD = (3 \times s)/a,$$

em que: LD = Limite de Detecção;

s = desvio-padrão das leituras de amostras em branco

a = inclinação da curva analítica

No entanto, devido à complexidade dos cálculos envolvidos nesta estimativa, este método tem sido menos utilizado que o método visual e o método da relação sinal-ruído (RIBEIRO et al., 2008). Para calcular estes dados, uma curva analítica deverá ser feita utilizando a matriz contendo o composto de

interesse na faixa de concentração próxima ao limite de detecção. *Softwares* de construção de gráficos podem ser usados para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio-padrão relativo destes parâmetros (RIBANI et al., 2004).

O cálculo destes limites é objeto de discussão, não se encontrando, atualmente, o seu cálculo devidamente padronizado. Encontram-se vários tipos de modelos passíveis de serem usados na determinação do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ). Do ponto de vista analítico, a presença de uma espécie num sistema pode ser encarada de forma qualitativa, se for conhecida a quantidade mínima que pode ser detectada, ou de forma quantitativa, se for conhecida a quantidade mínima que pode ser determinada com exatidão e reprodutibilidade, aplicando a metodologia selecionada. O LD corresponde ao início da zona em que é possível distinguir com confiança estatística (95%) o sinal do branco do sinal da amostra, sendo possível indicar se o analito está ou não presente. A faixa entre LD e LQ é considerada como sendo uma zona de detecção qualitativa. O LQ é usado como início da zona de detecção quantitativa (INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE - IPQ, 2000). Assim sendo, o valor mínimo de concentração, usado para marcar a fronteira entre a detecção qualitativa e as medições quantitativas, é fornecido pelo LQ (FUNK; DAMMANN; DONNEVERT, 1995).

#### **2.4 Determinação do Limite de Quantificação**

De acordo com a Resolução 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Algumas vezes é também denominado limite de determinação. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração, excluindo o branco. Este limite, após ter sido determinado,

deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias (INMETRO, 2011).

O limite de quantificação pode ser calculado através das fórmulas:

$$LQ = 10 \times s$$

$$LQ = 3 \times LD$$

em que: LQ = Limite de Quantificação

s = desvio-padrão das leituras das amostras em branco

LD = Limite de Detecção

Segundo Ribeiro et al. (2008), o limite de quantificação pode também ser determinado pelo método visual através da análise de amostras com concentrações conhecidas da espécie de interesse e corresponde à menor concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de exatidão e precisão do método. Pelo método da relação sinal-ruído, Ribeiro et al. (2008) destacam que esta forma é adequada para procedimentos analíticos que apresentam ruído da linha de base. Neste caso, o LQ é estimado a partir da comparação do sinal analítico obtido para uma amostra contendo baixas concentrações da espécie de interesse com o sinal de uma amostra do branco e estabelecendo a concentração mínima em que a espécie de interesse pode ser quantificada com confiabilidade. Em geral, considera-se aceitável uma relação sinal-ruído de 10:1.



### **3 OBJETIVO**

Buscou-se determinar com este trabalho os limites de detecção e de quantificação para As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn através da espectrofotometria de absorção atômica, a título de contribuição ao controle de qualidade das análises do Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do DCS-UFLA, focando o lado prático que envolve as análises de rotina e de pesquisa realizadas neste laboratório.



## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

A realização das leituras e consequente determinação dos elementos de interesse deste trabalho foram feitas em amostras de água ultrapura, em soluções com concentrações conhecidas, bem como em extratos ácidos obtidos através de digestão das amostras em branco. A digestão ácida é aceita por diferentes órgãos ambientais de controle, pois é um método eficiente que permite a quebra de ligações químicas possibilitando a disponibilidade dos elementos de interesse para a solução, o que facilita sua detecção e determinação.

### **4.1 Digestão ácida das amostras**

Para a digestão das amostras, cerca de 5 mL de HNO<sub>3</sub> ultra puro da Sigma Aldrich® foram adicionados aos tubos de teflon, os quais foram fechados hermeticamente e levados para o forno de micro-ondas CEM Mars X-press conforme metodologia 3051A da United State Environmental Protection Agency (USEPA, 1998). A digestão foi programada considerando um tempo de 10 minutos para a rampa de aquecimento, com a temperatura e pressão em torno de 180 °C e 0,45 MPa respectivamente.

### **4.2 Determinação dos elementos químicos através da espectrofotometria de absorção atômica**

Após a obtenção dos extratos pelo método 3051A da USEPA (1998), foram determinados os elementos As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn através da espectrofotometria de absorção atômica. Por atomização em chama de ar-acetileno, foram analisados: As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn. Através da atomização no forno de grafite, foram determinados os elementos: As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Se. O Hg foi analisado por geração de hidretos com vapor frio. A escolha da técnica foi feita em função da concentração do analito normalmente encontrada em amostras ambientais. Os parâmetros de otimização

do equipamento para cada técnica de atomização podem ser vistos nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Condições operacionais para a atomização em chama de ar-acetileno.

Elemento	Lâmpada	$\lambda$ (nm)	Fenda (nm)	Chama
As	EDL	193,7	0,7	reduzora
Cd	LCO	228,0	0,7	oxidante
Pb	LCO	283,3	0,7	oxidante
Cu	LCO	324,8	0,7	oxidante
Cr	LCO	357,9	0,7	reduzora
Fe	LCO	248,3	0,2	oxidante
Mn	LCO	279,5	0,2	oxidante
Ni	LCO	232,0	0,2	oxidante
Se	EDL	196,0	2,0	oxidante
Zn	LCO	213,9	0,7	oxidante

Tabela 2 - Condições operacionais para a atomização em forno de grafite.

Elemento	Lâmpada	$\lambda$ (nm)	Fenda (nm)	Temperatura (°C)			Modificador
				Pirólise	Atômização	Limpeza	
As	EDL	193,7	0,7	1200	2300	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e Pd
Cd	LCO	228,0	0,7	500	1500	2450	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Pb	LCO	283,3	0,7	850	1600	2450	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Cu	LCO	324,8	0,7	1200	2000	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e Pd
Cr	LCO	357,9	0,7	1500	2300	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Fe	LCO	248,3	0,2	1400	2100	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Mn	LCO	279,5	0,2	1300	1900	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e Pd
Ni	LCO	232,0	0,2	1100	2300	2450	-
Se	EDL	196,0	2,0	1300	1900	2450	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e Pd

Tabela 3 - Condições operacionais para a atomização de geração de hidretos com vapor frio.

Elemento	Lâmpada	$\lambda$ (nm)	Fenda (nm)	Temperatura da célula (°C)	Redutores
Hg	EDL	253,7	0,7	100	NaBH <sub>4</sub> e HCl

\*Nas amostras (brancos) e padrões, adicionaram-se 2 gotas de KMnO<sub>4</sub> 5% m/v.

### 4.3 Limite de Detecção do Equipamento

Para a determinação do limite de detecção do equipamento, foram feitas leituras de amostras em branco, constituídas apenas por água ultrapura. Para isto, foram coletadas vinte amostras de água do tipo Milli-Q em aparelho da Milipore Merck® e calculado o valor médio das respectivas quantificações. O espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 800 da Perkin Elmer usado nas determinações foi calibrado com curvas analíticas empregadas na rotina do laboratório para os três módulos (chama de ar-acetileno, forno de grafite e gerador de hidretos) que compõem o equipamento.

Como forma de garantir a qualidade dos dados gerados, foram feitas leituras em extratos obtidos após a digestão ácida de amostra (NIST Montana Soil SRM 2710a) com teores certificados para os elementos em estudo.

### 4.4 Limite de Detecção do Método

Para o cálculo do limite de detecção do método, consideram-se os limites de detecção do equipamento multiplicados pelos fatores de diluição utilizados no preparo das amostras, conforme equação descrita a seguir. Para determinação do limite de detecção do equipamento, utilizaram-se amostras em branco, ou seja, sem a presença do analito, obtidas após a digestão ácida em forno de micro-ondas e seguindo as demais etapas do processo de preparo do extrato. Quando se têm amostras que não passam por procedimentos de extração, o limite de detecção do método é igual ao do equipamento, conforme equação a seguir:

$$\text{LDM} = \text{LDE} \times \text{FD}$$

ou  $\text{LDM} = \text{LDE}$  (quando não há digestão)

em que: LDM = Limite de Detecção do Método

LDE = Limite de Detecção do Equipamento

FD = Fator de Diluição

O Fator de Diluição é obtido através da divisão do Volume Final (VF) pelo Volume Inicial (VI), sendo que VF = volume de ácido adicionado + amostra e VI = massa da amostra.

#### **4.5 Limites de Quantificação**

O limite de quantificação do equipamento é calculado através da multiplicação do desvio-padrão por 10, conforme equação a seguir:

$$\text{LQE} = 10 \times s$$

Outra forma de se obter este limite é multiplicar o limite de detecção do equipamento por três.

$$\text{LQE} = \text{LDE} \times 3$$

#### **4.6 Análises estatísticas**

Foram feitas análises descritivas dos dados obtidos através das leituras de cada um dos elementos. Para tanto, calcularam-se médias, desvios-padrão, limites de detecção e de quantificação. Os limites de detecção foram calculados por meio de duas maneiras diferentes, utilizando-se o desvio-padrão das leituras e a tabela com o valor t de Student e a outra maneira foi através da inclinação da reta. Com estes limites, calcularam-se os limites de quantificação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises feitas por absorção atômica são comparativas. Para cada elemento é feita uma curva de calibração de concentrações conhecidas e valores na faixa linear, a qual é determinada por resultados que apresentam exatidão e precisão, o que permite a interpolação dos dados das amostras, em absorbância, para que o *software* do equipamento forneça a concentração encontrada.

Para a determinação dos elementos estudados através da absorção atômica, tanto por atomização por chama de ar-acetileno, como por forno de grafite ou gerador de hidretos, foram empregadas essas calibrações segundo recomendações do fabricante quanto à faixa ótima de trabalho e comparadas as absorbâncias esperadas com as encontradas durante as análises.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da absorção específica obtida e a absorção recomendada pelo fabricante.

Tabela 4 - Valores esperados e quantificados para a absorbância de cada elemento analisado. (Continua)

Atomização por Chama de Ar-acetileno			
Elemento	Concentração mg L <sup>-1</sup>	Absorbância nominal*	Absorbância quantificada (recuperação**)
As	45	0,20	0,13 (65%)
Cd	1,5	0,20	0,30 (150%)
Pb	20,0	0,20	0,23 (117%)
Cu	4,0	0,20	0,26 (128%)
Cr	4,0	0,20	0,59 (294%)
Fe	6,0	0,20	0,54 (270%)
Mn	2,5	0,20	0,36 (180%)
Ni	7,0	0,20	0,53 (265%)
Se	30,0	0,20	0,22 (109%)
Zn	1,0	0,20	0,49 (161%)

Tabela 4 - Valores esperados e quantificados para a absorvância de cada elemento analisado. (Conclusão)

Atomização por Forno de Grafite			
Elemento	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Absorvância nominal*	Absorvância quantificada (recuperação**)
As	50,0	0,11	0,16 (143%)
Cd	2,0	0,13	0,08 (62%)
Pb	50,0	0,15	0,10 (67%)
Cu	25,0	0,13	0,16 (123%)
Cr	10,0	0,13	0,06 (44%)
Fe	20,0	0,15	0,27 (177%)
Mn	10,0	0,14	0,24 (174%)
Ni	50,0	0,22	0,14 (62%)
Se	100,0	0,20	0,19 (94%)
Gerador de Hidretos			
Elemento analisado	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Absorvância nominal*	Absorvância quantificada (recuperação**)
Hg	10,0	0,10	0,11 (115%)

\*Segundo recomendações de Elmer (2000). \*\*Valor obtido pela divisão da absorvância nominal pela quantificada, multiplicada por 100.

Na atomização por chama, com exceção do As, os valores de absorvância quantificados foram maiores que os esperados, o que é positivo, pois significa que a mesma concentração produziu maior sinal neste aparelho que nas condições dos fabricantes. Isso pode ser explicado pelo fato de o nebulizador original ter sido trocado por outro do mesmo fabricante, o qual, provavelmente, injetou maior quantidade de amostra. Uma vez que o nebulizador faz parte do sistema de nebulização/combustão, transformando a amostra líquida em gotículas que são misturadas aos gases de forma homogênea e introduzida na chama onde é vaporizada e dissociada (OSÓRIO NETO, 1996).

Quanto às diferenças encontradas para as absorvâncias obtidas nas leituras realizadas no forno de grafite, estas podem ser devidas ao tipo de tubo de grafite ou ao modificador de matriz usado no processo de atomização. Para o gerador de hidretos, a diferença entre a absorvância esperada e a obtida pode ser consequência dos reagentes usados, principalmente na etapa de redução do



elemento de interesse (Hg) por meio do uso do borohidreto de sódio, que é um composto altamente higroscópico e que perde seu poder de redução facilmente.

Os resultados dos cálculos dos limites de detecção e de quantificação para os elementos analisados serão apresentados separadamente. Para cada elemento será feita uma breve discussão dos resultados e suas implicações.

Os resultados das análises realizadas neste trabalho foram validadas por meio da determinação dos teores certificados em extratos obtidos após a digestão ácida de amostra NIST Montana Soil SRM 2710a. As recuperações dos teores obtidos via atomização por chama ar-acetileno foram de: 111% As, 93% Cd, 108% Pb, 96% Cu, 56% Cr, 80% Fe, 97% Mn, 80% Ni, LDE > teor Se, 99% Zn. Para as determinações via atomização eletrotérmica, as recuperações foram de: 76% As, 90% Cd, 94% Pb, 71% Cu, 60% Cr, 90% Fe, 65% Mn, 60% Ni, 104% Se. Essas recuperações mostram que para alguns elementos, a recuperação ficou abaixo do desejado, considerando como ideal a faixa de 80 a 120% (CHEN; MA, 2001).

## 5.1 Arsênio

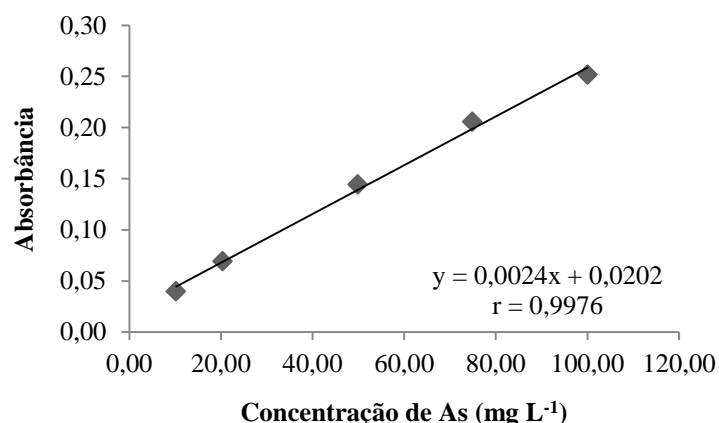
O As é um elemento químico de massa atômica 75, número atômico 33 e densidade a 300 K de  $5,72 \text{ g cm}^{-3}$ , considerado tóxico e amplamente distribuído na biosfera, podendo ser considerado, também, como um semimetal (WINTER, 2017).

O elemento As pode ser facilmente determinado através de diferentes técnicas analíticas. Entre elas, estão a fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) (PIERANGELI et al., 2015); a espectrofotometria de absorção atômica com gerador de hidretos (FRAGA, 2013); absorção atômica com forno de grafite (ONO et al., 2012); absorção atômica com chama de ar-acetileno, cromatografia iônica, dentre outras. A principal diferença entre estas técnicas se encontra na sensibilidade de cada uma delas. Como exemplo, foram encontrados os

respectivos limites de detecção:  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  para amostras de solo em suspensão (PIERANGELI et al., 2015);  $0,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em extratos contendo espécies de As na forma de dimetilarsênio (FRAGA, 2013) e  $0,20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em extratos ácidos de solo (ONO et al., 2012).

