



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio Mesquita Filho”



Instituto de Química de Araraquara

Tese de Doutorado

**“Desenvolvimento de métodos analíticos para a
determinação de As, Cu e Pb em cachaça por
espectrometria de absorção atômica em forno de
grafite”**

Naise Mary Caldas

Outubro
2008

Naise Mary Caldas

**Desenvolvimento de métodos analíticos para a
determinação de As, Cu e Pb em cachaça por
espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química, área de concentração Química
Analítica.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

**Araraquara
2008**

Naise Mary Caldas

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 02 de outubro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
(Orientador)
Instituto de Química
UNESP - Araraquara.

Prof. Dr. João Bosco Faria
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP – Araraquara

Prof. Dr. Fernando Barbosa Junior
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
USP - Ribeirão Preto

Prof. Dr. Marco Aurelio Zezzi Arruda
Instituto de Química
UNICAMP - Campinas

Dr^a Vera Akiko Maihara
Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNEN - São Paulo

Agradeço a Deus, por estar ao meu lado nos bons momentos e me sustentar nos momentos difíceis, dando-me força e perseverança de continuar no bom caminho, mesmo quando os obstáculos pareciam intransponíveis.

Dedico este trabalho...

... aos meu queridos pais,

Pedro Araújo e Socorro Caldas,

em reconhecimento de tantas renúncias a si mesmos em favor da

minha educação, pelas palavras encorajadoras, pelo amor

incondicional e por tanto zelo.

Agradeço...

... a **Deus** que em Sua sabedoria e infinita bondade concedeu-nos o mais maravilhoso bem: a vida.

... aos meus pais, **Pedro** e **Socorro**, pelo incessante apoio e conforto que em momento algum me deixaram faltar.

... aos meus irmãos **Nayana** e **Nayro** pelos quais tenho tanto apreço.

... ao Prof. Dr. **José Anchieta Gomes Neto**, pela oportunidade de realização deste trabalho e pelos ensinamentos transmitidos.

... aos meus **amigos do Laboratório de Espectroanalítica e Automação**: Adriana Oliveira (Drika), Beatriz Ambrozini (Bia), Carolina Freschi (Carol), Gian Freschi (Gian), Jorge Raposo Jr. (Raposo), Marielsa Petrovich (Amorrrr), Patrícia Dametto (Pati), Roberta Borges (Robertinha), Silvana Ruella (Sil), Simone Reder (Beeein), Vanessa Pezza (Vanessa), Volnei Amorim Filho (Vorrinei), pela ajuda ora silenciosa, ora com bons conselhos e incentivos.

... aos **amigos**: Alessandra Lucrédio (Leleco), Amanda Garcia (Amandinha), Amanda Arthur (Amandalhes), Ariane Zanon (Ari), Bianca Cerruti (Bibi), Cassandra Sanches (Cá), Daniel Lucrédio (Dani), Fabiana Lobo (Fabs), Fernanda Pollo (Fer), Ivan Arthur (Ivanhos), Joyce Cristale (Fanta), José Rufino (Zé) Marcelo Ribeiro (Má), pelo carinho e momentos agradáveis durante minha estadia no interior Paulista. Obrigada por tornarem meus dias mais felizes!

... aos conterrâneos *Edivan Vieira, Janildo Magalhães e Francisco Lima (Chicão)*, pelo apoio, sugestões , incentivos.

... aos *professores e funcionários do Instituto de Química*, pelos ensinamentos e por todo o auxílio e disposição em colaborar com este trabalho.

... a *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes)* pela bolsa concedida.

... a todos que de uma ou outra forma incentivaram ou ajudaram na realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca e que, esquivando-nos do sofrimento, perdemos também a felicidade.

A dor é inevitável. O sofrimento é opcional.

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

Írídio, Ru e W com e sem co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram avaliados para a determinação simultânea de As, Cu e Pb em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Írídio com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, foram selecionados como os melhores modificadores.

Para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ curvas analíticas foram construídas em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) acidificada a 0,2% (v/v) HNO_3 nos intervalos de 0 - 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0 - 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu e 0 - 60,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. As massas características foram de 32 pg As, 95 pg Cu e 29 pg Pb, e o tempo de vida útil do tubo foi 520 ciclos de aquecimento. O limite de detecção do método foi de 1,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 140 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, e 0,90 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. As recuperações das amostras de cachaça enriquecidas variaram de 96% a 106% (As), 92% a 108% (Cu) e 97% a 104% (Pb). O desvio padrão relativo ($n=12$) foi $\leq 4,6\%$, $\leq 13,3\%$, $\leq 8,4\%$ para As, Cu e Pb, respectivamente.

Para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ soluções analíticas para As, Cu, e Pb foram preparadas em 10% (v/v) etanol + 5,0 mg L^{-1} Ca, Mg, Na, e K acidificados a 0,2% (v/v) HNO_3 nos intervalos de concentração de: 0 - 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e 0 - 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu. As massas características foram de 16 pg As, 119 pg Cu, e 28 pg Pb e o tempo de vida útil do tubo de grafite foi de aproximadamente 450 ciclos de aquecimento. O limite de detecção do método foi de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu e 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. As recuperações das amostras de cachaça enriquecidas com As, Cu e Pb variaram de 94% a 110% (As), 97% a 106% (Cu) e 92% a 108% (Pb). O desvio padrão relativo ($n=12$) foi $\leq 1,0\%$, $\leq 8,3\%$, $\leq 2,7\%$ para As, Cu e Pb, respectivamente.

Bismuto e Sb foram utilizados como padrões internos para minimizar efeitos de matriz na determinação direta e simultânea de As, Cu, e Pb empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Todas as amostras de cachaça foram diluídas (1+1, v/v) e acidificadas a 0,2% (v/v) HNO_3 . As curvas analíticas (0,5 - 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 10 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu e 0,5 - 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb) foram construídas usando-se a razão $A^{\text{As}}/A^{\text{Sb}}$, $A^{\text{Cu}}/A^{\text{Bi}}$ e

A^{Pb}/A^{Bi} (absorbância do analito pela absorbância do padrão interno) *versus* concentração do As, Cu ou Pb. As massas características foram 30 pg As, 274 pg Cu e 39 pg Pb e o tempo de vida útil do tubo foi de aproximadamente 760 ciclos de aquecimento. As recuperações de As, Cu e Pb variaram de 98% a 109%, 97% a 108% e 98% a 104% com padrão interno e de 48% a 54%, 53% a 92% e 62% a 97% sem padrão interno, respectivamente. Os limites de detecção foram de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu e 0.49 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. Os desvios padrões relativos ($n=12$) para uma amostra contendo 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, e 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb foram 1,6%, 1,0%, e 1,8% (com padrão interno) e 4,3%, 5,2%, e 5,5% (sem padrão interno).

Os métodos propostos por este trabalho foram aplicados na determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em 36 cachaças e as mesmas amostras também foram determinadas por ICP-MS. Os testes estatísticos *t de student* e *F* mostraram que os resultados foram concordantes entre os métodos ao nível de 95% de confiança.

Palavras-chave: As, Cu, Pb, cachaça, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; modificadores permanentes; padronização interna.

ABSTRACT

Palladium plus magnesium nitrates with and without permanent modifiers (Ir, Ru, W) were evaluated for the simultaneous determination of As, Cu and Pb in cachaça by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS).

Iridium coated platform with co-injection of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and W coated platform with co-injection of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ were elected as the optimum surface modification. For Ir-coated platform with co-injection of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ analytical curves in diluted cachaça (1+1, v/v) containing 0.2% (v/v) HNO_3 in the 0 - 30.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0 - 1.50 mg L^{-1} and 0 - 60.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ intervals were obtained for As, Cu and Pb respectively. Characteristic masses were 32 pg As, 95 pg Cu and 29 pg Pb. Lifetime of the tube was around 520 firings. The detection limit was 1.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 140 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, and 0.90 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. Recoveries of spiked samples varied from 96% to 106% (As), 92% to 108% (Cu) and 97% to 104% (Pb). The relative standard deviations ($n=12$) were typically 4.6%, 13.3%, 8.4% for As, Cu, and Pb, respectively.

For W-coated platform with co-injection of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, analytical solutions in the 0 - 20.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0 - 2.00 mg L^{-1} Cu and 0 - 20.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb were prepared in 10% (v/v) ethanol plus 5.0 mg L^{-1} Ca, Mg, Na, K and acidified to 0.2% (v/v) HNO_3 . Characteristic masses were 16 pg As, 119 pg Cu, and 28 pg Pb. The graphite tube lifetime was *ca.* 450 firings. Limits of detection were 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, and 0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. Recoveries of the spiked samples varied from 94% to 110% As, 97% to 106% Cu, and 92% to 108% Pb. The relative standard deviations ($n=12$) were 4,6%, 13,3% and 8,4% for As, Cu, and Pb, respectively.

Bismuth and Sb were employed as internal standards (IS) to minimize matrix effects on the direct and simultaneous determination of As, Cu, and Pb using W-coated platform with co-injection of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ as modifier. Calibration curves within the 0.5 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 100 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu and 0.5 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb intervals were built up using the ratios $A^{\text{As}}/A^{\text{Sb}}$, $A^{\text{Cu}}/A^{\text{Bi}}$, and $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (analyte absorbance to IS absorbance) *versus* As, Cu or Pb concentration. Characteristic masses were 30 pg As, 274 pg Cu and 39 pg Pb. The graphite tube

lifetime was *ca.* 760 firings. Recoveries of As, Cu and Pb added to cachaça samples varied from 98% to 109%, 97% to 108%, and 98% to 104% with internal standardization and from 48% to 54%, 53% to 92%, and 62% to 97% without internal standardization. Limits of detection were 0.09 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 22 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu and 0.49 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. The relative standard deviations ($n=12$) for a sample containing 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, and 8.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb were 1.6%, 1.0%, and 1.8% (with internal standardization) and 4.3%, 5.2%, and 5.5% (without internal standardization).

All methods proposed here were applied in the direct and simultaneous determination of As, Cu e Pb in 36 cachaça samples, which were also analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results obtained by GF AAS were in agreement with those obtained by ICP-MS at 95% confidence level (paired t-test).

Keywords: As; Cu; Pb; cachaça; graphite furnace atomic spectrometry; permanent modifiers; internal standardization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica.....30
- Figura 2.** Diagrama com os principais componentes ópticos do espectrômetro utilizado. As letras entre parênteses correspondem a (a) lâmpadas HCLs ou EDLs; (b) espelhos; (c) tubos de grafite THGA; (d) fenda; (e) sistema dispersor (prisma e grade de difração Echelle); (f) detector de estado sólido.51
- Figura 3.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ir como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 600°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....70
- Figura 4.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ir como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....71
- Figura 5.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ru como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1000°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.72
- Figura 6.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ru como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....73

- Figura 7.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 600°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.74
- Figura 8.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de W como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....75
- Figura 9.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.76
- Figura 10.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.76
- Figura 11.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....77
- Figura 12.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.78

- Figura 13.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ru com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1000°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....79
- Figura 14.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ru com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.80
- Figura 15.** Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.....81
- Figura 16.** Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.81
- Figura 17.** Efeito da variação da concentração (0-20 mg L^{-1}) de sódio (A), magnésio (B), cálcio (C), potássio (D), etanol (E) e da mistura de interferentes em 10% (v/v) de etanol (F) na absorbância de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As (■), $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb (▣) e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu (□) em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 , utilizando o modificador químico Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$86
- Figura 18.** Curvas analíticas para os analitos As (A), Cu (B) e Pb (C) empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos e (■) 0,2% (v/v) HNO_3 , (●) amostra de cachaça 01, (▲) amostra de cachaça 02, (▼) amostra de cachaça 03.88

- Figura 19.** Curvas analíticas de para As (A), Cu (B) e Pb (C) em cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO₃ na presença de Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico.....90
- Figura 20.** Efeito da variação da concentração (0 - 20 mg L⁻¹) de cálcio (A), potássio (B), sódio (C), magnésio (D), etanol (E) e a mistura de interferentes em 10% (v/v) de etanol (F) na absorvância de 20 µg L⁻¹ As (■), 20 µg L⁻¹ Pb (▣) e 100 µg L⁻¹ Cu (□) acidificado a 0,2 mol L⁻¹ HNO₃, utilizando o modificador químico W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂.....96
- Figura 21.** Curvas analíticas para os analitos As (A), Cu (B) e Pb (C) empregando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificadores e (■) 0,2% (v/v) HNO₃, (●) amostra de cachaça 01, (▲) amostra de cachaça 02, (▼) 5,0 mg L⁻¹ da mistura dos interferentes Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ + 10% (v/v) etanol.....98
- Figura 22.** Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) construídas em meio 5,0 mg L⁻¹ Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ e Na⁺ + 10% (v/v) etanol em 0,2% (v/v) HNO₃ e obtidos em presença de W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador.....100
- Figura 23.** Curvas de temperatura de pirólise (a) e de atomização (b) referentes a 25 µg L⁻¹ As e Pb, 0,5 mg L⁻¹ Cu e 50 µg L⁻¹ Sb e Bi em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO₃ empregando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1100°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9.110
- Figura 24.** Efeito da temperatura de pirólise (a) e atomização (b) na absorvância dos pares As-Sb (■), Cu-Bi (▲) e Pb-Bi (●) empregando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico.111

- Figura 25.** Curvas de temperatura de pirólise (a) e de atomização (b) referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb e Bi em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1100°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9. 112
- Figura 26.** Efeito da temperatura de pirólise (a) e atomização (b) na absorvância dos pares As-Sb (■), Cu-Bi (▲) e Pb-Bi (●) empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico 113
- Figura 27.** Gráficos de correlação referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb em meio de 0,2% (v/v) HNO_3 e cachaça (1+1, v/v) empregando o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Linha contínua e tracejada demonstram a situação experimental e ideal, respectivamente. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9. A: absorvância integrada. 116
- Figura 28.** Correlação entre as absorvâncias de As e Sb (A), Cu e Bi (B) e Pb e Bi (C) e a razão das absorvâncias em diferentes amostras de cachaça. Absorvâncias referentes a cachaça (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb. 118
- Figura 29.** Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) obtidas em meio de 0,2% (v/v) HNO_3 (■), amostra de cachaça 01 (●) amostra de cachaça 02 (▲) e amostra de cachaça 03 (▼) empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Programa de aquecimento conforme Tabela 9. A: absorvância integrada. 120
- Figura 30.** Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) obtidas com a aplicação da padronização interna em meio de 0,2% (v/v) HNO_3 (■), amostra de cachaça 01 (●) amostra de cachaça 02 (▲) e amostra de cachaça 03 (▼) empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Programa de aquecimento conforme a Tabela 9. A: absorvância integrada. 122

Figura 31. Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) em meio 0,2% (v/v) HNO₃ construídas via padronização interna e em presença de W e co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico. A: absorvância integrada.124

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Limites máximos permitidos para alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos em aguardentes de cana e nas cachaças.27
- Tabela 2.** Razão N^*/N_0 e a dependência com a temperatura e comprimento de onda.....29
- Tabela 3.** Trabalhos científicos publicados envolvendo a padronização interna em GF AAS.....47
- Tabela 4.** Condições operacionais das fontes primárias de radiação.52
- Tabela 5.** Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando diferentes modificadores químicos.58
- Tabela 6.** Programa de aquecimento do tubo de grafite usado para depositar os modificadores permanentes Ir, Ru e W.....59
- Tabela 7.** Programa de aquecimento do tubo de grafite empregado no tratamento térmico do tubo de grafite THGA para o modificador W.....59
- Tabela 8.** Seqüência de parâmetros e ações realizadas pelo amostrador automático no tratamento térmico do tubo de grafite THGA para o modificador W.....60
- Tabela 9.** Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos e W com co-injeção de $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ ou Ir com co-injeção de $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ como modificadores químicos.63
- Tabela 10.** Valores de temperatura de pirólise (T_p) e de atomização (T_a), de massa característica (m_0), de desvio padrão relativo (RSD) e de intensidade de fundo (BG) obtidos para As, Cu e Pb em presença de diferentes modificadores.....83

- Tabela 11.** Resultados dos teores e dos desvios padrão relativo ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.....91
- Tabela 12.** Coeficiente angular (B) e coeficiente de correlação (R^2) referentes as curvas analíticas representadas na Figura 19 para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$92
- Tabela 13.** Resultados da recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidos com o modificador químico Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem a RSD ($n=4$) das médias.....93
- Tabela 14.** Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.....94
- Tabela 15.** Resultados ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.101
- Tabela 16.** Coeficiente angular (B), coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) referente às curvas analíticas representadas na Figura 19 para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$102
- Tabela 17.** Resultados de recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidas com o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.103
- Tabela 18.** Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.....105
- Tabela 19.** Parâmetros físico-químicos para As e Sb e seus óxidos e cloretos.....108
- Tabela 20.** Parâmetros físico-químicos para Bi, Cu e Pb e seus óxidos e cloretos109

- Tabela 21.** Valores de temperatura de pirólise (T_p) e atomização (T_a), de massa característica (m_0), de desvio padrão relativo (RSD) e de intensidade de fundo (BG) obtidos para As, Bi, Cu, Pb e Sb em presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$115
- Tabela 22.** Coeficientes angulares (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas sem padronização interna para As, Cu e Pb obtidos com modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$119
- Tabela 23.** Coeficientes angulares (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas com padronização interna para As, Cu e Pb obtidos com modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$123
- Tabela 24.** Resultados ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e padronização interna. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias. ...125
- Tabela 25.** Coeficiente angular (B), coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) referentes as curvas analíticas de As, Cu e Pb utilizando a padronização interna e obtidos com o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$126
- Tabela 26.** Resultados da recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidos com os modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Número entre parênteses correspondem ao RSD das médias.127
- Tabela 27.** Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e a padronização interna.128
- Tabela 28.** Resultados ($n=3$) da determinação de As, Cu e Pb em cachaça por ICP-MS. Números entre parênteses referentes ao RSD das médias.130

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Absorbância integrada
AAS	Espectrometria de absorção atômica , do acrônimo em inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama , do acrônimo em inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite , do acrônimo em inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
SIMAAS	Espectrometria de absorção atômica simultânea , do acrônimo em inglês <i>Simultaneous Multi-element Atomic Absorption Spectrometry</i>
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução com fonte contínua , do acrônimo em inglês <i>High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
THGA	Tubo de grafite com aquecimento transversal , do acrônimo em inglês <i>Transversely-Heated Graphite Atomizer</i>
HGA	Tubo de grafite com aquecimento longitudinal , do acrônimo em inglês <i>Heated Graphite Atomizer</i>
STPF	Forno com plataforma e temperatura estabilizada , do acrônimo em inglês <i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i>
HCL	Lâmpada de cátodo oco , do acrônimo em inglês <i>Hollow Cathode Lamp</i>
EDL	Lâmpada de Descarga sem eletrodo , do acrônimo em inglês <i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
Tp	Temperatura de pirólise

Ta	Temperatura de atomização
ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado , do acrônimo em inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ETV-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico , do acrônimo em inglês <i>Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ID-ETV-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com vaporizador eletrotérmico e calibração por diluição isotópica , do acrônimo em inglês <i>Isotope Dilution Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Isotope Dilution</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado , do acrônimo em inglês <i>Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectroscopy</i>
SD	Desvio padrão , do acrônimo em inglês <i>Standard Deviation</i>
RSD	Desvio padrão relativo , do acrônimo em inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
m ₀	Massa característica
LOD	Limite de detecção , do acrônimo em inglês <i>Limit of Detection</i>
LOQ	Limite de quantificação , do acrônimo em inglês <i>Limit of Quantification</i>
R ²	Coefficiente de correlação
BG	Sinal de fundo , do inglês <i>Background</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1. Aguardente de cana-de-açúcar	26
1.2. Princípios básicos da espectrometria de absorção	28
1.3. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	31
1.4. Modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	34
1.4.1. Modificadores convencionais	36
1.4.1.1. Mecanismo de atuação dos modificadores convencionais	36
1.4.2. Modificadores permanentes	37
1.4.2.1. Mecanismo de atuação dos modificadores permanente	38
1.4.3. Modificadores permanentes com co-injeção de PGMs	39
1.5. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica	40
2. REVISÃO DA LITERATURA	38
2.1. Métodos analíticos utilizados para a determinação de elementos traços em cachaça	38
2.2. Padronização Interna em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	42
PROPOSTA DE TRABALHO	49
3. PARTE EXPERIMENTAL	50
3.1. Instrumentação	50
3.2. Reagentes, soluções e amostras	52
3.3. Preparo das amostras	53
3.3.1. Preparo das amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico	

3.3.2. Preparo das amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	54
3.3.3. Preparo de amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico via padronização interna	55
3.3.4. Preparo das amostras para a validação dos métodos utilizando ICP-MS	56
3.4. Descontaminação e armazenamento	56
3.5. Método	57
3.5.1. Estudo do comportamento eletrotérmico de As, Cu e Pb em cachaça via compatibilização de matriz	57
3.5.1.1. Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb	60
3.5.1.2. Influência da matriz na absorbância de As, Cu e Pb utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	60
3.5.1.3. Influência da matriz na absorbância de As, Cu e Pb utilizando W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	61
3.5.1.4. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	61
3.5.1.5. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	62
3.5.2. Estudo do comportamento eletrotérmico de As, Cu e Pb utilizando Bi e Sb como padrões internos	62
3.5.2.1. Obtenção dos gráficos de correlação	63
3.5.2.2. Influência da matriz de cachaça na absorbância	64
3.5.2.3. Determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos	65
3.5.3. Validação dos métodos utilizando ICP-MS	66
3.5.4. Características analíticas, intervalos e limites de confiança	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. Comportamento térmico de As, Cu e Pb empregando diferentes modificadores	69
4.1.1. Iridio	69
4.1.2. Rutênio	71
4.1.3. Tungstênio	73
4.1.4. Modificador Universal: Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	75
4.1.5. Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	77
4.1.6. Rutênio com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	78
4.1.7. Tungstênio com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	80

4.2. Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	85
4.2.1. Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb	85
4.2.2. Influência da matriz na absorbância de As, Cu e Pb utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	87
4.2.3. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça empregando Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	89
4.3. W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	95
4.3.1. Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb	95
4.3.2. Influência da matriz na absorbância de As, Cu e Pb utilizando W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	97
4.3.3. Determinação direta As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de Pd (NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	99
4.4. Padronização Interna	106
4.4.1. Avaliação de Bi e Sb como padrões internos na determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça	106
4.4.2. Parâmetros físico-químicos	107
4.4.3. Estudo do comportamento térmico de As, Bi, Cu, Pb e Sb	110
4.4.3.1. Ir com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	110
4.4.3.2. W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	112
4.4.4. Gráficos de Correlação	114
4.4.5. Influência da matriz na absorbância	117
4.4.6. Determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos na presença de W com co-injeção de Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ como modificador químico	123
4.5. Validação das metodologias utilizando ICP-MS	129
5. CONCLUSÕES	131
6. REFERÊNCIAS	133

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aguardente de cana-de-açúcar

A cachaça é a terceira das bebidas alcoólicas destiladas mais produzidas no mundo, superada apenas pela vodca e pelo *sujo* (destilado alcoólico de origem Koreana, à base de arroz e batata doce), porém seu consumo está concentrado no território brasileiro. A produção nacional de cachaça é estimada em 1,3 bilhões de litros por ano, e apenas 1% desta produção é exportada (BRASIL, 2005; CARDOSO, 2003; FERRAZ, 2005).

Segundo a legislação brasileira, aguardente de cana é uma bebida fermento-destilada com graduação alcoólica de 38% a 54% em volume, a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo conter até 6 g L⁻¹ de açúcar. Entre 6 e 30 g L⁻¹, o produto terá sua denominação acrescida da expressão “adoçada” (BRASIL, 2005).

Como no Brasil existem mais de 5 mil marcas de cachaça, e cerca de 30 mil produtores, esse setor produtivo é muito importante para a economia brasileira, pois gera uma receita de aproximadamente US\$ 500 milhões e emprega cerca de 450 mil pessoas direta e indiretamente (CARDOSO et al., 2003; LÓPEZ, 2005). As perspectivas de crescimento devido ao processo de globalização do mercado são ressaltadas pelo programa Brasileiro de Desenvolvimento de Aguardente de Cana, Caninha ou Cachaça (PBDAC) cujas atividades até o momento estão basicamente restritas a capacitação do setor de cachaça para competir com eficiência no mercado internacional e aumentar as exportações, gerar empregos, valorizar imagem da cachaça como produto genuinamente brasileiro, capacitar técnica e comercialmente os produtores a fim de promover a sua inserção nos mercados nacional e internacional (CARDOSO, 2001; LÓPEZ, 2005).

Publicada recentemente no Diário Oficial da União, a Instrução Normativa n° 13 de 29/06/2005 (BRASIL, 2005) vem regulamentar os padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e cachaça para a sua comercialização

interna e externa. Para isso, foram estabelecidos níveis máximos permitidos para alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos (Tabela 1).

Tabela 1. Limites máximos permitidos para alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos em aguardentes de cana e nas cachaças.

Contaminantes	Limites máximos de tolerância, mg L ⁻¹
Orgânicos	
Álcool metílico	0,20
Carbamato de etila	0,15
Acroleína (2-propenal)	50
Álcool sec-butílico (2-butanol)	100
Álcool n-butílico (1-butanol)	30
Inorgânicos	
Cobre (Cu)	5
Chumbo (Pb)	0,20
Arsênio (As)	0,10

Alguns elementos como As e Pb podem causar danos aos organismos vivos, mesmo quando presentes em baixas concentrações e por isso são chamados elementos tóxicos, principalmente devido às suas características acumulativas em alguns órgãos vitais, como rim, fígado e ossos. Dessa forma, mesmo em níveis traços no organismo humano, podem causar doenças graves, como disfunção renal, hipertensão, danos no sistema respiratório, defeitos ósseos, problemas no sistema reprodutivo, distúrbios neurológicos, entre outras patologias (VANDECASTEELE, BLOCK, 1997; SILVESTRE, 1998; ANDRADE, PFEIFFER, 1999). Já o Cu, em concentrações adequadas, é considerado essencial à saúde humana por atuar em importantes vias metabólicas. A deficiência desse elemento pode causar algumas doenças ao homem como, por exemplo, anemia, depressão, imaturidade sexual, entre outras (SEILER, SIGEL, 1988). A intoxicação por este metal afeta o sangue, o sistema cardiovascular, o

sistema nervoso central, o sistema renal e o sistema hepático (VANDECASTEELE, BLOCK, 1997).

O monitoramento de elementos essenciais e tóxicos em alimentos é, sem dúvida, de relevância e o desenvolvimento de métodos analíticos simples, rápidos e eficientes são necessários (DABEKA, McKENZIE, 1992; VIÑAS et al., 1997). Como os contaminantes inorgânicos estão usualmente presentes em baixas concentrações nos alimentos, técnicas analíticas sensíveis, como a espectrometria de absorção atômica (AAS)^a, são as mais adequadas.

1.2. Princípios básicos da espectrometria de absorção

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica baseada na medida da absorção da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação por átomos no estado fundamental. A grandeza física de medida é a absorvância e a relação matemática entre absorvância e concentração é dada pela Lei de Lambert-Beer (BUTCHER, SNEDDON, 1998; WELZ, SPERLING, 1999).

Átomos no estado gasoso fundamental podem absorver energia e passarem para um estado excitado. Um determinado átomo absorve linhas ou raios do espectro eletromagnético a determinados comprimentos de ondas específicos, correspondentes à energia necessária para que a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado ocorra, característicos de cada elemento e dado pela equação de Planck:

$$\varepsilon = hc / \lambda \quad (1)$$

Na Equação 1, ε é a energia responsável pela transição eletrônica do átomo do estado fundamental para o estado excitado, h é a constante de Planck ($h = 6,62608 \times 10^{-34}$ Js), c é a velocidade da luz ($c = 2,99792 \times 10^8$ ms⁻¹) e λ é o

^a Do acrônimo em inglês *Atomic Absorption Spectrometry*

comprimento de onda.

Somente algumas transições eletrônicas são possíveis e estas definem o espectro de linhas de emissão/absorção de cada elemento. Entretanto, a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é uma função da temperatura e do comprimento de onda (Tabela 2) e é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^* e^{-\Delta E / KT}}{g_0} \quad (2)$$

Na Equação 2, N^* é o número de átomos no estado excitado, N_0 é o número de átomos no estado fundamental, g^*/g_0 são os estados de transição, E é a energia específica da excitação, K é a constante de Boltzmann ($K = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (WELZ, SPERLING, 1999).

Tabela 2. Razão N^*/N_0 e a dependência com a temperatura e comprimento de onda.

Elemento	Energia de Excitação (eV)	λ (nm)	g^*/g_0	N^*/N_0		
				2000 K	3000 K	4000 K
Zn	5,80	213,9	3	$7,29 \cdot 10^{-15}$	$5,58 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
Cu	2,93	422,7	3	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$
Na	2,11	589,0	2	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$
Cs	1,46	852,1	2	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$

Considerando os princípios citados acima, chega-se à lei de Lambert-Beer (WELZ, SPERLING, 1999), que relaciona a absorvância (A) ou densidade óptica com o número de átomos no estado fundamental (N):

$$A = \log \frac{\Phi_0(\lambda)}{\Phi_r(\lambda)} = 0,43 N l k(\lambda) \quad (3)$$

Sendo que $\Phi_0(\lambda)$ é a potência radiante emitida em λ ; $\Phi_r(\lambda)$ é a potência

radiante transmitida em λ ; N é o número de átomos no estado fundamental livres na camada absorvedora; l é o comprimento do volume de observação e $k(\lambda)$ é o coeficiente de absorção atômica espectral. Como o número de átomos no estado fundamental é proporcional à concentração (C) da solução que o contém, e mantidos constantes as condições operacionais, a Equação 3 pode ser simplificada para:

$$A = E \cdot b \cdot C \quad (4)$$

Onde: E é a absorptividade e b é o comprimento do caminho óptico

A técnica AAS apresenta alta seletividade e relativamente poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos para cada elemento. Os espectrômetros de absorção atômica são constituídos de seis componentes principais: 1) fonte de radiação, 2) sistema de introdução de amostras, 3) sistema de atomização; 4) monocromador; 5) sistema de detecção e 6) dispositivos de leitura. Esses componentes são combinados de forma adequada e compacta, conectados a sistemas computadorizados para o controle operacional do equipamento e o tratamento de dados. Na Figura 1 está ilustrado um diagrama representativo dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica.

