

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA
COM FONTE CONTÍNUA (HR – CS FAAS): AVALIAÇÃO DE
FIGURAS DE MÉRITO E APLICAÇÃO PARA ANÁLISE DE
TECIDO ANIMAL**

Simone Reder Matos Neves*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N518ea

Neves, Simone Reder Matos.

Espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua (HR – CS FAAS) : avaliação de figuras de mérito e aplicação para análise de tecido animal / Simone Reder Matos Neves. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
84 f.

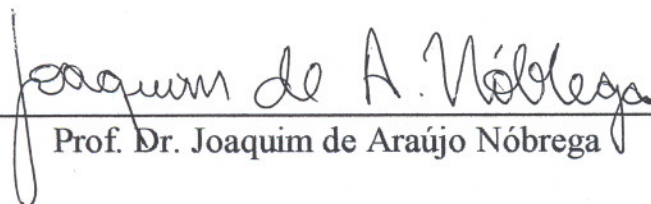
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

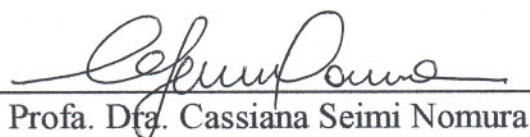
1. HR-CS FAAS. 2. Tecido animal. 3. Cobalto. 4. Cromo. 5. Ferro. 6. Níquel. I. Título.

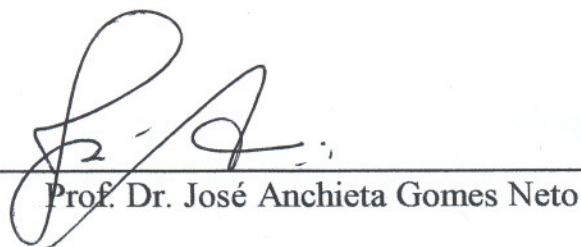
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Simone Reder Matos Neves**, realizada em 23 de janeiro de 2009:*


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura


Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Aprendi que não importa o quanto eu me importe, algumas pessoas simplesmente não se importam.

Aprendi que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai ferir-me de vez em quando. Mas eu preciso perdoá-la por isto.

Aprendi que falar pode aliviar minhas dores emocionais.

Aprendi que se leva anos para se construir confiança e apenas segundos para destruí-la.

Aprendi que verdadeiras amizades continuam a crescer, mesmo a longas distâncias.

Aprendi que o que importa não é o que eu tenho na vida, mas quem eu tenho na vida.

Aprendi que os membros de minha família são os amigos que não me permitiram escolher.

Aprendi que não tenho que mudar de amigos, e, sim, compreender que os amigos mudam.

Aprendi que as circunstâncias e o ambiente têm influência sobre mim, mas eu sou responsável por mim mesmo.

Aprendi que não devo me comparar aos outros, mas com o melhor que posso fazer.

Aprendi que não importa até onde eu chegue, mas para onde estou indo.

Aprendi que ou eu controlo meus atos ou eles me controlarão.

Aprendi que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário, enfrentando as conseqüências.

Aprendi que ter paciência requer muita prática.

Aprendi que quando estou com raiva, tenho direito de estar com raiva. Mas isto não me dá o direito de ser cruel.

Aprendi que a maturidade tem mais a ver com os tipos de experiências que eu tive, e o que aprendi com elas, do que com quantos aniversários já celebrei.

Aprendi que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, tenho que aprender a perdoar a mim mesmo.

Apenas aprendi...

Agradeço e dedico esta dissertação aos meus amados pais, Rogério e Talita, que trilharam comigo este caminho, concedendo-me muito apoio, carinho, força e um amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela orientação, paciência, confiança, amizade e pelas valiosas conversas que me fizeram crescer como profissional e como pessoa.

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto por ter me recebido muito bem em seu laboratório proporcionando momentos agradáveis de trabalho, além das valiosas sugestões, apoio e amizade.

À Profa. Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira e Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pela amizade, apoio e sugestões no decorrer do trabalho.

À minha adorável Mames (“Teka”) pelo amor, amizade, apoio, carinho, pelas doces palavras que em muitos momentos me confortaram e os vários momentos de descontração mergulhados nas compras. Ao Papes, pelo amor, carinho, valores e ensinamentos de vida.

À minha querida irmã Silvia pela amizade, companheirismo, carinho e incentivo. E também a minha “irmã caçulinha”, Dolly pela fidelidade, amor, paciência e compreensão nos momentos em que deixei de passear com ela ou até mesmo de dar carinho.

Ao meu irmão de coração Marcos Fernandes de Carvalho (conhecido como Marquito) pela amizade imensurável, pelos valiosos conselhos, carinho e muita paciência por ter me agüentado nos momentos difíceis, além de SEMPRE me fazer soltar gostosas gargalhadas e preparar uma comidinha especial com seu toque mineiro!

Às minhas amigas Marina Baptista Forte e Mirela Moraes pela amizade, carinho e mesmo distantes sempre torceram pelo meu sucesso.