Para a atomização via chama de ar-acetileno, não foi encontrado nenhum trabalho com especificação do LDE, o que certifica a baixa sensibilidade da técnica. A curva analítica para a determinação de As abrangeu a faixa de 0 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 10; 20; 50,0; 75,0; 100,0  $\text{mg L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 1 e demonstram uma boa linearidade com um coeficiente de correlação ( $r = 0,9976$ ).

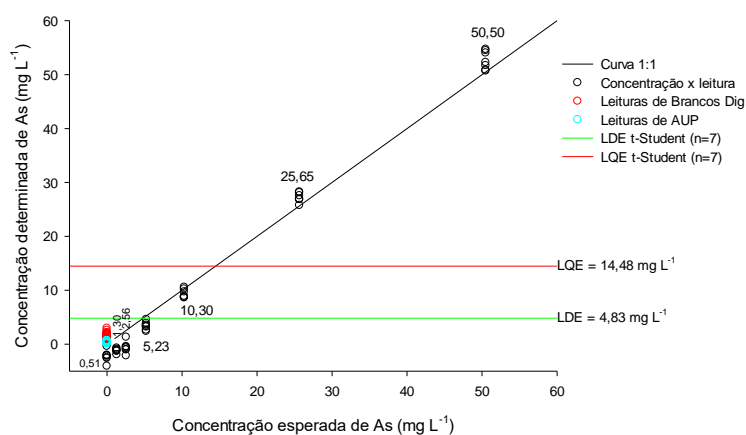
Figura 1 - Valores de absorvância em função das soluções de As analisadas no FAAS.



Os limites de detecção do equipamento e do método para as três diferentes técnicas analíticas estão esquematizados nas Tabelas 5 e 6. Na Tabela 5, é possível observar que os limites de detecção do equipamento em amostras de água ultrapura através da atomização por chama ar-acetileno variaram entre

0,87 a 4,83 mg L<sup>-1</sup>. Isso aconteceu em função do número de leituras realizadas e também devido ao cálculo estatístico que leva em consideração o desvio-padrão das medidas realizadas. No geral, à medida que se aumentou o número de leituras das amostras em branco, houve uma redução do LDE, ao se usar a mesma fórmula, como pode ser visto na Tabela 5.

Figura 2 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o As em atomização por chama de ar-acetileno.



A diferença entre os LDE encontrados neste trabalho com os citados na literatura é significativa. Grande parte desta diferença pode ser explicada em função da técnica analítica aplicada, especialmente em relação à sensibilidade de cada uma delas. Constata-se que a maior diferença entre os limites de detecção, considerando-se apenas os resultados obtidos, foi nos LDE obtidos por chama de ar-acetileno com o do forno de grafite, chegando a cerca de 1.000 vezes maior. Pelo fato de o arsênio ser encontrado naturalmente em baixas concentrações, a técnica de FAAS não é a mais indicada.

Tabela 5 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para As.

Arsênio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	4,83	14,48	1,28	3,83
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,87	2,61	1,06	3,19
Curva analítica (n =7)	2,49	7,22	0,88	2,92
Curva analítica (n =20)	1,91	6,36	0,79	2,64

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 6 - Limites de detecção e de quantificação do método para As.

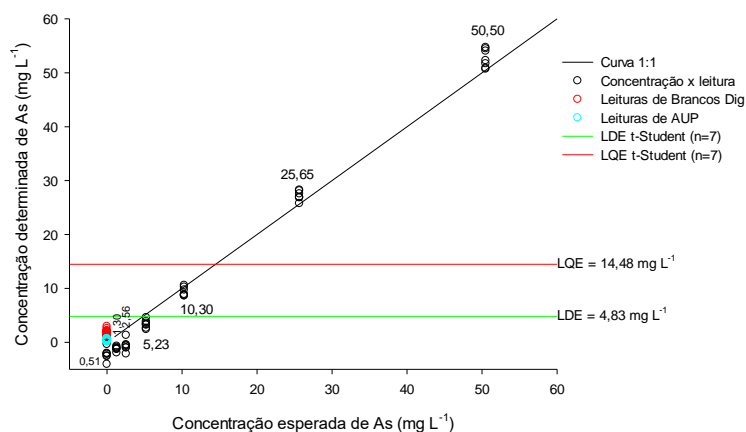
Arsênio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	2,49	7,47	4,28	12,84
t de <i>Student</i> (n= 20)	3,07	9,20	1,13	3,40
Curva analítica (n =7)	1,42	4,72	0,68	2,27
Curva analítica (n =20)	1,71	5,71	0,63	2,12

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

O LDM (Limite de Detecção do Método) calculado a partir das leituras de amostras em branco, mas que passaram pelo processo de digestão ácida, sem a presença do analito, mostrou-se menos variável para as respectivas técnicas analíticas, mesmo quando se usou um número de amostras diferentes quando comparado com o LDE. Quando se compararam os valores das Tabelas 5 e 6, para o limite em chama de ar-acetileno, verificou-se que os valores em chama para água ultrapura tenderam a ser maiores que os brancos digeridos, isso porque leituras em baixas concentrações apresentam uma maior variação, consequentemente, resultam em maiores desvios-padrão.

Quanto aos LQE (Limite de Quantificação do Equipamento) obtidos pela chama de ar acetileno, os teores mostraram-se bem variáveis, 2,61 a 14,48 mg L<sup>-1</sup> (

Figura 2 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o As em atomização por chama de ar-acetileno.



). Tais teores chegaram a ser superiores, por exemplo, aos valores orientadores propostos pela FEAM (MINAS GERAIS, 2011) para solos de Minas Gerais, o que torna temerário o uso dessa técnica (ar-acetileno) para quantificação de As em extratos ácidos de solos, a menos que os solos estejam muito contaminados produzindo valores elevados de As.

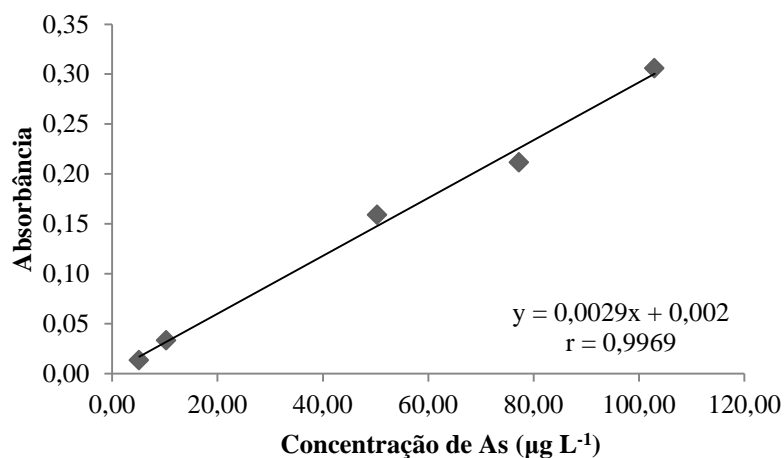
Não por acaso, na maioria dos artigos científicos levantados neste trabalho, a determinação de As é feita usando-se a atomização por forno de grafite, devido aos baixos teores presentes em amostras naturais, quer seja de solo ou de outras matrizes. O uso da técnica de chama ar-acetileno fica limitado à determinação de altas concentrações de As.

Os LDE e LQE de As obtidos via atomização eletrotérmica apresentaram uma variação bem menor quando comparados aos obtidos pela chama (TABELA 5). Isso pode ser explicado pelo refinamento da técnica, uma vez que a atomização da amostra ocorre em ambiente fechado, num menor volume de espaço e há um tempo maior de exposição dos átomos à radiação da lâmpada de EDL.

A curva analítica para a determinação de As abrange a faixa de 0 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  no forno de grafite, com os seguintes pontos 0; 5,0; 10,0; 50,0; 75,0; 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorbâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na

Figura 3. Pode-se verificar (FIGURA 3) que, para a concentração de  $50,31 \mu\text{g L}^{-1}$ , o valor de absorvância obtido foi de 0,1588, o que sugere que o equipamento está bem calibrado, conforme valores indicados na Tabela 4. As absorvâncias para as concentrações de As estudadas via atomização eletrotérmica, indicaram linearidade, expressa por um  $r = 0,9969$ .

Figura 3 - Valores de absorvância em função das soluções de As analisadas no GFAAS.

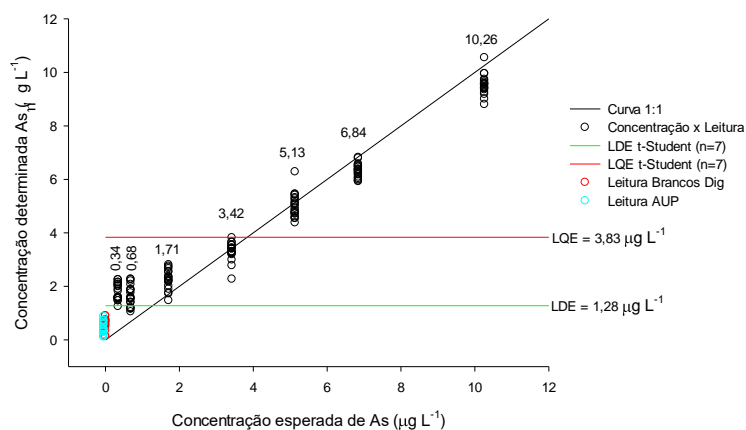


Para ilustrar, na Figura 4 são apresentados os LDE e LQE para o As, calculados através da fórmula de *t-Student* para sete amostras. Pode-se verificar que as leituras das amostras em branco e da água ultrapura ficaram numa faixa abaixo do LDE. Houve também uma tendência em superestimar os teores

quando as concentrações ficaram abaixo do LQE, sendo que na Faixa Ótima de Leitura (FOL), os teores analisados apresentaram resultados coerentes.

Em estudo sobre os teores bioacessíveis de As encontrados em uma área de mineração localizada em Paracatu-MG, Ono et al. (2009) determinaram os teores deste elemento usando as mesmas condições do presente estudo e obtiveram um limite de detecção de  $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$  (com sete leituras de amostras em branco e cálculo usando a fórmula de *t* de Student). Este limite de  $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$  é cerca de seis vezes menor que o LDE agora encontrado ( $1,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Essa variação pode ser atribuída a diversos fatores como o tipo de forno de grafite, o desgaste da lâmpada, oscilação da energia, reagentes, dentre outros.

Figura 4 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o As por atomização eletrotérmica.



## 5.2 Cádmi

O Cd é um elemento químico que ocupa, juntamente com o Zn e o Hg, o grupo IIB ou 12 da Tabela Periódica. Possui massa atômica 112,411, número atômico 48 e densidade de  $8,65 \text{ g cm}^{-3}$  (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A determinação analítica de Cd por espectrofotometria de absorção atômica apresenta bons resultados tanto no módulo chama quanto no forno de grafite. No módulo chama, com limite de detecção menor que  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , é possível analisar muitas amostras. No forno de grafite, baixos limites de detecção permitem que essa técnica seja empregada principalmente em análises ambientais. Para o Cd, os limites para as duas diferentes técnicas analíticas estão esquematizados nas Tabelas 7 e 8.

Pela Tabela 7, é possível notar que os limites de detecção do equipamento calculados com base nas determinações de Cd em amostras de água ultrapura através da atomização por chama ar-acetileno variaram bastante ( $0,0107$  a  $0,0251 \text{ mg L}^{-1}$ ). No geral, à medida que se aumentou o número de leituras das amostras em branco, houve uma redução do LDE, ao se usar a mesma fórmula (t de *Student*).

Tabela 7 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cd.

Cádmio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LDE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0251	0,0752	0,1204	0,3613
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0107	0,0321	0,0004	0,0011
Curva analítica (n =7)	0,0119	0,0396	0,1018	0,3393
Curva analítica (n =20)	0,0109	0,0365	0,0364	0,1213

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 8 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cd.

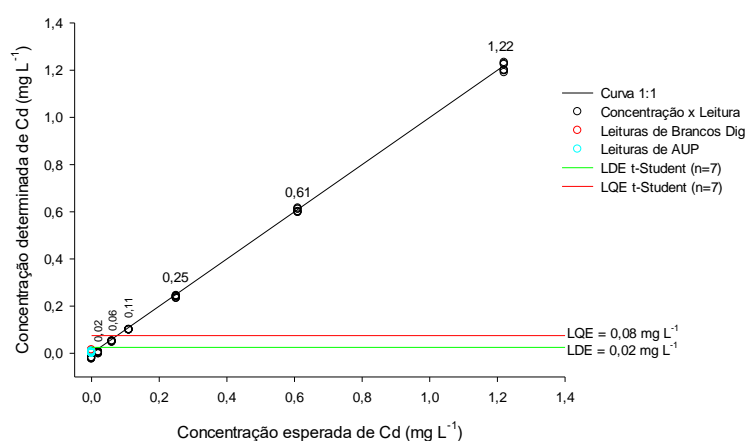
Cádmio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQM ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LDM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0275	0,0826	0,1080	0,3241
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0152	0,0456	0,3428	1,0274
Curva analítica (n =7)	0,0125	0,0416	0,0251	0,0838
Curva analítica (n =20)	0,0100	0,0334	0,2422	0,8075

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.



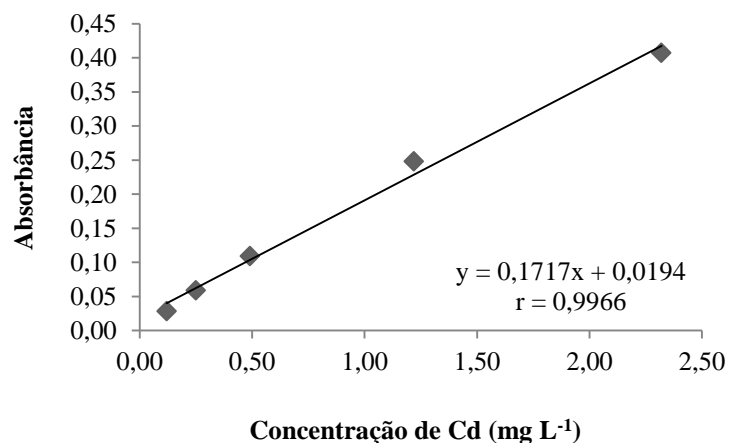
Quando se consideram os limites apresentados na Tabela 8, verifica-se que os LDM são maiores que os LDE. Este comportamento, de certa forma, foi observado para todos os elementos. Na Figura 5, são comparados os LDE e LQE com determinações de concentrações conhecidas para validar a curva analítica adotada nas calibrações.

Figura 5 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Cd em atomização por chama de ar-acetileno.



A curva analítica para a determinação de Cd abrange a faixa de 0 a 2,5 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,25; 2,50 mg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 6 e, como se pode verificar, o equipamento está bem calibrado para a leitura de Cd, uma vez que a leitura de um padrão de 1,22 mg L<sup>-1</sup> de Cd forneceu uma absorvância de 0,25 (conforme TABELA 4). Nota-se que houve linearidade entre absorvância e concentração, como constatado pelo valor de  $r = 0,9966$ .