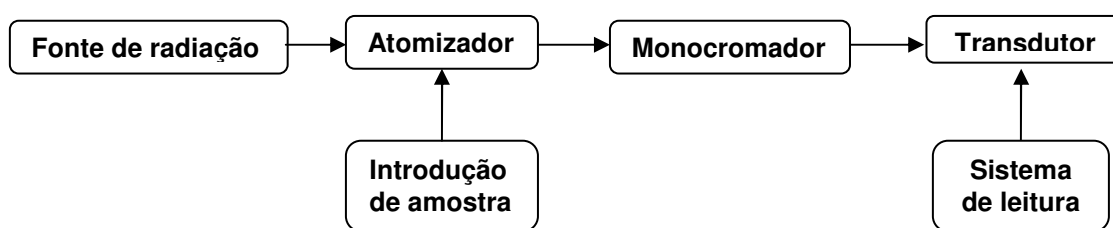


Figura 1. Diagrama dos principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica (JACKSON, 1999).

Os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam a chama como atomizador (F AAS)^b. Atualmente espectrômetros este tipo são ainda fabricados e amplamente difundidos. O acoplamento de um forno de grafite ao espectrômetro de absorção atômica deu origem à chamada espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS)^c, sendo que um tubo de grafite é o atomizador (L'VOV, 1997). Recentemente, depois de muito esforço de vários pesquisadores, surge um novo conceito em AAS, a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução (HR CS AAS)^d. Em espectrometria de absorção atômica com fonte contínua, apenas uma lâmpada é necessária para todos os elementos (lâmpada de arco curto de xenônio), um monocromador de alta resolução e um dispositivo de carga acoplada como detector (HARNLY, 1999; WELZ et al., 2003).

A F AAS é mais adequada para análises elementares em concentração de mg L^{-1} , enquanto a GF AAS é mais apropriada quando os elementos de interesse estiverem presentes nas amostras em concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$. A GF AAS proporciona sensibilidade melhor que a F AAS, pois a maior parte do analito que é introduzida no tubo de grafite é aproveitada enquanto que na F AAS, a fração da amostra que alcança a chama é diluída pelos gases desta e isso diminui a sensibilidade, enquanto que em GF AAS o forno de grafite condensa a nuvem atômica de maneira mais eficiente por ser “fechado”. Uma outra vantagem da GF AAS, quando comparada à F AAS, é a pequena quantidade de amostra requerida, da ordem de poucos microlitros, enquanto que em F AAS trabalha-se com um volume de solução de amostra de alguns mililitros (SAINT'PIERRE, 2004).

1.3. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

O acoplamento de um tubo de grafite ao espectrômetro de absorção atômica deu origem à chamada espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. A amostra é introduzida no tubo de grafite através de um orifício localizado

^b Do acrônimo em inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

^c Do acrônimo em inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

^d Do acrônimo em inglês *High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*

na parte superior do tubo, por meio de micropipeta ou amostrador automático. A amostra pode ser dispensada diretamente na parede do tubo ou sobre uma plataforma de L'vov ajustada no interior do tubo. Há diferentes configurações de tubos de grafite, sendo os de aquecimento longitudinal - HGA^e e os de aquecimento transversal - THGA^f os mais difundidos (BUTCHER, SNEDDON, 1998; WELZ, SPERLING, 1999) A configuração THGA permite uma distribuição mais uniforme da temperatura ao longo do tubo de grafite, minimizando assim eventuais condensações nas extremidades do tubo, melhorando a sensibilidade e minimizando interferências. O uso da plataforma é importante em várias situações analíticas. Localizada de maneira a ter contato mínimo com a superfície do tubo, o aquecimento da mesma ocorre via atmosfera do interior do tubo, sendo o analito atomizado em uma atmosfera isotérmica, evitando perda na sensibilidade por condensação ou processos de recombinação. Após a injeção da amostra no tubo de grafite, este é submetido a um programa de aquecimento que inclui usualmente cinco etapas básicas: 1) secagem, 2) queima ou pirólise, 3) atomização 4) limpeza do forno e 5) resfriamento. Na etapa de **secagem**, o solvente é evaporado lentamente da amostra de maneira controlada, para evitar respingos e perda do analito. A etapa de **pirólise** tem como objetivo remover a matriz tanto quanto possível antes da atomização, diminuindo a possibilidade de interferências e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. Essa etapa é particularmente crítica na determinação de elementos voláteis como Hg, As, Se, Cd e Pb, que podem ser parcial ou totalmente volatilizados junto com a matriz. O tempo e a temperatura de pirólise devem ser controlados de tal forma que se elimine o máximo dos componentes da matriz sem perdas do analito, ou seja, são determinados pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz. O tempo de pirólise deve ser suficientemente longo para permitir que o sinal de fundo retome à linha base antes da atomização. Na etapa de **atomização** são formados átomos livres no estado fundamental. A temperatura de atomização deve ser alta suficiente para garantir a completa e rápida volatilização do analito. Uma velocidade de aquecimento rápida e uma baixa temperatura de atomização são desejáveis a fim de prolongar o tempo de vida útil do tubo. A **limpeza** é feita elevando a temperatura do atomizador até um valor máximo por um curto período

^e Do acrônimo em inglês *Heated Graphite Furnace*

^f Do acrônimo em inglês *Transversely-Heated Graphite Furnace*

de tempo, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. O **resfriamento** é feito para garantir que a plataforma esteja à temperatura ambiente antes da introdução de uma nova amostra. Em cada etapa, é utilizada uma rampa de aquecimento e um tempo de permanência. A rampa é a elevação gradual e controlada de temperatura entre duas etapas em um programa de aquecimento do forno e a permanência é o tempo em que o forno mantém determinada temperatura.

Uma atmosfera inerte durante todo o programa de temperatura é obtida por dois fluxos independentes de um gás inerte, geralmente argônio. O fluxo externo passa ao redor do tubo de grafite protegendo-o da degradação a altas temperaturas por contato com oxigênio da atmosfera, enquanto que o fluxo interno elimina o ar e carrega vapores da matriz da amostra durante todo o programa, exceto na etapa de atomização. Durante a atomização, o fluxo interno de gás é interrompido e o tubo de grafite é aquecido rapidamente até uma temperatura suficientemente elevada para que o analito seja atomizado. Os átomos vaporizados absorvem a radiação que passa através do tubo na direção horizontal e a intensidade da radiação transmitida é medida (BUTCHER, SNEDDON, 1998; WELZ, SPERLING, 1999; JACKSON, 1999).

Inúmeros desenvolvimentos e aplicações da GF AAS são encontrados na literatura devido à versatilidade desta técnica e suas múltiplas vantagens: ação do atomizador como reator químico, proporcionando pré-tratamentos químicos e térmicos da amostra, obtenção de excelentes limites de detecção, separação do analito da matriz no reator, utilização de pequenos volumes de amostra, decomposição prévia da amostra não é requerida (análise direta), caráter multielementar, rapidez, espectro simples, entre outras. Esta técnica permite a análise direta de amostras sólidas e/ou suspensões, resultando no preparo mínimo da amostra, sem uso de digestão via úmida em sistema aberto ou fechado ou mesmo a fusão, reduzindo o tempo e o custo da análise, além de minimizar a contaminação. Apesar de ser considerada uma técnica analítica bem estabelecida e robusta o suficiente para ser implantada em laboratórios envolvidos com rotina de larga escala (BUTCHER, SNEDDON, 1998; WELZ, SPERLING, 1999; JACKSON, 1999), uma aplicação mais ampla da técnica em análises de rotina tem sido limitada pela susceptibilidade a efeitos de matriz, os quais podem diminuir a sensibilidade ou provocar desgaste acelerado do tubo de grafite. Além disso, erros

sistemáticos e aleatórios podem prejudicar a exatidão e a precisão dos resultados bem como o desempenho do método analítico em questão (SKOOG et al., 1998). Entretanto, o desempenho analítico da técnica pode ser melhorado se alguns parâmetros instrumentais estiverem devidamente otimizados e se o conceito "STPF"⁹ (PERKIN ELMER, 1991; WELZ, SPERLING, 1999; JACKSON, 1999) for adotado. O conceito STPF compreende as seguintes medidas: uso de tubos de grafite com aquecimento transversal, recobertos piroliticamente e com plataforma; uso de modificador químico; aquecimento rápido; parada do fluxo de gás interno durante a atomização; aquisição do sinal analítico em absorvância integrada; processamento rápido do sinal e uso de corretor de fundo eficiente (efeito Zeeman).

1.4. Modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

A modificação química foi introduzida na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com o termo "modificador de matriz" em 1975 por EDIGER (EDIGER, 1975). Seu emprego visa melhorar os processos físicos e/ou químicos que acontecem no atomizador, que atua como um reator químico durante as etapas de pirólise e atomização. O modificador tem como finalidade aumentar a temperatura de volatilização do analito, facilitando a remoção de concomitantes, uma vez que possibilitam o emprego de temperaturas mais elevadas na etapa de pirólise, além de em alguns casos diminuir a temperatura de volatilização da matriz. Em ambos os casos a finalidade é a mesma, a de facilitar a eliminação de possíveis interferentes na etapa de pirólise. Além de estabilizar o analito em temperaturas mais elevadas, o modificador pode ajudar na transformação de todas as formas químicas de um analito (diferentes estados de oxidação, compostos organometálicos) em uma única forma, facilitando o processo de calibração (VOLYNSKY, 1998).

⁹ Do acrônimo em inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*

As principais características para um elemento químico atuar como modificador estão listas a seguir (VOLYNSKY, 1998; FRESCHI, 2005):

- O modificador deve ser aplicável a um grande número de analitos, contribuindo para uma maior simplicidade e rapidez na determinação;
- O modificador deve ser encontrado em uma forma altamente pura e não deve conter concentrações mensuráveis do analito;
- Em muitos casos é desejável que o elemento seja refratário ou forme compostos refratários;
- Preferivelmente, o modificador não deve reduzir a vida útil do tubo de grafite;
- O modificador não deve produzir uma excessiva atenuação de fundo próxima ao comprimento de onda do elemento de interesse;

Vários compostos são encontrados na literatura como modificadores químicos e dezenas de combinações são testadas. Entre os modificadores mais comumente utilizados estão os compostos inorgânicos contendo Ni, Mg, elementos formadores de carbetos (Mo, W, Zr, Nb, La, V, Th, Hf e Ta) e metais do grupo de platina (PMGs) (Pt, Pd, Ir, Rh e Ru) e até mesmo compostos orgânicos como ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido tartárico (TSALEV et al. 2000). Esses compostos podem ser empregados individualmente ou em mistura de dois ou mais compostos. A mistura de compostos melhora, em alguns casos, os processos de eliminação de interferentes e de estabilização do analito, pelo fato de cada modificador exercer um papel específico apresentando funções distintas no processo de estabilização térmica dos analitos. Assim, várias misturas têm sido propostas como modificadores em GFAAS, mas a mais conhecida e utilizada é a mistura de nitratos de paládio e magnésio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, conhecida como modificador universal (WELZ et al., 1992).

Os modificadores químicos podem ser empregados de diferentes maneiras, desde a injeção conjunta do modificador e da solução da amostra, até a decomposição eletrotérmica dos metais empregados como modificadores na plataforma do tubo de grafite ou em toda a parte interna do tubo de grafite; nesse

caso o modificador recebe o nome de o nome de modificador permanente, pois permanece no tubo de grafite mesmo após um número considerável de ciclos. Os diferentes tipos de empregos, bem como as vantagens, desvantagens, aplicações e alguns mecanismos propostos serão discutidos com mais detalhes nas seções subseqüentes (WELZ et al., 1992).

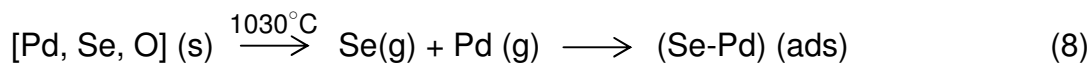
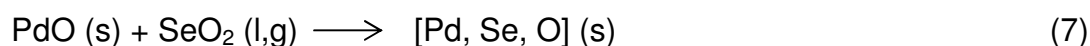
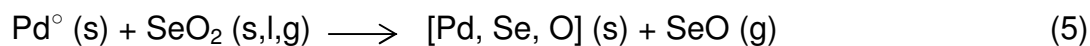
1.4.1. Modificadores convencionais

São baseados em solução e são adicionados no atomizador conjuntamente à solução da amostra; ou também podem sofrer tratamento prévio diretamente na superfície gráfrica, utilizando etapas de secagem e pirólises e posteriormente a solução da amostra é introduzida sobre o modificador. Ambos os processos são repetidos em cada ciclo de aquecimento apresentando algumas vantagens e limitações. O primeiro processo possui algumas vantagens como uma melhor interação com os analitos, principalmente, na análise direta das amostras contendo altos teores de matéria orgânica. Como desvantagens citam-se a necessidade de reagentes de alta pureza, a exigência de programas de aquecimentos mais longos, além do desgaste acelerado do tubo de grafite. Para os permanentes as impurezas são eliminadas na processo de redução dos modificadores, possibilitando o emprego de reagentes menos puros (VOLYNSKY, 2000; TSALEV et al., 2000)

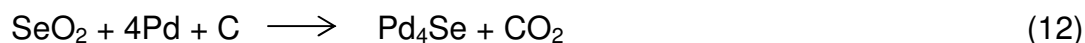
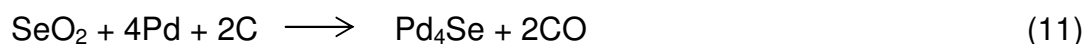
1.4.1.1. Mecanismo de atuação dos modificadores convencionais

Um possível mecanismo para a estabilização térmica do analitos foi proposto por STYRIS et al. (1991a, 1991b) para estabilização térmica de arsênio e selênio empregando paládio como modificador químico. Esses estudos demonstram perdas de selênio em temperaturas relativamente baixas (100-300°C) na forma de Se_2 , SeO_2 , Se C_2 e Se(OH)_2 . A estabilização térmica do selênio acontece devido a formação de um composto intermetálico [Pd, Se, O] que posteriormente dissocia-se em átomos livres em temperaturas maiores que

1280°C. Nessa etapa o paládio reduzido é absorvido novamente na superfície de grafite.



Por meio de modelos termodinâmicos em outro mecanismo de formação dos compostos intermetálicos que estabilizam os analitos em G FAA foi proposto. Esse possível mecanismo, baseado na redução por carbono, foi comentado em detalhes por VOLYNSKY em 2004.



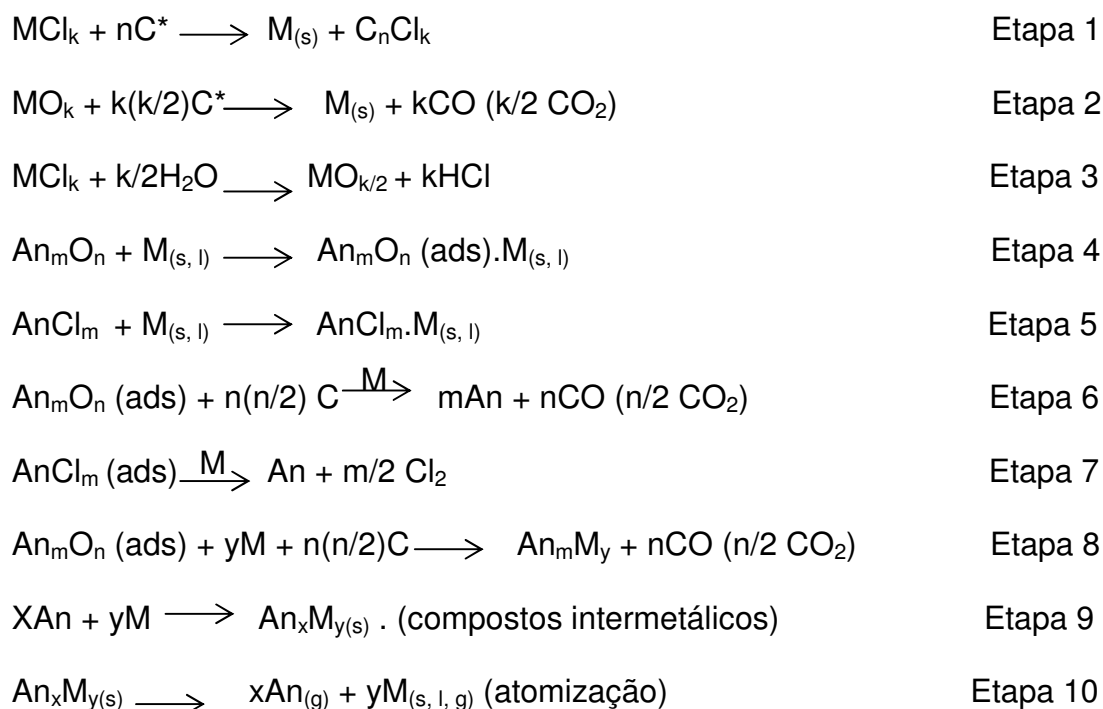
1.4.2. Modificadores permanentes

Na modificação permanente utiliza-se uma massa maior de metal com um ponto de ebulição elevado que pode ser depositado física, térmica, ou eletroquimicamente sobre a superfície do tubo de grafite (FRESCHI, 2005). Geralmente os modificadores permanentes em potencial são os metais do grupo da platina (PGM), com exceção do paládio e do ósmio, e os metais formadores de

carbeto (B, Hf, Mo, Nb, Si, Re, Ta, Ti, V, W e Zr) (VOLYNSKY, 1998, 2004). Esse tipo de modificação química oferece algumas vantagens, como a possibilidade do uso de reagentes de pureza moderada, a minimização do tempo total de análise, aumento do tempo de vida útil do tubo de grafite e a utilização do atomizador como aprisionador de hidretos (FRESCHI, 2005).

1.4.2.1. Mecanismo de atuação dos modificadores permanente

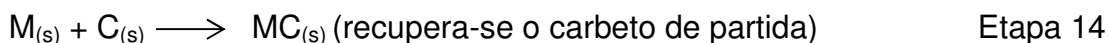
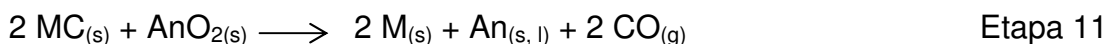
Um mecanismo genérico bastante aceito e que explica com bastante detalhes os processos que ocorrem no atomizador na presença dos PGM foi proposto por VOLYNSKY (1996), em que An é o analito e M o modificador:



Nas etapas 1 e 2 o modificador químico é reduzido sobre o carbono, formando o metal que estabilizará termicamente os analitos. Estas etapas ocorrem entre 800 e 1000 °C e seus precursores podem ser o cloreto ou o óxido dos analitos. Nas etapas 4 e 5 ocorre a formação de um composto de intercalação que nas etapas 6, 7 e 8 é reduzido pelo carbono, liberando dióxido e monóxido de carbono. A adsorção dos compostos aos óxidos dos PGMs também é possível, mesmo não estando representada. Formam-se compostos intermetálicos, pela

interação dos analitos com os modificadores, nas etapas 9 e 10 e estes são atomizados.

Os metais formadores de carbeto atuam nas reações de redução de óxidos dos analitos por carbono como catalisadores. Um possível mecanismo (VOLYNSKY, 1996) está descrito a seguir, em que An = Ge, Pb, In, Sn e M= W e Zr:



A redução dos óxidos dos analitos pode ocorrer de maneira homogênea (11) ou de maneira heterogênea (12) pelos carbetos metálicos, produzindo analitos em fase condensada, que provavelmente ficam adsorvidos na superfície metálica e na seqüência são vaporizados originando átomos gasosos no estado fundamental (13 – processo de atomização). Em seguida, acontece à regeneração do carbeto metálico por uma reação de consumo de carbono, possivelmente carbono do tubo de grafite (14) (VOLYNSKY, 1996).

1.4.3. Modificadores permanentes com co-injeção de PGMs

O emprego de modificadores permanentes proporciona várias vantagens quando comparado com os modificadores convencionais. Contudo, em alguns casos a interação entre o modificador e o analito fica prejudicada devido a uma “barreira” causada pela matriz da amostra. Esse problema torna-se mais evidente quando a amostra é analisada diretamente. A co-injeção de metais do grupo da platina a atomizadores recobertos com modificadores permanentes favorece, em alguns casos, a interação dos mesmos com os analitos, melhorando assim, a estabilidade do analito mesmo quando a amostra contém um alto teor de matéria orgânica residual, a qual pode formar resíduos carbonáceos que prejudicaria a estabilização dos analitos. Essa melhora na estabilidade dos analitos resulta em

temperaturas de pirólise mais altas, proporcionando melhor degradação da matriz, acarretando menores sinais de fundo e melhores limites de detecção (JACKSON, 1999; FRESCHI, 2000)

1.5. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite pode ser limitada por efeitos de matriz, os quais podem diminuir a sensibilidade ou provocar desgaste acelerado do tubo de grafite (OLIVEIRA et al., 2005). A padronização interna em GF AAS apresenta-se como uma alternativa que permite minimizar os erros resultantes de alterações nas variáveis instrumentais e/ou operacionais, melhorando o desempenho analítico e, além disso, pode corrigir efeitos de matriz e minimizar erros sistemáticos ou aleatórios, melhorando a precisão e exatidão das medidas (TAKADA, NAKANO, 1979; RADZIUK et al., 1999; FERNANDES et al., 2002, 2003; CORREIA, et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2004; OLIVEIRA, 2005a; OLIVEIRA, 2005), dispensando a necessidade do emprego dos métodos da adição de analito ou da compatibilização de matriz (“matrix matching”), procedimentos de calibração fundamentais quando o efeito de matriz está presente. Algumas classes de amostras, como vegetais, vinhos, urina e leite, possuem uma matriz muito diversificada, dificultando a determinação de alguns elementos, como por exemplo, Se em vegetais e leite, Pb em urina, vinho, vinagre, sangue e leite, Cd em sangue. Os métodos de adição de padrão e de compatibilização de matriz são bem estabelecidos e conhecidos. Contudo, a adição de padrão demanda tempo relativamente longo nas determinações quando comparada com a calibração externa: o método exige pelo menos 8 a 10 medidas, resultantes de leituras em duplicata de 4 a 5 adições de padrão à amostra. Já a compatibilização de matriz requer diluentes de alta pureza e de composição química similar à da amostra, pré-requisitos difíceis de serem atendidos em várias situações (SKOOG et al., 1998). Os cálculos para a padronização interna são baseados na suposição de que tanto o analito como o padrão interno têm influência similar da matriz da amostra e de que ambos são perturbados igualmente pelas alterações nas condições instrumentais ou

operacionais. Portanto, se a razão sinal analítico/sinal do padrão interno é utilizada ao invés do sinal analítico apenas, há a possibilidade de compensar perturbações negativas ou positivas nos sinais (OLIVEIRA, 2005a).

Para que um elemento seja selecionado como padrão interno em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite alguns pré-requisitos são necessários (TAKADA, NAKANO, 1979; SKOOG et al., 1998; RADZIUK et al., 1999):

- 1) possuir propriedades físico-químicas semelhantes às do analito; ser solúvel tanto nas soluções analíticas como nas amostras; não interferir na determinação do analito;
- 2) estar presente na amostra em concentração não detectável, isto é, inferior ao limite de detecção da técnica escolhida. Quando o padrão interno estiver presente na amostra em concentração acima do limite de detecção, o ajuste da sua concentração nos brancos, soluções analíticas e amostras é feito após a sua quantificação prévia ou adicionando-o às soluções em altas quantidades tornando a sua concentração original desprezível e invariante;
- 3) apresentar processos de atomização e modificação químicos semelhantes aos do analito, para um mesmo modificador;
- 4) apresentar comportamento semelhante ao do analito em relação as variações instrumentais e/ou experimentais;

Atendendo a estes pré-requisitos, há grandes chances de seleção de um ou mais pares de elementos para atuarem como analito (ou analitos) e padrão interno (ou padrões internos) para diversas amostras.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Métodos analíticos utilizados para a determinação de elementos traços em cachaça

Entre as principais técnicas analíticas empregadas para a determinação de metais traços em matriz alcoólica, estão a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) e espectroscopia de emissão de chama (FAES)^h (HONORATO et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002a; PINTO et al., 2005), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) (OLIVEIRA et al., 2002b, 2002c; CANUTO et al., 2003, 2004; SANT'PIERRE et al., 2003; OSHITA et al., 2003; CALDAS et al., 2007, 2008), espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)ⁱ (FERNANDES et al., 2005) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^j (SAINT'PIERRE et al., 2005, 2006). As técnicas GF AAS e ICP-MS são as mais sensíveis para determinação de metais em níveis traço.

HONORATO et al. (2002) compararam o uso das calibrações ou meio aquoso ou adição de analito para a determinação de Cu em amostras de cachaça por AAS com atomização em chama. O uso da técnica de adição do analito mostrou-se ser a metodologia mais apropriada obtendo limites de quantificação e detecção 2,61 mg L⁻¹ e 0,78 mg L⁻¹, respectivamente.

OLIVEIRA e colaboradores (2002a) utilizaram a espectrometria de emissão atômica em chama para a determinação de sódio em 20 amostras comerciais de álcool etílico hidratado combustível. Os resultados obtidos encontram-se no intervalo, desde menor que o limite de detecção (7,2 µg L⁻¹ Na) até 1,55 mg L⁻¹ Na. Os limites de detecção referentes à determinação de sódio em cada amostra situam-se entre 2,6 e 2,4 µg L⁻¹ Na. A recuperação variou de 95% a 104%. O desvio padrão relativo ($n=12$) foi $\leq 4,1\%$ para três adições de analito em 20 amostras de álcool etílico hidratado combustível.

^h Do acrônimo em inglês *Flame Atomic Emission Spectrophotometry*

ⁱ Do acrônimo em inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

^j Do acrônimo em inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

PINTO et al. (2005) usaram o método de calibração por compatibilização de matriz (curva de calibração aquosa com 40% (v/v) de etanol) para a determinação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) em 52 amostras de cachaças artesanais do Estado de Minas Gerais. Os limites de detecção foram de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre e $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o zinco. Das 52 amostras, 18 apresentaram valores maiores que o permitido pela Legislação Brasileira do Ministério da Agricultura, portaria n° 371 de 17 de Julho de 1974.

Os elementos Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni foram determinados direta e simultaneamente em amostras de álcool etílico combustível por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando a mistura $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico por OLIVEIRA et al. (2002b). As massas características encontradas para o método foram 37 pg Al, 73 pg As, 31 pg Cu, 16 pg Fe, 9 pg Mn e 44 pg Ni. Os limites de detecção $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu, $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe, $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ Mn, e $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni. Os valores de RSD ($n=12$) foram $\leq 3\%$, $\leq 6\%$, $\leq 2\%$, $\leq 3.4\%$, $\leq 1.3\%$ e $\leq 2\%$ for Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. Os valores de recuperação para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni variaram de 77% a 112%, 92% a 114%, 104% a 113%, 73% a 116%, 91% a 122% e 93% a 116%, respectivamente. O tempo de vida útil do tubo de grafite foi de 250 queimas. Em outro trabalho (OLIVEIRA et al., 2002c) os autores determinaram os mesmo elementos utilizando W-Rh com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos. As massas características para este método foram 78 pg Al, 33 pg As, 10 pg Cu, 14 pg Fe, 7 pg Mn e 24 pg Ni. O limite de detecção foi $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ Al, $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu, $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe, $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ Mn e $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni e o RSD ($n=12$) 4%, 4%, 3%, 1,5%, 1,2% e 2,2% para Al, As, Cu, Fe, Mn e Ni, respectivamente. As recuperações variaram de 81% a 95% Al, 80% a 98% As, 97% a 109% Cu, 85% a 107% Fe, 98% a 106% Mn e 97% a 103% Ni. O tempo de vida útil do tubo de grafite foi de aproximadamente 700 queimas.

CANUTO et al. (2003) determinaram Cr e Sb por GF AAS em 52 amostras de cachaça com e sem modificador químico usando calibração por ajuste de matriz (40% v/v de etanol). As massas características obtidas para o Cr foram de 2,4 pg sem modificador e 2,5 pg utilizando o Ru como modificador químico. Para o Sb as massas características foram 43,4 e 24,6 pg sem modificador e utilizando o modificador permanente Ru, respectivamente. As recuperações para Sb e Cr

variaram de 98,8% a 110,0% e 101,7% a 107,9%, respectivamente. O RSD do método para Sb variou de 2,87% a 11,10% e 0,04% a 11,76 % para o Cr. Os mesmo autores (CANUTO et al., 2004) determinaram Al, Cd e Pb em 53 amostras de cachaça por GF AAS sem a utilização de modificador químico. Para o Al, Cd e Pb a massa característica encontradas foram: 9,0 pg, 0,5 pg e 11,0 pg. As recuperações variaram de 87,5% a 103,0% Al, 103,1% a 114,6% Cd e 95,1% a 118,8% Pb. Os limites de detecção para Al, Cd e Pb foram de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O RSD foi $\leq 5\%$, $\leq 4\%$ e $\leq 6\%$ para Al, Cd e Pb, respectivamente.

Em 2003, SANT'PIERRE et al. determinaram As, Cu, Fe, Pb, Sb e Sn em álcool etílico combustível por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Para o estudo da otimização eletrotérmica foram utilizados diferentes modificadores (Zn, Ru e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) com o intuito de comparar diferentes metodologias adotadas para a determinação desses analitos em álcool combustível. Para a determinação de Cu e Fe não foi utilizado modificador químico, obtendo assim LOD de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para a determinação de Pb em álcool combustível os modificadores Ru e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foram utilizados, obtendo-se LOD semelhantes para os dois modificadores 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. O modificador Ru foi empregado para a determinação de Sb, Sn e As, os valores de LOD foram de 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ Sb, 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ Sn e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ As. O RSD na maioria dos casos foi $\leq 7\%$.