Aos amigos e vizinhos Bete, Caio e Gabriel pelo exemplo de vitória e perseverança, amizade, carinho e por proporcionarem bons momentos de descontração.

A todos os amigos do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA): Adriana Nori, Amália, Andrea, Caio, Carla, Catarinie, Eveline, Fernanda, Juliana, Kelber, Marquinho, Mário, Marcelo, Mirian, Patrícia, Paula, Rodolfo, Silmara, Silvéria, Silvia e Wladiana e especial agradecimento à Dani pelas sugestões, amizade e por ter ajudado nos cálculos intermináveis de somatória de linhas, à Dri pelas sugestões,

amizade, momentos como psicóloga e bom convívio e à paranaense Lari (“Daí”) pela amizade, risadas, apoio, momentos de diversão na noite São Carlense e por lembrar-se de trazer os deliciosos docinhos de Ponta Grossa.

A todos do Grupo Espectroanalítica e Automação (GEA) da UNESP-Araraquara: Jorge, Naíse, Roberta, Volnei pela boa convivência. Agradeço em especial à Silvana e Vanessa pela amizade, apoio, as longas conversas e os telefonemas atendidos aos finais de semana!

Aos colegas do CCDM: Fernando, Juninho, Rose e Telma pela paciência e apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela oportunidade e pelos tantos ensinamentos que contribuíram para minha formação profissional.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFSCar, em especial às secretárias Ariane, Cristina e Luciani pela paciência e colaboração.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudo concedida (Processo nº 06/59554-1) e pelos recursos fornecidos para a realização do projeto de pesquisa em HR-CS FAAS (Processo nº 04/14212-0).

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

Minha eterna gratidão!

LISTA DE ABREVIATURAS

- **AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica
- **CCD:** Dispositivo de Carga Acoplada
- **C_o:** Concentração Característica
- **FAAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- **HCL:** Lâmpada de Catodo Oco
- **HR CS FAAS:** Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte Contínua de Alta Resolução
- **HR CS GFAAS:** Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Fonte Contínua de Alta Resolução
- **ICP-MS:** Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
- **ICP OES:** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
- **IS:** Padronização Interna
- **LSBC:** Correção de Sinal de Fundo pelo Método dos Mínimos Quadrados
- **LS FAAS:** Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte de Linha
- **PRESS:** Soma dos Quadrados do Erro de Previsão
- **RMSEP:** Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão
- **RSD:** Desvio Padrão Relativo

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.7.1 – Aplicações utilizando HR CS AAS.	19
TABELA 4.3.1 – Amostras analisadas de frutos do mar provenientes do Chile.	30
TABELA 5.1.1 - Comprimentos de onda para medidas de absorção atômica.	32
TABELA 5.2.1 - Concentrações dos concomitantes avaliados nas medidas do sinal analítico para cada analito.	34
TABELA 5.3.1 – Comprimentos de onda avaliados no estudo da somatória dos sinais de absorbância de Co, Cr e Ni.	34
TABELA 5.4.1 – Programa de aquecimento utilizado no forno de microondas.	35
TABELA 6.1.1 - Figuras de mérito para cobalto na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).	39
TABELA 6.1.2 - Figuras de mérito para cromo na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).	41
TABELA 6.1.3 - Figuras de mérito para ferro na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).	43
TABELA 6.1.3.1 – Comparação entre os valores de concentração característica e LOD obtidos experimentalmente com os valores da literatura.	45
TABELA 6.1.4 - Figuras de mérito para níquel na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).	45
TABELA 6.1.4.1 - Comparação entre os valores de concentração característica, inclinação da curva analítica e LOD obtidos experimentalmente com os valores da literatura na condição de 3 pixels.	47
TABELA 6.2.1 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Co em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.	50

TABELA 6.2.2 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Cr em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.	53
TABELA 6.2.3 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Fe em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.	55
TABELA 6.2.3 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Ni em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.	60
TABELA 6.3.1 – Teores de Fe determinado nas amostras comerciais de tecido animal em HR-CS FAAS e $\lambda = 371,99$ nm (teor médio \pm desvio padrão, n = 3).....	61
TABELA 6.3.2 – Teores de Ni determinado nas amostras comerciais em HR-CS FAAS e $\lambda = 232,00$ nm (teor médio \pm desvio padrão, n = 3).....	62
TABELA 6.3.1.1 – Valores de PRESS, RMSEP e LOD para as linhas individuais e para as melhores combinações de linhas para cobalto, cromo e níquel.	64
TABELA 6.3.1.2 – Quantificação de cobalto, cromo e níquel nas amostras de tecido animal em HR-CS FAAS.	66
TABELA 6.3.2.1 – Percentuais de recuperação para cobalto, cromo e níquel na avaliação do método proposto.	68
TABELA 6.3.2.2 – Teores de Ni determinado no comprimento de onda mais sensível e na melhor combinação de linhas na estratégia de somatória dos sinais de absorbância.....	68
TABELA 6.3.2.3 – Avaliação da exatidão do método proposto: teores determinado e certificado de Fe no material de referência de fígado bovino (valor médio \pm desvio padrão, n = 3).....	68
TABELA 6.4.1 – Absorbância de cobalto (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Co: $8,0 \text{ mg L}^{-1}$).....	71
TABELA 6.4.2 – Absorbância de cromo (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Cr: $8,0 \text{ mg L}^{-1}$).	72