Figura 6 - Valores de absorbância em função das soluções de Cd analisadas no FAAS



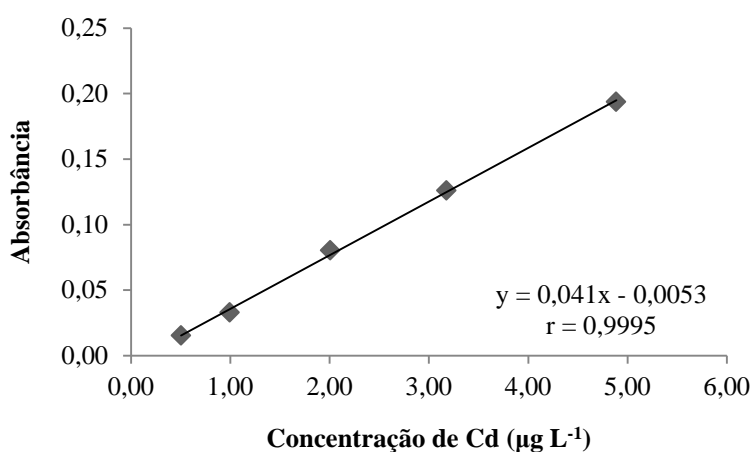
Xu et al. (2013) ao estudarem o efeito de um adsorvente de sílica gel pré-tratado na determinação simultânea de quantidades traço de Cd e Pb via absorção atômica por chama, encontraram limites de detecção de 4,25 e 0,60  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, calculados usando a fórmula do coeficiente da curva analítica e desvio-padrão. Os limites de detecção do equipamento encontrados por esses autores foram aquém dos calculados no presente trabalho, o que se deve, provavelmente, à metodologia utilizada. O uso de diferentes adsorventes para pré-concentrar teores traços de Cd, vem sendo testados em várias pesquisas (MIRABI; DALIRANDEH; RAD, 2015). Estes métodos conseguem baixo desvio-padrão das amostras e, conseqüentemente, valores menores que os limites de detecção, mesmo na atomização por chama.

Embora as leituras feitas em chama sejam restritas a concentrações mais altas, nota-se que, para o elemento Cd, o limite de detecção mesmo na chama é baixo, permitindo, assim, a análise de amostras com menores concentrações. Quando há amostras com teores de Cd abaixo do LQE para chama, a leitura deve ser realizada em forno de grafite. Neste método, os limites encontrados

foram de 0,0004 a 0,1204  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o LDE, o que permite uma grande faixa de leitura para variadas amostras.

A curva analítica para a determinação de Cd abrange a faixa de 0 a 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  no forno de grafite, com os seguintes pontos 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 7 e responderam linearmente às concentrações adotadas, com um  $r = 0,9995$ . A leitura de 2,009  $\mu\text{g L}^{-1}$  forneceu uma absorvância de 0,0809, o que mostra que a sensibilidade do equipamento está na faixa de 50% abaixo do ideal, o que impede um melhor limite de detecção para Cd (TABELA 4).

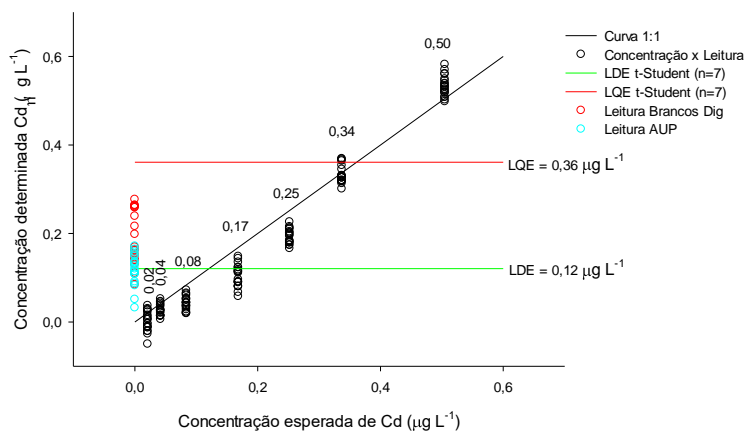
Figura 7 - Valores de absorvância em função das soluções de Cd analisadas no GFAAS.



Apesar de a determinação de Cd por atomização eletrotérmica não apresentar problemas, eventualmente ocorrem comportamentos discrepantes, como pode ser observado na Figura 8 nas leituras de branco digerido e de água ultrapura e conseqüentemente valores maiores dos limites apresentados. Pela Figura 7, nota-se que o primeiro ponto da curva analítica adotado durante as análises é de 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , que está acima do LQE, conforme mostrado na Figura 8,

sugerindo, portanto, que a sensibilidade do equipamento para a leitura de Cd é boa.

Figura 8 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Cd por atomização eletrotérmica.



Rampazzo et al. (2008), ao determinarem Cd em nove amostras de café brasileiro, utilizando a atomização em forno de grafite, encontraram limites de detecção e quantificação de 0,7 μg L<sup>-1</sup> e 2,5 μg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Comparando-se os resultados destes autores com os obtidos nesse trabalho (LDE = 0,0004 a 0,1204 μg L<sup>-1</sup> e LQE = 0,0011 a 0,3613 μg L<sup>-1</sup>), pode-se verificar que os dados estão de acordo com a literatura.

De forma geral, o Cd é um dos elementos que apresenta uma boa recuperação dos teores em amostras certificadas, estabilidade na curva analítica, o que permite uma boa repetibilidade das leituras.

### 5.3 Chumbo

O Pb, é um elemento químico de ocorrência natural, encontrado com relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como galena (PbS). Possui

massa molecular de 207,19, número atômico 82 e densidade  $11,3 \text{ g cm}^{-3}$  (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Entre os métodos mais utilizados para determinação de Pb em amostras ambientais estão FAAS e GFAAS. Embora a FAAS apresente baixa sensibilidade relativa e limite de detecção muito próximo aos valores recomendados pelos padrões ambientais, ela não é a técnica mais recomendada para a determinação de Pb em amostras naturais, ou seja, sem interferências antropogênicas. A técnica de GFAAS apresenta boa sensibilidade para o Pb, chegando a detectar teores em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Os limites de detecção e quantificação do equipamento e do método calculados são apresentados nas Tabelas 9 e 10 e mostram que houve uma grande variação em função da fórmula e número de repetições de leituras utilizadas para os cálculos.

Tabela 9 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Pb.

Chumbo	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LDE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,3061	0,9183	0,5299	1,5896
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,1539	0,4618	2,3058	6,9174
Curva analítica (n =7)	0,1634	0,5448	0,3094	1,0312
Curva analítica (n =20)	0,0940	0,3133	0,3741	1,2469

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 10 - Limites de detecção e de quantificação do método para Pb.

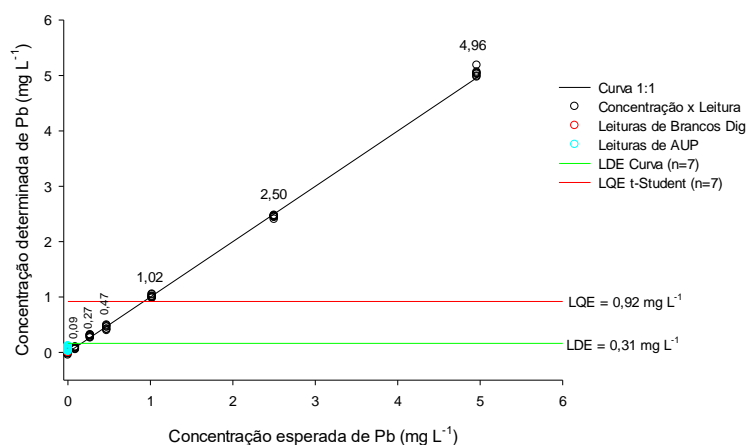
Chumbo	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,3012	0,9036	2,2838	6,8515
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0568	0,1705	4,2958	12,8874
Curva analítica (n =7)	0,1540	0,5134	0,8127	2,7089
Curva analítica (n =20)	0,0407	0,1357	1,6683	5,5610

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

Pela observação das Tabelas 9 e 10, é possível inferir que não houve diferenças significativas entre os LDE e LDM e entre os LQE e LQM obtidos para a técnica de FAAS, considerando-se o mesmo número de leituras e a mesma fórmula para o cálculo. No geral, à medida que se diminui o número de leituras, aumentou-se o valor dos limites. Com o uso da técnica de GFAAS, como a detecção é feita em concentrações mais baixas do elemento, percebe-se uma importante diferença entre os limites calculados entre as amostras branco digerido e água ultrapura.

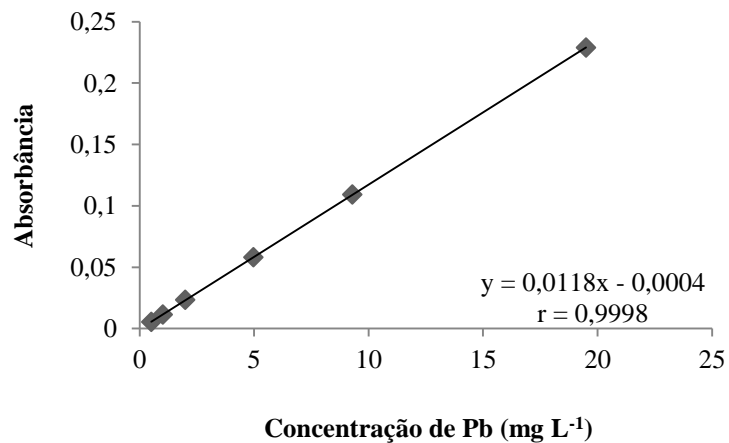
As determinações de Pb por chama de ar-acetileno não apresentam alta sensibilidade, tal como acontece via atomização eletrotérmica. Na Figura 9, verifica-se que o LQE coincide com o menor ponto da curva analítica, o que confirma que a faixa ótima de trabalho está adequada.

Figura 9 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Pb em atomização por chama de ar-acetileno.



A curva analítica para a determinação de Pb abrange a faixa de 0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 mg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 10 e como pode ser observado, o equipamento está nas condições ideais de otimização (TABELA 4), além disso, houve linearidade entre as variáveis dependes e independentes ( $r = 0,9998$ ).

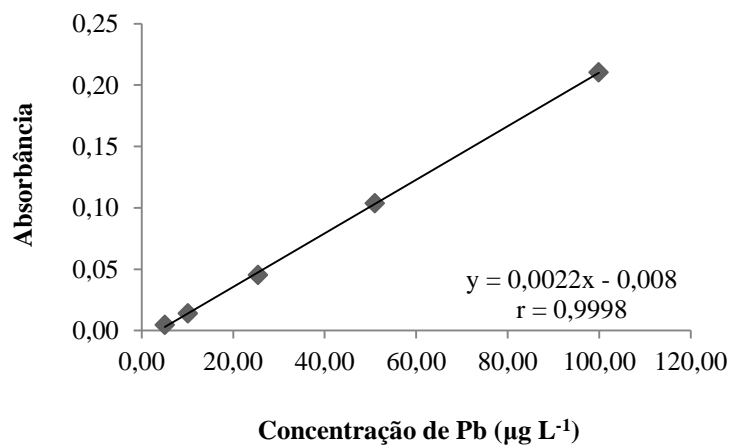
Figura 10 - Valores de absorvância em função das soluções de Pb analisadas no FAAS.



A curva analítica para a determinação de Pb abrange a faixa de 0 a 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  no forno de grafite, com os seguintes pontos 0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 11. A absorvância obtida para a concentração de 50,96  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi de 0,1038, o que mostra que a técnica de GFAAS precisa ser mais bem ajustada e calibrada para se adequar às condições ideais da técnica, que é ideal para a determinação de chumbo em baixas concentrações (TABELA 4). Foi verificada linearidade entre as concentrações adotadas e as absorvâncias respostas ( $r = 0,9998$ ).

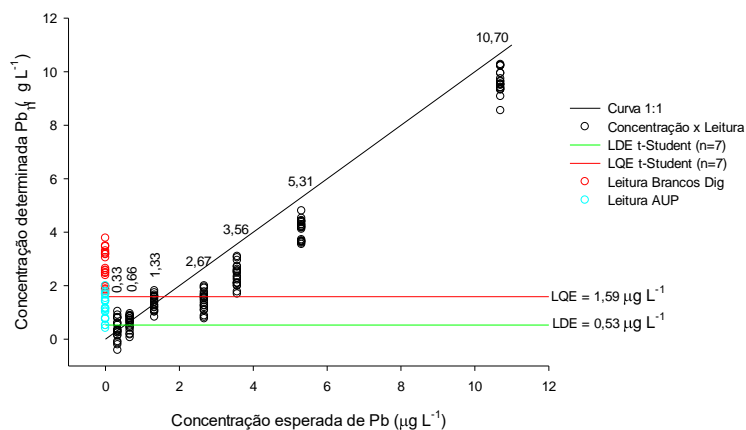


Figura 11 - Valores de absorvância em função das soluções de Pb analisadas no GFAAS.



As leituras de chumbo normalmente apresentam um alto desvio-padrão de leitura numa mesma concentração conforme Figura 12. É observado, também, que os valores acima de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , neste caso, foram subestimados. Outro ponto importante a ser destacado é a variação encontrada nas determinações de branco digerido e água ultrapura.

Figura 12 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Pb por atomização eletrotérmica.



Zhong, Ren e Zhao (2016) ao determinarem o teor de Pb em amostras de chás chineses, utilizando fonte contínua de alta resolução acoplada ao forno de grafite, encontraram limites de detecção de  $0,82 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Ao se compararem os dados obtidos por estes autores com os encontrados neste trabalho, é possível constatar que, de forma geral, os limites são menores, o que se deve, talvez, ao acoplamento a uma fonte contínua que melhorou a sensibilidade do método utilizado.

#### 5.4 Cobre

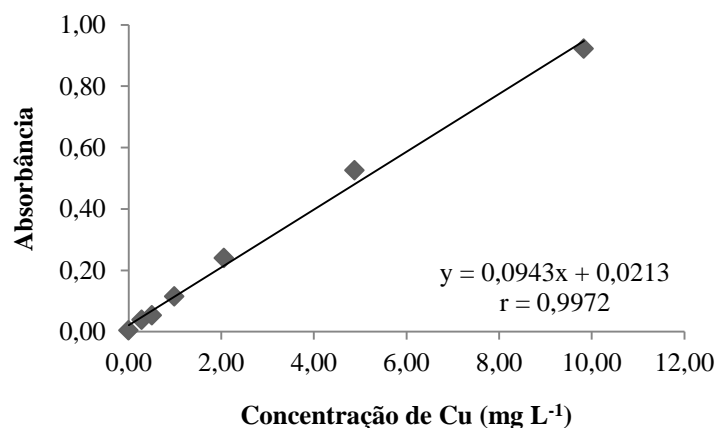
O Cu é um elemento químico de massa molecular 63,546, número atômico 29 e densidade de  $8,92 \text{ g dm}^{-3}$ . Está localizado no grupo 11 ou 1B da Tabela Periódica. O Cu é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos e é muito abundante na crosta terrestre (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A determinação de Cu em matrizes ambientais é de grande importância, visto que é essencial para plantas e animais, inclusive para o homem. A técnica

de absorção atômica é muito eficiente para se determinar este elemento. O Cu inclusive é o elemento usado para se otimizar os equipamentos. Através do módulo chama é possível avaliar uma gama bem significativa de amostras por se tratar de um metal muitas vezes encontrado na faixa de concentração de  $\text{mg kg}^{-1}$  acima do limite de detecção do FAAS. Amostras com baixos teores, na faixa de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , como, por exemplo, em amostras de água, devem ser analisadas por GFAAS com obtenção de bons resultados.

A curva analítica para a determinação de Cu abrange a faixa de 0 a 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,25; 0,50; 1,0; 5,0; 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ . As absorbâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 13 e mostram que houve linearidade com as concentrações adotadas ( $r = 0,9972$ ).

Figura 13 - Valores de absorbância em função das soluções de Cu analisadas no FAAS.