Empregando tubo de grafite recoberto com filme à base de tungstênio (W) como modificador permanente com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. OSHITA et al. (2003) desenvolveram um método para a determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por compatibilização de matriz. Os desvios padrão relativos ($n=3$) foram $\leq 4,4\%$, $\leq 0,7\%$, $\leq 11\%$, $\leq 6,0\%$, $\leq 1,2\%$ para os elementos Al, As, Fe, Mn e Ni, respectivamente. As recuperações obtidas foram de 80 a 105% Al, 81 a 92% As, 82 a 108% Fe, 83 a 106% Mn, 83 a 108% Ni e os limites de detecção calculados foram 9,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ Al, 2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe, 14 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn e 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ni.

Após a avaliação da influência do teor de etanol, concentração de ácido nítrico e da concentração dos constituintes inorgânicos principais da cachaça (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), na absorvância de As, Cu e Pb, CALDAS et al. (2007) concluíram que o meio 0,2% (v/v) $\text{HNO}_3 + 10\%$ (v/v) etanol + 5 mg L^{-1} Na^+ , K^+ ,

Ca^{2+} e Mg^{2+} foi adequado para preparar as curvas analíticas e minimizar os efeitos de matriz, W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi empregado como modificador químico em trabalho recente. Em um outro trabalho, CALDAS et al. (2008) avaliaram $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Ir, Ru e W com e sem co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores na determinação de As, Cu e Pb em cachaça. Modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ associado com calibração via compatibilização de matriz utilizando uma amostra de cachaça (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 foi apropriado.

Em 2005, SAINT'PIERRE e colaboradores desenvolveram um método para determinação de Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl em álcool combustível por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com o uso de um vaporizador eletrotérmico para a introdução de amostras (ETV ICP-MS)^k, já que com a introdução direta de orgânicos por nebulização pneumática a carga de orgânicos desestabiliza o plasma. No ano seguinte, SAINT'PIERRE et al. (2006) desenvolveram outro método para a determinação de Ag, Cd, Cu, Pb e Tl por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com o uso de vaporizador eletrotérmico (ETV) para introdução de amostras no plasma e calibração por diluição isotópica. As técnicas (ID e ETV-ICP-MS)^l mostraram ser alternativas interessantes para viabilizar a determinação de elementos traço em álcool combustível por ICP-MS.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado embora tenha surgido como uma técnica com alta capacidade multielementar, apresentando potencial para determinar até 75 elementos, é uma técnica complexa e apresenta custo relativamente alto, o que limita a sua maior difusão em laboratórios de rotina (FRESHI et al., 2000). A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite é uma técnica bem estabelecida e considerada mais simples que a ICP-MS, exibindo excelentes limites de detecção (SAINT'PIERRE et al., 2005, 2006; FRESHI et al., 2000; AMORIM FILHO et al., 2006). Entretanto, algumas aplicações do GF AAS estão ainda limitadas por interferências de matriz, em particular para amostras de etanol e de cachaça.

^k Do acrônimo em inglês *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

^l Do acrônimo em inglês *Isotope Dilution Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

2.2. Padronização Interna em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

A padronização interna (PI) é explorada nas técnicas que permitem realizar determinações simultâneas ou quase simultâneas, como a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^m (TAKADA, NAKANO, 1979; KANICKY, MERMET, 1997; ROMERO et al., 1997; KUCHARKOWSKI et al., 1998; AL-AMMAR, BARNES, 1998; SANTOS et al., 2007) e a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MASSMANN, 1966; SARTOROS, SALIN, 1999; TANGEN, LUND, 1999; RIDDER et al., 2002; BATISTA et al., 2008). O principal objetivo da utilização de padrão interno em ICP OES e ICP-MS é corrigir os erros associados às variações dos parâmetros instrumentais, experimentais e aos efeitos provocados pela matriz. Os estudos que envolvem padronização interna em espectrometria de absorção atômica são menos numerosos, devido ao caráter monoelementar da técnica, até meados da década de 1990.

A padronização interna em GF AAS foi aplicada pela primeira vez em 1979 por TAKADA & NAKANO, que desenvolveram um espectrômetro multicanal e determinaram ferro, usando cobalto como padrão interno para minimizar efeitos de matriz. Os autores apresentaram a influência da concentração de potenciais interferentes no sinal atômico de Fe e na razão dos sinais atômicos de Fe e Co, e com exceção do interferente Ca, para a maioria dos elementos testados, a razão $A^{\text{Fe}}/A^{\text{Co}}$ permaneceu constante independentemente do tipo e da quantidade de interferente presente na matriz até $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, cerca de 100 vezes a concentração de Fe na solução. Assim, os efeitos de matriz foram corrigidos e também houve redução dos erros associados às flutuações dos parâmetros instrumentais.

Por volta de 1980, estudos envolvendo o uso da padronização interna em espectrometria de absorção atômica eram raros, devido à indisponibilidade de um equipamento comercial que possibilitasse medidas seqüenciais ou simultâneas do analito e padrão interno e a dificuldade para selecionar um apropriado padrão

^m Do acrônimo em inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

interno, considerando o escasso conhecimento sobre as regras gerais para seleção do mesmo.

O desenvolvimento de um espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo em forno de grafite comercial ocorreu na segunda metade da década de 80, e foi responsável pelo aumento no número de aplicações da GF AAS, inclusive pelo ressurgimento da padronização interna. Em 1999, RADZIUK e colaboradores publicaram o primeiro trabalho sobre padronização interna com equipamento comercial disponível. O Tl e o Bi foram testados como padrões internos na determinação de Pb em amostras de urina, sangue e placenta em um espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo, equipado com um atomizador de grafite com aquecimento transversal e corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal. O Bi apresentou comportamento térmico semelhante ao do Pb e sua aplicação como padrão interno melhorou o desempenho analítico, reduzindo os efeitos interferentes provocados pela matriz dessas amostras clínicas e melhorando a repetibilidade.

Em 2002, FERNANDES et al. propuseram Bi como padrão interno na determinação de Pb em vinhos, buscando ampliar o conhecimento sobre a padronização interna. Vários parâmetros foram investigados, tais como, comportamento térmico na ausência e presença de modificador químico, erros de diluição, efeitos da matriz da amostra na absorbância de Pb e Bi, tempo de vida do atomizador, e etc. Os principais benefícios associados ao uso do padrão interno neste trabalho foram o aumento de cerca de 25% do tempo de vida útil do tubo de grafite e a minimização dos erros aleatórios advindos da variação das condições instrumentais. O limite de detecção para o Pb foi de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, o RSD do método com e sem padronização interna foram de 0,1 a 3,4%, respectivamente. As recuperações variaram de 91% a 104%.

A primeira aplicação da padronização interna em uma determinação simultânea por GF AAS foi publicada em 2004 por CORREIA e colaboradores. Neste trabalho, Cd e Pb foram determinados simultaneamente em sangue empregando $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador químico e Ag, Bi e Tl foram avaliados como possíveis padrões internos. A seleção do padrão interno foi feita comparando-se os comportamentos térmicos e parâmetros físico-químicos dos analitos e possíveis padrões internos, e, além disso, com a construção de gráficos

de correlação foi possível analisar quantitativamente o desempenho de cada padrão interno para um respectivo analito, considerando o grau de similaridade entre os dois elementos. O padrão interno mais apropriado para este fim analítico foi o elemento Ag, para o qual foram observados os melhores resultados dos gráficos de correlação e menores desvios padrão relativos para o Pb, 3,6% e 2,2% sem e com a padronização interna respectivamente. As recuperações também foram melhores com a aplicação da Ag como padrão interno, 81% e 91% para Cd e 80% e 93% para Pb sem e com a padronização interna, respectivamente.

A eficiência do As como padrão interno na determinação de Se em águas minerais gaseificadas por GF AAS foi avaliada na presença do modificador químico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ por OLIVEIRA et al. em 2004. A padronização interna neste caso foi eficaz na diminuição de erros de amostragem provocados pelos gases dissolvidos presentes na amostra, contribuindo na melhoria da repetibilidade, e também no aumento de aproximadamente 15% no tempo de vida útil do tubo de grafite.

Em 2005, OLIVEIRA e colaboradores selecionaram As como padrão interno na determinação de Se em bebidas de relevância nutricional, leite bovino, leite de soja, leite de coco, sucos de fruta, água de coco e água mineral por GF AAS. Dois tipos de modificadores permanentes foram utilizados, W + Rh e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. O tempo de vida do tubo de grafite foi de 500 queimas e o RSD ($n=12$) com e sem padronização interna foram de 3,0% e 6,0%, respectivamente. O LOD foi $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ e as recuperações variaram de 98% a 109%. A padronização interna contornou os efeitos de matriz e erros de amostragem provenientes da matriz dessas amostras complexas, constituídas principalmente de gorduras, matéria orgânica e açúcares, e conseqüentemente houve uma melhoria da exatidão e precisão dos resultados analíticos.

O desempenho de As e Ge como padrões internos na determinação de Se em leite bovino por GF AAS, empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ foram comparados e ambos foram eficientes para corrigir efeitos de matriz e de amostragem, melhorando a precisão e exatidão dos resultados. Os valores de RSD para uma amostra contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ Se foram 1,2 e 1,0% ($n=12$) usando As e Ge, respectivamente e 6,0% sem a aplicação da padronização interna. Os

intervalos de recuperação variaram de 99% a 105% e 70% a 80% com e sem padrão interno, respectivamente (OLIVEIRA et al., 2005a).

O arsênio também foi avaliado como padrão interno na determinação de Sb por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite acoplada à geração de hidretos (HG GF AAS)ⁿ, empregando Ir como modificador químico. A padronização interna corrigiu interferências que possam ocorrer na geração, no transporte e no trapeamento do hidreto. Como exemplo, cita-se a minimização de interferências de Co^{2+} e Ni^{2+} na absorvância de Sb. As concentrações máximas toleradas desses metais foram $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} na ausência e na presença da padronização interna, respectivamente. Os valores das recuperações ficaram entre 92 a 107% para soluções aquosas contendo Sb(III) e Sb(IV) e os desvios padrão relativos variaram de 0,3% a 0,7% e de 1,1% a 3,2% com e sem a padronização interna, respectivamente (FRESCHI et al., 2005).

A eficiência da padronização interna para a determinação simultânea de As e Se em urina por GF AAS foi investigada na presença do modificador químico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ por CORREIA et al. (2005). Cobalto e Sn foram selecionados como possíveis padrões internos, considerando alguns parâmetros físico-químicos relacionados com a atomização. Os resultados obtidos com os gráficos de correlação, conjuntamente com a precisão e exatidão dos resultados analíticos foram os critérios estabelecidos para a escolha do Co como o padrão interno mais apropriado. O uso do padrão interno minimizou os efeitos causados pela alta variabilidade química das diferentes amostras de urina para As, o qual é susceptível às interferências de matriz causadas pelos concomitantes da urina, principalmente fosfato. No entanto, para Se, os resultados foram menos afetados pelos efeitos de matriz e a padronização interna não contribuiu na correção de tais efeitos. As melhores condições analíticas para a determinação de As e Se foram encontradas quando a compatibilização de matriz foi usada em combinação com o Co como padrão interno.

Cobalto também foi aplicado como padrão interno para contornar erros de amostragem na determinação de Ni em refrigerantes por GF AAS, empregando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. A precisão das medidas foi melhorada, em

ⁿ Do acrônimo em inglês *Hydride Generation Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

que os valores de RSD variaram de 0,5% a 3,4% e de 1,0% a 7,0% ($n=12$) com e sem padrão interno, respectivamente. Os intervalos de recuperação foram de 98% a 104% e 78% a 91% com e sem padrão interno, respectivamente, demonstrando que o padrão interno melhorou a exatidão dos resultados e além disso, foi eficiente para minimizar os problemas de amostragem relacionados com os gases dissolvidos nas amostras e os efeitos de matriz (OLIVEIRA et al., 2005b).

OLIVEIRA & GOMES NETO (2007) avaliaram Bi como padrão interno na determinação de Pb em amostras de vinagre utilizando o modificador químico Ru com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A massa característica encontrada foi de 40 pg Pb e o limite de detecção foi de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e o desvio padrão relativo foi $\leq 3,8\%$ com padronização interna e $\leq 8,3\%$ sem a padronização interna. A exatidão do método foi avaliada pelo teste de adição e recuperação de analito, a qual ficou compreendida entre 96% - 108% com padronização interna e 72% - 86% sem o uso da padronização interna. A aplicação da padronização interna corrigiu os efeitos de matriz, melhorou a exatidão e a precisão dos resultados e contribuiu para aumentar a vida útil do tubo de grafite, de 1400 para 1600 ciclos de aquecimento.

A Tabela 3 apresenta a relação de trabalhos científicos que estudaram a padronização interna em GF AAS.

Tabela 3. Trabalhos científicos publicados envolvendo a padronização interna em GF AAS.

Analito	Padrão Interno	Amostra	Atomizador	Ano	Ref.
Fe	Co	Água	Forno	1979	TAKADA & NAKANO
Pb	Bi e Tl	Sangue, urina e placenta	Forno	1999	RADZIUK et al.
Pb	Bi	Vinho	Forno	2002	FERNANDES et al.
Cd e Pb	Ag	Sangue	Forno	2004	CORREA et al.
Se	As	Água mineral gaseificada	Forno	2004	OLIVEIRA, A. P. et al.
Se	As	Bebidas	Forno	2005	OLIVEIRA, A. P. et al.
Se	As e Ge	Leites	Forno	2005	OLIVEIRA, A. P. et al.
Sb	As	Padrões aquosos	Forno/ Geração de Hidretos	2005	FRESCHI, C. S. D. et al.
As e Se	Co	Urina	Forno	2005	CORREA et al.
Ni	Co	Refrigerantes	Forno	2005	OLIVEIRA, A. P. et al.
Pb	Bi	Vinagre	Forno	2007	OLIVEIRA, S. R. et al.

Sendo a cachaça uma amostra de composição complexa, análises químicas envolvendo a determinação multielementar não parecem triviais. Os trabalhos encontrados na literatura sobre a determinação de elementos-traço em cachaça por GF AAS sugerem calibração por compatibilização de matriz (CANUTO et al., 2003, 2004; PINTO et al., 2005; CALDAS et al., 2007, 2008). Nesse contexto, a padronização interna se apresenta como um método promissor para a determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça por GF AAS, de modo a atender a Instrução Normativa n° 13 (2005). Há carência de estudos a respeito do preparo de amostra de cachaça *in situ*, emprego de modificadores permanente associado a padronização interna em análise de cachaça por GF AAS.

PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos para a determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, empregando diferentes modificadores químicos. Os principais pontos que foram alvo de estudo neste trabalho são os seguintes:

- a) Avaliar o comportamento térmico de As, Cu e Pb em cachaça empregando: Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, Ir sozinho, Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, Ru sozinho, Ru com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, W sozinho e W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificadores;
- b) Escolher um diluente adequado para a calibração via compatibilização de matriz;
- c) Desenvolver métodos analíticos com os modificadores potenciais;
- d) Avaliar a influência de Bi e Sb como padrões internos para As, Cu e Pb;
- e) Construir e avaliar gráficos de correlação entre As-Sb, Cu-Bi e Pb-Bi em cachaça com o modificador mais apropriado para a padronização interna;
- f) Avaliar a influência da matriz de cachaça nas absorbâncias de As-Sb, Cu-Bi e Pb-Bi;
- g) Desenvolver método analítico para determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando a padronização interna;
- h) Validação das metodologias desenvolvidas.

Capítulo 3

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite Perkin Elmer SIMAA[®] 6000 equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal e amostrador automático Perkin Elmer AS-72 e tubo de grafite pirolítico com aquecimento transversal (THGA[®]) padrão contendo plataforma L'vov integrada.

A parte ótica e o detector conferem a este equipamento a capacidade de detectar simultaneamente até 6 elementos. Os componentes principais desse espectrômetro estão apresentados na Figura 2. Os feixes de radiação emitidos por até quatro lâmpadas HCL^l ou EDL^m (a) são colimados e direcionados por espelhos (b) ao interior do tubo de grafite (c), onde haverá absorção parcial desses feixes por átomos gasosos no estado fundamental. Por meio de uma fenda (d), os feixes de radiação atingem o sistema dispersor do espectrômetro (e) para separá-los em função dos comprimentos de onda selecionados. Um detector de estado sólido (f) contém um arranjo de 60 fotodínodos dispostos bidimensionalmente e controlados independentemente. O detector está conectado com oito canais paralelos de processamento dos sinais e desta forma, as diferentes radiações separadas em duas dimensões são registradas (CORREA, 2004).

^l Do acrônimo em inglês *Hollow Cathode Lamp*

^m Do acrônimo em inglês *Electrodeless Discharge Lamp*

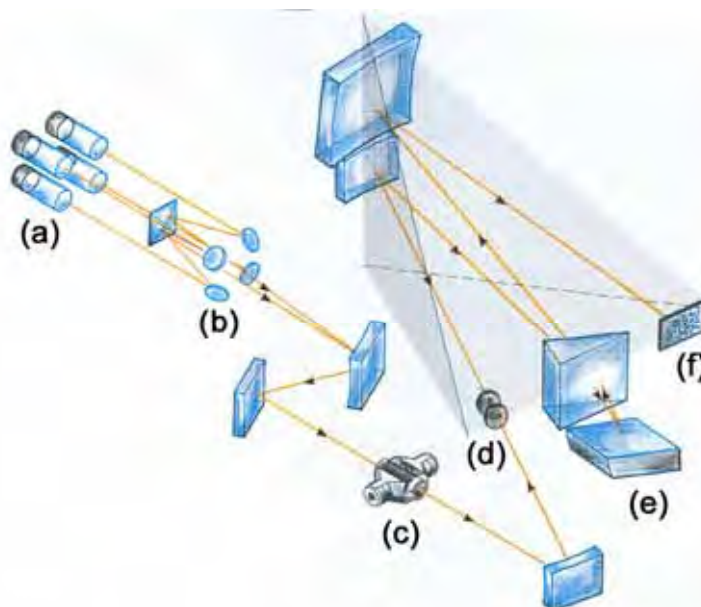


Figura 2. Diagrama com os principais componentes ópticos do espectrômetro utilizado. As letras entre parênteses correspondem a (a) lâmpadas HCLs ou EDLs; (b) espelhos; (c) tubos de grafite THGA; (d) fenda; (e) sistema dispersor (prisma e grade de difração Echelle); (f) detector de estado sólido (CORREA, 2004).

Lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL) e lâmpadas de catodo oco (HCL) foram utilizadas como fonte de radiação. A Tabela 4 cita os comprimentos de onda e as correntes das lâmpadas empregadas para cada analito. O espectrômetro pode ser operado com até 4 lâmpadas, podendo ser uma ou mais multielementares, com isso uma lâmpada EDL multielementar para Bi e Sb foi empregada para os estudos de padronização interna. Dada a diferença existente entre as concentrações de As, Cu e Pb nas amostras de cachaça, optou-se em utilizar um comprimento de onda menos sensível ($\lambda = 249,2 \text{ nm}$) para Cu.

Tabela 4. Condições operacionais das fontes primárias de radiação.

Elemento	Comprimento de onda, nm	Tipo de lâmpada	Corrente elétrica, mA
As	193,7	EDL	380
Bi/Sb	223,1/217,6	EDL	380
Cu	249,2	HCL	20
Pb	283,3	HCL	10

Argônio com 99,999% de pureza (White Martins) foi empregado como gás protetor do tubo de grafite e como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹.

Entre outros equipamentos e materiais volumétricos utilizados destacam-se: balança analítica Sartorius BL 210 S e micropipetas *Eppendorf*[®] e Boeco de (100 - 1000 µL) e (5 - 100 µL), respectivamente.

Como técnica analítica comparativa, foi empregado um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer modelo Elan DRC II, disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - USP - Ribeirão Preto.

3.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2 MΩ.cm) obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5[®] combinado com desionizador Millipore Milli-Q academic[®]. Ácido Nítrico Suprapur (Merck) foi utilizado para o preparo de todas as soluções.

Soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ As, Bi, Ca, Cu, K, Mg, Na, Pb e Sb foram preparadas a partir dos respectivos padrões espectroscópicos *Normex* (Carlo Erba) por diluição do conteúdo das ampolas em 1000 mL de água deionizada. As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade e sob refrigeração.

Solução do modificador químico contendo 1000 mg L⁻¹ Pd foi preparada a partir da diluição apropriada da solução estoque 10000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ (Merck).

Solução do modificador químico contendo 1000 mg L^{-1} Mg foi preparada por dissolução de $100 \text{ mg Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Suprapur[®] (Merck) e diluição a 10 mL com água deionizada.

Solução do modificador químico contendo 1000 mg L^{-1} W foi preparada pela dissolução de $0,1794 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e diluição a 100 mL com água deionizada.

Soluções dos modificadores químicos contendo 1000 mg L^{-1} Ru e Ir (Fluka Chemical) foram utilizadas diretamente sem prévia diluição.

Como a proposta deste trabalho envolve determinação direta, não foi necessário nenhum tratamento prévio das amostras de cachaça. As 36 amostras foram adquiridas em diferentes cidades do Brasil e compreenderam as seguintes marcas: Villa Velha (SP), Nabunda (SP), Alambari (PR), Guiana (MG), Chave de Ouro (PE), Boazinha (MG), Mangueira (PI), Ypioca (CE), Kariri (CE), Berro (SP), Salgueiro (PE), Guaramiranga (CE), Capelinha (RJ), Pitu (PE), Galendeck (SP), Velho Fazendeiro (PR), Velho Barreiro (SP), Caninha 51 (SP), Gostosa (PB), São Francisco (SP), Terra Brasilis (SP), Meladilha (BA), Jack Lenzi (SP), 7 Ervas (SP), Pitu Gold (PE), Caraça (MG), Jacutinga (RJ), Old César 88 (SP), Alambik (PR), Holy (SP), Pé de Serra (AL), Azuladilha (AL), Paumital (PR), Dona Pica (MG), Caninha 21 (SP), Milagre de Minas (MG).

3.3. Preparo das amostras

3.3.1. Preparo das amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Ir com co-injeção de $\text{Pd(NO}_3)_2$ + $\text{Mg(NO}_3)_2$ como modificador químico

Para a construção das curvas de temperatura de pirólise e de atomização alíquotas de 5 mL da amostra de cachaça, $250 \text{ }\mu\text{L}$ de solução $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, As e Pb e $200 \text{ }\mu\text{L}$ de solução 10 mg L^{-1} Cu, $20 \text{ }\mu\text{L}$ de HNO_3 foram adicionadas a um balão volumétrico de 10 mL , e o volume ajustado com água deionizada.

Para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, os estudos de interferência foram realizados nas concentrações $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu na presença de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ ($0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), etanol ($0 - 25\% \text{ v/v}$) e a mistura desses interferentes ($0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$) + $25\% \text{ (v/v)}$ etanol.

As curvas analíticas foram construídas nos intervalos de $0 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $0 - 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu $0 - 60 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb nos meios: a) $0,2\% \text{ (v/v)}$ HNO_3 , b) três amostras de cachaça diluída ($1+1, \text{ v/v}$), selecionadas aleatoriamente. Todas as soluções foram acidificadas a $0,2\% \text{ (v/v)}$ HNO_3 .

O preparo das amostras foi feito diretamente no amostrador automático do espectrômetro, por meio de injeções seqüenciais de: $10 \mu\text{L}$ de solução $0,4\% \text{ (v/v)}$ HNO_3 + $10 \mu\text{L}$ de amostra de cachaça + $5 \mu\text{L}$ de solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $3 \mu\text{L}$ de solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sobre a plataforma modificada com Ir.

3.3.2. Preparo das amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico

Para a construção das curvas de temperatura de pirólise e de atomização alíquotas de 5 mL da amostra de cachaça, $250 \mu\text{L}$ de solução $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, As e Pb e $200 \mu\text{L}$ de solução 10 mg L^{-1} Cu, $20 \mu\text{L}$ de HNO_3 concentrado foram adicionadas a um balão volumétrico de 10 mL , e o volume ajustado com água deionizada.

O estudo de interferência foi feito com uma solução analítica contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em presença de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ ($0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), etanol ($0 - 50\% \text{ v/v}$) e a mistura desses interferentes ($0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$) + $10\% \text{ (v/v)}$ de etanol. Na avaliação da influência da matriz na absorvância dos analitos em diferentes meios para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ curvas analíticas foram construídas nos intervalos de $0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $0 - 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu e $0 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb nos seguintes meios: a) $0,2\% \text{ (v/v)}$ HNO_3 ; b) três amostras diluídas de cachaça ($1+1, \text{ v/v}$), selecionadas aleatoriamente; c) etanol ($10, 25$ e $50\%, \text{ v/v}$); d) 5 mg L^{-1} Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ ; e) etanol $10\% \text{ (v/v)}$ contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ .

O preparo das amostras também foi feito diretamente no amostrador automático do espectrômetro, conforme descrito no item 3.3.1.

3.3.3. Preparo de amostras para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico via padronização interna

Para a construção das curvas de temperatura de pirólise e de atomização e construção de gráficos de correlação alíquotas de 5 mL da amostra de cachaça + 250 μL de solução 1,0 mg L^{-1} As e Pb, 100 μL de solução 100 mg L^{-1} Cu, 500 μL de solução 1,0 mg L^{-1} Sb e Bi e 20 μL de HNO_3 concentrado foram adicionadas a um balão volumétrico de 10 mL, e o mesmo foi ajustado com água deionizada.

Nos estudos relativos à influência de matriz, a amostra foi injetada no forno de grafite diretamente pelo amostrador automático sem qualquer preparo prévio. Na avaliação da influência da padronização interna na correção dos efeitos de matriz, curvas analíticas foram construídas nos intervalos de 0 - 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0 - 2,5 mg L^{-1} Cu e 0 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb com a plataforma do tudo pré-tratada com W e com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nos seguintes meios: a) 0,2% (v/v) HNO_3 e b) três amostras de cachaça (1+1, v/v), selecionadas aleatoriamente. Todas as soluções foram acidificadas a 0,2% (v/v) HNO_3 .

O preparo das amostras também foi feito diretamente nos copinhos do amostrador automático do espectrômetro, por meio de injeções seqüenciais de uma solução de HNO_3 contendo Bi e Sb + amostra de cachaça + 5 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sobre a plataforma modificada com W, resultando em uma solução (1+2, v/v) de cachaça + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb em 0,2% (v/v) HNO_3 .

3.3.4. Preparo das amostras para a validação dos métodos utilizando ICP-MS

Para fins comparativos, as amostras de cachaça também foram analisadas por ICP-MS. Solução multielementar contendo 1000 mg L⁻¹ de As, Cu e Pb foram obtidas da Perkin-Elmer (PerkinElmer, Norwalk, CT, USA). Soluções analíticas foram preparadas diariamente no intervalo de concentração de 0 - 50 µg L⁻¹ para todos os elementos pela diluição apropriada das soluções estoque em 2% (v/v) de etanol acidificadas em 0,5% (v/v) HNO₃. Solução do padrão interno Ródio 10 µg L⁻¹ foi preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Solução de limpeza contendo 0,005% (v/v) Triton X-100[®] em 2% (v/v) HNO₃ era utilizadas entre as leituras.

3.4. Descontaminação e armazenamento

Os copinhos do amostrador automático AS-72, os balões volumétricos, frascos para armazenamento de soluções, entre outros utilizados no preparo de soluções, foram deixados imersos em solução 10% (v/v) HNO₃ e enxaguados abundantemente com água deionizada antes do uso. Todas as soluções e amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene, Rochester, U.S.A) descontaminados e sob refrigeração.

3.5. Método

3.5.1. Estudo do comportamento eletrotérmico de As, Cu e Pb em cachaça via compatibilização de matriz

Um estudo sobre o comportamento eletrotérmico de As, Cu e Pb em diferentes modificadores químicos foi feito por meio de curvas de temperaturas de pirólise e de atomização. Os modificadores químicos selecionados foram:

a) modificador convencional:

- 5 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;

b) modificadores permanentes sem co-injeção:

- 500 μg Ir; 500 μg Ru; 250 μg W;

c) modificadores permanentes com co-injeção:

- 500 μg Ir + 5 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- 500 μg Ru + 5 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- 250 μg W + 5 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 mg L^{-1} $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

As curvas de temperatura de pirólise em presença dos modificadores químicos foram obtidas fixando-se a temperatura de atomização e variando-se a de pirólise em intervalos de 200°C, a partir de 400°C. Fixou-se então a temperatura de pirólise ótima e variou-se a temperatura de atomização em intervalos de 200°C, a partir de 1400°C. O programa de aquecimento ótimo para os analitos empregando os diferentes modificadores está ilustrado na Tabela 5. Por meio deste estudo, avaliou-se então o melhor modificador com base nas temperaturas de pirólise e atomização, na sensibilidade, no perfil dos sinais analíticos, nos desvios padrões e na intensidade do sinal de fundo.

O tempo total de um ciclo de aquecimento é de 76 segundos. A temperatura do tubo no momento da injeção era de 80°C; e a velocidade da injeção da amostra 40% da máxima, também foram otimizados após a escolha da melhor temperatura de pirólise e atomização.

Tabela 5. Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando diferentes modificadores químicos.

Etapas	Temperatura, °C	Tempo de rampa, s	Tempo de patamar, s	Fluxo de gás, mL min⁻¹
Secagem	100	5	5	250
Secagem	120	5	10	250
Pirólise	T _p *	10	30	250
Atomização	T _a *	0	5	0
Limpeza	2500	1	5	250

* T_p, T_a = 1000°C, 1800°C (Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂); 1200°C, 2000°C (Ru); 1000°C, 2000°C (Ru + Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂); 600°C, 2000°C (W); 1200°C, 2100°C (W + Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂); 600°C, 2000°C (Ir); 1200°C, 2100°C (Ir + Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂).

Todas as curvas de temperatura de pirólise e de atomização para As, Cu e Pb na presença dos diferentes modificadores químicos foram construídas injetando-se inicialmente 20 µL de cachaça (1+1, v/v) contendo 25 µg L⁻¹ As e Pb e 0,2 mg L⁻¹ Cu em meio 0,2% (v/v) HNO₃. O branco neste experimento foi 20 µL de solução de cachaça (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO₃. As medidas para este estudo foram feitas em triplicata.