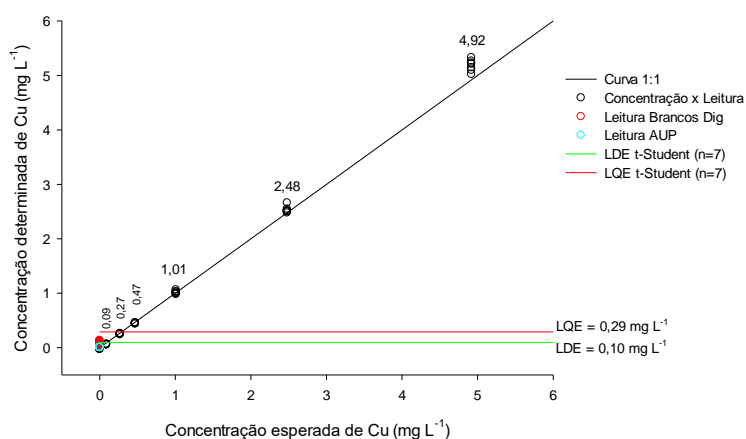


Através dos resultados da Figura 13, verifica-se que a concentração de Cu de  $4,88 \text{ mg L}^{-1}$  produziu uma absorbância de 0,53, indicando um ótimo

desempenho do equipamento, que pode ser explicado pela troca do nebulizador (TABELA 4).

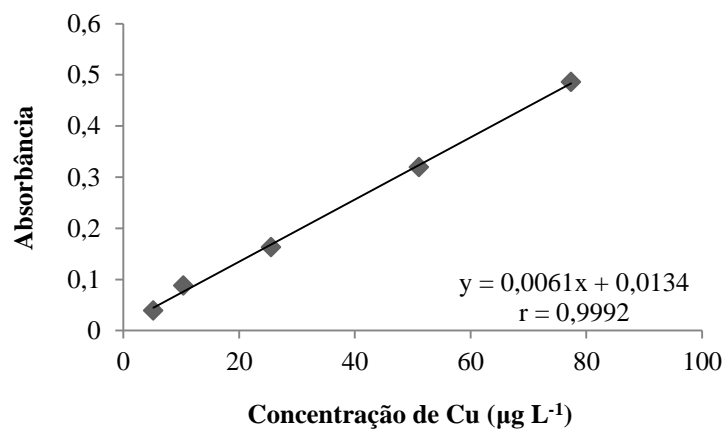
Na Figura 14, são mostradas as determinações de Cu por atomização na chama. Verifica-se um comportamento linear nas determinações, o que normalmente é esperado para Cu.

Figura 14 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cu em atomização por chama de ar-acetileno.



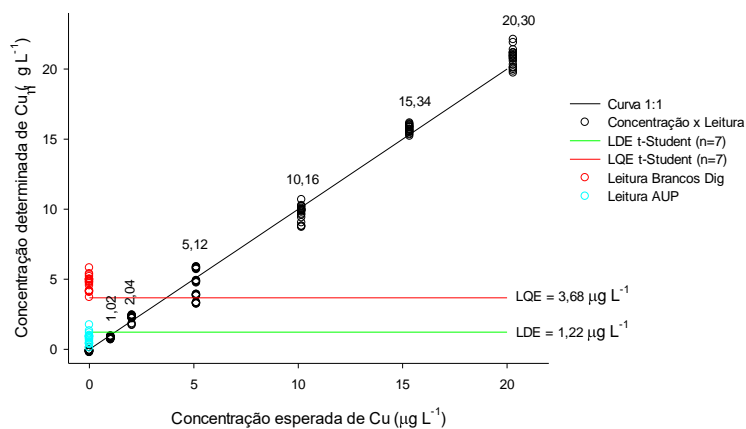
A curva analítica para a determinação de Cu via atomização eletrotérmica abrange a faixa de 0 a  $75,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , com os seguintes pontos 0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 15. O coeficiente de correlação foi de 0,9992, mostrando linearidade entre as variáveis estudadas.

Figura 15 - Valores de absorvância em função das soluções de Cu analisadas no GFAAS.



Na Figura 16, observa-se que os valores encontrados para as amostras de água ultrapura e branco digerido variaram muito. Sendo que as determinações do branco digerido ficaram acima do LQE, o que sugere que esses valores devem ser descontados dos teores encontrados para as amostras analisadas. Outro ponto importante, também constatado na determinação de Cu, via forno de grafite, foi a linearidade apresentada entre as concentrações.

Figura 16 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cu em atomização eletrotérmica.



Nas Tabelas 11 e 12, são apresentados os LD e LQ para a leitura de Cu em amostras em branco, com sete e 20 leituras calculados pelas fórmulas de *t* de *Student* e pelo coeficiente da curva analítica e em amostras de branco digerido calculados da mesma maneira.

Tabela 11 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cu.

Cobre	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
<i>t</i> de <i>Student</i> (n= 7)	0,0964	0,2893	1,2257	3,6770
<i>t</i> de <i>Student</i> (n= 20)	0,0065	0,0195	1,7383	5,4149
Curva analítica (n =7)	0,0682	0,2274	0,8896	2,9654
Curva analítica (n =20)	0,0043	0,0142	1,4572	4,8575

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 12 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cu.

Cobre	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0864	0,2543	0,8456	2,5369
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,1645	0,4935	6,0745	18,2236
Curva analítica (n =7)	0,0755	0,2516	1,3937	4,6455
Curva analítica (n =20)	0,0531	0,1770	1,4834	4,9445

\*LDM = Limite de Detecção do Método; LQM = Limite de Quantificação do Método.

Lima et al. (2010), em um trabalho sobre a determinação de Cu por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução em amplo intervalo de concentração sem necessidade de diluições sucessivas, encontraram um limite de detecção de 21 µg L<sup>-1</sup>, ou seja, 0,021 mg L<sup>-1</sup>, calculado segundo a IUPAC e utilizando 12 leituras. O LQ, embora não tenha sido apresentado, seria de 0,070 mg L<sup>-1</sup>. Os teores encontrados por Lima et al. (2010) são maiores que os valores calculados com 20 leituras e menores que os com sete leituras encontrados neste trabalho, o que pode ser explicado em função do número de leituras realizadas (12).

Como observado nas Tabelas 11 e 12, os LDM são maiores que os LDE para a determinação de Cu. Embora as diferenças entre os limites calculados para chama não tenham tido uma diferença aparentemente significativa, no forno de grafite, essa diferença foi maior, por se tratar de concentrações na ordem de 1.000 vezes mais baixas, o que ressalta qualquer interferência no processo de preparo das amostras.

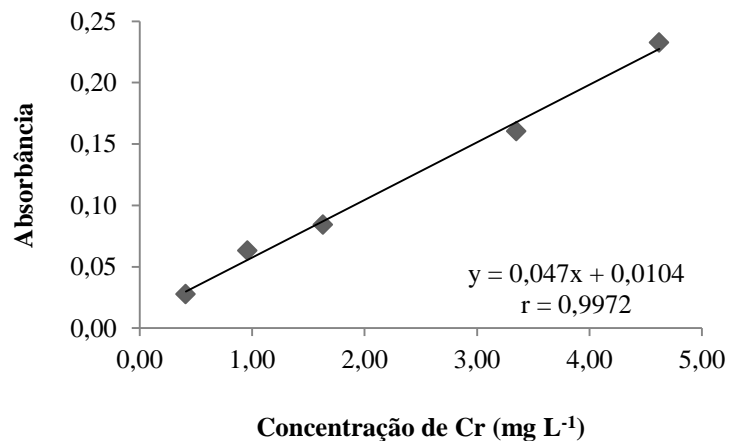
Quanto à atomização via forno de grafite, Caldas et al. (2014) obtiveram os seguintes limites para o Cu, calculados a partir da leitura de 10 amostras em branco: LD = 3 × desvio-padrão e LQ = 10 × desvio-padrão. Neste caso, o LD e o LQ foram iguais a 0,08 µg L<sup>-1</sup> e 0,27 µg L<sup>-1</sup> respectivamente. Já para os limites calculados utilizando a sensibilidade da curva analítica, o LD e o LQ foram mais elevados, LD = 0,52 µg L<sup>-1</sup> e LQ = 1,7 µg L<sup>-1</sup>. Ao contrário do observado por

Caldas et al. (2014), no presente trabalho, isto não ocorreu. Como observado, os limites encontrados por Caldas et al. (2014) foram menores que os obtidos neste trabalho. Essa diferença pode ser devida ao modelo e marca de equipamento de espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica utilizado.

### 5.5 Cromo

A curva analítica para a determinação de Cr abrange a faixa de 0 a 5,0 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 mg L<sup>-1</sup>. Houve linearidade entre os dados com um  $r = 0,9972$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 17 e as leituras das amostras de água ultrapura e de branco digerido, juntamente com os LDE e LQE são apresentados na Figura 18.

Figura 17 - Valores de absorvância em função das soluções de Cr analisadas no FAAS.

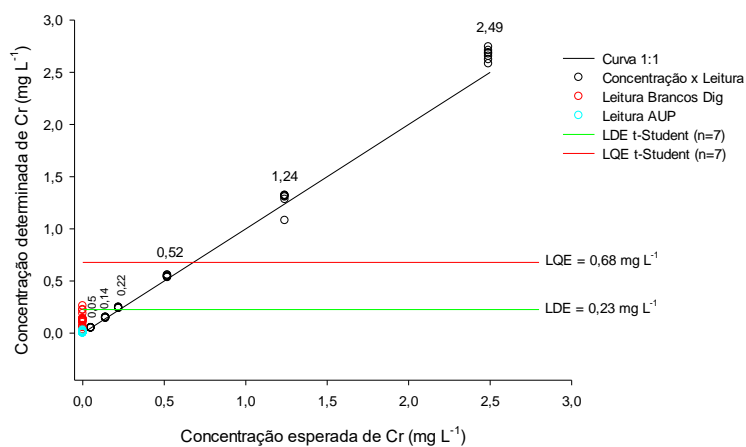


O cromo é um dos elementos mais sujeito a interferências, por formar óxidos refratários que dificultam sua determinação. Ao comparar as Figuras 17 e 18, verifica-se que o primeiro ponto da curva analítica mostrado na Figura 17



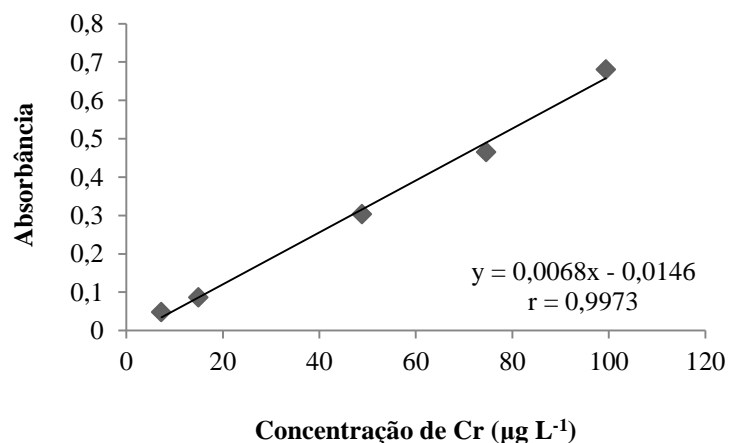
está abaixo do LQE indicado na Figura 18. Apesar disso, há uma linearidade nas concentrações estudadas.

Figura 18 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cr em atomização por chama de ar-acetileno.



A curva analítica para determinação de Cr via atomização por forno de grafite abrange a faixa de 7,5 a 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com os seguintes pontos 0; 7,5; 15,0; 50,0; 75,0 e 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Valores de absorbância em função das soluções de Cr analisadas no GFAAS.



Os resultados dos cálculos para os limites de detecção e de quantificação do equipamento e do método utilizado estão esquematizados nas Tabelas 13 e 14. Pode-se verificar que houve um comportamento distinto entre os limites calculados para o equipamento e para o método. À medida que se aumentou o número de amostras analisadas para o limite de detecção e quantificação do equipamento, houve uma diminuição nos valores, enquanto para os limites de detecção e quantificação do método, o mesmo não ocorreu.

Tabela 13 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Cr.

Cromo	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,2262	0,6785	1,3810	4,1430
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0249	0,0748	0,2084	8,9722
Curva analítica (n =7)	0,2191	0,7303	0,9011	3,4977
Curva analítica (n =20)	0,0342	0,1139	0,0990	8,4161

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 14 - Limites de detecção e de quantificação do método para Cr.

Cromo	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,2007	0,6020	7,3910	22,1730
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,2864	0,8593	7,2711	21,8133
Curva analítica (n =7)	0,1654	0,5514	0,6243	2,0811
Curva analítica (n =20)	3,7328	12,4428	4,2832	14,2773

\*LDM = Limite de Detecção do Método; LQM = Limite de Quantificação do Método.

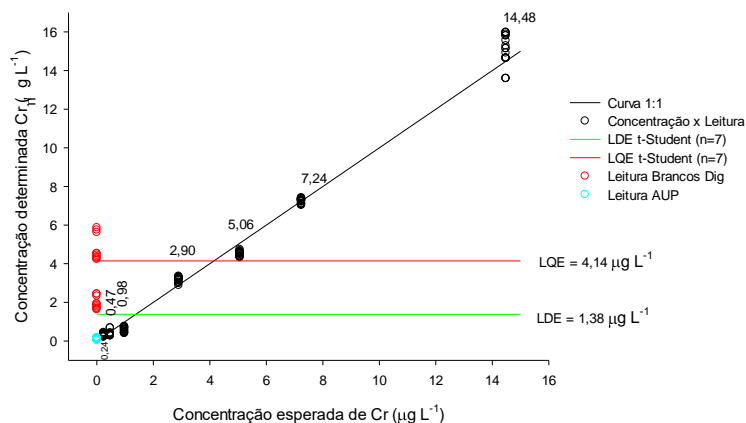
No trabalho conduzido por Mesquita (2014), foram encontrados limites de detecção e de quantificação de 0,0035 e 0,0078 mg L<sup>-1</sup> respectivamente para a atomização por chama FAAS. Não foi indicada a fórmula utilizada para o cálculo destes limites. Estes limites são bem menores que os encontrados no presente trabalho, chegando a ser quase 100 vezes menores. Esta diferença de valores é difícil de ser explicada, tendo em vista que não foi especificado o modelo do equipamento de absorção atômica utilizado. Contudo, o equipamento usado no presente trabalho apresenta absorbâncias de Cr baixas, o que aumenta os valores dos limites de detecção.

Andrade e Silva (2015) verificaram que a partir da concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> de Fe a porcentagem de recuperação de Cr fica abaixo do critério de aceitação estabelecido pelo método (85 a 115%) quando utilizado atomização por chama de ar/acetileno. Observou-se, ainda, que a interferência do Fe é mais acentuada para as menores concentrações de Cr. Com a troca da chama de ar/acetileno pela de óxido nitroso/acetileno, a interferência do Fe é corrigida, e a porcentagem de recuperação atende os critérios de aceitação, inclusive para baixas concentrações de Cr.

Oliveira (2006) desenvolveu procedimentos analíticos para a determinação direta de Mn, Pb e Cr total em águas de produção provenientes da indústria de petróleo, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e encontrou limites de detecção de 0,15 µg L<sup>-1</sup>; 2,00 µg L<sup>-1</sup> e 0,40 µg L<sup>-1</sup>

para Mn, Pb e Cr respectivamente. O limite obtido por Oliveira (2006) para Cr está dentro da faixa de limites calculados neste trabalho, embora a autora tenha utilizado uma metodologia de adição de diferentes concentrações de ácido fluorídrico juntamente com o modificador de Pd durante a etapa de injeção da amostra no tubo de grafite. A autora sugere que a adição do HF favorece a eliminação da matriz salina antes da etapa de atomização.

Figura 20 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para Cr por atomização eletrotérmica.



Para a determinação de Cr via atomização eletrotérmica, o primeiro ponto da curva analítica (FIGURA 19) ficou acima do LQE, tal como pode ser verificado na Figura 20. As leituras das amostras em branco digerido mostraram um alto desvio-padrão, ficaram acima do LDE, o que ressalta a importância de se descontar os valores do branco das leituras das amostras.

## 5.6 Ferro

O Fe é um elemento químico conhecido, utilizado amplamente pelo homem desde os tempos pré-históricos, e relativamente abundante no universo. Possui peso molecular de 55,847, número atômico 26 e densidade de  $7,87 \text{ g dm}^{-3}$ .

A análise de Fe por absorção atômica, geralmente ocorre, em sua maioria, via atomização por chama, tendo em vista que as concentrações deste elemento em amostras de solos e sedimentos brasileiros normalmente ficam bem acima dos limites de quantificação do equipamento. Independente do modo de atomização, o Fe é um elemento de fácil determinação e que apresenta boa reprodutibilidade e boa recuperação quando se utilizam materiais certificados. Na determinação de Fe por FAAS, emprega-se o comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,2 nm, chama oxidante e lâmpada de cátodo oco.

Na Tabela 15, são mostrados os limites de detecção e de quantificação do equipamento para atomização por chama ar-acetileno e por forno de grafite. Nota-se que há uma grande diferença entre os limites calculados quando se usam sete e 20 leituras das amostras em branco. No entanto, essa diferença diminui quando se considera o mesmo número de amostras e se varia apenas a fórmula de cálculo. Isso acontece tanto para os limites em chama, quanto para os em forno de grafite. Mais uma vez, pode-se afirmar que à medida que se aumenta o número de amostras lidas, ou seja, maior  $n$ , há forte tendência em se diminuir o desvio-padrão das leituras e, conseqüentemente, os limites calculados. No caso específico do elemento Fe, o aumento de leituras proporcionou uma diminuição nos valores dos limites. De acordo com as Tabelas 15 e 16, observa-se que os LDE e LDM, para atomização em chama ar-acetileno, não apresentaram grande variação. No entanto, para a atomização em forno de grafite, esses valores foram bem discrepantes. Isso sugere que em baixas concentrações de Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) há

uma maior variação nas determinações do elemento e conseqüentemente maior desvio-padrão.

Tabela 15 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Fe

Ferro	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,4559	1,3677	1,5379	4,6137
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0231	0,0693	2,9907	8,9722
Curva analítica (n =7)	0,2442	0,8142	1,0493	3,4977
Curva analítica (n =20)	0,0142	0,0474	2,5248	8,4161

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 16 - Limites de detecção e de quantificação do método para Fe.

Ferro	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,3081	0,9242	6,6913	20,0740
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,1059	0,3176	7,5579	22,6736
Curva analítica (n =7)	0,3013	1,0044	18,4727	61,5756
Curva analítica (n =20)	0,0694	0,2312	0,9095	3,0315

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

Ao serem observadas as Figuras 21 e 22, nota-se que o LQE para o Fe foi alto, se considerar o primeiro ponto analítico adotado na Figura 22. Isso sugere que é necessário adotar uma curva analítica com uma concentração mais alta para o primeiro ponto.

A curva analítica para a determinação de Fe abrange a faixa de 0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 mg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 22, mostrando que o equipamento está muito sensível para a detecção de Fe, o que pode ser devido à troca do nebulizador, conforme explicado anteriormente. De qualquer forma, uma maior absorvância leva a um menor limite de detecção.

Figura 21 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Fe em atomização por chama de ar-acetileno.

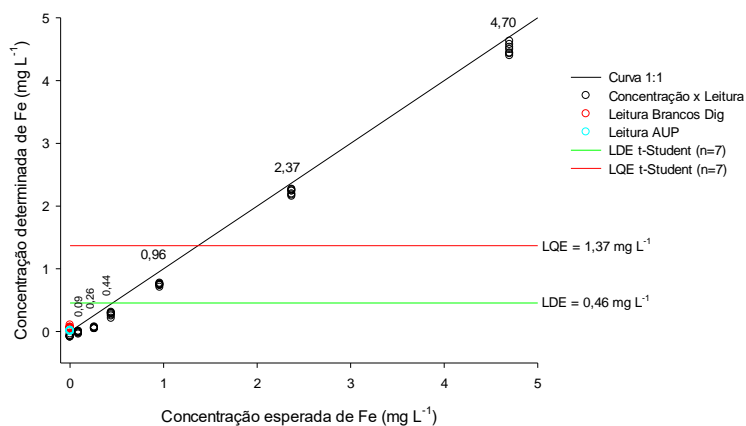
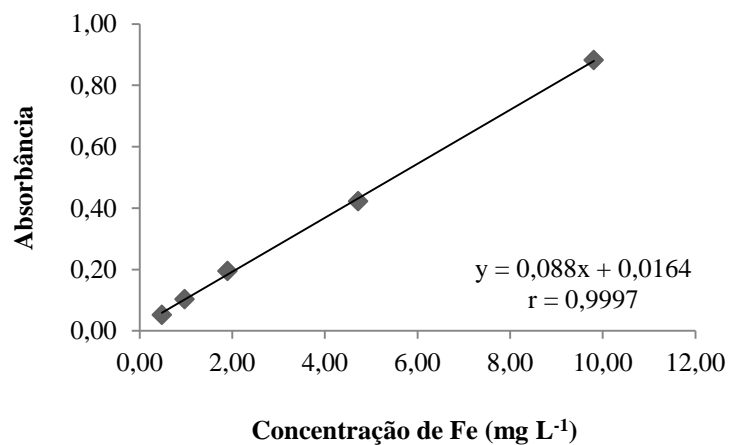


Figura 22 - Valores de absorbância em função das soluções de Fe analisadas no FAAS.



Pelizaro, Nogueira e Carapelli (2007), ao estudarem os teores totais de Fe presentes em amostras de sangue, soro e plasma, encontraram um limite de detecção da metodologia, via chama de ar-acetileno, de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , o que indica que o limite de detecção do equipamento seria ainda mais baixo. O comprimento

de onda utilizado por estes autores foi de 372 nm, que é menos sensível que o de 248,3 nm. Infelizmente, não foi informado o número de leituras utilizado para o cálculo do limite de detecção. Mesmo assim, ao se comparar o limite obtido por esses autores com o deste trabalho calculado com 20 amostras, praticamente não houve diferença. Para os limites calculados com sete amostras, pelas duas fórmulas, houve uma diferença grande em relação aos limites encontrados por Pelizaro, Nogueira e Carapelli (2007).

A curva analítica para a determinação de Fe via atomização por forno de grafite abrange a faixa de 5,0 a 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com os seguintes pontos 0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 e 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Valores de absorvância em função das soluções de Fe analisadas no GFAAS.

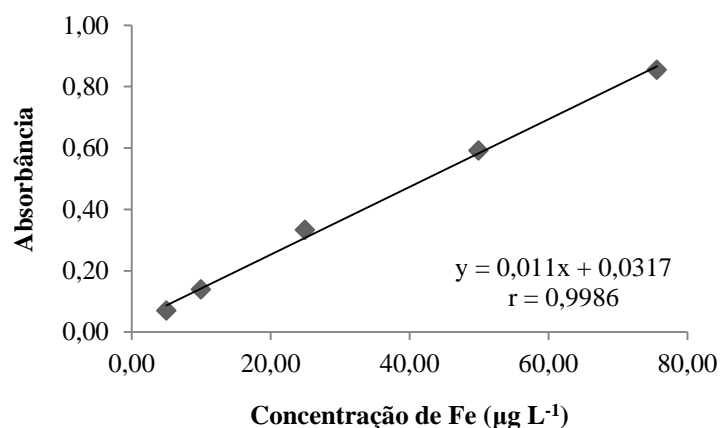
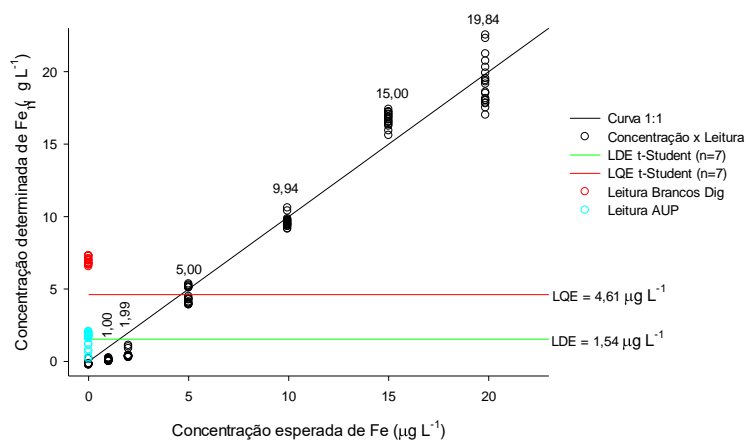




Figura 24 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Fe em atomização eletrotérmica.



Observando-se a Tabela 1 e a Figura 23, verifica-se que a sensibilidade do Fe está muito acima do indicado como ideal. Mesmo com o ajuste de alguns parâmetros da técnica, como temperatura de pirólise e atomização, não se conseguiu atingir um valor mais próximo ao indicado para a absorvância deste elemento.

De acordo com a Figura 24, nota-se que as leituras do branco digerido estão acima do LQE. Talvez pela sensibilidade apresentada nesta técnica, a diferença entre as leituras das amostras de AUP e de branco digerido sejam detectadas.

Ghisi et al. (2011) propuseram um procedimento analítico simples para análise de Fe em espectrometria de absorção atômica eletrotérmica para biodiesel, consistindo da mistura de uma alíquota da amostra com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) aquecido a 90 °C durante cinco minutos. Segundo os autores, a alta temperatura de pirólise adotada, de 1.000 °C, certamente ajudou a minimizar potenciais interferências. Os limites de detecção e quantificação foram 24 e 73 µg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Nesse trabalho, o limite de detecção

(LD) e o limite de quantificação (LQ) foram definidos como as razões  $3s/b$  e  $10s/b$ , respectivamente, em que  $s$  é o desvio-padrão de 10 medições do branco e  $b$  é a inclinação da curva de calibração.

Em comparação com os limites desta dissertação, os valores apresentados no trabalho de Ghisi et al. (2011) foram superiores. A diferença é que tais autores utilizaram uma temperatura de pirólise de  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto a utilizada no presente estudo foi de  $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que talvez tenha possibilitado essa diferença com a eliminação de possíveis interferentes e maior taxa de absorção. No entanto, vale destacar que Ghisi et al. (2011) não especificaram se os limites apresentados são referentes ao do equipamento ou ao do método utilizado.

Na perspectiva de aumentar a precisão, baixar os limites de detecção e dosar simultaneamente vários elementos juntamente com o Fe em solos, alguns laboratórios optam pelo uso da espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES), e nesse sentido, Milagres et al. (2007) compararam as técnicas de dosagem ICP e EAA quanto à precisão, à reprodutibilidade e magnitude dos teores de Fe e outros micronutrientes usando vários extratores. Nas dosagens de Fe, tanto o ICP quanto o EAA apresentaram boa precisão e reprodutibilidade utilizando os extratores utilizados Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA-TEA.

## **5.7 Manganês**

O Mn apresenta número atômico 25, massa atômica de 54,938, é um metal de transição do grupo VIIB da Tabela Periódica. É um metal abundante, correspondendo a aproximadamente 0,1% da crosta terrestre. Entre os metais pesados, somente o Fe é mais abundante.

Os limites de detecção e de quantificação do equipamento e do método para o elemento Mn estão relatados nas Tabelas 17 e 18. Verifica-se que houve

certa tendência, assim como nos demais elementos estudados, de se diminuir os valores dos limites, quando se aumentou o número de amostras em branco, o que se deve ao menor desvio-padrão obtido nas leituras.

A curva analítica para a determinação de Mn abrange a faixa de 0 a 5,0 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 mg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 25.

Tabela 17 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Mn.

Manganês	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0279	0,0836	0,9686	2,9058
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0108	0,0324	1,8860	5,6578
Curva analítica (n =7)	0,0134	0,0447	0,8204	2,7346
Curva analítica (n =20)	0,0079	0,0265	0,2522	0,8406

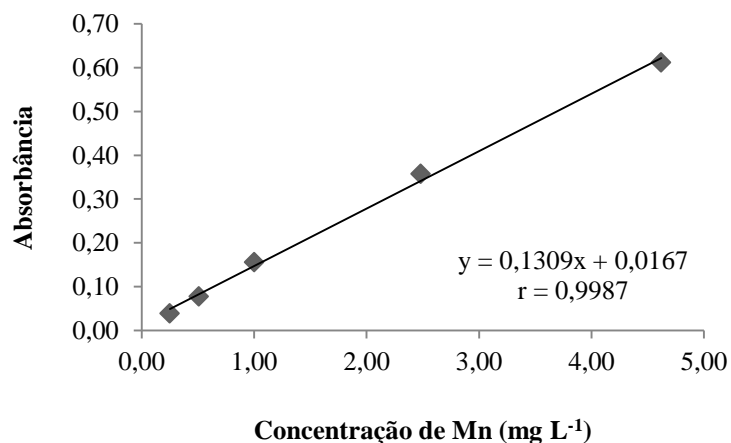
\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 18 - Limites de detecção e de quantificação do método para Mn.

Manganês	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0141	0,0423	0,8667	2,6002
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0314	0,0943	9,4782	28,4347
Curva analítica (n =7)	0,0095	0,0316	0,2656	0,8854
Curva analítica (n =20)	0,0282	0,0940	4,0255	13,3516

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

Figura 25 - Valores de absorvância em função das soluções de Mn analisadas no FAAS.



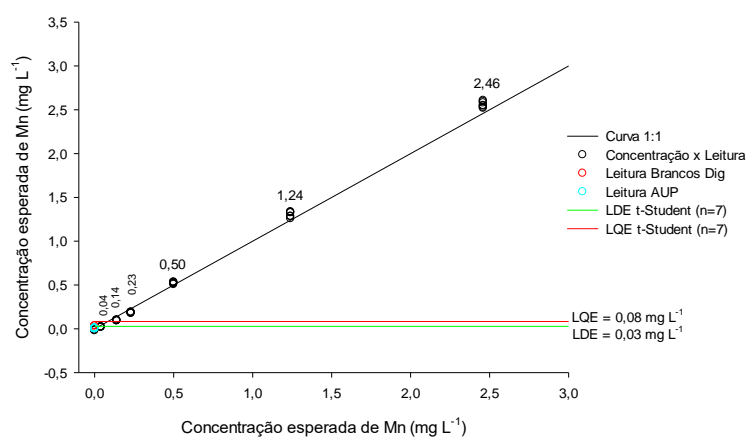
Comparando os limites de detecção encontrados para atomização por chama com o trabalho de Silva et al. (2008), é possível verificar que o limite de  $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$  encontrado por eles é maior que o obtido no presente estudo. Silva et al. (2008) fizeram a determinação de Cu, Mn e Fe em amostras de frutos do mar. O método de cálculo do limite de detecção usado por esses autores seguiu a fórmula da IUPAC, na qual se leva em consideração o desvio-padrão de 10 leituras de amostras em branco. Outra vez, pode-se inferir que essas diferenças são relativas ao número de amostras consideradas para o cálculo.

Araújo et al. (2007) ao determinarem Mn em farinha de trigo usando a técnica de FAAS, encontraram um limite de detecção de  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$  e um limite de quantificação de  $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo a acurácia das análises confirmada com o uso de três materiais certificados de farinha de arroz. Apesar de todo o cuidado descrito no artigo, os limites obtidos no presente trabalho foram ainda menores que os informados pelos autores.