O recobrimento do atomizador com os modificadores permanentes consistiu de duas etapas: i) deposição (Tabela 6) e ii) tratamento térmico do modificador depositado no tubo (Tabela 7 e 8). O programa de aquecimento utilizado para a deposição dos modificadores permanentes Ir, Ru e W na plataforma do tubo de grafite está apresentado na Tabela 6 (FRESCHI, 2005). Para Ru e Ir, uma alíquota de 50 µL da solução padrão 1000 mg L⁻¹ foi depositada no tubo de grafite. Este processo foi repetido 10 vezes, resultando numa massa de 500 µg do metal na plataforma. E no caso do recobrimento da plataforma do

tubo de grafite com W, o mesmo procedimento foi repetido apenas 5 vezes, permitindo que 250 μg W fossem depositados.

O programa de aquecimento e a seqüência de parâmetros e ações realizados pelo amostrador automático no tratamento térmico do tubo de grafite THGA para o modificador W estão indicados na Tabela 7 e Tabela 8 (Adaptado de LIMA et al., 1998).

Tabela 6. Programa de aquecimento do tubo de grafite usado para depositar os modificadores permanentes Ir, Ru e W.

Etapas	Temperatura, °C	Tempo de rampa, s	Tempo de patamar, s	Fluxo de gás, mL min ⁻¹
1	110	5	25	250
2	150	10	25	250
3	600	10	20	250
4	1200	10	20	250
5	2000	3	2	250
6	2200	0	5	0

Tabela 7. Programa de aquecimento do tubo de grafite empregado no tratamento térmico do tubo de grafite THGA para o modificador W.

Etapas	Temperatura, °C	Tempo de rampa, s	Tempo de patamar, s	Fluxo de gás, mL min ⁻¹
1	150	1	10	250
2	600	10	15	250
3	1100	10	20	250
4	1400	10	10	250
5	1500	3	5	250
6	1600	1	1	250
7	1700	1	1	250
8	1800	1	1	250
9	1900	1	1	250
10	2000	1	1	250

Tabela 8. Seqüência de parâmetros e ações realizadas pelo amostrador automático no tratamento térmico do tubo de grafite THGA para o modificador W.

Etapas	Ações
A	Pipetar ar em uma posição definida na bandeja do amostrador automático.
B	Correr as etapas do programa de aquecimento do forno de 1 a 4 da Tabela 7.
C	Repetir a seqüência da B três vezes
D	Correr as etapas do programa de aquecimento do forno de 1 a 10 da Tabela 7.
E	Repetir a seqüência das etapa D três vezes
F	Correr as etapas do programa de aquecimento do forno de 1 a 10 da Tabela 7.

3.5.1.1. Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb

Avaliou-se a influência do etanol e dos constituintes inorgânicos principais da cachaça (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) em diferentes concentrações na absorbância de As, Cu e Pb na presença dos dois modificadores potenciais, Ir e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A escolha desses íons foi devido ao fato de estarem presentes em grandes concentrações na cachaça (SIEBALD et al., 2002), e o etanol por ser o composto orgânico majoritário na mesma.

3.5.1.2. Influência da matriz na absorbância de As, Cu e Pb utilizando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico

Para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ os intervalos das curvas analíticas construídas foram: 0 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ As; 0 - 1,5 mg L^{-1} Cu e 0 - 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. As soluções foram preparadas em meio 0,2% (v/v) HNO_3 e em três amostras diluídas de cachaça (1+1, v/v), selecionadas aleatoriamente.

3.5.1.3. Influência da matriz na absorvância de As, Cu e Pb utilizando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico

A interferência da matriz de cachaça no comportamento eletrotérmico dos analitos foi avaliada comparando-se as inclinações das curvas analíticas na presença de W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico nos meios: a) 0,2% (v/v) HNO₃; b) três amostras diluídas de cachaça (1+1, v/v), selecionadas aleatoriamente; c) etanol (10, 25 e 50%, v/v); d) 5 mg L⁻¹ Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺; e) etanol 10 % (v/v) contendo 5 mg L⁻¹, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺. Todas as soluções foram acidificadas a 0,2% (v/v) HNO₃. O intervalo de concentração das curvas analíticas foram os seguintes: 0 - 20 µg L⁻¹ As e Pb e de 0 - 0,2 mg L⁻¹ Cu.

3.5.1.4. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico

A determinação de As, Cu e Pb foi feita em 36 amostras de cachaça. A calibração (0 - 30 µg L⁻¹ As, 0 - 1,5 mg L⁻¹ Cu 0 - 60 µg L⁻¹ Pb) foi feita em cachaça diluída (1+1, v/v) acidificada a 0,2% (v/v) HNO₃. As medidas foram feitas em quadruplicata. Alíquotas de 10 µL da amostra + 10 µL de uma solução 0,4% (v/v) HNO₃ + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ foram injetadas seqüencialmente sobre a plataforma pré-tratada com Ir. O branco neste experimento foi obtido pela injeção de 10 µL de solução 0,4% (v/v) HNO₃ + 10 µL de cachaça + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂

3.5.1.5. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça utilizando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico

Para o modificador W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, foram analisadas as 36 amostras de cachaça. A calibração (0 - 20 µg L⁻¹ para As e Pb e 0 - 0,2 mg L⁻¹ Cu) foi feita em etanol 10% (v/v) contendo 5 mg L⁻¹ Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺ e 0,2% (v/v) HNO₃. As medidas foram feitas em quadruplicata.

Alíquotas de 10 µL da amostra + 10 µL de uma solução 0,4% (v/v) HNO₃ + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ foram injetados seqüencialmente sobre a plataforma pré-tratada com W. O branco neste experimento foi obtido pela injeção de 10 µL de solução 0,4% (v/v) HNO₃ + 10 µL de solução 5,0 mg L⁻¹ da mistura de interferentes Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺ + 10% (v/v) etanol + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂.

Os testes foram feitos em amostras de cachaça diluídas (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO₃ contendo 20 µg L⁻¹ As e Pb e 0,25 mg L⁻¹ de Cu. A repetibilidade do método foi avaliada por meio da estimativa do desvio padrão relativo de 12 medidas sucessivas da absorvância de As, Cu e Pb referentes a uma solução 5 mg L⁻¹ da mistura de interferentes (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺) + 10% (v/v) etanol contendo 20 µg L⁻¹ As e Pb e 0,25 mg L⁻¹ Cu.

3.5.2. Estudo do comportamento eletrotérmico de As, Cu e Pb utilizando Bi e Sb como padrões internos

O programa de aquecimento otimizado para os modificadores está ilustrado na Tabela 9. O tempo total de um ciclo de aquecimento é de 76 s, a temperatura do tubo no momento da injeção era de 80°C; e a amostra foi introduzida a uma velocidade de injeção equivalente a 40% da máxima.

Os modificadores químicos utilizados neste estudo foram os mesmos modificadores potenciais para o estudo da compatibilização de matriz (Ir com co-

injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. As curvas de temperatura de pirólise e de atomização para As-Sb e Bi-Cu-Pb na presença dos modificadores químicos foram construídas injetando-se 20 μL de cachaça diluída (1+1, v/v) contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, 1 mg L^{-1} Cu e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb acidificados em 0,2% (v/v) HNO_3 . O branco neste experimento foi 20 μL de solução de cachaça (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 . As leituras para este estudo foram feitas em triplicata.

O recobrimento do atomizador com os modificadores permanentes foi o mesmo descrito no Item 3.5.1.

Tabela 9 . Programa de aquecimento do tubo de grafite para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos.

Etapas	Temperatura, °C	Tempo de rampa, s	Tempo de patamar, s	Fluxo de gás, mL min^{-1}
Secagem	120	5	5	250
Secagem	130	5	10	250
Pirólise	T_p^*	10	30	250
Atomização	T_a^*	0	5	0
Limpeza	2450	1	5	250

* T_p , T_a = 1200°C, 2200°C (W + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$); 1100°C, 2000°C (Ir + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

3.5.2.1. Obtenção dos gráficos de correlação

O gráfico de correlação consiste numa ferramenta importante para avaliar preliminarmente o potencial de um elemento como um padrão interno (MERMET, IVALDI, 1993; CORREIA, OLIVEIRA, 2005). Para este estudo foram feitas em torno de 20 medidas consecutivas de uma solução de cachaça diluída (1+1, v/v) contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb em meio 0,2% (v/v) HNO_3 na presença do melhor modificador químico. O branco neste experimento foi obtido pela injeção de 20 μL de solução de cachaça (1+1, v/v) em 0,2% (v/v)

HNO₃. Estas medidas foram feitas utilizando o programa de aquecimento descrito na Tabela 9. As absorvâncias obtidas para os pares As-Sb, Cu-Bi e Pb-Bi foram normalizadas em relação aos primeiros valores respectivos de cada conjunto de medidas. A partir deste novo conjunto de valores, foram construídos gráficos de correlação entre as absorvâncias normalizada para As, Cu e Pb (eixo das abscissas) *versus* absorvâncias normalizadas para Sb e Bi (eixo das ordenadas).

Os coeficientes de correlação lineares obtidos com esses gráficos foram utilizados como parâmetros de divisão sobre o emprego do Sb e Bi como padrões internos para As, e para Cu e Pb, respectivamente.

3.5.2.2. Influência da matriz de caçaça na absorvância

A influência da matriz de diferentes amostras de caçaça na absorvância de As, Bi, Cu, Pb e Sb foi avaliada em presença de W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂. A correlação entre as absorvâncias dos analitos e padrões interno em função de aproximadamente 30 amostras diferentes de caçaça foi avaliada por meio da injeção de 10 µL de solução 0,4% (v/v) HNO₃ contendo 50 µg L⁻¹ As e Pb e 2000 µg L⁻¹ Cu + 100 g L⁻¹ Bi e Sb + 10 µL de caçaça + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ sobre a plataforma do tubo pré-tratada com W. O branco neste experimento foi 10 µL de solução 0,4% (v/v) HNO₃ + 10 µL de caçaça + 5 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 3 µL de solução 1000 µg L⁻¹ Mg(NO₃)₂. As medidas foram feitas em triplicata.

Gráficos contendo as absorvâncias de As, Bi, Cu, Pb e Sb, e as razões de absorvância entre As e Sb, Cu e Bi e Pb e Bi *versus* o tipo de amostra, foram construídos com o intuito de avaliar a similaridade do comportamento desses elementos frente a diferentes matrizes de caçaça.

Curvas analíticas foram construídas nos intervalos de 0 - 40 µg L⁻¹ As e Pb e 0 - 2,0 mg L⁻¹ Cu + 50 g L⁻¹ Bi e Sb nos meios: a) 0,2% (v/v) HNO₃ e b) três amostras de caçaça diluídas (1+1, v/v), selecionadas aleatoriamente, acidificadas em 0,2% (v/v) HNO₃. As curvas analíticas expressas em gráficos de absorvância dos analitos (A^{As} , A^{Cu} , A^{Pb}) *versus* concentração dos mesmos foram

comparados com as curvas analíticas construídas a partir das relações entre absorvância dos analitos e absorvância dos respectivos padrões internos (A^{As}/A^{Sb} , A^{Cu}/A^{Bi} , A^{Pb}/A^{Bi}) versus concentração dos respectivos analitos.

3.5.2.3. Determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos

Trinta e seis amostras de cachaça foram analisadas na determinação simultânea de As, Cu e Pb via padronização interna. Injetou-se 5 μL da amostra de cachaça + 15 μL da solução 0,3% (v/v) HNO_3 contendo 67 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi e Sb + 5 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sobre a plataforma pré-tratada com W, resultando em uma solução de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb em (1+2, v/v) de cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 .

O branco neste experimento foi obtido pela injeção de 10 μL de solução 0,4% (v/v) HNO_3 contendo 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi e Sb + 10 μL de água deionizada + 5 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. As curvas analíticas (A^{As}/A^{Sb} vs [As], A^{Cu}/A^{Bi} vs [Cu] e A^{Pb}/A^{Bi} vs [Pb]) foram construídas no intervalo de concentração: 0,5 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 0,1 - 1,0 mg L^{-1} Cu e 0,5 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb preparadas em meio 0,2% (v/v) HNO_3 + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Bi e Sb. As medidas foram feitas em quadruplicata.

A exatidão também foi avaliada com teste de adição e recuperação de padrão. Injetou-se no tubo pré-tratado com W, 20 μL de solução contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, 1,0 mg L^{-1} Cu contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb + cachaça diluída (1+1, v/v) + 5 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em meio de 0,2% (v/v) HNO_3 . O branco neste experimento foi obtido pela injeção de 20 μL de solução contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb + cachaça diluída (1+1, v/v) + 5 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 3 μL de solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ acidificado a 0,2% (v/v) HNO_3 .

A repetibilidade do método foi avaliada por meio da estimativa do desvio padrão relativo de 12 medidas sucessivas da absorvância de As, Cu, Pb, Sb e Bi referentes a uma solução contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, 0,5 mg L^{-1} Cu + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb acidificados a 0,2 % (v/v) HNO_3 .

3.5.3. Validação dos métodos utilizando ICP-MS

Para fins comparativos, as amostras de cachaça também foram analisadas por ICP-MS. Os padrões para as curvas de calibração foram preparados por compatibilização de matriz em 2,0% (v/v) de etanol. As amostras foram diluídas (1+20, v/v) e acidificadas a 0,5% (v/v) HNO₃.

3.5.4. Características analíticas, intervalos e limites de confiança

A estimativa do desvio padrão (SD), desvio padrão relativo (RSD), limite de detecção (LOD)^o e limite de quantificação (LOQ)^p foram calculados de acordo com BACCAN et al., 1985; VOGEL, 1992; CURRIE, 1999; LEITE, 2002 e HARRIS, 2005.

Os resultados das determinações e dos testes de adição e recuperação foram avaliados por meio de testes estatísticos. A concordância entre as médias foi verificada pelo teste *t* de *Student* e as variâncias foram comparadas por meio do teste-*F* (BACCAN et al., 1985; VOGEL, 1992; HARRIS, 2005).

Os resultados das análises das amostras foram comparados por meio do teste *t* de acordo com VOGEL, 1992 e HARRIS, 2005. O teste-*F* (HARRIS, 2005) foi usado para comparar as precisões dos conjuntos de dados obtidos pelos métodos propostos. Se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ é possível concluir que não há diferença significativa entre as duas precisões ao nível de 95% de confiança.

^o Do acrônimo em inglês *Limit of Detection*

^p Do acrônimo em inglês *Limit of Quantification*

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Comportamento térmico de As, Cu e Pb empregando diferentes modificadores*

O comportamento térmico de As, Cu e Pb em amostras de cachaça foi estudado por meio de curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença de diferentes modificadores.

Os elementos As e Pb são relativamente voláteis. Desta forma, o uso de modificadores químicos torna-se imprescindível para estabilizar termicamente esses elementos em temperaturas mais altas, possibilitando uma satisfatória eliminação da maior parte da matriz, reduzindo as interferências.

Como comentado anteriormente, o emprego de modificadores químicos permanentes apresenta uma série de vantagens sobre os convencionais (BARBOSA et al., 2000; SILVA et al., 2003; FRESCHI, 2005; FLORES et al., 2005). Os modificadores químicos permanentes, principalmente Pt, Rh, Ru e Ir, têm sido utilizados sozinhos ou em mistura para a determinação de alguns elementos voláteis como As, Bi, Se, Hg, Cd, Ge, Sn, Sb e Pb (FRESCHI, 2005). Neste caso, aliou-se a vantagens que os modificadores permanentes oferecem com sua capacidade de estabilizar termicamente a altas temperaturas elementos como As, Cu e Pb.

4.1.1. *Irídio*

O comportamento térmico de As, Cu e Pb em amostra de cachaça diluída (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO₃ em presença de Ir como modificador está ilustrado na Figura 3, que representa curvas de temperatura de pirólise e de atomização.

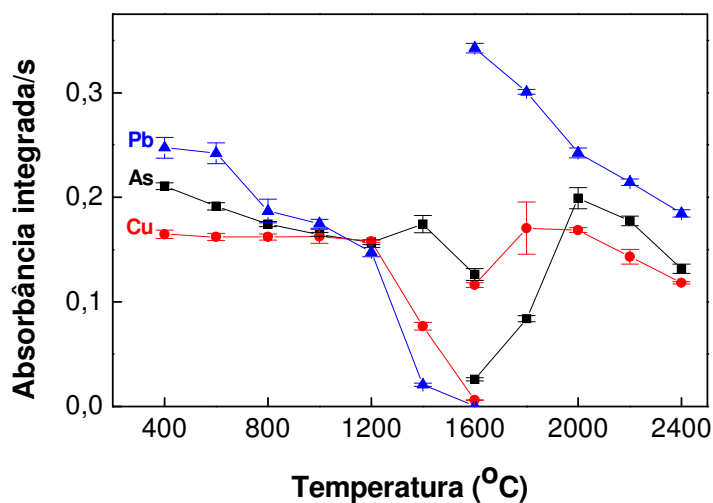


Figura 3. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ir como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 600°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Analisando a Figura 3 observa-se que o Pb é o elemento mais volátil, pois sua máxima temperatura de pirólise foi 600°C , o Cu permanece estabilizado até 1200°C o arsênio não conseguiu estabilidade térmica. A condição de compromisso para determinar os três elementos simultaneamente é selecionar a temperatura de pirólise em função do elemento mais volátil. No caso da atomização a temperatura ótima para os três elementos foi 2000°C , mesmo com a perda considerável do analito Pb, pois devido à condição de compromisso é necessário escolher uma temperatura adequada para os três elementos, visto que a temperaturas inferiores a 2000°C os dois elementos não possuem uma estabilidade térmica favorável.

Os sinais transientes de absorbância podem fornecer informações valiosas que auxiliam na seleção do melhor modificador. A comparação do tempo de aparecimento do sinal transiente e do tempo de restauração à linha de base, assim como o seu perfil, entre elementos medidos simultaneamente, pode ser

utilizado para avaliar, num primeiro momento a similaridade dos mecanismos de atomização.

A análise do perfil dos sinais atômicos transientes obtidos simultaneamente para os elementos As, Cu e Pb em amostras de cachaça diluída (1+1, v/v) acidificada a 0,2% (v/v) HNO₃ (Figura 4) revela semelhança apenas no tempo de aparecimento do sinal. Os perfis dos transientes para As e Cu estão associados à utilização de temperatura de pirólise inferior às ótimas individuais para cada elemento. Em relação ao sinal para o chumbo, uma provável explicação é que em altas temperaturas, os precursores são formados e liberados mais rapidamente, gerando a forma do sinal observado. A esse sinal duplo poderia ser atribuída uma temperatura de atomização inadequada.

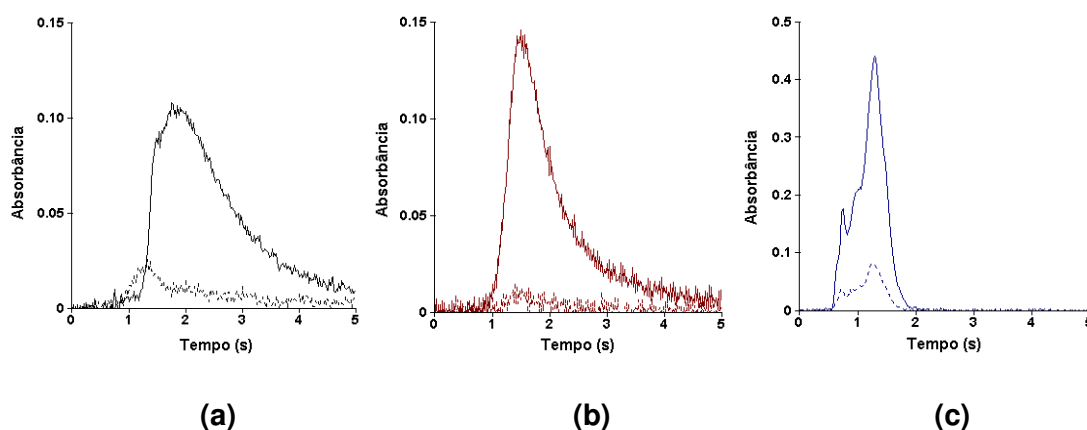


Figura 4. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO₃ obtidos na presença de Ir como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

4.1.2. Rutênio

As estabilidades térmicas de As, Cu e Pb em amostra de cachaça diluída (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO₃ em presença de Ru estão apresentadas como curvas de temperatura de pirólise e atomização na Figura 5.

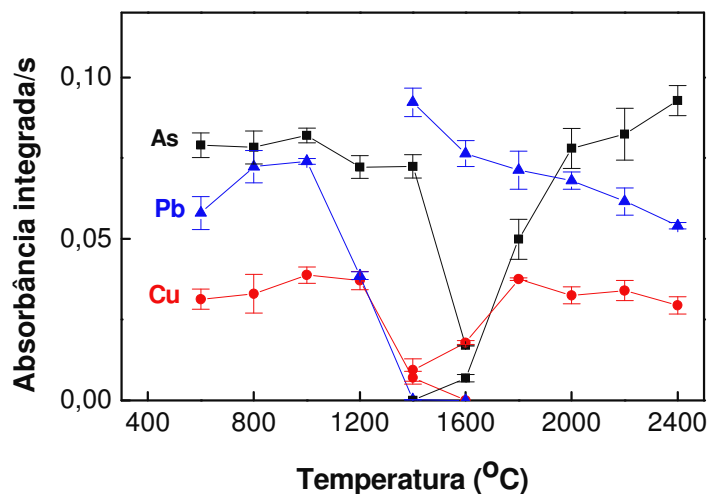


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ru como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1000°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Na presença deste modificador os comportamentos de As, Cu e Pb não são semelhantes. A temperatura de pirólise considerada como ótima foi de 1000°C e de atomização 2000°C . Os sinais transientes de absorção atômica para os três elementos e os de fundo, obtidos em amostra de cachaça (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 na presença do modificador permanente Ru estão ilustrados na Figura 6. Os sinais de As e Cu são semelhantes quanto aos seus perfis e apresentam concordância temporal. O sinal transiente do Pb retorna à linha base mais rápido, mas todos aparecem em tempo $\leq 1\text{s}$, sugerindo que o Ru tem potencial para ser empregado como modificador permanente na determinação simultânea de As, Cu e Pb em cachaça.

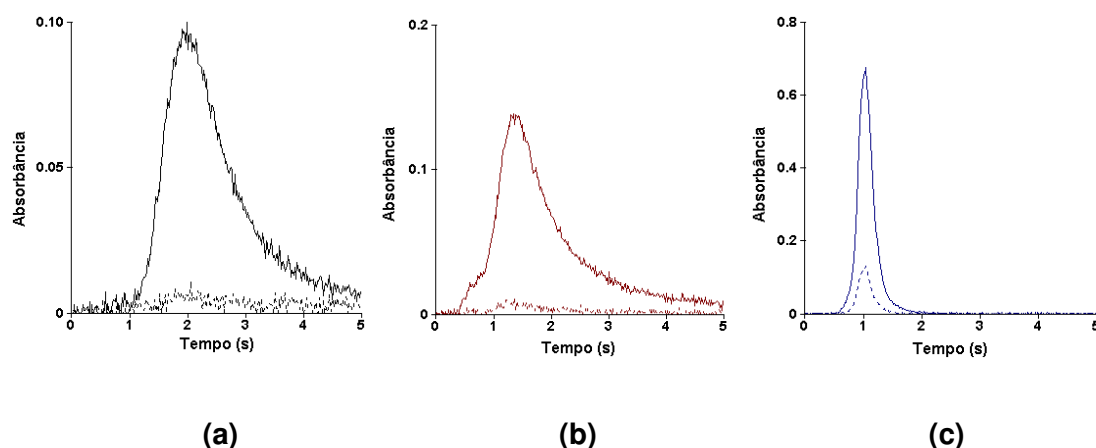


Figura 6. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ru como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

4.1.3. Tungstênio

A formação de depósitos de carbeto (ou oxicarbeto) metálicos sobre a plataforma do tubo de grafite, ou diretamente sobre a parede do tubo, é uma estratégia de modificação interessante para prolongar a vida útil do tubo de grafite quando se trabalha com solventes ou matrizes agressivas. Além de atuar como revestimento do tubo e/ou como modificador, esses carbeto podem promover a decomposição da matriz por meio de efeitos catalíticos, atuando como catalisadores destruindo os concomitantes da matriz previamente a atomização do analito, minimizando ou eliminando possíveis interferências (FRESCHI, 2005). Foi nesse contexto que decidiu-se investigar o efeito do W na absorvância de As, Cu e Pb em meio contendo cachaça. As curvas de temperatura de pirólise e de atomização, ilustradas na Figura 7. A temperatura de pirólise foi de 600°C e de atomização foi de 2000°C .

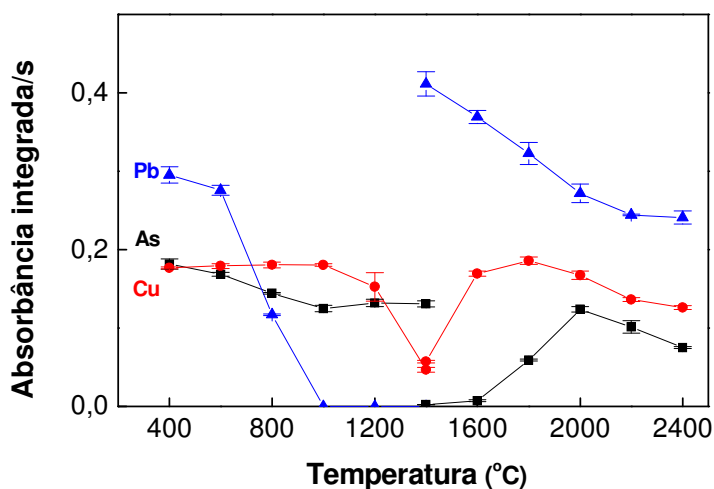


Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 600°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Os picos de As, Cu e Pb são relativamente semelhantes quanto aos aspectos anteriormente citados para os sinais atômicos do Pb (Figura 8). Contudo o sinal de absorção atômica transiente do Pb foi mais estreito e com tempo de retorno à linha base mais rápido. O modificador permanente W foi o que possibilitou maior estabilidade térmica para os analitos se comparado aos modificadores estudados anteriormente.

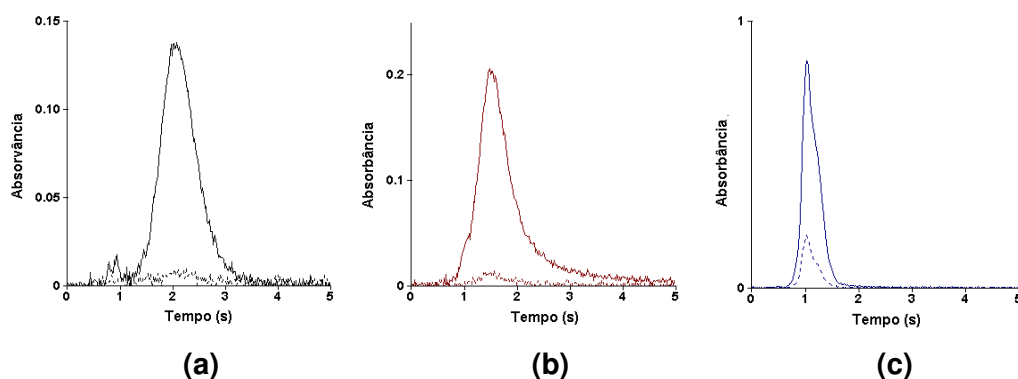


Figura 8. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO₃ obtidos na presença de W como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Apesar dos sinais transientes apresentarem-se bem delineados com os sinais de absorção de fundo pequenos, o emprego deste modificador para a determinação simultânea de As, Cu e Pb em cachaça é limitado pela baixa temperatura de pirólise (600°C), uma temperatura tida como insuficiente para a total eliminação da matéria orgânica presente na cachaça.

4.1.4. Modificador Universal: Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂

O comportamento térmico de As, Cu e Pb foi também avaliado na presença do modificador Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, o qual é recomendado pelo manual do aparelho como modificador apropriado para determinação destes analitos.

Com o emprego do modificador Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, a temperatura ótima de pirólise foi 1000°C e de atomização de 1800°C (Figura 9). Os sinais de absorção atômica transientes e de fundo estão representados na Figura 10. Avaliando os sinais transientes de As, Cu e Pb é possível observar que seus perfis são semelhantes, tanto no tempo de aparecimento do sinal como o de retorno à linha base.

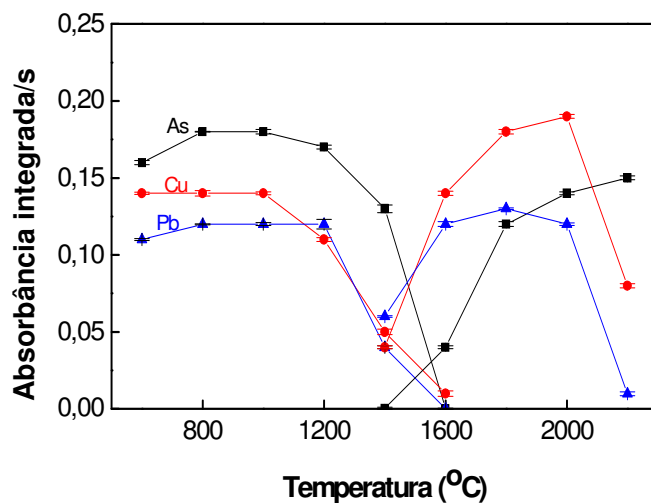


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

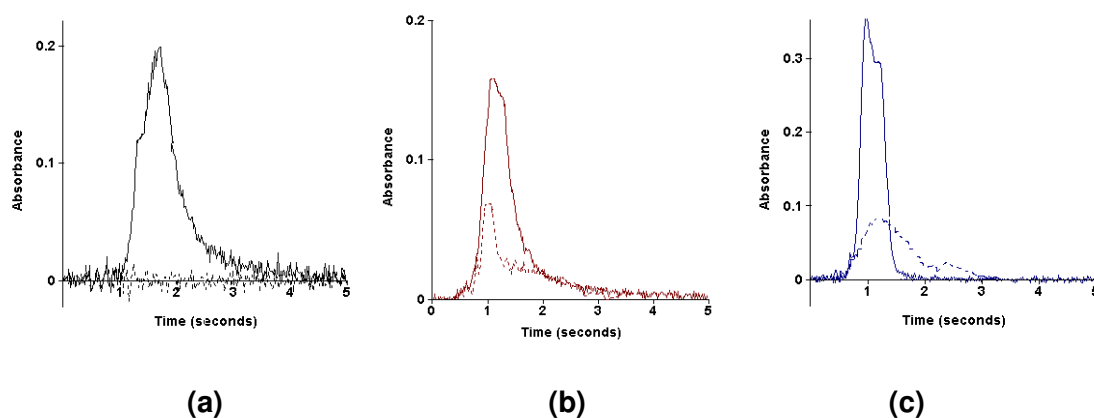


Figura 10. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

4.1.5. Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Estudos preliminares revelaram que Ir estabilizou termicamente As, Cu e Pb até 600°C . No caso da mistura $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a pirólise ótima foi de 1000°C . Embora o emprego do Ir como modificador sozinho seja não apropriado para determinar simultaneamente os analitos, o seu emprego associado à co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pode aliar os benefícios do modificador permanente com a estabilidade térmica do convencional. O comportamento térmico de As, Cu e Pb em amostra de cachaça (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 obtido em presença desse modificador pode ser observado pelas curvas de temperatura de pirólise e atomização na Figura 11.