A Figura 26 traz os limites de detecção e de quantificação destacados juntamente com as soluções com diferentes concentrações. Verifica-se que o

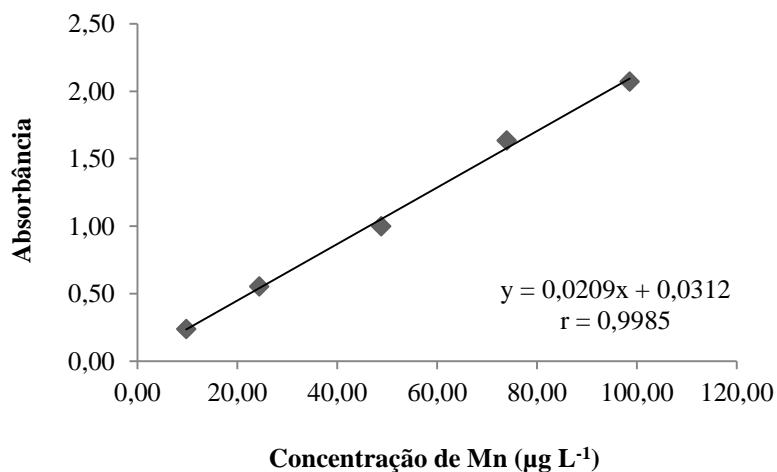
primeiro ponto da curva analítica, conforme Figura 25, se encontra acima do LQE calculado (FIGURA 26). As soluções apresentaram linearidade, além de um baixo desvio-padrão entre as leituras. Desta forma, sugere-se que o primeiro ponto da curva analítica pode ser ainda menor.

Figura 26 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Mn em atomização por chama de ar-acetileno.



A curva analítica para a determinação de Mn via atomização por forno de grafite abrange a faixa de 10,0 a 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com os seguintes pontos 0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 27.

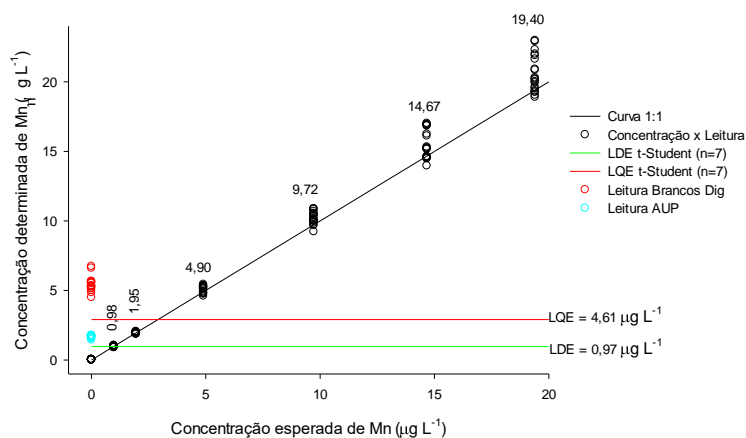
Figura 27 - Valores de absorvância em função das soluções de Mn analisadas no GFAAS.



Loureiro et al. (2007) apresentaram um método simples, rápido e sensível para determinação de Mn em amostras de fezes e alimentos para peixes através da GFAAS pela introdução direta de suspensões para dentro do tubo de grafite, e encontraram LOD de  $28 \mu\text{g kg}^{-1}$  e um LQ de  $92 \mu\text{g kg}^{-1}$  quando se usou suspensão de fezes ou alimentos para animais. Estes cálculos foram feitos com base em 20 leituras de amostras em branco. Os limites encontrados por estes autores foram bem maiores que os obtidos no presente trabalho.

O menor ponto de calibração de Mn é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , preparado com água ultrapura, tal como mostrado na Figura 27. Quando se considera a Figura 28, as concentrações de Mn analisadas apresentam-se lineares, porém, vale salientar o alto valor do branco digerido, que assim como observado nos demais elementos deste estudo, é preciso subtrair o valor do branco digerido quando se faz a leitura de amostras.

Figura 28 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Mn em atomização eletrotérmica.



## 5.8 Níquel

O níquel é um metal prateado, que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Apresenta massa molecular de 58,69, número atômico 28, densidade de  $8,91 \text{ g dm}^{-3}$  e está presente no grupo VIII ou 10 da Tabela Periódica.

No presente estudo, conforme as Tabelas 19 e 20, os limites de detecção para Ni utilizando FAAS obtidos pela curva analítica foram similares quando utilizadas sete e 20 amostras. Já com a metodologia de cálculo utilizando os valores de t de *Student*, quando foram utilizadas sete amostras, o LDE foi superior ao valor quando utilizadas 20 amostras. Para o cálculo dos limites de quantificação (LQE) em ambas as metodologias, os valores para  $n = 7$  foram superiores. Em relação às análises no GF-AAS, nos dados tanto para LDE quanto para LQE, o uso de sete amostras no cálculo dos valores utilizando o t de *Student* e na curva analítica permitiu a obtenção de valores superiores.

Tabela 19 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Ni.

Níquel	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0978	0,2934	4,8177	14,4541
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0355	0,1064	0,6774	6,1485
Curva analítica (n =7)	0,0272	0,0907	4,1133	13,7109
Curva analítica (n =20)	0,0235	0,0782	2,0736	6,9121

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

Tabela 20 - Limites de detecção e de quantificação do método para Ni.

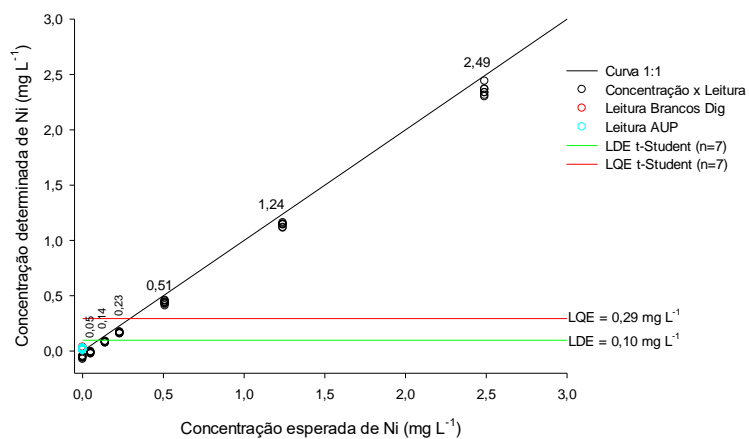
Níquel	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0977	0,2931	0,8607	2,5822
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0408	0,1224	2,2134	6,6403
Curva analítica (n =7)	0,0455	0,1517	0,8268	2,7561
Curva analítica (n =20)	0,0233	0,0778	1,2465	4,1550

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

Rosini (2006) fez uma adaptação entre o pré-tratamento da amostra e a detecção por TS-FF-AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Forno Tubular na Chama e Aerossol Térmico), conseguindo um limite de detecção para o Ni de 4,87 µg L<sup>-1</sup>, enquanto ao usar a técnica de FAAS sem pré-concentração da amostra, o limite foi de 88,2 µg L<sup>-1</sup>. O uso desta técnica de TS-FF-AAS possibilitou um limite de detecção menor que o do presente trabalho. No entanto, quando se compararam os dados obtidos com a mesma técnica, o deste trabalho foi menor.



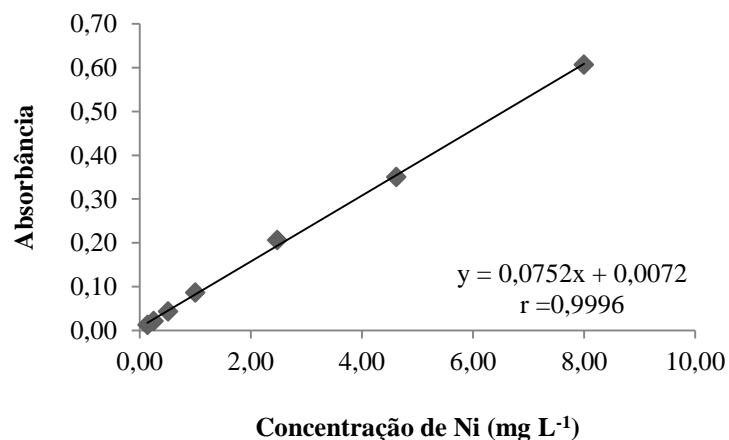
Figura 29 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Ni em atomização por chama de ar-acetileno.



Pela Figura 29, percebe-se boa linearidade nas leituras das concentrações conhecidas, bem como que o menor ponto da curva de calibração está abaixo do LQE. Baseando-se nas leituras das concentrações, há que se adotar o valor  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  como menor ponto da curva analítica.

A curva analítica para a determinação de Ni abrange a faixa de 0 a  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$  na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0 e  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 30.

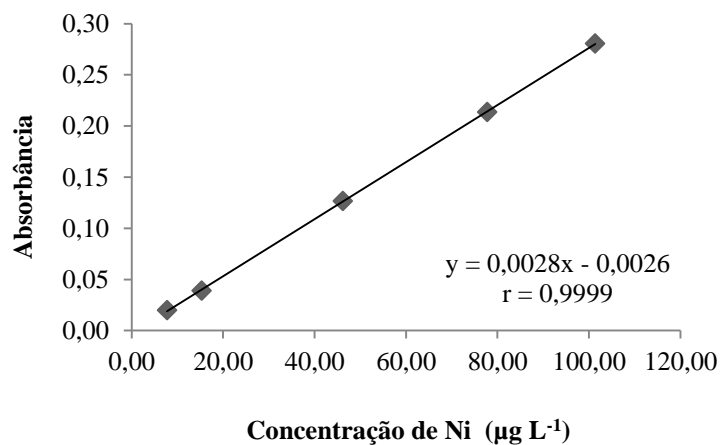
Figura 30 - Valores de absorvância em função das soluções de Ni analisadas no FAAS.



A absorvância para uma concentração de 7,0 mg L<sup>-1</sup> foi de cerca de 0,50, o que indica um valor de 250% acima do indicado pelo fabricante do equipamento, o que, de mesma maneira como ocorrido com outros elementos, pode ter sido ocasionado em função da troca do nebulizador.

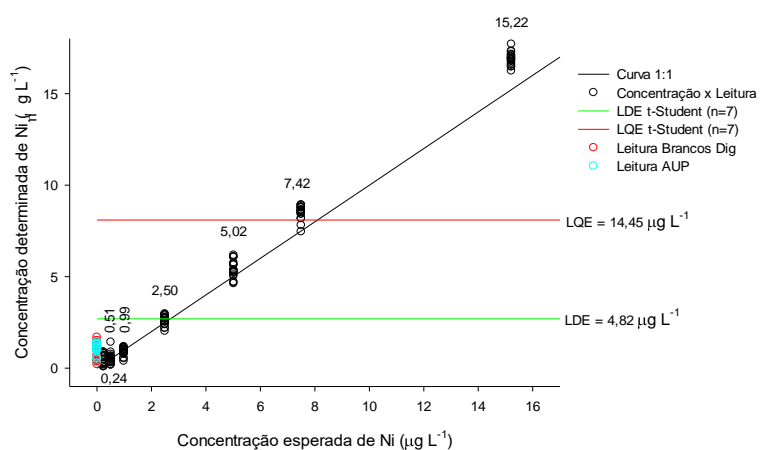
A curva analítica para a determinação de Ni via atomização por forno de grafite abrange a faixa de 7,5 a 100,0 µg L<sup>-1</sup>, com os seguintes pontos 0; 7,5; 15,0; 50,0; 75,0 e 100,0 µg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31 - Valores de absorbância em função das soluções de Ni analisadas no GFAAS.



Diferentemente do ocorrido com a atomização por chama, a concentração de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  resultou em uma absorbância abaixo do indicado como ideal pelo fabricante na atomização por forno de grafite. Mudanças na temperatura de pirólise não foram suficientes para a melhoria deste resultado.

Figura 32 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Ni por atomização eletrotérmica.



Observa-se, na Figura 32, um LQE em torno de  $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$  o que equivale ao primeiro ponto da curva de calibração, além disso, há uma linearidade satisfatória nas leituras das soluções.

Dentre as técnicas utilizadas para a análise de Ni, a espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite fornece um método simples, rápido e de baixo custo para quantificação de Ni em plantas tendo em vista que o procedimento é relativamente livre de interferentes, não necessita de modificador de matriz e é moderadamente sensível, com limite de detecção para Ni de aproximadamente  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  de tecido vegetal, sendo então aplicável para amostras de controle ambiental (ALLEN, 1989).

Álvarez e Carrillo (2012) estudaram a otimização e validação de uma metodologia rápida e simples para determinação simultânea de teores totais e disponíveis para diversos elementos-traço em sedimentos por ET-AAS e encontraram um limite de detecção para Ni de  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  em solução aquosa padrão, sendo comparável aos limites de detecção obtidos em solução de digestão total de sedimentos e de dois outros procedimentos de extração sequencial da BCR que apresentaram limites de detecção variando de 0,13 a  $0,29 \mu\text{g g}^{-1}$ . Devido aos altos fatores de diluição aplicados durante as análises de diferentes soluções, não foram observados efeitos de interferências nas matrizes.

Esses valores apresentados como limites de detecção para a técnica de GFAAS nestes dois últimos artigos citados são maiores que o maior ponto da curva analítica para o Ni usado para a calibração do equipamento deste trabalho. Além disso, os valores mostrados ultrapassam os limites de Ni encontrados para a FAAS. No entanto, este valor pode corresponder ao limite de detecção do método e não do equipamento. Comparando os resultados apresentados na Tabela 33 com os obtidos por Allen (1989) e Álvarez e Carrillo (2012), verifica-se que esses autores apresentaram limites muito altos.

Lima (2011) estudou a confiabilidade analítica e a garantia de qualidade da análise de níquel em tecido vegetal e encontrou resultados de limite de detecção do equipamento de  $0,0034 \mu\text{g g}^{-1}$ , limite de detecção do método de  $0,098 \mu\text{g g}^{-1}$  e um limite de quantificação de  $0,217 \mu\text{g g}^{-1}$  e concluiu que a técnica GFAAS é aplicável para quantificação do teor de Ni em tecido vegetal.

Paschal e Bailey (1989) determinaram Ni em urina com GFAAS utilizando a correção de Zeeman. O método foi aplicado para determinação de Ni em urina de operários e encontraram um limite de detecção calculado utilizando a fórmula de  $3 \times$  desvio-padrão das amostras em branco, obtendo aproximadamente  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os dados obtidos apóiam a utilidade do Ni urinário para monitoramento biológico.

## 5.9 Selênio

O Se está localizado na tabela VIA ou 16 da tabela periódica. Tem densidade de  $4,79 \text{ g cm}^{-3}$ , massa molecular de 78,96 e número atômico 34. Pode ser empregado como suplemento alimentar direto ou através de sua adição ao solo para absorção pelas plantas, isto decorre de sua importância para a saúde humana e animal e seu papel no ambiente (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Os valores de limite de detecção e de quantificação de Se variaram tanto em função do número de amostras utilizadas para a determinação quanto em função do método de leitura e estatísticos empregados. Estes resultados são apresentados nas tabelas 21 e 22.

Tabela 21 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Se.

Selênio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDE (mg L <sup>-1</sup> )	LQE (mg L <sup>-1</sup> )	LDE (µg L <sup>-1</sup> )	LQE (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	7,3698	22,1095	1,6726	5,0177
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,5648	1,6943	0,3201	0,9602
Curva analítica (n =7)	0,5782	1,9274	0,8213	2,7377
Curva analítica (n =20)	0,4787	1,5957	0,5872	1,9572

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.

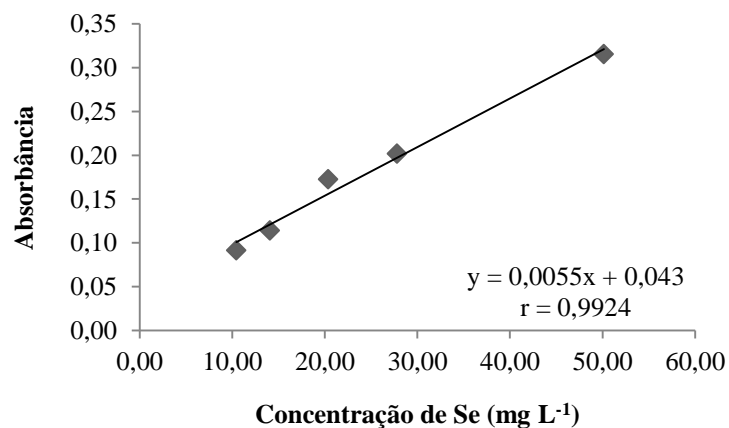
Tabela 22 - Limites de detecção e de quantificação do método para Se.

Selênio	Atomização chama ar-acetileno		Atomização forno de grafite	
	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	LQM (mg L <sup>-1</sup> )	LDM (µg L <sup>-1</sup> )	LQM (µg L <sup>-1</sup> )
t de <i>Student</i> (n= 7)	5,2723	15,8168	1,4818	4,4555
t de <i>Student</i> (n= 20)	2,2214	6,6642	1,0740	3,2218
Curva analítica (n =7)	0,7423	2,4741	0,4611	1,5370
Curva analítica (n =20)	1,1601	3,8671	1,8818	6,2725

\*LDE = Limite de Detecção do Método; LQE = Limite de Quantificação do Método.

A curva analítica para a determinação de Se abrange a faixa de 10 a 50,0 mg L<sup>-1</sup> na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 33.

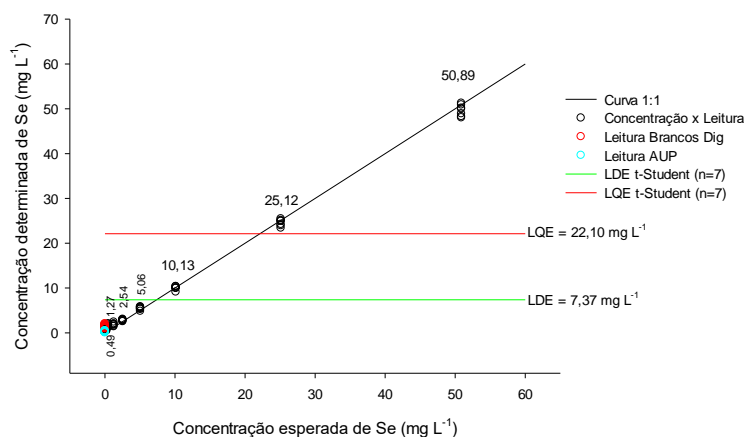
Figura 33 - Valores de absorbância em função das soluções de Se analisadas no FAAS.



Tendo como base os métodos de quantificação de Se, pode-se observar, com base nos LDE e LQE, que o método de atomização com forno de grafite proporciona uma maior precisão em leituras de Se quando em baixas concentrações. Apesar disso, o método de atomização chama ar-acetileno, apresentou LDE e LQE aceitáveis, com exceção para os valores obtidos por meio do método estatístico t de *Student* utilizando-se sete amostras para o cálculo. Os valores de LDE e LQE obtidos por ambos os métodos ficaram dentro do normalmente encontrado e relatado em literatura. Esses valores informados podem ser comparados com os obtidos neste trabalho.

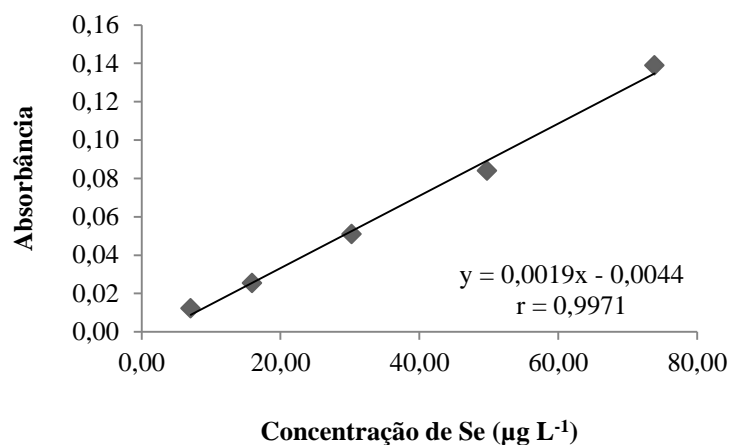
Embora a calibração do equipamento conforme Figura 33, tenha apresentado um coeficiente linear de  $r = 0,98$ ; observa-se na Figura 34 que houve uma boa linearidade na leitura das soluções com concentrações diferentes e um baixo desvio-padrão. Observa-se, também, que o alto limite de quantificação, LQE, confirma a baixa sensibilidade da técnica para a leitura de Se.

Figura 34 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Se em atomização por chama de ar-acetileno.



A curva analítica para a determinação de Se via atomização por forno de grafite abrange a faixa de 7,5 a 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com os seguintes pontos 0; 7,5; 15,0; 30,0; 50,0 e 75,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 35.

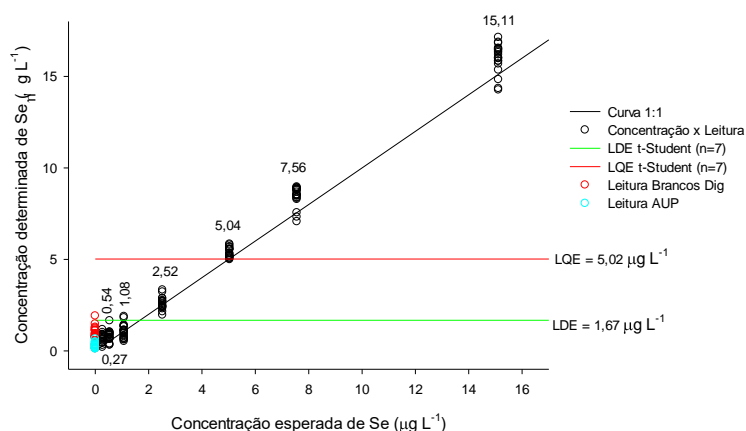
Figura 35 - Valores de absorvância em função das soluções de Se analisadas no GFAAS.





Na Figura 36 mostra a linearidade das leituras das soluções de Se. Diferentemente da leitura em chama, no forno de grafite, a sensibilidade é relativamente boa, tanto que o LQE ficou abaixo do primeiro ponto considerado para a construção da curva analítica (FIGURA 35).

Figura 36 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Se em atomização eletrotérmica.



Risher (2003), em revisão de literatura sobre quantificação de elementos-traço, apresenta LDE para Se em solos de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  em atomização em forno de grafite. Infelizmente, o autor não informou o método estatístico empregado para o cálculo. Seixas (2004) apresenta valores de LDE de 1, 2 e  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  de Se em amostras biológicas, água e solo respectivamente, quantificadas por atomização em forno de grafite.

Segundo Vidal (1984), dentre os métodos empregados para análise de baixos teores de Se, os mais adequados são a espectrofotometria, a fluorimetria, a análise por ativação de nêutrons e a absorção atômica no forno de grafite ou por geração de hidretos. Ainda segundo esse autor, a absorção atômica possui vantagens em termos de rapidez e simplicidade em comparação aos demais. Em

contrapartida, Risher (2003) afirma que a geração de hidretos AAS é mais sensível do que o forno de grafite e chama AAS para a determinação de Se em materiais de composição variável.

De acordo com Rossini (2006), baixos comprimentos de onda ( $\lambda=196,0$  nm) como o do Se causam o espalhamento de radiação, já que este espalhamento é inversamente proporcional ao comprimento de onda, o que se torna um fator limitante para a determinação de Se via FAAS. Não existem muitos trabalhos na literatura que demonstram a determinação de Se total por FAAS sem algum tipo de pré-tratamento, uma vez que essa técnica proporciona um limite de detecção mais elevado e o Se apresenta-se tipicamente em concentrações baixas, na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  em extratos de amostras em geral.

Para a determinação de Se em amostras de levedura enriquecidas com Se, Connolly, Power e Hynes (2004) utilizaram a técnica de FAAS usando digestão em frasco aberto. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 2,5 e 5,0  $\text{mg L}^{-1}$  respectivamente, o que são altos quando comparados com os LDE e LQE deste trabalho (TABELAS 21 e 22).

### **5.10 Zinco**

O Zn possui massa molecular 65,39, número atômico 30, e está localizado na família 12 ou IIB da tabela periódica. É pouco abundante na crosta terrestre e encontra-se, principalmente, na forma de esfarelita (ZnS) (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A determinação de Zn só foi possível pela técnica de atomização por chama, pois apresenta boa recuperação do padrão de referência (NIST) utilizado nas análises de amostras de solo no laboratório. Quanto à análise de Zn através da atomização eletrotérmica em GFAA, não houve como fazê-la devido à falta de estabilidade e repetitividade das leituras. A calibração é facilmente perdida, não permitindo uma sequência de leituras.

As determinações do LDE e LDM feitas com sete e 20 leituras no módulo chama, usando a fórmula do t de *Student* e a fórmula do coeficiente da curva, resultaram em valores próximos uns dos outros. Isso porque o LDE e o LDM foram baixos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) quando se considera a técnica de chama ar-acetileno, já que nessa trabalha-se com concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$  (TABELAS 23 e 24). Esses dados são comparáveis aos obtidos por Fraige, Crespilho e Rezende (2007) que utilizaram 10 leituras de amostras em branco e encontraram um LD de  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  e um LQ de  $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ . Percebe-se que, no geral, quanto maior o número de leituras mais baixo é o LDE.

Tabela 23 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Zn.

Zinco	Atomização chama ar-acetileno	
	LDE ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQE ( $\text{mg L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,1092	0,3276
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0073	0,0219
Curva analítica (n =7)	0,0500	0,1666
Curva analítica (n =20)	0,0067	0,0222

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento

Tabela 24 - Limites de detecção e de quantificação do método para Zn.

Zinco	Atomização chama ar-acetileno	
	LDM ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQM ( $\text{mg L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0805	0,2414
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0934	0,2802
Curva analítica (n =7)	0,0378	0,1259
Curva analítica (n =20)	0,0591	0,1971

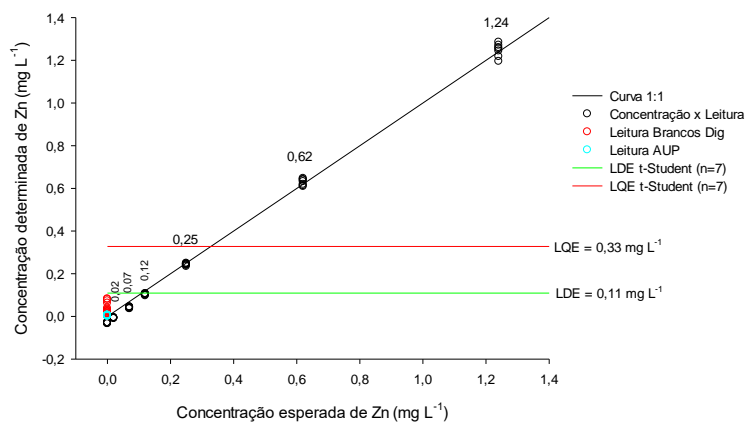
\*LDM = Limite de Detecção do Método; LQM = Limite de Quantificação do Método

Em estudo conduzido por Steponienė, Tautkus e Kazlauskas (2003), para a determinação de zinco em plantas e grãos através da FAAS, usando um espectrômetro de absorção atômica da Hitachi, modelo 170-50 e leitura no comprimento 213,8 nm, com atomização por chama de ar-acetileno, foi obtido um limite de detecção de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a determinação de Cu e Zn em

aguardente de cana, através da técnica de FAAS, Pinto et al. (2005) utilizaram um método analítico rápido, simples e eficiente usando a calibração por ajuste de matriz (solução aquosa com 40% v/v em etanol) e um espectrômetro de absorção atômica Hitachi Z-8200 (Mitorika, Ibaraki, Japão) com correção de fundo por efeito Zeeman polarizado, com o uso de lâmpadas de cátodo oco para Cu e Zn, ambas da Hitachi, operando a 10 mA. A leitura de Zn foi feita no comprimento de onda de 213,9 nm, com uma fenda de 1,3 nm. Os autores encontraram limites de detecção de 0,06 e 0,006 mg L<sup>-1</sup> para Cu e Zn respectivamente.

Como pode ser observado, pequenas diferenças nos ajustes dos espectrofotômetros, podem causar diferenças significativas nos valores dos limites de detecção, assim como verificado nestes dois estudos de Pinto et al. (2005) e Steponienė, Tautkus e Kazlauskas (2003). No primeiro estudo citado para a determinação de Zn, os autores encontraram valores bem próximos aos apresentados neste trabalho, ao contrário do observado no segundo estudo, em que os autores encontraram um limite de detecção para Zn cerca de 10 vezes menor.

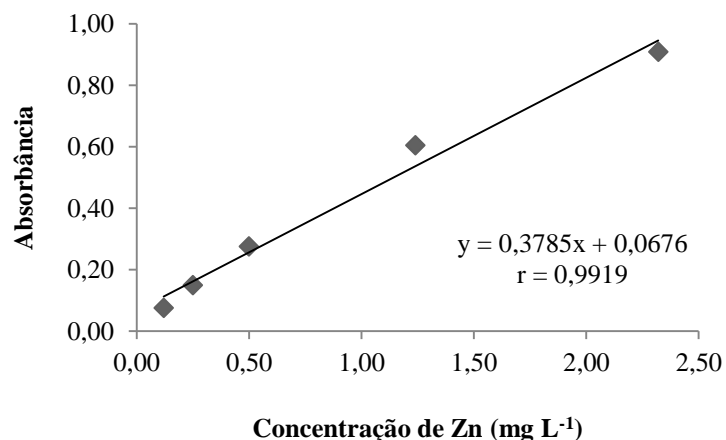
Figura 37 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Zn em atomização por chama de ar-acetileno.



Através das Figuras 37 e 38, observa-se que o menor ponto da curva analítica está abaixo do LQE. No entanto esse fato, no caso específico do Zn, é pontual, podendo não se repetir em um novo cálculo de limites, tendo que o Zn é um elemento de fácil determinação.

A curva analítica para a determinação de Zn abrange a faixa de 0,10 a 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  na chama de ar-acetileno, com os seguintes pontos 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,25 e 2,50  $\text{mg L}^{-1}$ . As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Valores de absorvância em função das soluções de Zn analisadas no FAAS.



Com os resultados apresentados na Figura 38, verifica-se que a concentração de 1,24 mg L<sup>-1</sup> forneceu uma absorvância de 0,60; enquanto a absorvância indicada para 1,0 mg L<sup>-1</sup> seria 0,20. Isso mostra que a troca do nebulizador influenciou praticamente todas as determinações realizadas.

### 5.11 Mercúrio

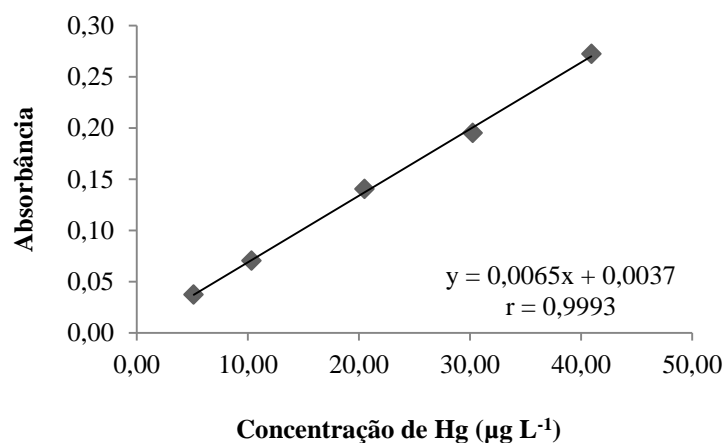
O Hg é um elemento químico da família do Zn, localizado na coluna 12 ou IIB da tabela periódica. É o único metal líquido nas condições normais de temperatura e pressão. É um metal pesado de aspecto argênteo e inodoro. Possui massa molecular de 200,59, número atômico 80 e densidade de 13,6 g dm<sup>-3</sup> (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A curva analítica para a determinação de Hg por geração de hidretos HGAAS abrange a faixa de 5,0 a 40,0 µg L<sup>-1</sup>, com os seguintes pontos 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 µg L<sup>-1</sup>. As absorvâncias obtidas neste trabalho estão apresentadas na Figura 38.