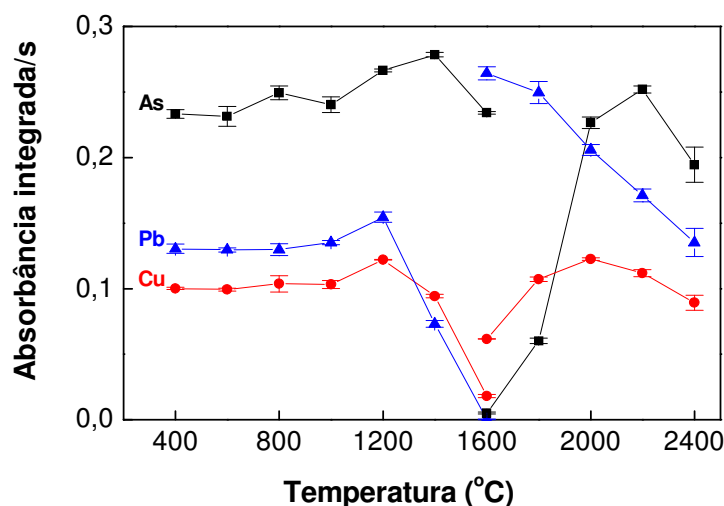


Figura 11. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Os elementos Cu e Pb foram estabilizados até 1200°C , enquanto o As até 1400°C . A temperatura de pirólise mais adequada é 1200°C , enquanto a melhor temperatura de atomização foi 2000°C . Os sinais transientes de absorção atômica

dos três analitos e de fundo obtidos em amostra de cachaça estão ilustrados na Figura 12.

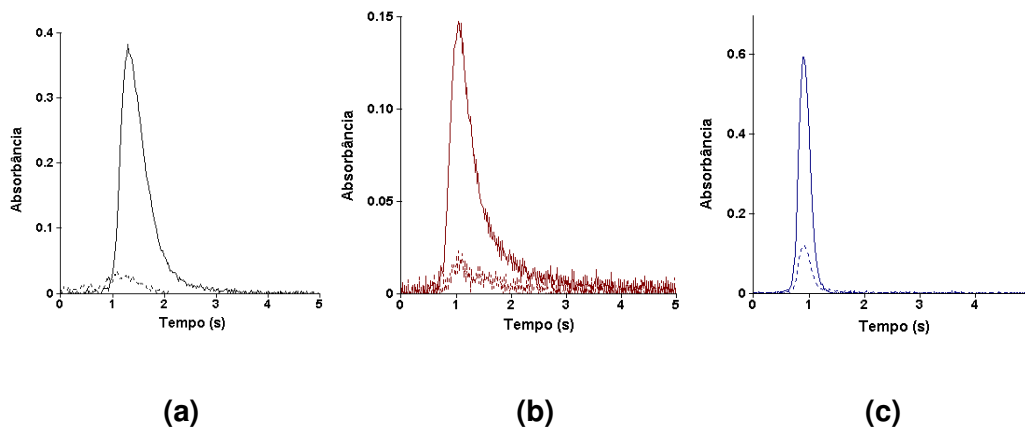


Figura 12. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Analisando a Figura 12, podemos observar que com a adição do $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ao modificador permanente Ir, os picos para os três analitos apresentaram perfis semelhantes, bem delineados, com baixo sinal de fundo, o que não foi observado com Ir sozinho (Figura 4).

4.1.6. Rutênio com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

As curvas de temperatura de pirólise e atomização, ilustradas na Figura 13 sugerem não haver semelhança no comportamento térmico de As, Cu e Pb em amostras de cachaça diluída (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 empregando o modificador permanente Ru com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

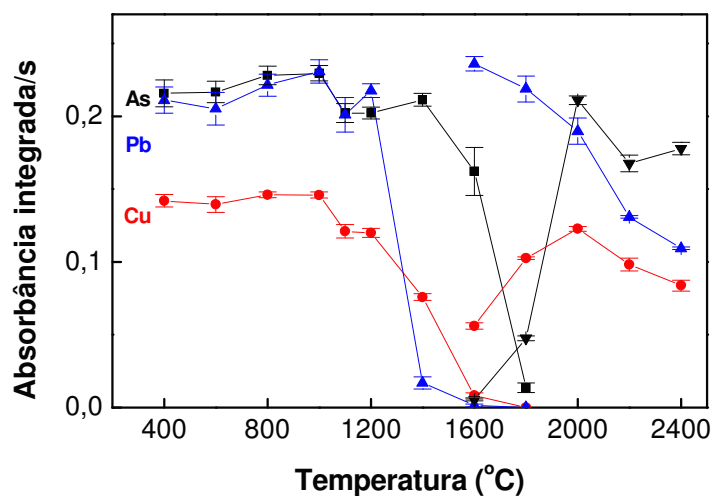


Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ru com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1000°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Os elementos foram estabilizados termicamente até 1000°C e a melhor temperatura de atomização foi 2000°C . Os sinais transientes de absorção atômica de As, Cu e Pb e de fundo obtidos em amostra de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 estão ilustrados na Figura 14.

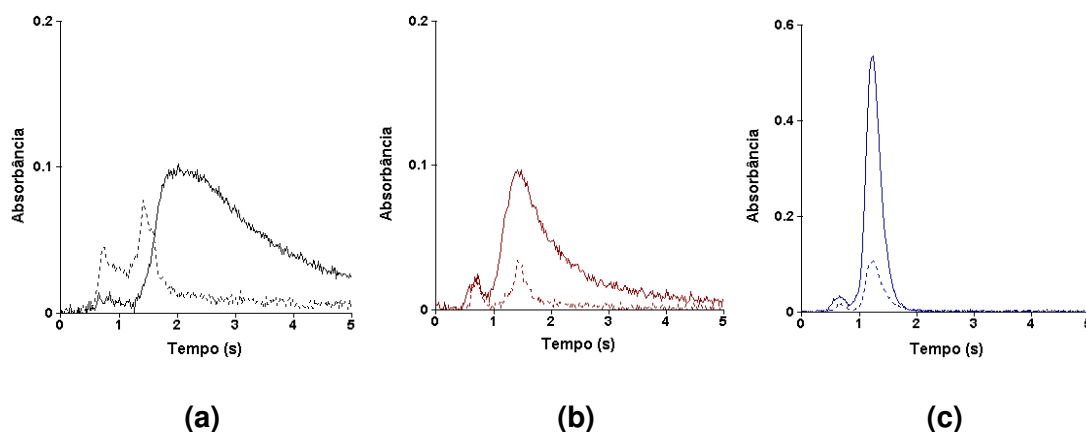


Figura 14. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO₃ obtidos na presença de Ru com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

A análise dessa figura revela picos não uniformes, apresentando inclusive picos duplos. Por este motivo o presente modificador não pode ser empregado para a determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça.

4.1.7. Tungstênio com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂

A Figura 15 ilustra as curvas de temperatura de pirólise e de atomização de As, Cu e Pb em amostras de cachaça diluída (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO₃ empregando o modificador permanente W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂. A temperatura de pirólise ótima foi 1200°C e a de atomização 2100°C.

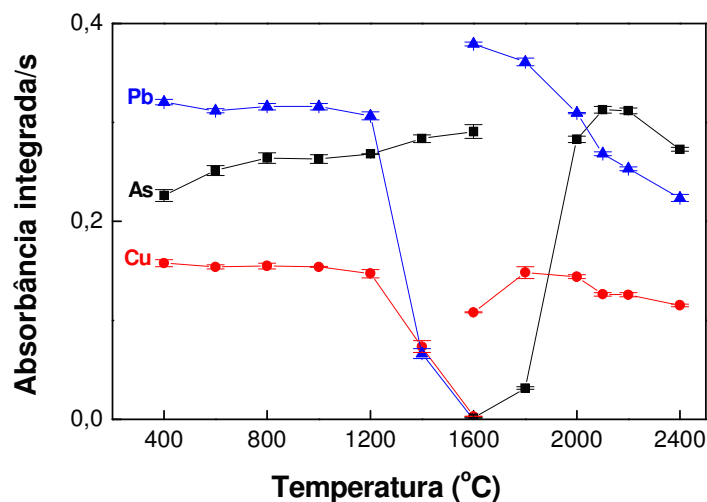


Figura 15. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1200°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

Os sinais transientes de absorção atômica de As, Cu e Pb e de fundo obtidos em amostra de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 estão ilustrados na Figura 16.

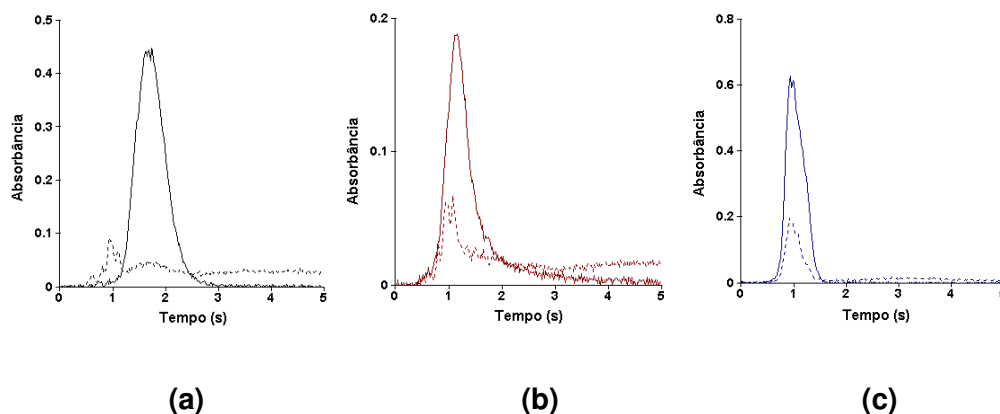


Figura 16. Sinais de absorção atômica (linha contínua) e de fundo (linha tracejada) transientes para As (a), Cu (b) e Pb (c) em cachaça diluída em 0,2% (v/v) HNO_3 obtidos na presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 5.

A análise da Figura 16 figura revela picos semelhantes. Além disso, esse modificador possibilitou a estabilização térmica dos analitos até 1200°C uma temperatura considerada eficiente para a remoção da matriz.

Com a adição do modificador $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a maioria dos sinais transientes apresentaram-se mais delineados e os sinais de fundo menores em comparação à ausência desse modificador convencional. O efeito positivo do uso do modificador $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ deve-se ao fato de que quando misturado ao magnésio, o paládio distribui-se mais uniformemente sobre a superfície do tubo de grafite o que acarreta a produção de gotas menores de Pd fundido, resultando em sinais de absorbância temporalmente mais estreitos devido à difusão mais rápida do Pd° (JACKSON, 1999).

As principais características analíticas obtidas para todos os modificadores estudados, tais como temperaturas de pirólise e de atomização, massas características, desvio padrões relativos e intensidade de fundo (background) estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de temperatura de pirólise (Tp) e de atomização (Ta), de massa característica (m_o), de desvio padrão relativo (RSD) e de intensidade de fundo (BG) obtidos para As, Cu e Pb em presença de diferentes modificadores.

Modificador	Tp, °C	Ta, °C	m_o , pg	RSD, %	BG (A)
Ir	600	2000	As – 19	As – 4,0	As – 0,007
			Cu – 191	Cu – 3,4	Cu – 0,009
			Pb – 37	Pb – 1,9	Pb – 0,044
Ru	1200	2000	As – 33	As – 1,2	As – 0,006
			Cu – 188	Cu – 2,8	Cu – 0,001
			Pb – 38	Pb – 1,6	Pb – 0,020
W	600	2000	As – 25	As – 2,8	As – 0,007
			Cu – 135	Cu – 2,9	Cu – 0,010
			Pb – 40	Pb – 1,4	As – 0,007
Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	1000	1800	As – 30	As – 1,8	As – 0,008
			Cu – 180	Cu – 1,3	Cu – 0,072
			Pb – 38	Pb – 2,2	Pb – 0,084
Ir + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	1200	2100	As - 32	As - 2,0	As – 0,014
			Cu – 95	Cu - 0,7	Cu – 0,007
			Pb - 29	Pb - 0,8	Pb – 0,030
Ru + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	1000	2000	As - 28	As - 1,4	As – 0,010
			Cu - 109	Cu - 4,8	Cu – 0,008
			Pb - 38	Pb - 1,2	Pb – 0,004
W + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	1200	2100	As - 16	As - 1,0	As – 0,029
			Cu - 119	Cu – 1,4	Cu – 0,017
			Pb - 28	Pb – 0,7	Pb – 0,043

Analisando a Tabela 10 podemos observar uma baixa temperatura de pirólise (600°C) para os modificadores Ir e W. Apesar de o instrumento possuir corretor de fundo por efeito Zeeman, o que possibilita que as medidas sejam feitas com redução de interferências, há a necessidade de se encontrar a melhor temperatura de pirólise possível. O perfil do sinal transiente também é considerado um fator fundamental para a escolha do melhor modificador como mencionado anteriormente, os modificadores Ir e Ru com co-injeção de Pd(NO₃)₂

+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentam picos duplos nos perfis de As, Cu e Pb. Para os modificadores Ru e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ os valores das massa característica (m_0), comparado com os outros modificadores, são relativamente altas. Através soa parâmetros apresentados na Tabela 10 (T_p , T_a , m_0 , RSD e BG) foi possível eleger W e Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pois ambos proporcionaram altas temperaturas de pirólise, sinais transientes uniformes e forneceram melhores sensibilidades, ou seja, menores valores de massa característica (m_0). Os valores de desvio padrão relativo foram aceitáveis para todos os modificadores e desta forma, não influenciaram de maneira decisiva na escolha dos modificadores mais promissores.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

“It” com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

4.2. Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

4.2.1. *Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb*

O estudo dos concomitantes foi realizado com o emprego do programa de aquecimento apresentado na Tabela 5. Os elementos estudados nesta investigação foram selecionados considerando sua presença majoritária nas amostras de cachaça (SIEBALD et al., 2002).

Os estudos utilizando como modificador químico Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram realizados nas concentrações $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu. A Figura 17 ilustra a influência de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ ($0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), etanol ($0 - 25\% \text{ v/v}$) e a mistura desses interferentes ($0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$) em $25\% \text{ (v/v)}$ etanol.

Em relação ao As soluções contendo Na (A), Mg (B), Ca (C) e K (D) não causaram interferência significativa. Na presença do etanol (E) observa-se uma relação direta entre o aumento da concentração do concomitante e o aumento da sensibilidade do arsênio, evidenciando que o etanol é o responsável pelo aumento da absorbância do analito já que na presença da solução mistura + etanol (G), o aumento da absorbância também é observado, o que não ocorre quando se tem apenas a mistura dos interferentes sem etanol, isso pode ser provocado pela volatilização tanto do arsênio quanto do etanol na solução. Os resultados dos experimentos realizados para a avaliação da ação dos concomitantes indicam que para o Cu somente o etanol (E) interferiu significativamente. Em relação ao Pb os cátions (Ca e K) e a solução mistura + etanol (G) não interferiram na absorbância do analito.

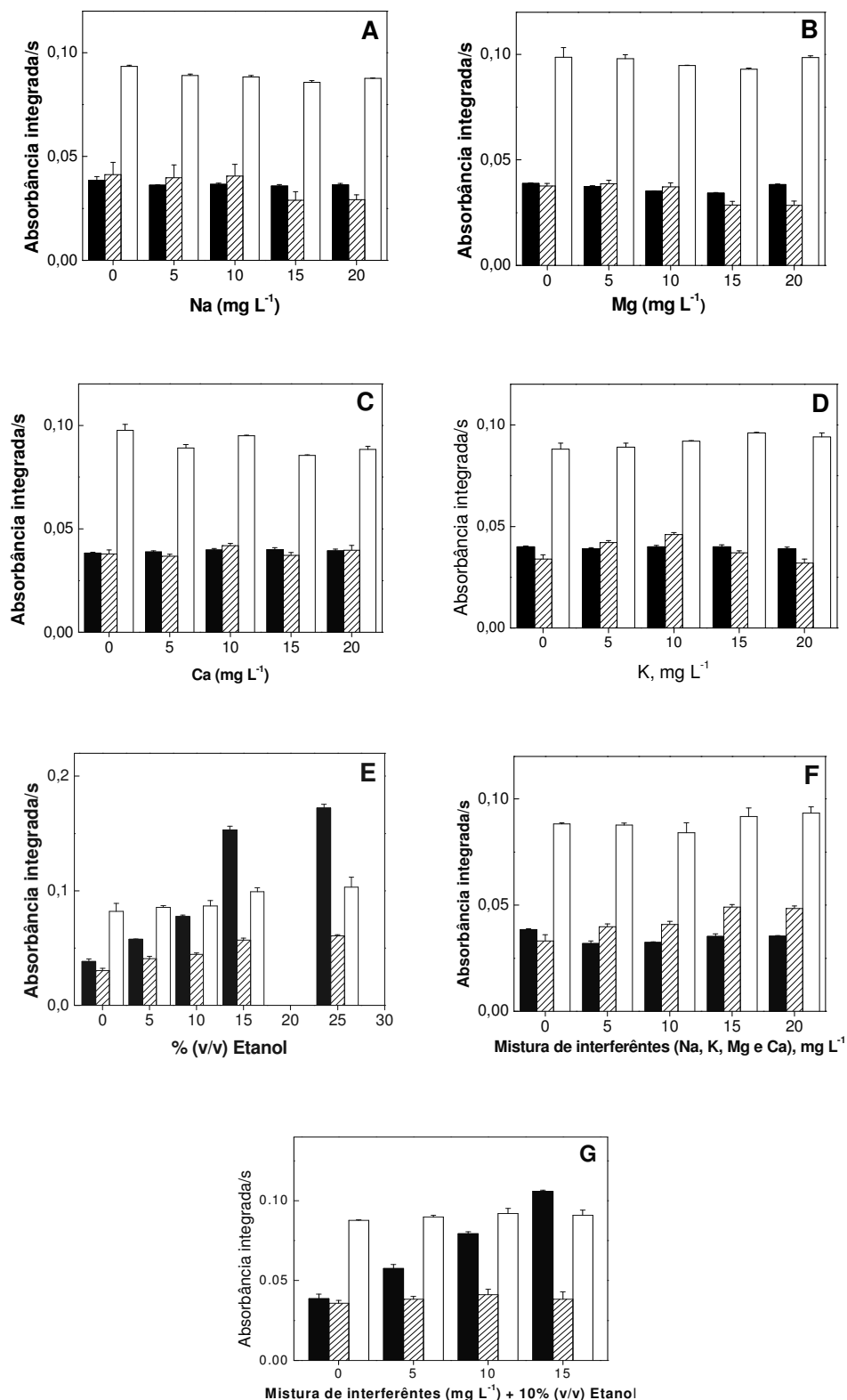


Figura 17. Efeito da variação da concentração (0-20 mg L⁻¹) de sódio (A), magnésio (B), cálcio (C), potássio (D), etanol (E) e da mistura de interferentes em 10% (v/v) de etanol (F) na absorbância de 20 µg L⁻¹ As (■), 20 µg L⁻¹ Pb (▨) e 100 µg L⁻¹ Cu (□) em 0,2 mol L⁻¹ HNO₃, utilizando o modificador químico Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂.

4.2.2. *Influência da matriz na absorvância de As, Cu e Pb utilizando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico*

Após avaliar a influência da concentração dos constituintes inorgânicos principais da cachaça e do teor de etanol na absorvância de As, Cu e Pb e observando a inviabilidade do uso da compatibilização de matriz através de um diluente adequado (Figura 17), optou-se por fazer um estudo comparativo da influência da matriz por meio de construção de curvas analíticas em 0,2% (v/v) HNO₃ e três amostras de cachaça diluída (1+1, v/v), selecionadas aleatoriamente. Todas as soluções foram acidificadas em 0,2% (v/v) HNO₃.

Os resultados obtidos para o modificador Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ estão ilustrados na Figura 18. A partir das melhores retas para cada meio, é possível constatar que existe uma diferença significativa entre calibrar o sistema com meio 0,2% (v/v) HNO₃ e cachaça diluída. Assim a calibração via soluções analíticas preparadas em cachaça diluída (1+1, v/v) é aconselhada.

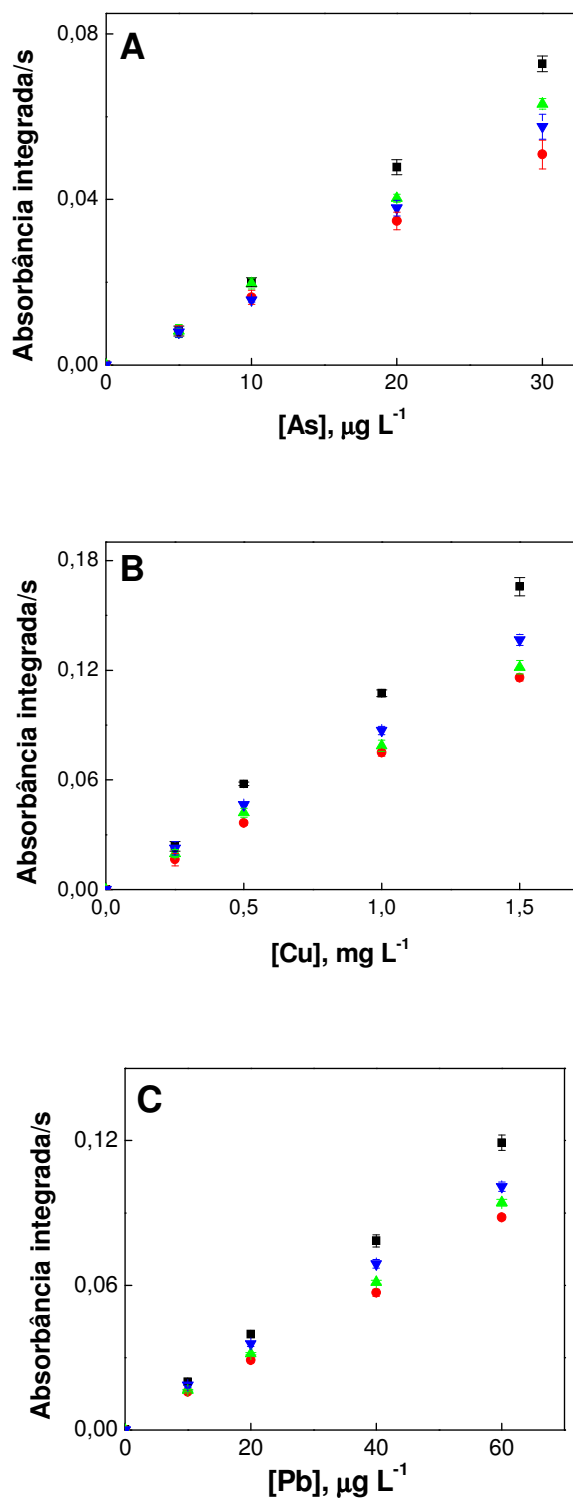


Figura 18. Curvas analíticas para os analitos As (A), Cu (B) e Pb (C) empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores químicos e (■) 0,2% (v/v) HNO_3 , (●) amostra de cachaça 01, (▲) amostra de cachaça 02, (▼) amostra de cachaça 03.

4.2.3. Determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça empregando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂

Em estudos anteriores, constatou-se que a construção das curvas para o modificador Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ poderia ser realizado no meio de cachaça diluída (1+1, v/v). Com isso foi escolhido uma amostra de cachaça para a realização dos próximos experimentos.

As curvas analíticas para As, Cu e Pb na presença do modificador químico Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ foram preparadas em meio cachaça diluída (1+1,v/v) e acidificada a 0,2% (v/v) HNO₃, estão ilustradas na Figura 19. O intervalo de concentrações utilizado foi: 0 - 30 µg L⁻¹ As, 0 - 1,5 mg L⁻¹ Cu e 0 - 60 µg L⁻¹ para Pb.

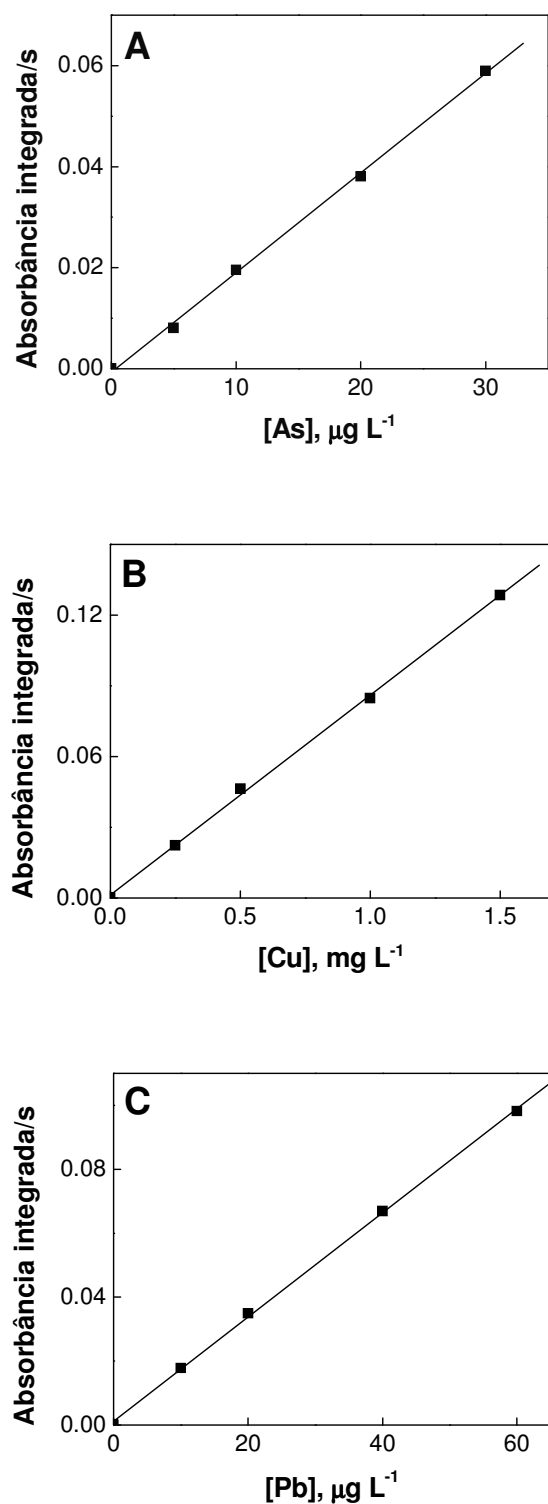


Figura 19. Curvas analíticas de para As (A), Cu (B) e Pb (C) em cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 na presença de Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.

A determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em 36 diferentes tipos de cachaça sem qualquer pré-tratamento foi realizada empregando Ir co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A Tabela 11 apresenta os valores para a determinação dos três elementos em cachaça. A ordem das amostras não corresponde à ordem descrita no Item 2.2.

Tabela 11. Resultados dos teores e dos desvios padrão relativo ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.

Amostras	Teores encontrados		
	As, $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb, $\mu\text{g L}^{-1}$
1	< 4,3	< 466	< 3,0
2	< 4,3	562 (8,5)	< 3,0
3	< 4,3	1510 (9,2)	< 3,0
4	< 4,3	5382 (6,2)	216 (3,5)
5	< 4,3	< 466	< 3,0
6	< 4,3	3096 (9,5)	93,1 (2,9)
7	< 4,3	1149 (6,0)	< 3,0
8	< 4,3	1410 (2,1)	< 3,0
9	< 4,3	752 (14,0)	< 3,0
10	< 4,3	1746 (13,3)	< 3,0
11	< 4,3	< 466	27,1 (4,6)
12	< 4,3	2371 (3,6)	7,9 (2,8)
13	< 4,3	3788 (12,6)	25,0 (8,2)
14	< 4,3	< 466	< 3,0
15	< 4,3	640 (8,3)	< 3,0
16	< 4,3	5540 (4,8)	< 3,0
17	< 4,3	2370 (5,2)	23,1 (2,2)
18	< 4,3	266 (12,0)	8,5 (1,0)
19	< 4,3	3316 (7,0)	226 (8,4)
20	< 4,3	3204 (8,1)	< 3,0
21	< 4,3	716 (14,0)	5,0 (3,0)
22	< 4,3	2100 (4,6)	5,4 (2,8)
23	< 4,3	2370 (6,2)	118 (4,6)
24	< 4,3	1869 (10,8)	< 3,0
25	< 4,3	< 466	< 3,0
26	< 4,3	< 466	< 3,0
27	< 4,3	881 (12,6)	< 3,0
28	18,8(0,3)	776 (8,2)	2040 (1,5)
29	< 4,3	< 466	< 3,0
30	< 4,3	2204 (1,7)	< 3,0
31	< 4,3	< 466	< 3,0
32	< 4,3	760 (9,4)	< 3,0
33	< 4,3	1856 (7,0)	4,4 (1,0)
34	< 4,3	2400 (13,3)	5,2 (2,0)
35	< 4,3	< 466	< 3,0
36	< 4,3	3061 (1,1)	< 3,0

As concentrações dos analitos nas amostras de cachaça variaram de $< 4,3 - 18,8 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $< 466 - 5540 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $< 3,0 - 2040 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

Em relação aos parâmetros de mérito do método proposto, uma boa linearidade, além de bons valores de sensibilidade e adequados valores de limites de detecção (LOD) foram obtidos. Na Tabela 12 encontram-se os coeficientes angulares (B) e de correlação (R^2), limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método.

Tabela 12. Coeficiente angular (B) e coeficiente de correlação (R^2) referentes as curvas analíticas representadas na Figura 19 para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Elemento	Coeficiente angular (B)	Coeficiente de correlação (R^2)	Limite de detecção, LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de quantificação, LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$
As	0,0024	0,999	1,3	4,3
Cu	0,0847	0,999	140	466
Pb	0,0016	0,999	0,9	3,0

A Tabela 13 representa os intervalos de recuperação para As, Cu e Pb em 10 amostras de cachaça, após a adição de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio 0,2% (v/v) HNO_3 .

Tabela 13. Resultados da recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidos com o modificador químico Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem a RSD ($n=4$) das médias

Amostras	Recuperação, %		
	As	Cu	Pb
1	105 (2,1)	98 (1,5)	105 (2,1)
2	101 (2,3)	104 (1,2)	97 (1,4)
3	101 (2,2)	108 (1, 4)	98 (1,6)
4	101 (2,2)	100 (1,5)	98 (1,6)
5	97 (1,4)	99 (2,4)	97 (1,4)
6	96 (1,3)	100 (2,1)	99 (1,8)
7	100 (2,1)	97 (1,2)	105 (2,1)
8	106 (1,3)	100 (3,8)	107 (2,4)
9	105 (1,1)	103 (4,1)	97 (1,4)
10	101 (2,2)	92 (3,6)	104 (2,5)

As recuperações variaram de 96% a 106% para As, 97% a 107% para Pb e 92% a 108% para o Cu. De acordo com a literatura a faixa aceitável de recuperação de 60% a 110% para níveis de concentração $> 100 \mu\text{g L}^{-1}$ a $\leq 500 \mu\text{g L}^{-1}$ e 70% a 120% para concentrações $> 500 \mu\text{g L}^{-1}$ (COMMISSION REGULATION (EC), 2005). Os desvios padrão relativos ($n = 12$) foram $\leq 2,7\%$, $\leq 3,3\%$ e $\leq 1,9\%$ para As, Cu e Pb, respectivamente. A faixa aceitável de recuperação (%) de 60 a 110% para níveis > 100 a $\leq 500 \mu\text{g L}^{-1}$. Deste modo, os valores observados de recuperação foram satisfatórios indicando que a metodologia empregada foi adequada.

As principais características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores estão compiladas na Tabela 14.

Tabela 14. Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando Ir com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico.

Parâmetros	As	Cu	Pb
	Valores		
Temperatura de pirólise (°C)		1200	
Temperatura de atomização (°C)		2100	
Massa característica (pg)	32	95	29
RSD (%)	0,2 - 4,6	2,1 - 13,3	0,4 - 8,4
Recuperação (%)	96 - 106	92 - 108	97 - 104
Calibração	Cachaça diluída (1+1, v/v)		
LOD (µg L ⁻¹)	1,3	140	0,9
LOQ (µg L ⁻¹)	4,3	466	3,0
Volume injetado (µL)	20		
Massa de modificador (µg)	500 (Ir); 5 (Pd); 3 (Mg)		
Vida útil do tubo de grafite (n° de queimas)	520		
Frequência analítica (determinação por hora)	15		

Capítulo 4

Resultados e Discussão

“W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ”

4.3. W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

4.3.1. Influência de concomitantes na absorbância de As, Cu e Pb

Para o estudo de concomitantes com o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi preparada uma solução analítica contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em presença de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ ($0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), etanol ($0 - 50\% \text{ v/v}$) e a mistura desses interferentes ($0 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$) + $10\% \text{ (v/v)}$ de etanol. A influência destas espécies químicas em diferentes concentrações está ilustrada na Figura 20.

A interferência causada pelo Ca (A), Na (C) e Mg (D) em diferentes concentrações não alterou significativamente a absorbância do As, Cu e Pb. Potássio (B) em concentrações $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ interferiu nos sinais de Pb e As. O efeito do etanol foi mais pronunciado para o As em concentrações $>10\% \text{ (v/v)}$. Para a solução contendo 5 mg L^{-1} Na, K, Ca, ou Mg em $10\% \text{ (v/v)}$ etanol (F) nenhuma alteração mensurável na absorbância do analito foi observada. Assim, esta solução mistura foi selecionada como o diluente adequado para a calibração do meio via compatibilização de matriz.

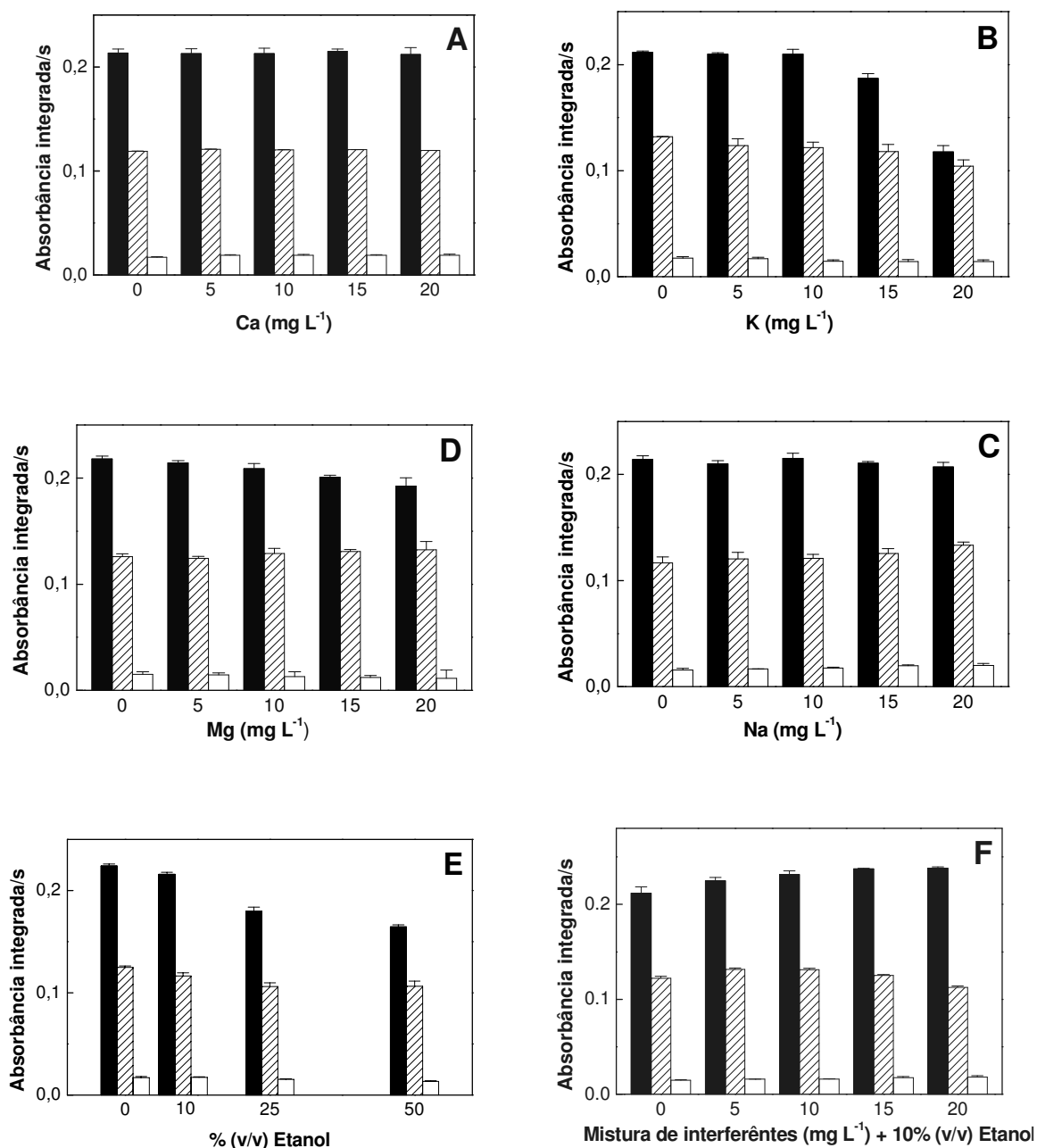


Figura 20. Efeito da variação da concentração (0 - 20 mg L⁻¹) de cálcio (A), potássio (B), sódio (C), magnésio (D), etanol (E) e a mistura de interferentes em 10% (v/v) de etanol (F) na absorvância de 20 µg L⁻¹ As (■), 20 µg L⁻¹ Pb (▨) e 100 µg L⁻¹ Cu (□) acidificado a 0,2 mol L⁻¹ HNO₃, utilizando o modificador químico W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂.

4.3.2. *Influência da matriz na absorvância de As, Cu e Pb utilizando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico*

Após a avaliação da influência da concentração dos constituintes inorgânicos principais da cachaça e do teor de etanol, na absorvância de As, Cu e Pb, verificou-se a possibilidade de análise das amostras no estabelecimento de um diluente adequado para preparar as soluções analíticas, evitando que a calibração fosse feita pela técnica de adição de padrão, que consome muito mais tempo do analista. Com isso, optou-se por fazer um estudo de avaliação da influência da calibração via compatibilização em 0,2% (v/v) HNO₃, duas amostras de cachaça diluída (1+1, v/v) e uma solução contendo 5 mg L⁻¹ Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ + 10% etanol acidificado a 0,2% (v/v) HNO₃ (Figura 21).

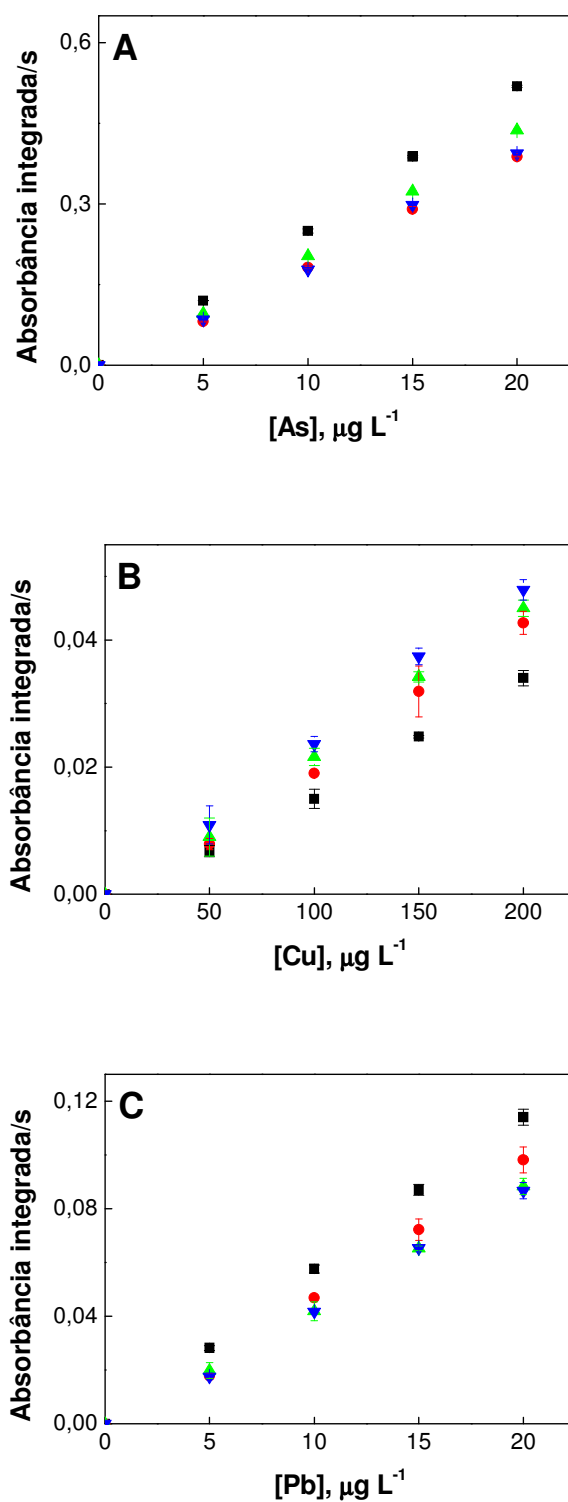


Figura 21. Curvas analíticas para os analitos As (A), Cu (B) e Pb (C) empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores e (■) 0,2% (v/v) HNO_3 , (●) amostra de cachaça 01, (▲) amostra de cachaça 02, (▼) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ da mistura dos interferentes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} + 10% (v/v) etanol.

A análise da Figura 21 revela a possibilidade de calibrar o sistema via compatibilização de matriz, uma vez que os efeitos da composição química das amostras foi pouco pronunciado para os analitos Cu e Pb. No entanto, no caso do As, este tipo de calibração pode acarretar erros positivos da ordem de 11%, levando-se em consideração a diferença entre o maior e o menor coeficiente angular para cada situação. Contudo, levando-se em conta os intervalos de erros das curvas analíticas envolvidas, uma análise pormenorizada sugere erros bem menores. Assim, adotou-se como diluente da compatibilização de matriz solução $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+, \text{ K}^+, \text{ Ca}^{2+} \text{ e } \text{ Mg}^{2+} + 10\% \text{ (v/v) etanol em } 0,2\% \text{ (v/v) HNO}_3$ para a determinação simultânea de As, Cu e Pb em amostras de cachaça. Como o programa de aquecimento desenvolvido foi otimizado com uma amostra de cachaça, cabe aqui comentar que não foram observados problemas durante a aplicação deste programa na análise das amostras.

4.3.3. Determinação direta As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico

As curvas analíticas para os três elementos obtidos em presença de W e co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores em uma solução contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+, \text{ K}^+, \text{ Ca}^{2+} \text{ e } \text{ Mg}^{2+} + 10\% \text{ (v/v) etanol em } 0,2\% \text{ (v/v) HNO}_3$ estão ilustradas na Figura 22. O intervalo de concentrações utilizado foi: 0 - $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para As e Pb e 0 - $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cu.

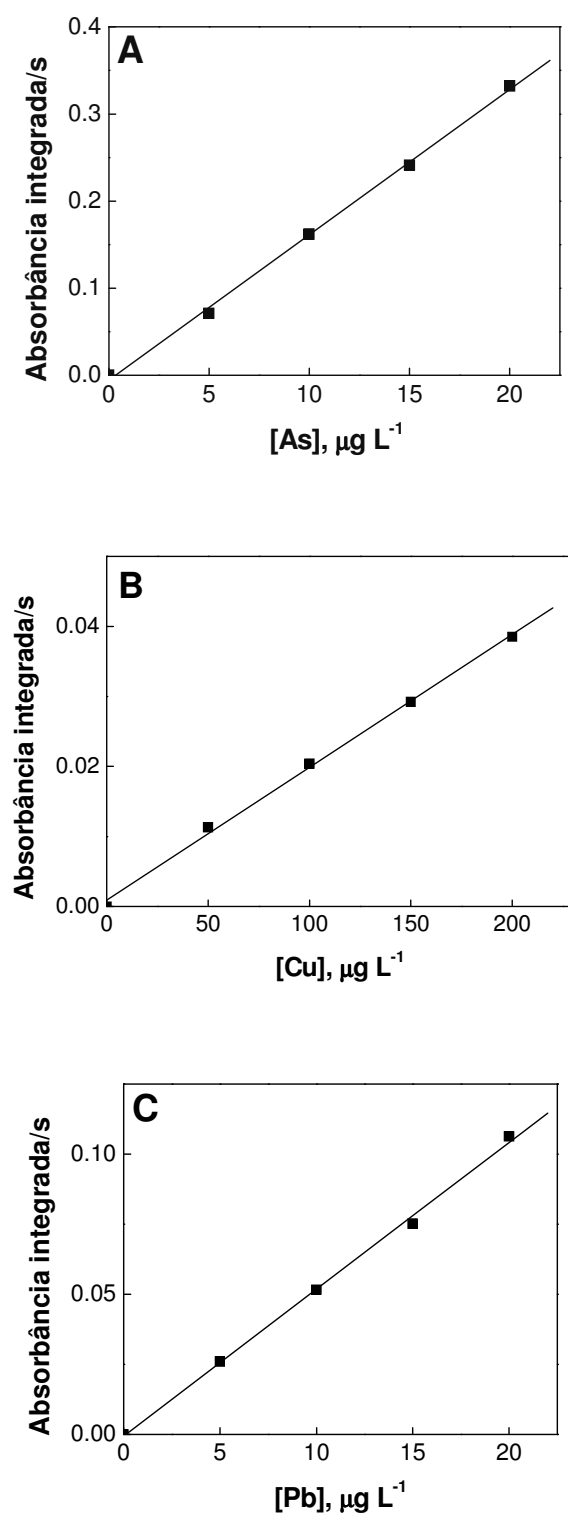


Figura 22. Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) construídas em meio $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}, \text{ K}^+, \text{ Mg}^{2+}$ e Na^+ + 10% (v/v) etanol em 0,2% (v/v) HNO_3 e obtidos em presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador.

A determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em 36 diferentes tipos de cachaça sem qualquer pré-tratamento também foi realizada empregando o modificador W co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A Tabela 15 apresenta os valores para a determinação dos três elementos em cachaça. A ordem das amostras não corresponde à ordem descrita no Item 2.2.

Tabela 15. Resultados ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.

Amostras	Teores encontrados		
	As, $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb, $\mu\text{g L}^{-1}$
1	< 2,0	< 300	< 1,0
2	< 2,0	544 (0,4)	< 1,0
3	< 2,0	1526(1,4)	< 1,0
4	< 2,0	5455 (0,8)	236 (0,3)
5	< 2,0	< 300	2,1 (2,0)
6	< 2,0	3306 (0,7)	90,1 (0,7)
7	< 2,0	1202 (1,1)	2,3 (1,3)
8	< 2,0	1428 (1,0)	< 1,0
9	< 2,0	761 (1,5)	< 1,0
10	< 2,0	1719 (0,8)	< 1,0
11	< 2,0	483 (2,5)	31,0 (1,0)
12	< 2,0	2348 (3,6)	8,6 (1,2)
13	< 2,0	3760 (1,6)	23,2 (1,1)
14	< 2,0	< 300	< 1,0
15	< 2,0	671 (2,2)	2,8 (1,6)
16	< 2,0	5526 (0,4)	4,1 (1,4)
17	< 2,0	2360 (1,2)	23,1 (1,0)
18	< 2,0	< 300	5,7 (2,2)
19	< 2,0	3308 (0,8)	266 (2,3)
20	< 2,0	3302 (1,0)	4,3 (2,6)
21	< 2,0	730 (1,4)	6,0 (1,1)
22	< 2,0	2112 (2,3)	4,6 (2,0)
23	< 2,0	2329 (3,1)	112 (2,7)
24	< 2,0	1824 (5,2)	2,0 (1,4)
25	< 2,0	< 300	< 1,0
26	< 2,0	< 300	1,9 (3,4)
27	< 2,0	875 (3,2)	< 1,0
28	17,4 (0,8)	678 (1,2)	1890 (0,3)
29	< 2,0	< 300	2,8 (1,0)
30	< 2,0	2380 (0,8)	3,9 (2,0)
31	< 2,0	412 (9,4)	< 1,0
32	< 2,0	732 (7,0)	3,0 (0,9)
33	< 2,0	2129(13,3)	4,0 (1,4)
34	< 2,0	2308 (6,4)	5,0 (2,6)
35	< 2,0	< 300	< 1,0
36	< 2,0	3086 (0,8)	3,1 (2,0)

As concentrações dos analitos nas amostras de cachaça variaram de $< 2,0 - 17,4 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $< 300 - 5482 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $< 1,2 - 2100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

As médias das determinações encontradas neste modificador foram comparadas por meio do teste *t de student*, com as médias das determinações na presença do modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e constatou-se que não existe diferença significativa entre elas ao nível de 95% de confiança.

Os desvios padrão dos resultados para a determinação com W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram comparados por meio do teste-*F*, e não verificou existir diferença significativa entre as duas precisões ao nível de 95% de confiança. Os desvios padrão dos resultados comparados entre os modificadores Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ também não apresentaram diferença significativa entre as precisões ao nível de 95% de confiança.

Em relação às figuras de mérito do método proposto, uma boa linearidade, além de bons valores de sensibilidade e adequados valores de limites de detecção (LOD) foram obtidos. Na Tabela 16 encontram-se os coeficientes angulares (B) e de correlação (R^2), limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método.

Tabela 16. Coeficiente angular (B), coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) referente às curvas analíticas representadas na Figura 19 para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Elemento	Coeficiente angular (B)	Coeficiente de correlação (R^2)	Limite de detecção, LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de quantificação, LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$
As	0,01700	0,999	0,6	2,0
Cu	0,00018	0,997	90	300
Pb	0,00500	0,999	0,3	1,0

Os testes de adição e recuperação foram feitos em 10 amostras para W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu em meio 0,2% (v/v) HNO_3 . As recuperações obtidas encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados de recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidas com o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Números entre parênteses correspondem ao RSD das médias.

Amostras	Recuperação, %		
	As	Cu	Pb
1	105 (2,1)	105 (2,5)	98 (3,2)
2	97 (0,8)	101 (1,8)	104 (2,1)
3	98 (1,6)	101 (2,5)	108 (3,1)
4	98 (0,6)	101 (0,5)	100 (1,0)
5	97 (2,6)	97 (3,0)	99 (0,8)
6	99 (1,4)	97 (2,4)	100 (1,0)
7	94 (0,8)	100 (1,8)	97 (2,2)
8	105 (1,4)	106 (1,6)	100 (2,1)
9	97 (1,2)	105 (5,7)	103 (2,2)
10	110 (2,3)	101 (2,6)	92 (0,8)

As recuperações variaram de 94% a 110% para As, 97% a 106% para Cu e 92% a 108% para Pb. Os desvios padrão relativos ($n = 12$) foram $\leq 1,4\%$, $\leq 2,4\%$ e $\leq 1,7\%$ para As, Cu e Pb, respectivamente.

Comparando os métodos empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ é possível observar que o método que utiliza o modificador W é mais sensível e preciso que aquele utilizando o modificador Ir, porém o tempo de vida útil do tubo de grafite para o modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ apresentou 50 ciclos de aquecimento a mais que na presença do modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Contudo, o método com o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ uma solução de fácil preparo e contendo reagentes de

ampla disponibilidade, como os sais K, Na, Mg e Ca, além do etanol , permite calibrar o sistema de modo mais repetitivo, sem a necessidade de checar constantemente o branco, como seria o caso para uma amostra de cachaça, que dependendo dos teores de As, Cu e Pb podem inviabilizar o seu emprego para compatibilizar amostras e padrões.

As principais características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores estão compiladas na Tabela 18.

Tabela 18. Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico.

Parâmetros	As	Cu	Pb
	Valores		
Temperatura de pirólise (°C)		1200	
Temperatura de atomização (°C)		2100	
Massa característica (pg)	16	119	28
RSD (%)	0,2 – 1,0	0,4 – 8,3	0,3 – 2,7
Recuperação (%)	94 – 110	97 - 106	92 - 108
Calibração	5,0 mg L ⁻¹ de Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ e Na ⁺ + 10% etanol		
LOD (µg L ⁻¹)	0,6	90	0,3
LOQ (µg L ⁻¹)	2,0	300	1,0
Volume injetado (µL)	20		
Massa de modificador (µg)	250 (W); 5 (Pd); 3 (Mg)		
Vida útil do tubo de grafite (n° de queimas)	450		
Frequência analítica (determinação por hora)	15		

Capítulo 4

Resultados e Discussão

“Padronização Interna”

4.4. Padronização Interna

4.4.1. Avaliação de Bi e Sb como padrões internos na determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça

Ao longo de anos, vários estudos foram realizados com o intuito de conhecer o perfil químico da cachaça brasileira, porém a sua composição química completa ainda não é conhecida (SIEBALD et al., 2002; CALDAS et al., 2007, 2008). A determinação de elementos-traço em cachaça pode não ser tarefa simples em função da influência dos constituintes orgânicos e inorgânicos. Vários métodos descritos na literatura utilizam a adição de padrão e compatibilização de matriz (NASCIMENTO et al., 1999; HONORATO et al., 2002; PINTO et al., 2005; CANUTO et al., 2003, 2004; OSHITA et al., 2003; CALDAS et al., 2007, 2008). Contudo, a adição de padrão demanda tempo relativamente longo nas determinações e a compatibilização de matriz requer diluentes de alta pureza e de composição química similar à da amostra, pré-requisitos difíceis de serem atendidos em várias situações.

O uso da padronização interna pode ser uma alternativa simples e eficaz para contornar os efeitos de matriz na determinação direta de As, Cu e Pb em amostras de cachaça por GF AAS.

Estudos preliminares revelam um comportamento similar entre os elementos Bi, Cu e Pb. Dessa forma, a potencialidade da padronização interna (PI) foi avaliada empregando Bi e Sb como padrões internos de As, Cu e Pb em amostras de cachaça. Bismuto foi escolhido como possível padrão interno para chumbo por já ter sido estudado com sucesso em diferentes amostras, tais como, amostras de sangue, urina, placenta, vinho e vinagre (CORREA et al., 2004; FERNANDES et al., 2002; OLIVEIRA, GOMES NETO, 2007) e em trabalho recente FRESCHI e colaboradores (2005) estudaram As como padrão interno para o Sb em alimentos (água, folhas de pessegueiro, tomateiro, espinafre e leite). Por esse motivo, escolheu-se o Sb como possível padrão interno para As.

4.4.2. Parâmetros físico-químicos

De acordo com a literatura, um pré-requisito importante para que um elemento seja escolhido como padrão interno é que ele possua propriedades físico-químicas semelhantes às do analito (OLIVEIRA, 2005; OLIVEIRA et al., 2005; FERNANDES et al., 2002; OLIVEIRA, 2007). Na Tabela 19 encontram-se alguns parâmetros físico-químicos para As e Sb e na Tabela 20 para Bi, Cu e Pb. A análise destas tabelas revela que os parâmetros possuem semelhança considerável apenas para o par Pb - Bi sugerindo o potencial da padronização interna. Para os pares As-Sb e Cu-Bi a eficiência da padronização interna foi avaliada por meio do comportamento eletrotérmico, gráfico de correlação e avaliação da influencia da matriz na absorbância entre o analito e o padrão interno selecionado.

Tabela 19. Parâmetros físico-químicos para As e Sb e seus óxidos e cloretos.(WEAST, 1975).

Parâmetros	As	Sb
Número atômico	33	51
Massa molar	75	122
Ponto de fusão (°C)	817	631
Ponto de ebulição (°C)	1613	1587
Calor de vaporização (kJ mol ⁻¹)	315	77
Modificador químico	Pd + Mg	Pd + Mg
Temperatura de pirólise (°C)	1200	1300
Temperatura de atomização (°C)	2000	1900
Massa característica, pg	40	55
	As₂O₃ (s)	Sb₂O₃ (s)
Energia de ativação para atomização do elemento a partir do óxido (kJ mol ⁻¹)	-	329
Energia de dissociação de MO _(g) (kJ mol ⁻¹)	493	
Ponto de fusão do MO _(g) (°C)	315	652
Ponto de ebulição do MO _(g) (°C)	-	-
	As₂Cl₃ (s)	SbCl₃
Energia de dissociação de MCl _(g) (kJ mol ⁻¹)	-	178
Ponto de fusão do MCl _(g) (°C)	-8,5	73
Ponto de ebulição do MCl _(g) (°C)	130	219

Tabela 20. Parâmetros físico-químicos para Bi, Cu e Pb e seus óxidos e cloretos (OLIVEIRA et al., 2005; OLIVEIRA, 2005; FERNANDES et al., 2002; OLIVEIRA, 2007; WEAST, 1975).

Parâmetros	Bi	Cu	Pb
Número atômico	83	29	82
Massa molar	209	63	207
Ponto de fusão (°C)	272	1084	328
Ponto de ebulição (°C)	1552	2562	1740
Calor de vaporização (kJ mol ⁻¹)	199	338	196
Modificador químico	Pd + Mg	Pd + Mg	Pd + Mg
Temperatura de pirólise (°C)	1100	1200	1000
Temperatura de atomização (°C)	1700	2000	1600
Massa característica, pg	60	17	30
	Bi ₂ O _{3 (s)}	CuO _(s)	PbO _(s)
Energia de ativação para atomização do elemento a partir do óxido (kJ mol ⁻¹)	257	-	268
Energia de dissociação de MO _(g) (kJ mol ⁻¹)	339	-	372
Ponto de fusão do MO _(g) (°C)	820	1026	888
Ponto de ebulição do MO _(g) (°C)	1890	-	-
	BiCl _{3 (s)}	CuCl ₂	PbCl _{2 (s)}
Energia de dissociação de MCl _(g) (kJ mol ⁻¹)	301	774	297
Ponto de fusão do MCl _(g) (°C)	230-232	430	501
Ponto de ebulição do MCl _(g) (°C)	447	1490	950

4.4.3. Estudo do comportamento térmico de As, Bi, Cu, Pb e Sb

O comportamento térmico de As, Bi, Cu, Pb e Sb em amostras de cachaça foi estudado por meio de curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença dos modificadores potenciais utilizados na determinação desses analitos por compatibilização de matriz (Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

4.4.3.1. Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

A Figura 23 ilustra o comportamento eletrotérmico via curvas de temperatura de pirólise (a) e de atomização (b) dos elementos As, Bi, Cu, Pb e Sb em amostra de cachaça (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 .

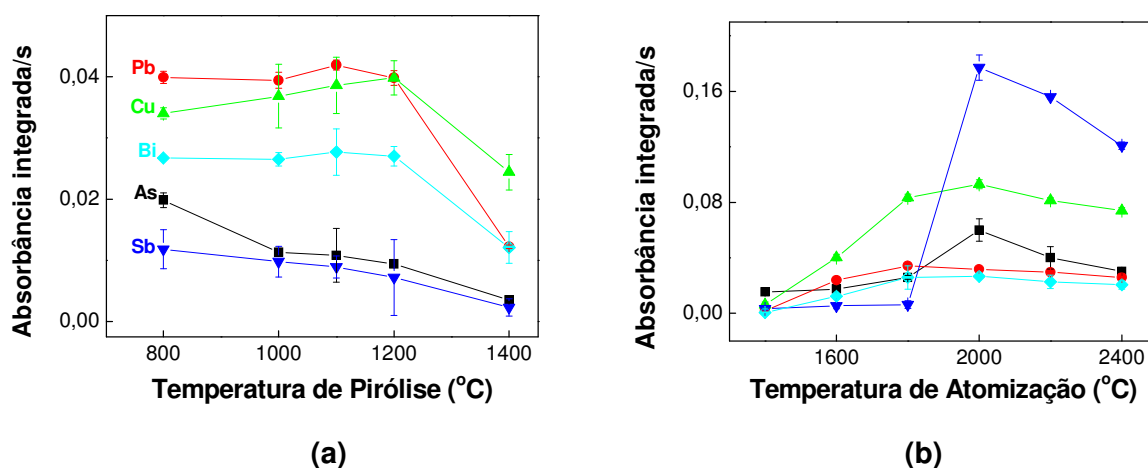


Figura 23. Curvas de temperatura de pirólise (a) e de atomização (b) referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb e Bi em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1100°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9.