Pelos resultados de absorvância mostrados na Figura 38, para a curva analítica de Hg, observa-se que o equipamento está bem otimizado. Vale

ressaltar que, para se obter essa condição ideal de trabalho e de ajuste do equipamento, os padrões analíticos devem ser preparados no dia da análise, pois através de várias análises realizadas, percebeu-se que curvas analíticas feitas antes das leituras e armazenadas em geladeira, não produziram bons resultados de absorvância, perdendo, até mesmo, a linearidade da curva analítica.

Figura 39 - Valores de absorvância em função das soluções de Hg analisadas no HGAAS.



Na Figura 40, observam-se os limites LDE e LQE para Hg. Segundo os teores da curva adotados para as análises, o primeiro ponto da curva analítica é de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , o que demonstra que além da linearidade, o Hg é um elemento que apresentou um limite de detecção muito baixo.

Figura 40 - Limites de detecção e quantificação e curva analítica para o Hg em atomização por gerador de hidretos.

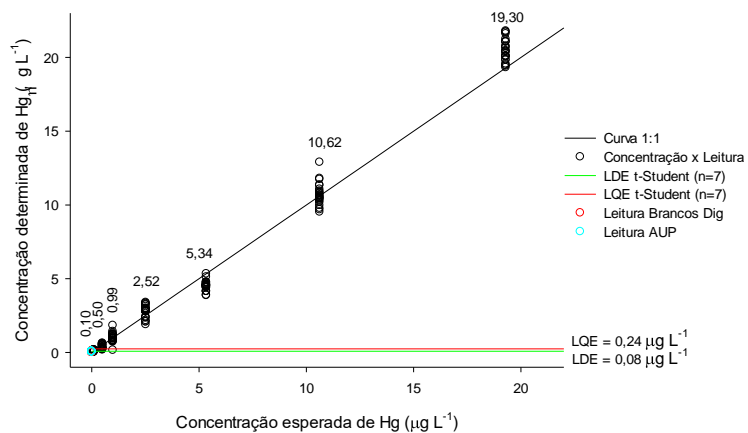


Tabela 25 - Limites de detecção e de quantificação do equipamento para Hg.

Mercúrio	Atomização gerador de hidretos	
	LDE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,0811	0,2432
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,0801	0,2402
Curva analítica (n =7)	0,0220	0,0733
Curva analítica (n =20)	0,0242	0,0806

\*LDE = Limite de Detecção do Equipamento; LQE = Limite de Quantificação do Equipamento.



Tabela 26 - Limites de detecção e de quantificação do método para Hg.

Mercúrio	Atomização gerador de hidretos	
	LDM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
t de <i>Student</i> (n= 7)	0,1618	0,4853
t de <i>Student</i> (n= 20)	0,1228	0,3683
Curva analítica (n =7)	0,7225	2,4084
Curva analítica (n =20)	0,4548	1,5161

\*LDM = Limite de Detecção do Método; LQM = Limite de Quantificação do Método.

Através da análise das Tabelas 25 e 26, observa-se uma significativa diferença entre os limites de detecção e de quantificação do equipamento e do método. Por se tratar da mesma técnica e considerando a alteração apenas das amostras utilizadas para as leituras, pode-se afirmar que o aumento encontrado nos limites de detecção do método deve-se a uma possível contaminação durante o processo de digestão e filtragem das amostras.

Carvalho (2011) obteve LDM de  $1,10 \mu\text{g L}^{-1}$  para a determinação de Hg em amostras de solo do Cerrado brasileiro, usando as mesmas condições e equipamento descritos no presente trabalho. A comparação com os resultados dessa autora mostram que houve melhorias desde então, que podem ser atribuídas ao uso de reagentes mais puros, de melhor qualidade, à experiência dos técnicos, aos melhores ajustes dos parâmetros do equipamento, além de maior rigor na qualidade das análises.

Campos (2001), ao utilizar o sistema de gerador de hidretos para a determinação de Hg em amostras de cabelos humanos, encontrou limite de detecção do equipamento, calculado através da fórmula que usa o desvio-padrão e a inclinação da curva analítica, de  $0,251 \mu\text{g L}^{-1}$ . Embora a autora não tenha mencionado quais amostras (brancos ou água ultrapura) foram usadas para o cálculo, os limites do presente trabalho chegam a ser até 10 vezes menores que os de Campos (2001). Mais uma vez, observa-se que, o presente trabalho apresenta limites de detecção e de quantificação para Hg muito baixos, o que ajuda na garantia da acurácia das análises.

Em trabalho conduzido por Barbour (2007), visando à avaliação crítica de métodos analíticos para a determinação de As e Hg em amostras de ácido sulfúrico em uma metalurgia de cobre, encontrou limite de detecção do equipamento ao utilizar a técnica analítica HGAAS, de  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , usando para o cálculo a fórmula de três vezes o desvio-padrão da leitura de amostras em branco. Este trabalho corrobora com os resultados encontrados no presente estudo.

## 6 CONCLUSÕES

A determinação dos limites de detecção e de quantificação é crítica para a responsável mensuração de elementos-traço. Houve dificuldade em se comparar os resultados desta dissertação com os dados publicados na literatura, pois muitos trabalhos na área ambiental ou agrícola não trazem essa informação. Todo trabalho deveria fornecer todas as condições operacionais em que foi realizado e, também, os métodos de determinação dos limites e todas as variáveis possíveis que irão influenciar os resultados.

De forma geral, os limites de detecção e de quantificação encontrados neste trabalho desenvolvido no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do DCS-UFLA, demonstraram que a metodologia e os ajustes adotados para as análises ambientais realizadas refletem um bom desempenho do laboratório, diminuindo as incertezas das medidas. No entanto, se faz necessário um contínuo monitoramento de todas as etapas das análises para não se perder a qualidade e facilitar a correção de possíveis variações. Com este trabalho, foi criada uma base modelo que poderá ser usada para se calcular os limites para as análises a serem realizadas nas condições deste laboratório.

Para alguns elementos, os limites de detecção e de quantificação foram menores quando utilizadas 20 amostras de branco, enquanto para outros, os melhores resultados foram para sete amostras, sendo esta variação observada em função das fórmulas de t-Student ou da curva analítica adotadas para o cálculo.

O uso de amostras de branco digerido é importante por fornecer informações essenciais sobre possíveis contaminações durante as análises. Neste trabalho, isto foi evidente para os elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb (na determinação via forno de grafite) e Cr (via determinação chama de acetileno).

Um fator limitante para garantia do controle de qualidade dos dados analíticos envolve, além de reagentes de alta pureza, a capacitação do corpo

técnico, permitindo que cada servidor saiba operar e explorar bem todas as possibilidades do equipamento e das técnicas empregadas.

## REFERÊNCIAS

ALLEN, S. E. **Chemical analysis ecological materials**. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Blackwell Scientific, 1989. 380 p.

ÁLVAREZ, M. A.; CARRILLO, G. Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS). **Talanta**, Amsterdam, v. 97, p. 505-512, Aug. 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Baltimore: United Book, 1998. 1368 p.

ANDRADE, A. C. O. S.; SILVA, D. G. Interferências do ferro para determinação de cromo por espectrometria de absorção atômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 8., 2015, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, 2015. 1 CD-ROM.

ANDRADE, M. G. et al. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I, fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 6, p. 1879-1888, 2009.

ARAUJO, R. G. O. et al. Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 101, n. 1, p. 397-400, 2007.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BAKER, A. J. M. et al. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 11, p. 41-49, 1994.

BARBOUR, R. **Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre**. 2007. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos". Brasília, DF, 2003. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/349509/Consolidado%2Bde%2Bnormas%2BCOBIO.pdf/3122249b-48cb-47aa-be78-76f3129a62ba>>. Acesso em: 10 out. 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 14 set. 2015.

CALDAS, L. F. S. et al. Avaliação de diferentes métodos para a determinação de cobre em óleo mineral isolante por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 5, p. 776-782, 2014.

CAMPOS, M. S. **Estudo da correlação mercúrio-selênio em amostras de cabelos de índios Wari**. 2001. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

CARVALHO, G. S. **Efeito de resíduos siderúrgicos no cultivo de arroz irrigado por inundação: comparação de extratores e disponibilidade de elementos-traço**. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

CARVALHO, G. S. **Selênio e mercúrio em solos sob Cerrado nativo**. 2011. 93 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CHANG, A. C. et al. Sequential extraction of soil heavy metal following a sludge application. **Journal Environment Quality**, Madison, v. 13, n. 1, p. 33-38, 1984.

CHENG, M.; MA, L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, Fayetteville, v. 65. p. 491-499, 2001.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

CONNOLLY, C. D.; POWER, R. F.; HYNES, M. J. Validation of method for total selenium determination in yeast by flame atomic absorption spectrometry. **Biological Trace Elements Research**, New York, v. 100, n. 1, p. 87-94, 2004.

ELMER, P. **User's guide**: Perkin Elmer instruments: technical documentation. Berlin: Federal Republic of Germany, 2000. 300 p.

FERNANDES, K. G. et al. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 249-252, 2003.

FRAGA, M. V. B. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para a especiação química de arsênio e determinação de elementos traço em arroz**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FRAIGE, K.; CRESPILO, F.; REZENDE, M. O. O. Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 588-591, 2007.

FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. **Quality assurance in analytical chemistry**. New York: VCH, 1995. 238 p.

GHISI, M. et al. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. **Microchemical Journal**, London, v. 98, n. 1, p. 62-65, 2011.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 4, p. 345-390, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 886 p.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

HOODA, P. S. **Trace elements in soil**. London: Wiley, 2010. 616 p.

IMOTO, M. N.; FREITAS, R. J. S. de. Determinação dos limites de detecção (Ld) e quantificação (Lq) em análise de resíduos de pesticidas organohalogenados por cromatografia em fase gasosa. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 18, p. 35-44, 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Comissão Técnica de Química CT05. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008: revisão 03. Brasília, DF, 2010. 20 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Comissão Técnica de Química CT05. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008: revisão 04. Brasília, DF, 2011. 19 p.

INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE. **Guia para aceitação de calibrações em laboratórios químicos**: guia LAB/G01. 3. ed. Caparica, 2000. 11 p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Analytical chemistry division commission on analytical nomenclature + nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Pure & Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 10, p. 1699-1723, 1995.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Chemistry and human health division clinical chemistry: “heavy metals”, a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 331 p.

LIMA, R. T. et al. Determination of copper at wide range concentrations using instrumental features of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Eclética Química**, Araraquara, v. 35, n. 4, p. 87-92, 2010.

LIMA, V. S. **Confiabilidade analítica e garantia da qualidade da análise de níquel em tecido vegetal**. 2011. 32 p. Monografia (Graduação em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LOUREIRO, V. R. et al. Manganese determination by GFAAS in feces and fish feed slurries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 6, p. 1235-1241, 2007.



MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 139-156, 2001.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão - GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Goiânia, Goiás, 2014.

MILAGRES, J. J. de M. et al. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 3, p. 237-245, 2007.

MINAS GERAIS. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Inventário de áreas suspeitas de contaminação e contaminadas no Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2010. 23 p.

MINAS GERAIS. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Valores orientadores**. Disponível em: <<http://www.feam.br/noticias/1/1356-valores-orientadores>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

MIRABI, A.; DALIRANDEH, Z.; RAD, A. S. Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 381, p. 138-144, May 2015.

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES. **Format and content of test methods and procedures for validation of chemical test methods**. Sydney, 1997.

OLIVEIRA, F. M. **CQA - Controle de Qualidade Analítica**. Salvador: Labwin, 2006. 24 p.

ONO, F. B. et al. Arsenic bioaccessibility in a gold mining area: a health risk assessment for children. **Environmental Geochemistry and Health**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 457-465, 2012.

ONO, F. B. et al. Replication of an IVG protocol to estimate bioaccessible arsenic in materials from a gold mining area in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, p. 1355-1360, 2009.

OSÓRIO NETO, E. **Espectrofotometria de absorção atômica**. Belo Horizonte: Edição do Autor, 1996. 160 p.

PASCHAL, D. C.; BAILEY, G. G. Determination of nickel in urine with graphite furnace AAS using zeeman correction. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 89, n. 1, p. 305-310, 1989.

PELIZARO, C. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; CARAPELLI, R. Determinação de ferro em sangue, soro e plasma por espectrometria de absorção atômica com chama. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 14., 2007, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA Pecuária Sudeste, 2007. 1 CD-ROM.

PENHA, H. G. V. **Impacto ambiental de elementos-traço em solos adubados com fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto em longo prazo**. 2015. 99 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JÚNIOR, H. A. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 39, n. 4, p. 1048-1057, 2015.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

PINTO, F. G. et al. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Revista Analytica**, Rio de Janeiro, n. 17, p. 48-50, jun./jul. 2005.

RAMPAZZO, R. T. et al. Determinação de cádmio em café verde e torrado por amostragem direta de sólidos usando GF AAS. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA PUC-RS, 9., 2008, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2008. p. 1-3.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma revisão crítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 396-405, 2002.

RIBEIRO, F. A. L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

RISHER, J. **Toxicological profile for selenium**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2003. 418 p.

ROSINI, F. **Avaliação do comportamento dos elementos Ni, Rb e Se por espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico**. 2006. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 1107-1111, 2008.

SANTOS, L. M. G. **Estudo de diferentes técnicas da Espectrometria de Absorção Atômica na determinação de elementos inorgânicos em matrizes de interesse sanitário**. 2009. 126 p. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária)-Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2009.

SCATAMACHIA, D. S. **Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e amostragem direta em superfície metálica para a determinação de bário**. 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SEIXAS, T. G. **Selênio total em tecidos de quatro diferentes organismos marinhos da Baía de Guanabara, RJ, Brasil**. 2004. 121 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

SILVA, E. G. P. et al. Fast method for the determination of copper, manganese and iron in seafood samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, p. 259-263, 2008.

SILVA JUNIOR, A. I.; CASELLA, R. J.; BIDART, M. A. F. **Absorção atômica**. Rio de Janeiro: Ed. IFRJ, 2006. 17 p.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic, 1995. 267 p.

STEPONÉNIENÉ, L.; TAUTKUS, S.; KAZLAUSKAS, R. Determination of zinc in plants and grains by atomic absorption spectrometry. **Chemija**, Vilnius, v. 14, n. 2, p. 99-102, 2003.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, p. 835-855, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW-846**. Washington, 1998.

VANGRONVELD, J.; COLPAERT, J. V.; TICHELEN, K. K. van. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physicochemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 94, p. 131-140, 1997.

VIDAL, M. F. C. **Determinação de selênio em material biológico por espectrofotometria de absorção atômica no forno de grafite e por geração de vapor**. 1984. 69 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1984.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta, Part B**, Melbourne, v. 7, p. 108-117, 1955.

WELZ, B.; SPELING, M. **Atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 p.

WINTER, M. **The University of Sheffield and WebElements UK**. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cadmium**. Geneva, 1992. (Environmental Health Criteria, 134). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>>. Acesso em: 10 out. 2016.

XU, H. et al. Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 25, p. S45-S49, 2013.

ZHONG, W. S.; REN, T.; ZHAO, L. J. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Food and Drug Analysis**, New York, v. 24, n. 1, p. 46-55, Jan. 2016.