Na presença do Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico, o comportamento térmico do As e Sb, e do Bi, Cu e Pb são semelhantes. A temperatura de pirólise ótima é de 800°C . O fato interessante está na diferença do comportamento térmico dos elementos As, Cu e Pb com a presença do Sb e Bi, quando comparado com a situação inicial, ou seja, sem o Sb e Bi.

Mesmo havendo similaridade entre os comportamentos térmicos a temperatura de pirólise encontrada é muito baixa, o que pode comprometer a remoção da matriz, principalmente devido à amostra ser apenas diluída e analisada diretamente sem qualquer pré-tratamento. Apesar do instrumento possuir corretor de fundo eficiente, por efeito Zeeman, possibilitando que as leituras sejam feitas com o mínimo de interferências, a eficiência na degradação da matriz pode variar de acordo com o modificador empregado. Por isso há a necessidade de se buscar a mais alta temperatura de pirólise possível, por isso estudos posteriores não foram feitos, devido à baixa temperatura de pirólise.

Para avaliar a estabilidade e similaridade entre os analitos e respectivos padrões internos foi construído um gráfico avaliando o efeito das temperaturas de pirólise e atomização nos sinais de absorvância de As, Bi, Cu, Pb e Sb na presença no modificador Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 24).

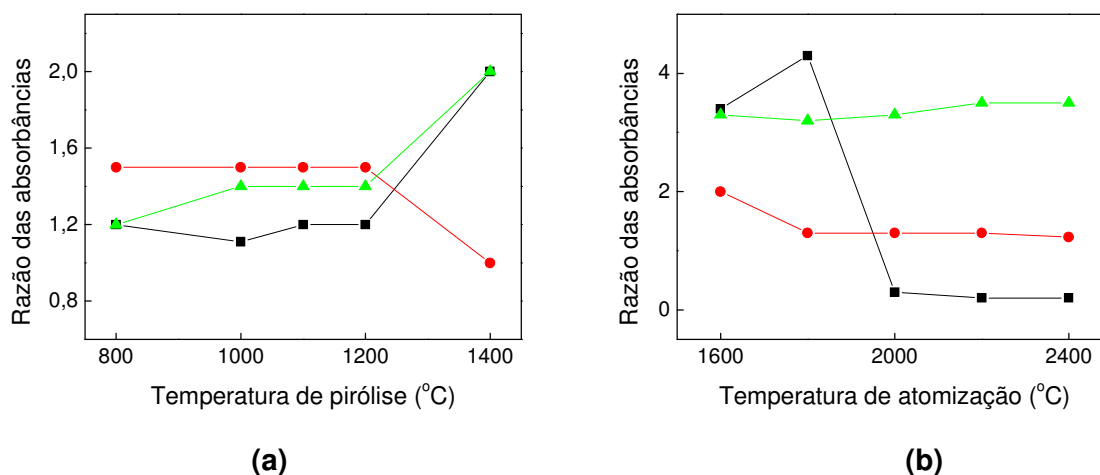


Figura 24. Efeito da temperatura de pirólise (a) e atomização (b) na absorvância dos pares As-Sb (■), Cu-Bi (▲) e Pb-Bi (●) empregando Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico.

Para a razão Cu/Bi e Pb/Bi, à medida que aumenta a temperatura de pirólise (1000°C até 1200°C) e de atomização (1800°C até 2400°C), há um comportamento similar e a razão das absorbâncias permanecem constantes, com exceção da razão As/Sb.

4.4.3.2. W com co-injeção de $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização, ilustradas na Figura 24, sugerem uma boa semelhança no comportamento térmico de As e Sb e entre Bi, Cu e Pb em amostras de cachaça diluída em meio 0,2% (v/v) HNO_3 empregando o modificador permanente W com co-injeção de $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$.

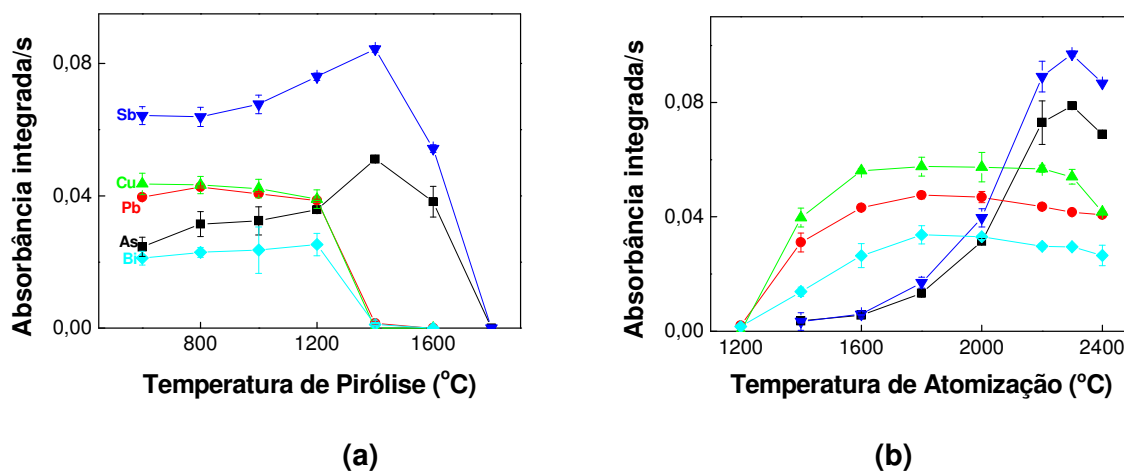


Figura 25. Curvas de temperatura de pirólise (a) e de atomização (b) referentes a $25 \mu g L^{-1}$ As e Pb, $0,5 mg L^{-1}$ Cu e $50 \mu g L^{-1}$ Sb e Bi em meio de cachaça diluída (1+1, v/v) em 0,2% (v/v) HNO_3 empregando W com co-injeção de $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ como modificador químico. Temperatura de atomização fixada em 2200°C para obtenção das curvas de pirólise. Temperatura de pirólise fixada em 1100°C para obtenção das curvas de atomização. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9.

De acordo com a Figura 25, é possível constatar a semelhança de comportamento térmico entre As e Sb e entre Bi, Cu e Pb, na presença do modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A temperatura de pirólise ótima foi de 1200°C , e de atomização 2200°C .

A Figura 26 ilustra o efeito da variação da temperatura de pirólise e atomização nos sinais de absorvância de As e Sb e Bi, Cu e Pb em cachaça diluída.

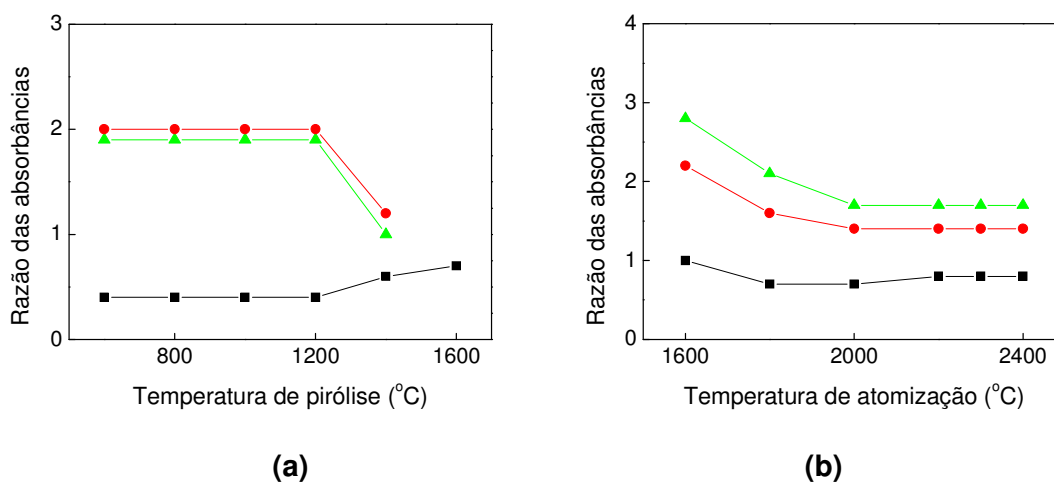


Figura 26. Efeito da temperatura de pirólise (a) e atomização (b) na absorvância dos pares As-Sb (■), Cu-Bi (▲) e Pb-Bi (●) empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico

Observou-se que os comportamentos térmicos dos analitos e seus respectivos padrões internos foram similares. A razão das absorvâncias dos elementos permaneceu constante para a temperatura de pirólise até 1200°C e no intervalo de 2000°C até 2400°C para a temperatura de atomização. Qualquer variação nas absorvâncias devido às flutuações das temperaturas de pirólise e atomização poderá ser corrigida com o uso da padronização interna. O modificador permanente W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi o que possibilitou maior estabilidade térmica para As, Bi, Cu, Pb e Sb, em relação ao modificador anteriormente comentado, tornando-se assim promissor para o estudo da padronização interna em amostras de cachaça.

4.4.4. Gráficos de Correlação

Um parâmetro utilizado para avaliar preliminarmente a eficiência da padronização interna é o gráfico de correlação. O gráfico de correlação pode fornecer informações importantes que permitem a comparação do desempenho de vários elementos como possíveis padrões internos, com a avaliação quantitativa dos parâmetros da regressão linear. O coeficiente de correlação (r) expressa o grau de similaridade entre as variações dos sinais do analito e do padrão interno, sendo $r = 1$ a condição ideal para a correlação entre os dados (MERMET, IVALDI, 1993; CORREIA, OLIVEIRA, 2003). Juntamente com o gráfico de correlação foi construída uma reta que obedece a equação $y = x$ (reta identidade) na qual os valores da abscissa são exatamente iguais aos valores da ordenada, ou seja, correlação perfeita (coeficiente de correlação = 1) (CORREIA, OLIVEIRA, 2003).

A eficiência de ação de um elemento como padrão interno para um determinado analito em um modificador químico pode ser prevista preliminarmente por aspectos teóricos, por meio dos parâmetros físico-químicos e mecanismos de atomização, e seqüencialmente por aspectos práticos ou experimentais, com estudos do comportamento térmico, construção de gráficos de correlação e influência da matriz na absorbância.

As principais características analíticas obtidas para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, tais como a temperatura de pirólise e de atomização, as massas características, absorção de fundo (background) e desvios padrão relativos estão resumidas na Tabela 21.

Tabela 21. Valores de temperatura de pirólise (Tp) e atomização (Ta), de massa característica (m_o), de desvio padrão relativo (RSD) e de intensidade de fundo (BG) obtidos para As, Bi, Cu, Pb e Sb em presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Modificador	Tp, °C	Ta, °C	m_o , pg	RSD, %	BG (A)
W + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1200	2200	As – 30	As – 4.1	As – 0,045
			Bi – 67	Bi – 6.0	Bi – 0,039
			Cu – 274	Cu – 2.1	Cu – 0,022
			Pb – 39	Pb – 2.0	Pb – 0,025
			Sb – 67	Sb – 3.7	Sb – 0,015

Os gráficos de correlação das absorvâncias normalizadas de As-Sb, Cu-Bi e Pb-Bi na presença do modificador químico W com co-injeção de Pd-Mg(NO_3)₂ estão ilustrados na Figura 24.

O tratamento dos dados obtidos levou a obtenção da reta cuja equação que descreve o comportamento dos resultados experimentais para (analito/padrão interno): **As/Sb**: $A_{\text{Sb}} = (0,4528 \pm 0,0446) + (0,5830 \pm 0,0324) A_{\text{As}}$, com coeficiente de correlação (r) igual a $0,9691 \pm 0,0328$; **Cu/Bi**: $A_{\text{Bi}} = (0,4092 \pm 0,0572) + (0,6032 \pm 0,0508) A_{\text{Cu}}$, com coeficiente de correlação (R^2) igual a $0,9388 \pm 0,0164$ e **Pb/Bi**: $A_{\text{Bi}} = (0,7005 \pm 0,0227) + (0,3149 \pm 0,0181) A_{\text{Pb}}$, com coeficiente de correlação (R^2) igual a $0,9702 \pm 0,0116$.

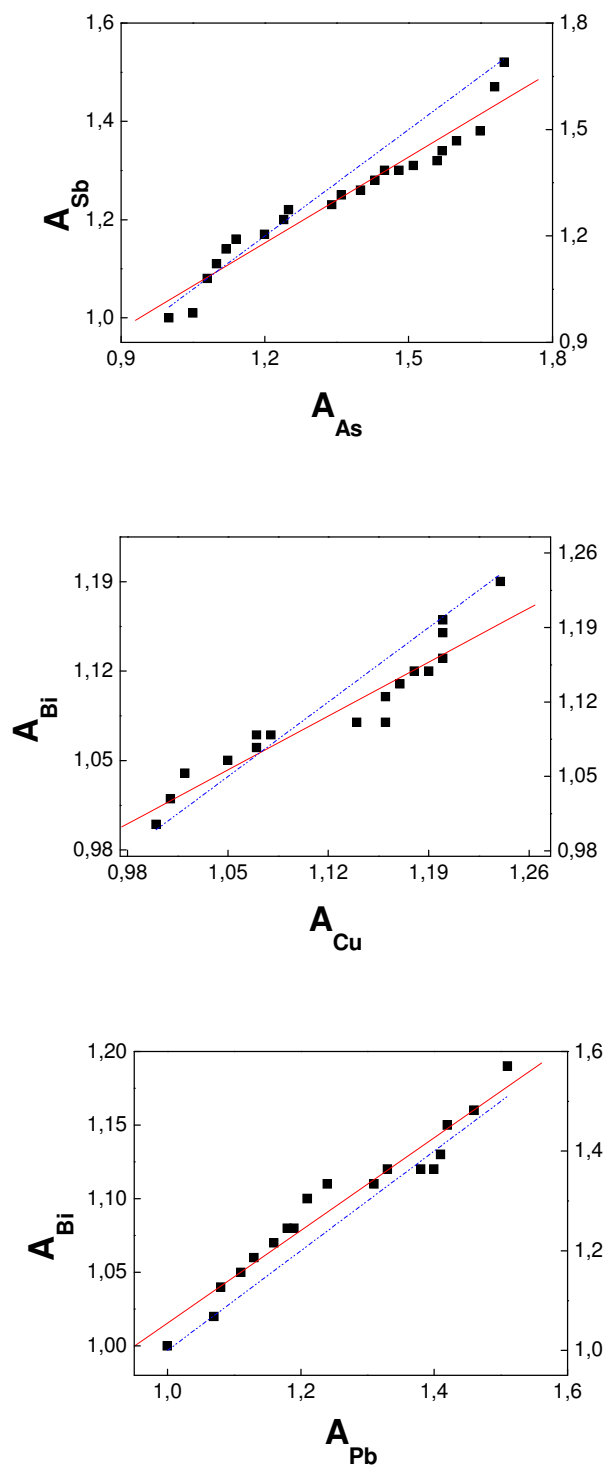


Figura 27. Gráficos de correlação referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb em meio de 0,2% (v/v) HNO_3 e cachaça (1+1, v/v) empregando o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Linha contínua e tracejada demonstram a situação experimental e ideal, respectivamente. Programa de aquecimento: o mesmo da Tabela 9. A: absorvância integrada.

A partir do coeficiente de correlação fornecido pela regressão linear, é possível verificar que existe uma boa correlação para os pares As-Sb (0,9691), Cu-Bi (0,9388) e Pb-Bi (0,9702). Todavia, um estudo mais aprofundado é recomendado para reforçar à candidatura dos possíveis padrões internos.

4.4.5. Influência da matriz na absorvância

A padronização interna constitui-se em alternativa simples para a correção de efeitos de matriz (TAKADA, NAKANO, 1979; RADZIUK et al., 1999; CORREIA et al., 2004; FERNANDES et al., 2002, 2003; OLIVEIRA et al., 2004, 2005a, 2005b, 2005c; OLIVEIRA, 2005; BATISTA et al., 2008), sendo desnecessária em algumas situações a calibração pelo método das adições de padrão ou da compatibilização de matriz, pois ela pode reduzir os erros sistemáticos e/ou aleatórios melhorando a precisão e exatidão das medidas.

A Figura 28 ilustra a correlação entre as absorvâncias de As-Sb, Cu-Bi e Pb-Bi em diferentes amostras de cachaça. Comparando-se a variação dos sinais referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb com a razão das absorvâncias podemos observar que as interferências de matriz e de amostragem podem ser minimizadas com o uso da padronização interna pois, a flutuação da razão das absorvâncias é mínima ao longo do tipo de amostra.

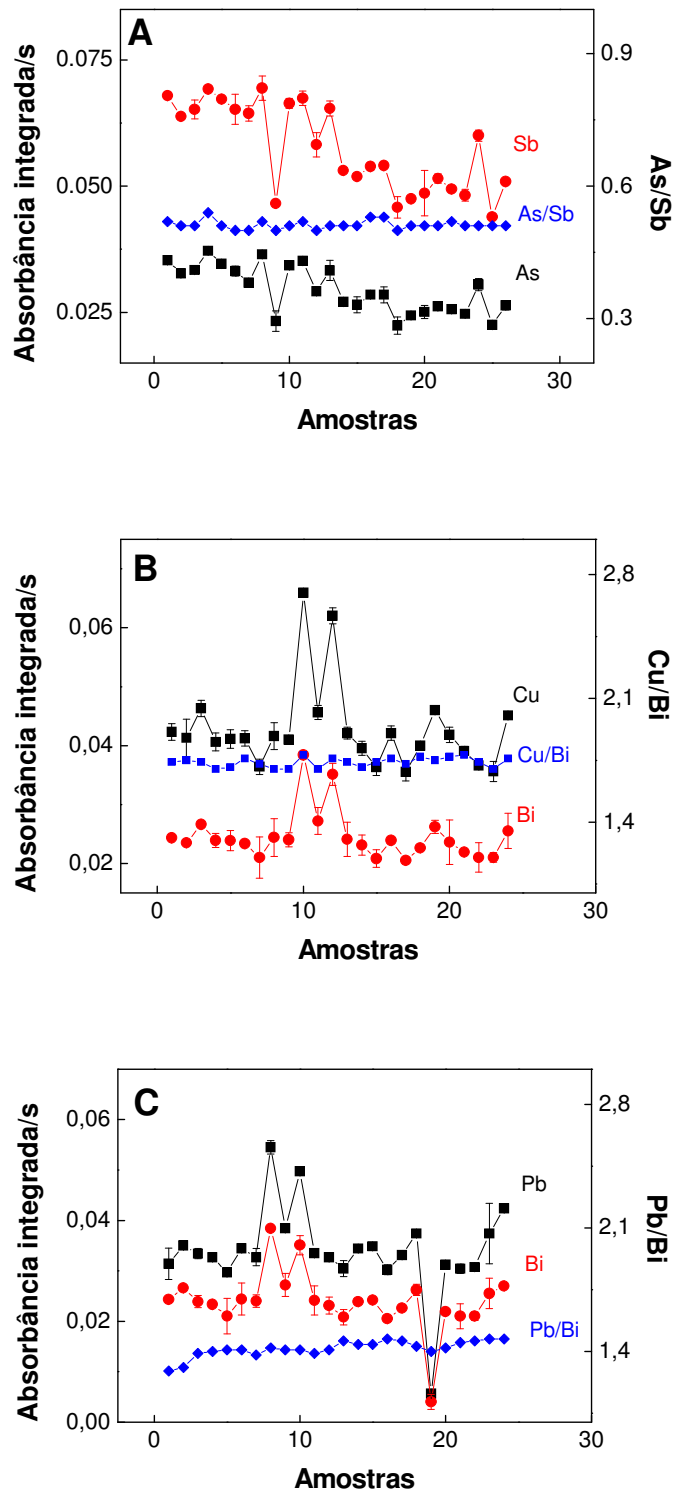


Figura 28. Correlação entre as absorbâncias de As e Sb (A), Cu e Bi (B) e Pb e Bi (C) e a razão das absorbâncias em diferentes amostras de cachaça. Absorbâncias referentes a cachaça (1+1, v/v) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb, $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi e Sb.

Estudos complementares voltados à avaliação do desempenho do modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ na determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça empregando Bi e Sb como padrão interno, também foram feitos e comprovaram a viabilidade da padronização interna quando esse modificador é usado.

Os estudos envolvendo os efeitos múltiplos de matriz foram conduzidos por meio de curvas analíticas em meio de três cachaças selecionadas aleatoriamente e ácido nítrico diluído, nas quais a ordenada é a razão absorvância do As pela absorvância de Sb, absorvância do Cu pela absorvância do Bi e absorvância do Pb pela absorvância do Bi (Figura 29).

Análise da Figura 29 revela que há diferença significativa entre as calibrações obtidas nos meios de ácido nítrico e cachaça diluída, pois as inclinações das curvas analíticas apresentaram diferentes coeficientes angulares (Tabela 22). Como mencionado anteriormente a determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça não é aconselhada sem a compatibilização de matriz (item 4.3.2) e/ou padronização interna quando se emprega o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pois efeitos de matriz estão presentes.

Tabela 22. Coeficientes angulares (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas sem padronização interna para As, Cu e Pb obtidos com modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Soluções Analíticas	Coeficiente angular (B)			Coeficiente de correlação (R^2)		
	As	Cu	Pb	As	Cu	Pb
0,2% HNO_3	0,001	0,095	0,001	0,999	0,998	0,999
Cachaça 01	0,008	0,059	0,009	0,999	0,999	0,999
Cachaça 02	0,009	0,066	0,009	0,999	0,999	0,999
Cachaça 03	0,007	0,078	0,008	0,999	0,999	0,999

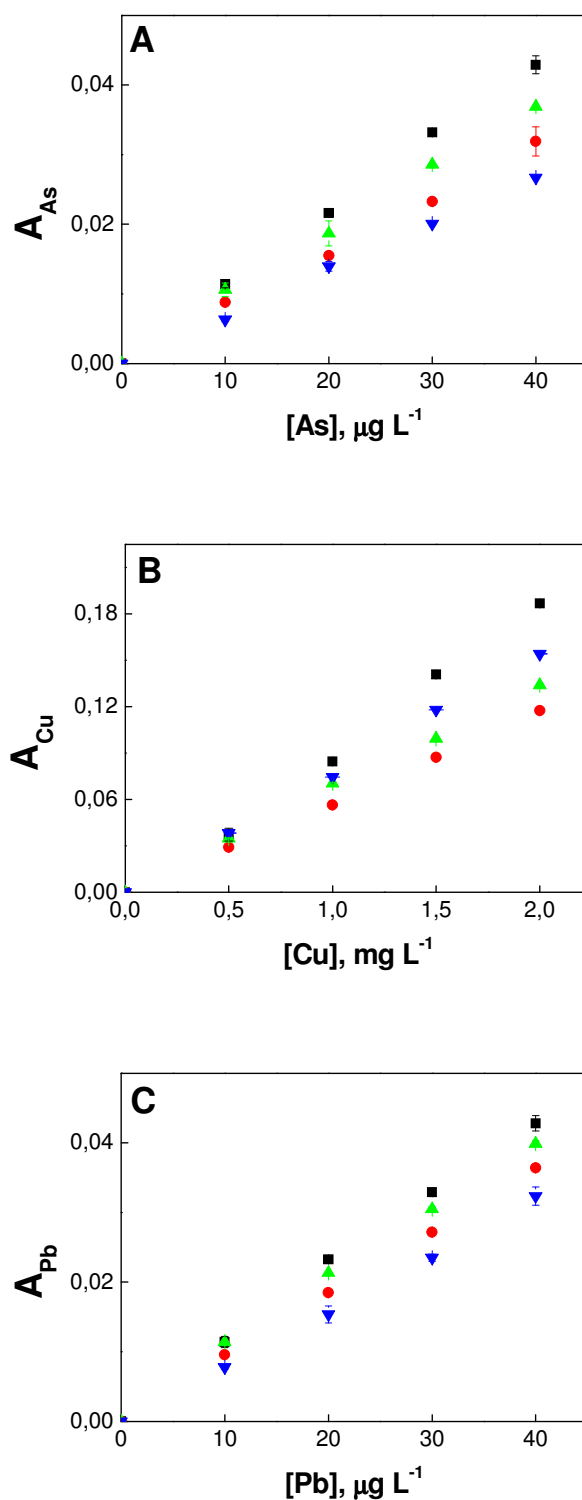


Figura 29. Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) obtidas em meio de 0,2% (v/v) HNO₃ (■), amostra de cachaca 01 (●) amostra de cachaca 02 (▲) e amostra de cachaca 03 (▼) empregando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico. Programa de aquecimento conforme Tabela 9. A: absorbância integrada.

Por outro lado, a determinação direta de As, Cu e Pb em cachaça com o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ pode ser feita com o uso da padronização interna, pois não há diferença significativa entre calibrar o sistema com a padronização interna nos meios, uma vez que as inclinações das curvas analíticas apresentaram coeficientes angulares praticamente iguais (Tabela 23). Os efeitos de matriz foram corrigidos e neste caso a padronização interna foi viável.

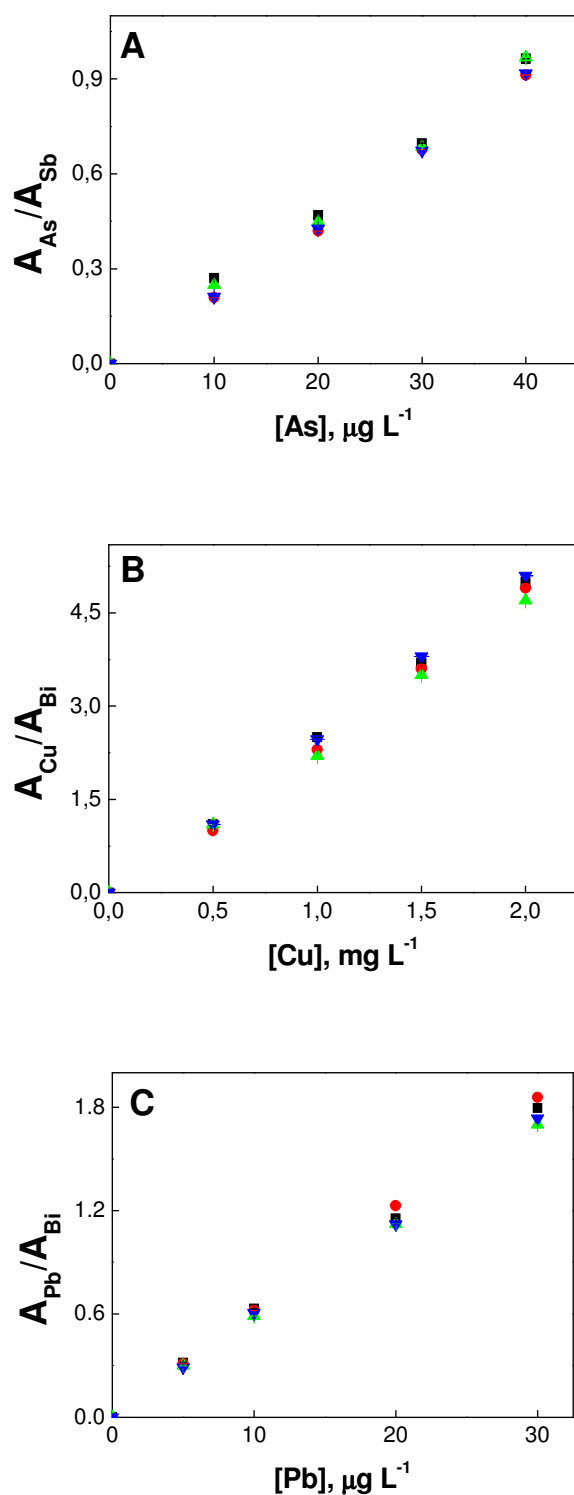


Figura 30. Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) obtidas com a aplicação da padronização interna em meio de 0,2% (v/v) HNO₃ (■), amostra de cachaca 01 (●) amostra de cachaca 02 (▲) e amostra de cachaca 03 (▼) empregando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ como modificador químico. Programa de aquecimento conforme a Tabela 9. A: absorbância integrada.

Tabela 23. Coeficientes angulares (B) e coeficiente de correlação (R^2) das curvas analíticas com padronização interna para As, Cu e Pb obtidos com modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Soluções Analíticas	Coeficiente angular			Coeficiente de correlação		
	(B)			(R^2)		
	$A^{\text{As}}/A^{\text{Sb}}$	$A^{\text{Cu}}/A^{\text{Bi}}$	$A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$	$A^{\text{As}}/A^{\text{Sb}}$	$A^{\text{Cu}}/A^{\text{Bi}}$	$A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$
0,2% HNO_3	0,023	2,52	0,057	0,998	0,999	0,999
Cachaça 01	0,023	2,48	0,056	0,999	0,998	0,999
Cachaça 02	0,024	2,36	0,059	0,998	0,999	0,999
Cachaça 03	0,023	2,58	0,059	0,999	0,999	0,999

4.4.6. Determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça utilizando Bi e Sb como padrões internos na presença de W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico

O programa de aquecimento otimizado para a determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb via padronização interna foi aquele descrito na Tabela 6. As amostras foram preparadas diretamente nos copinhos do amostrador automático.

As curvas analíticas para os três elementos com padrão interno obtidos em presença de W e co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores em cachaça (1+1,v/v) no meio 0,2% (v/v) HNO_3 estão ilustradas na Figura 31. O intervalo de concentrações utilizado foi: 0,5 - 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As, 10 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu e 0,5 - 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

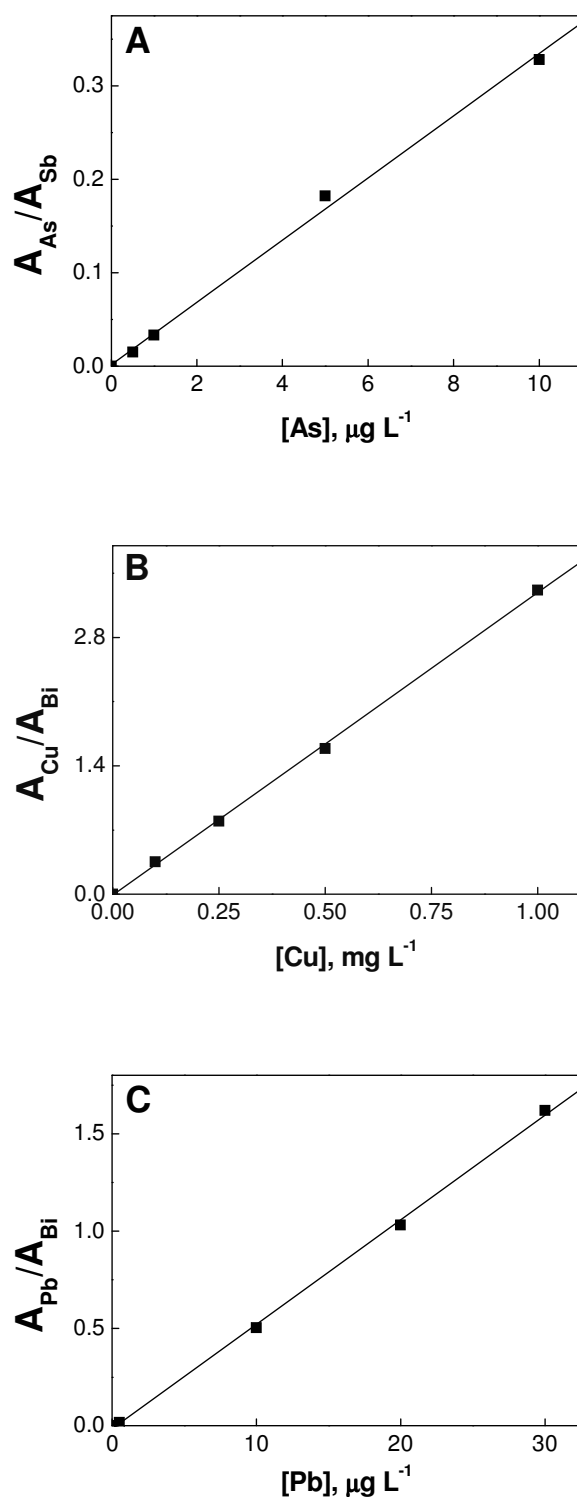


Figura 31. Curvas analíticas para As (A), Cu (B) e Pb (C) em meio 0,2% (v/v) HNO_3 construídas via padronização interna e em presença de W e co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. A: absorbância integrada.

A Tabela 24 apresenta os valores para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça utilizando o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e a padronização interna. A ordem das amostras na tabela não corresponde àquela descrita no Item 2.2.

Tabela 24. Resultados ($n=4$) da determinação de As, Cu e Pb em amostras de cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e padronização interna. Números entre parênteses correspondem Ao RSD das médias.

Amostras	Teores encontrados		
	As, $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb, $\mu\text{g L}^{-1}$
1	< 0,4	< 73	0,7 (2,1)
2	< 0,4	522,8 (0,1)	0,5 (3,4)
3	< 0,4	1572 (0,1)	1,8 (4,5)
4	< 0,4	5579 (0,5)	229 (2,6)
5	< 0,4	< 73	1,8 (4,2)
6	< 0,4	3226 (3,2)	88,12 (1,5)
7	< 0,4	1209 (0,1)	2,1 (1,0)
8	< 0,4	1382 (0,2)	< 0,2
9	< 0,4	740 (0,1)	0,86 (4,6)
10	< 0,4	1707 (0,4)	< 0,2
11	< 0,4	462 (4,0)	28,6 (1,3)
12	< 0,4	2280 (4,0)	7,8 (1,1)
13	< 0,4	3710 (2,6)	21,8 (0,9)
14	< 0,4	< 73	0,50 (3,6)
15	< 0,4	655 (4,8)	2,1 (2,3)
16	< 0,4	5486 (1,5)	3,8 (2,3)
17	< 0,4	2372 (1,0)	22,0 (1,8)
18	< 0,4	281 (2,1)	6,6 (3,4)
19	< 0,4	3290 (3,2)	253 (2,6)
20	< 0,4	3284 (3,9)	4,0 (4,2)
21	< 0,4	719 (2,1)	5,5 (1,5)
22	< 0,4	1960 (1,2)	6,2 (2,0)
23	< 0,4	2354 (1,0)	120 (2,2)
24	< 0,4	1810 (2,0)	2,7 (4,6)
25	< 0,4	< 73	1,5 (3,0)
26	< 0,4	245 (1,6)	1,6 (1,3)
27	< 0,4	867 (2,4)	0,8 (1,1)
28	16,46 (0,2)	754 (2,3)	1880 (0,9)
29	< 0,4	280 (1,2)	2,5 (3,6)
30	< 0,4	2355 (5,2)	3,1 (2,3)
31	< 0,4	378 (1,9)	< 0,2
32	< 0,4	760 (3,0)	2,7 (2,8)
33	< 0,4	2084 (2,3)	4,2 (3,4)
34	< 0,4	2492 (2,0)	5,0 (2,6)
35	< 0,4	201 (0,2)	< 0,2
36	< 0,4	2894 (2,0)	3,8 (1,5)

As concentrações dos analitos nas amostras de cachaça variaram de $< 0,43 - 16,46 \mu\text{g L}^{-1}$ As, $< 73 - 5579 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu e $< 0,18 - 1880 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

Em relação aos parâmetros de mérito do método proposto, uma boa linearidade, além de bons valores de sensibilidade e adequados valores de limites de detecção foram obtidos. Na Tabela 25 encontram-se os coeficientes angulares (B) e de correlação (R^2), limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do método.

Tabela 25. Coeficiente angular (B), coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) referentes as curvas analíticas de As, Cu e Pb utilizando a padronização interna e obtidos com o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Elemento	Coeficiente angular (B)	Coeficiente de correlação (R^2)	Limite de detecção, LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Limite de quantificação, LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$
As	0,023	0,998	0,13	0,4
Cu	2,395	0,999	22	73
Pb	0,056	0,999	0,05	0,2

A Tabela 26 ilustra as recuperações obtidas para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça por GF AAS. Foram feitas determinações em dez amostras cachaça enriquecidas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As e Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em meio 0,2% (v/v) $\text{HNO}_3 + 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi e Sb. Os desvios padrão relativos (%RSD) obtidos variaram de 0,4 - 3,0% As, 0,6 - 2,2% Cu e 0,4 - 2,4% Pb via padronização interna, e de 1,8 - 6,8% As, 1,0 - 8,5% Cu e 3,0 - 9,3% Pb na ausência da padronização interna. As recuperações variaram de 98% a 109% As, 97% a 108% Cu e 98% a 104% Pb com a padronização interna e 48% a 54% As, 53% a 92% Cu e 62% a 97% Pb sem a utilização da padronização interna. Os valores tabelados sugerem que a padronização interna foi eficaz na melhoria da precisão e exatidão dos resultados, porém testes estatísticos foram aplicados para avaliar a confiabilidade dos resultados.

Tabela 26. Resultados da recuperação (em %) de As, Cu e Pb referentes a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ As, Pb e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Cu em cachaça obtidos com o modificador químico W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Número entre parênteses correspondem ao RSD das médias.

Amostras	Recuperação, %					
	Com Padronização Interna			Sem Padronização Interna		
	As	Cu	Pb	As	Cu	Pb
1	100 (0,4)	108 (0,6)	102 (0,4)	53 (4,2)	54 (2,5)	71 (4,0)
2	100 (1,2)	97 (2,0)	104 (0,8)	54 (5,0)	69 (1,5)	97 (5,0)
3	98 (1,6)	101 (1,8)	100 (0,8)	48 (3,2)	65 (4,2)	65 (5,1)
4	109 (1,0)	98 (0,5)	100 (1,6)	52 (1,8)	92 (5,1)	78 (4,4)
5	104 (0,8)	98 (0,8)	103 (2,4)	48 (2,2)	74 (2,2)	72 (3,8)
6	104 (1,2)	101 (2,0)	99 (1,1)	53 (3,4)	53 (1,0)	68 (8,8)
7	98 (1,1)	99 (1,4)	102 (2,0)	49 (5,0)	60 (6,8)	62 (9,3)
8	103 (2,2)	98 (1,2)	102 (0,8)	48 (5,2)	70 (8,2)	69 (5,5)
9	102 (3,0)	97 (0,6)	98 (1,0)	52 (6,8)	66 (8,5)	82 (6,6)
10	98 (0,6)	104 (2,2)	101 (1,0)	49 (3,6)	72 (3,0)	70 (3,0)

As variâncias dos resultados com e sem padronização interna foram verificadas por meio do teste-*F*, e não houve uma diferença significativa entre as duas precisões ao nível de 95% de probabilidade. Para comparar as médias com e sem o uso da padronização interna empregou-se o teste *t* de Student e uma diferença significativa foi detectada ao nível de 95% de intervalo de confiança.

As principais características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ via padronização interna estão na Tabela 27.

Devemos ressaltar que o tempo de vida útil do tubo de grafite teve um aumento significativo (760 queimas), quando comparado ao uso do modificador químico Ir com co-injeção de $\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2$ (520 queimas) e W com co-injeção de $\text{Pd-Mg}(\text{NO}_3)_2$ (450 queimas), isso pode estar relacionado a presença do Bi pois este elemento catalisa a formação de nanotubos de carbono em tubos metálicos de Ni e W.

Tabela 27. Características analíticas do método proposto para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça empregando W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ e a padronização interna.

Parâmetros	Valores		
	As	Cu	Pb
Temperatura de pirólise (°C)		1200	
Temperatura de atomização (°C)		2200	
Massa característica (pg)	30	274	39
RSD (%)	0,2 – 3,0	0,1 – 4,8	0,9 – 4,6
Recuperação (%)	98% - 109%	97% - 108%	98% - 104%
Intervalo linear de calibração (µg L ⁻¹)	0,5 – 10	100 - 1000	0,5 - 30
LOD (µg L ⁻¹)	0,13	22	0,054
LOQ (µg L ⁻¹)	0,42	73,26	0,180
[Bi] (µg L ⁻¹)		50	
[Sb] (µg L ⁻¹)		50	
Volume injetado (µL)		20	
Massa de modificador (µg)		250 (W); 5 (Pd); 3 (Mg)	
Vida útil do tubo de grafite (n° de queimas)		760	
Frequência analítica (determinações por hora)		15	

Capítulo 4

Resultados e Discussão

“Validação das Metodologias”

4.5. Validação das metodologias utilizando ICP-MS

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. Os processos mais utilizados para a validação de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; testes de recuperação e adição padrão (VOGEL, 1992).

Dada a não disponibilidade de um material de referência certificado para cachaça, as 36 amostras selecionadas neste trabalho foram também analisadas por outra técnica analítica alternativa (ICP-MS) visando validar as metodologias. As amostras de cachaça utilizado essa técnica foram diluídas 1+20 (v/v) acidificadas a 0,5%(v/v) HNO₃. As curvas de calibração por compatibilização de matriz foram preparadas para As, Cu e Pb em soluções aquosas contendo 2,0% (v/v) de etanol.

A Tabela 27 ilustra os valores para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça por ICP-MS. Obtendo um limite de quantificação de 0,002 µg L⁻¹ para As e 0,001 µg L⁻¹ para o Pb.

Tabela 28. Resultados ($n=3$) da determinação de As, Cu e Pb em cachaça por ICP-MS. Números entre parênteses referentes ao RSD das médias.

Amostras	Teores encontrados		
	As, $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb, $\mu\text{g L}^{-1}$
1	<0,002	7,6 (1,3)	<0,001
2	<0,002	528,3 (0,6)	<0,001
3	<0,002	1524 (0,8)	0,95 (0,02)
4	0,32 (0,02)	5499 (1,2)	234 (2)
5	<0,002	1,80 (66,6)	1,6 (0,2)
6	0,41 (0,02)	3200 (0,9)	87,6 (1,4)
7	<0,002	1185 (0,8)	1,9 (0,06)
8	0,083 (0,001)	1421 (0,7)	<0,001
9	<0,002	778 (0,7)	<0,001
10	<0,002	1674 (0,9)	<0,001
11	<0,002	450 (1,1)	29,8 (0,3)
12	<0,002	2289 (1,4)	7,5 (0,1)
13	<0,002	3738 (1,4)	22,3 (0,8)
14	<0,002	34,2 (0,3)	0,37 (0,03)
15	<0,002	645 (0,9)	1,8 (0,2)
16	<0,002	5455 (1,2)	3,5 (0,2)
17	<0,002	2334 (0,6)	22,8 (0,3)
18	<0,002	270 (0,7)	6,2 (0,1)
19	<0,002	3285 (0,6)	240 (5)
20	<0,002	3275 (1,1)	3,7 (0,8)
21	<0,002	724 (0,8)	5,3 (0,1)
22	0,22 (0,02)	2080 (2,0)	5,9 (0,2)
23	0,47 (0,10)	2315 (1,0)	109 (2)
24	<0,002	1789 (0,9)	2,3 (0,1)
25	0,071 (0,002)	34,5 (0,8)	0,8 (0,1)
26	<0,002	234 (3,0)	1,1 (0,1)
27	<0,002	852 (1,3)	<0,001
28	16,2 (0,2)	760 (0,5)	1901(32)
29	<0,002	272 (5,1)	2,1 (0,1)
30	<0,002	2283 (0,2)	3,3 (0,2)
31	<0,002	345 (1,1)	<0,001
32	<0,002	772 (2,5)	2,4 (0,1)
33	0,023 (0,001)	1932 (0,6)	3,5 (0,1)
34	<0,002	2414 (2,5)	4,5 (0,1)
35	0,70 (0,06)	195 (1,0)	<0,001
36	<0,002	2983 (1,5)	2,6 (0,1)

Os resultados das análises utilizando ICP-MS foram comparados com os valores encontrados nos métodos para a compatibilização de matriz e padronização interna por meio do teste *t de student*. Como o $t_{\text{calculado}}$ foi menor

que o t_{tabelado} para 95% de confiança, as duas técnicas (GF AAS e ICP-MS) não são significativamente diferentes ao nível de 95% de confiança.

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação direta e simultânea de As, Cu e Pb em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

A sensibilidade intrínseca da espectrometria de absorção atômica em chama dificulta a determinação conjunta desses três elementos em cachaça, a menos que procedimentos de pré-tratamento da amostra visando a concentrar As e Pb sejam adotados. Essa limitação deixa de existir na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, uma técnica analítica sensível para determinar simultaneamente As, Cu e Pb. No caso da GF AAS, a dificuldade para solucionar o problema analítico em questão residiu na diferença de concentração existente entre As e Pb e Cu, que foi solucionado utilizando-se um comprimento de onda secundário de 249,2 nm para o Cu. Outro problema encontrado foi o efeito de matriz relativamente pronunciado, que pode ser resolvido possivelmente com a calibração via compatibilização de matriz.

Um estudo sistemático avaliando o desempenho de diferentes modificadores foi realizado com o intuito de obter uma melhor compreensão da interação dos analitos com o modificador para análise direta e simultânea de cachaça por GF AAS. Os modificadores permanentes W e Ir ambos com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram selecionados como os melhores modificadores para a determinação de As, Cu e Pb em cachaça, devido a uma melhor combinação entre as temperaturas de pirólise (T_p) e atomização (T_a) e os sinais transientes que na presença destes dois modificadores apresentaram-se uniformes, sendo seus perfis, tempo de aparecimento e retorno à linha base semelhantes. Além disso, estes modificadores forneceram baixos valores de desvio padrão relativo.

O modificador permanente Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mostrou-se mais eficiente no prolongamento da vida útil do tubo de grafite em 70 ciclos de aquecimento, permitindo seu uso mesmo em fase de deterioração até 520 ciclos de aquecimento. Esse benefício foi significativo, pois o tubo de grafite é o item que mais encarece os custos de uma análise química por GF AAS. Porém,

a calibração por ajuste de matriz para este modificador mostrou-se mais complexo (cachaça diluída 1+1, v/v) que para o modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ cuja calibração é feita através de uma solução mistura de 10 % (v/v) de etanol contendo $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+$ no meio 0,2% (v/v) HNO_3 uma solução de fácil preparo e contendo reagentes de ampla disponibilidade que permite calibrar o sistema de modo mais repetitivo.

A avaliação da influência da matriz de cachaça na absorvância do As, Bi, Cu, Pb e Sb revelou que a padronização interna associada ao modificador W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, minimizou as interferências de matriz. O método proposto com a padronização interna melhorou a precisão e a exatidão dos resultados, demonstrando ser uma estratégia eficiente na análise direta de cachaça por GF AAS. A vida útil do tubo de grafite foi prolongada em 310 ciclos de aquecimento, comparado com o mesmo modificador utilizando apenas a compatibilização de matriz em 10% (v/v) etanol + $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca, Mg, Na, e K}$ acidificados a 0,2% (v/v) HNO_3 (760 queimas via padronização interna e 450 queimas via compatibilização de matriz).

As 36 amostras de cachaça também foram analisadas por ICP-MS, resultados concordantes foram obtidos por compatibilização de matriz utilizando os modificadores Ir com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e W com co-injeção de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e pelo método via padronização interna ao nível de 95% de confiança. Das 36 amostras analisadas três excederam os teores máximos permitidos para Cu e Pb estabelecidos pela Instrução Normativa n. 13 de 29/06/2005., sendo uma para ambos os elementos, uma para o Cu e outra para o Pb.

Capítulo 6

Referências

6. REFERÊNCIAS

AL-AMMAR, A. S.; BARNES, R. M. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 53, n. 11, p. 1583-1593, 1998.

AMORIM FILHO, V. R.; POLITO, W. L.; OLIVEIRA, S. R.; FRESCHI, G. P. G.; GOMES NETO, J. A. Determinação simultânea de Cd e Pb em antibióticos usados no processo de fermentação da cana de açúcar por GF AAS. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 7-12, 2006.

ANDRADE, L.; PFEIFFER, W. **Metais pesados**: características e interações com o meio ambiente. Rio de Janeiro: [UFRJ], 1999. 46 p. (Cadernos Didáticos da UFRJ, 33).

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 2. ed. Campinas: Ed. Unicamp, 1985. 259 p.

BARBOSA, F.; LIMA, E. C.; KRUG, F. J. Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier. **Analyst**, v. 125, n. 11, p. 2079-2083, 2000.

BATISTA, B. L.; RODRIGUES, J. L.; NUNES, J. A.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J.; BARBOSA, F. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ET AAS. **Talanta**, v. 76, n. 3, p. 575-579, 2008.

BRASIL. Instrução normativa n.13, de 29 de junho de 2005. Regulamento técnico para a fixação dos padrões de identidade e qualidade para a aguardente de cana e para a cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Seção 1, n. 124, p. 3-5.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 250 p.

CALDAS, N. M.; AMORIM FILHO, V. R.; GOMES NETO, J. A. Direct and simultaneous determination of As, Cu, and Pb in Brazilian sugar cane spirits by graphite furnace AAS using tungsten permanent modifier with co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂. **Atomic Spectroscopy**, v. 28, n. 5, p. 189-194, 2007.

CALDAS, N. M.; RAPOSO JÚNIOR, J. L.; GOMES NETO, J. A. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. **Food Chemistry**, 2008. In press.

CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; LIMA, G. M. de; SILVA, J. B. B. Antimony and chromium determination in Brazilian sugar cane spirit, cachaça, by electrothermal atomic absorption spectrometry using matrix matching calibration and ruthenium as permanent modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 11, p. 1404-1406, 2003.

CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; FRANCO, M. B.; BORBA SILVA, J. B. Determination of Al, Cd, and Pb in Brazilian sugar cane spirit, cachaça, by ETAAS using matrix-matched calibration. **Atomic Spectroscopy**, v. 25, p. 140-144, 2004.

CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana, parte II. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 165-169, 2003.

CARDOSO, M. das G. Análises físico-químicas de aguardente. In: _____. **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001. p. 152-173.

COMMISSION REGULATION (EC) no 401/2006 of 23 February 2006. Laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of mycotoxins in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, L. 70, p. 12-34 (9.3.2006). Disponível em: < <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/JOhtml.do?uri=OJ:L:1998:201:SOM:PT:HTML>>. Acesso em: 06 ago. 2007.

CORREIA, P. R. M. **Estudo da utilização de padrão interno em determinações multielementares por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. 2004. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V. Avaliação da padronização interna em espectrometria de absorção atômica utilizando gráficos de correlação. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 539-543, 2005a.

CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 67, n. 1, p. 46-53, 2005b.

CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A. Silver as internal standard for simultaneous determination of Cd and Pb in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 7, p. 917-922, 2004.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, 1999.

DABEKA, R. W.; MCKENZIE, A. D. Graphite-furnace atomic absorption spectrometric determination and survey of total aluminum, copper, manganese, molybdenum, and tin in infant formulas and evaporated milks. **Journal of AOAC International**, v. 75, n. 6, p. 954-953, 1992.

EDIGER, R. D. Atomic absorption analysis with graphite furnace using matrix modification. *Atomic Absorption Newsletter*, v. 14, p. 127-130, 1975.

FERNANDES, K. G.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation and application of bismuth as an internal standard for the determination of lead in wines by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analyst**, v. 127, n. 1, p. 157-162, 2002.

FERNANDES, K. G.; MORAES, M.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 249-252, 2003.

FERRAZ, H. Aguardente de cana. **Revista Eletrônica de Ciências**, n.19, 2003. Disponível em:< http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_19/aguardente.html>. Acesso em: 15 out. 2005.

FLORES, A. V.; PÉREZ, C. A.; ARRUDA, M. A. Z. Evaluation of a synergetic effect between Rh as permanent chemical modifier and acetylacetone as complexing agent in Sc determination in sediment slurry samples by ETAAS. **Analytica Chimica Acta**, v. 530, n. 2, p. 299-305, 2005.

FRESCHI, G. P. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação direta e simultânea de elementos-traço em leite por GFAAS: uma avaliação de desempenho de diferentes modificadores químicos.** 2005. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

FRESCHI, G. P. G.; FRESCHI, C. D.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Ir, Ru, and W as permanent modifier for the simultaneous determination of As, Bi, Pb, Sb, and Se in natural water by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 27, n. 1, p. 1-6, 2006.

FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S. D.; GOMES NETO, J. A.; MORAIS, M. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – Uma revisão da técnica e aplicações. **Eclética Química**, v. 25, n. 1, p.213-226, 2000.

FRESCHI, C. S. D.; FRESCHI, G. P. G.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Arsenic as internal standard to correct for interferences in determination of antimony by hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 5, p. 759-763, 2005.

HARNLY, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 137-146, 1999.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. p. 68-73.

HONORATO, F. A.; HONORATO, F. S.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Analytical curve or standard addition method: how to elect and design - a strategy applied to copper determination in sugarcane spirits using AAS. **Analyst**, v. 127, p. 1520-1525, 2002.

JACKSON, K. W. **Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry.** Chichester: John Wiley, 1999. 470 p.

KANICKY, V.; MERMET, J. M. Selection of internal standards for the determination of major and minor elements in silicate rocks and limestones by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Applied Spectrometry**, v. 51, n. 3, p. 332-336, 1997.

KUCHARKOWSKI, R.; JANKOVA, D.; HERMANN, E.; JOHN, A. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements: applications for the analysis of permalloys. **Frenesius' Journal Analytical Chemistry**, v. 361, n. 6/7, p. 532-539, 1998.

L'VOV, B. V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 52, n. 1, p. 1-23, 1997.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2002. p. 67.

LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; JACKSON, K. W. Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 53, n. 13, p. 1791-1804, 1998.

LÓPEZ, R. Cachaça brasileira planeja conquistar o mercado externo. **Engarrafador Moderno**, n.134, p. 6-13, 2005.

MASSMANN, H. Evaluation of internal standardization in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM, REINSTSTOFFE IN WISSENSCHAFT AND TECHNIK, 2nd, 1966, Berlim. **Abstract...** Berlim: G. Ehrlich, Academie Verlag, 1966. p. 297-308.

MEERAVALI, N. N.; KUMAR, S. J. The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphta by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 527-532, 2001.

MERMET, J. M.; IVALDI, J. C. Real-time standardization for inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry using a custom segmented array charge coupled device detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, n. 6, p. 795-801, 1993.

NASCIMENTO, R. F.; BEZERRA, C. W. B.; FURUYA, S. M. B.; SCHULTZ, M. S.; PALASTRO, L. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mineral profile of Brazilian cachaças and other international spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, p. 17-25, 1999.

OLIVEIRA, A. P. **Uso da padronização interna em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite na determinação de Se e Ni em bebidas não alcoólicas.** 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

OLIVEIRA, A. P.; OKUMURA, L. L.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Avaliação do método das adições de analito para a determinação de sódio em álcool combustível por espectrometria de emissão atômica em chama. **Eclética Química**, v. 27, p. 285-291, 2002a.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M.; LIMA, E. C. Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by simultaneous GF AAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd+Mg modifier. **Atomic Spectroscopy**, v. 23, n. 6, p. 190 -195, 2002b.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M.; LIMA, E. C. Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in Fuel Ethanol by GFAAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 23, n. 2, p. 39-43, 2002c.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Use of the internal standardization for difficult sampling by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 64, n. 2, p. 334-337, 2004.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation and application of cobalt as internal standard to correct sampling errors in the determination of Ni in soft drinks samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 26, n. 4, p. 158-161, 2005a.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Internal standardization in graphite furnace atomic absorption spectrometry: comparative use of As and Ge to minimize matrix effects on Se determination in milk. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 5, p. 681-686, 2005b.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V. Determination of selenium in nutritionally relevant foods by graphite furnace atomic absorption spectrometry using arsenic as internal standard. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 355-360, 2005c.

OLIVEIRA, S. R. de. **Avaliação da padronização interna na determinação de chumbo em vinagre por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2006. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

OLIVEIRA, S. R. de; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Bi as internal standard to minimize matrix effects on the direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Ru permanent modifier with co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 62B, n. 9, p. 1046-1050, 2007.

ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (a tutorial review). **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 57, n. 12, p. 1835-1853, 2002.

OSHITA, D.; OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Eclética Química**, v. 18, n. 1, p. 91-96, 2003.

PERKIN ELMER. **Recommended conditions for THGA furnaces**. Uberlinguer, 1991.

PINTO, F. G.; ROCHA, S. S.; CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; SILVA, J. B. B. da. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Analytica**, v. 3, n. 17, p. 48-50, 2005.

RADZIUK, B.; ROMANOVA, N.; THOMASSEN, Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Communications**, v. 36, n. 1, p. 13-16, 1999.

RIDDER, F. D.; PINTELON, R.; SKOUKENS, J.; NAVEZ, J.; ANDRE, L.; DEHAIRS, F. An improved multiple internal standard normalization for drift in LA-ICP-MS measurements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 11, p. 1461-1470, 2002.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 52, n. 4, p. 487-493, 1997.

SAINT'PIERRE, T. D. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 957-962, 2006.

SANT'PIERRE, T.; AUCÉLIO R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, n. 1, p. 59-67, 2003.

SAINT'PIERRE, T. D.; MARANHÃO, T. A.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 5, p. 605-613, 2005.

SANTOS, E. J. dos; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 10, p. 1300-1303, 2007.

SARTOROS, C.; SALIN, E. D. Automatic selection of internal standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 54, n. 11, p. 1557-1571, 1999.

SEILER, H. G.; SIGEL, H. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 79-93.

SIEBALD, H. G. L.; CANUTO, M. H.; LIMA, G. M. de; SILVA, J. B. B. da. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, v. 23, n. 217, p. 59-62, 2002.

SILVA, J. B. B. da; BORGES, D. L. G.; ANDREIA, M.; VEIGA, M. S. da; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. **Talanta**, v. 60, n. 5, p. 977-982, 2003.

SILVESTRE, A. A. **Toxicología de los alimentos**. Buenos Aires: Hemisfério Sul, 1998. 262 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed. New York: Saunders College, 1998. 848 p.

STYRIS, D. L.; PRELL, L. J.; REDFIELD, D. A.; HOLCOMBRE, J. A.; BASS, D. A.; MAJID, V. Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 5, p.508-517, 1991a.

STYRIS, D. L.; PRELL, L. J.; REDFIELD, D. A. Mechanisms of palladium - induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 503-507, 1991b.

TAKADA, T.; NAKANO, K. Evaluation and application of internal standardization in atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. **Analytica Chimica Acta**, v. 107, n. 1, p. 129-138, 1979.

TANGEN, A.; LUND, W. A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 54, n. 13, p. 1831-1838, 1999.

TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNANI, L.; DÚLIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 55, n. 55, p. 473-490, 2000.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. **Modern methods for trace element determination**. New York: John Willey & Sons, 1997. 344 p.

VIÑAS, P.; CAMPILLO, N.; LOPEZ-GARCIA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Electrothermal atomization atomic spectrometric determination of molybdenum, aluminum, chromium and manganese in milk. **Analytica Chimica Acta**, v. 356, p. 267-276, 1997.

VOGEL, A. **Química analítica quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. p. 115-116.

VOLYNSKY, A. B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 51, n. 13, p. 1573-1589, 1996.

VOLYNSKY, A. B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 53, n. 4, p. 509-535, 1998.

VOLYNSKY, A. B. Chemical modifiers based on platinum-group metal compounds in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 502-520, 2004.

VOLYNSKY A. B.; WENNRICH, R. Mechanisms of the action of platinum metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: aims and existing approaches. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 57, n. 8, p. 1301-1316, 2002.

WEAST, R. C. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 55th ed. Boca Raton: CRC, 1975. p. F-204-212.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1999. 941 p.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium nitrate- magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 1257-1271, 1992.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - what can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

YANG, P. Y.; NI, Z. M.; ZHUANG, Z. X.; XU, F. C.; JIANG, A. B. Study of palladium analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 515-519, 1992.