TABELA 6.4.3 – Absorbância de ferro (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Fe: 8,0 mg L⁻¹).....73

TABELA 6.4.4 – Absorbância de níquel (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Ni: 8,0 mg L⁻¹).....73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.7.1 – Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. No esquema, tem-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle e (9) detector CCD.	17
FIGURA 6.1.2 – Espectro comparativo de diferentes fontes contínuas (A Lâmpada de Xe com arco curto, XBO 301, 300 W, modo “Hot Spot”; B Lâmpada de Xe, L2479, 300 W, modo difuso; C Lâmpada de D ₂).	43
FIGURA 6.2.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Co no $\lambda = 240,72$ nm.	49
FIGURA 6.2.1.1 – Efeito dos concomitantes sobre o sinal analítico de Co em HR- - CS FAAS no $\lambda = 304,40$ nm.	49
FIGURA 6.2.1.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Co no $\lambda = 346,58$ nm.	50
FIGURA 6.2.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 357,87$ nm.	51
FIGURA 6.2.2.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 425,43$ nm.	52
FIGURA 6.2.2.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 428,97$ nm.	53
FIGURA 6.2.3 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Fe no $\lambda = 248,33$ nm.	54
FIGURA 6.2.3.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Fe no $\lambda = 371,99$ nm.	55
FIGURA 6.2.4 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 232,00$ nm.	56

FIGURA 6.2.4.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 341,48$ nm.	57
FIGURA 6.2.4.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 351,50$ nm.	58
FIGURA 6.2.4.3 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 352,45$ nm.	59

RESUMO

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA COM FONTE CONTÍNUA: AVALIAÇÃO DE FIGURAS DE MÉRITO E APLICAÇÃO PARA ANÁLISE DE TECIDO ANIMAL

Neste trabalho foram avaliadas as figuras de mérito (faixa linear de calibração, sensibilidade, concentração característica e limites de detecção) para diferentes comprimentos de onda do cobalto, cromo, ferro e níquel. Os experimentos foram realizados considerando-se também os seguintes volumes de leitura: 1 pixel (CP), 3 pixels ($CP \pm 1$), 5 pixels ($CP \pm 2$) e 7 pixels ($CP \pm 3$). Para verificar a influência de alguns concomitantes, tipicamente encontrados em amostras de tecidos animais, realizou-se um estudo sobre os sinais analíticos de Co, Cr, Fe e Ni por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (HR-CS AAS) e por espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS). Após a avaliação das figuras de mérito desse novo arranjo instrumental avaliou-se a viabilidade da determinação dos analitos supracitados em amostras comerciais de tecido animal e em frutos do mar provenientes do Chile. As amostras foram digeridas em forno de microondas com cavidade utilizando-se HNO_3 ($7,0 \text{ mol L}^{-1}$) e H_2O_2 30 % (v/v). Foi possível quantificar apenas os teores de Fe em todas as amostras e Ni em três das doze amostras analisadas. Os teores de Co e Cr foram abaixo dos limites de detecção da técnica. Como a HR-CS AAS possibilita medidas em múltiplos comprimentos de onda, realizou-se um estudo adotando estratégia ainda pouco usual de expansão de sensibilidade com base na somatória dos sinais de absorbância nos diferentes comprimentos de onda dos elementos estudados com o intuito de quantificar Co e Cr. Contudo, essa estratégia ainda não foi suficiente para viabilizar a determinação. A exatidão do método proposto foi avaliada pela determinação de Fe no material de referência certificado de fígado bovino e por experimentos de adição e recuperação.

ABSTRACT

HIGH-RESOLUTION CONTINUUM SOURCE FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY: EVALUATION OF FIGURES OF MERIT AND APPLICATION FOR ANALYSIS OF ANIMAL TISSUES

In this work the figures of merit (dynamic linear calibration range, sensitivity, characteristic concentration and limits of detection) were evaluated for different wavelengths of cobalt, chromium, iron and nickel. The experiments were performed by measuring integrated absorbances at four different wavelengths: 1 pixel (CP), 3 pixels ($CP \pm 1$), 5 pixels ($CP \pm 2$), and 7 pixels ($CP \pm 3$). Interference effects caused by major and minor constituents on Co, Cr, Fe and Ni atomized by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and high resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) were evaluated. The main concomitants were chosen according to the typical concentrations found in animal tissues. After evaluation of the figures of merit of this new instrumental arrangement, the analytes were determined in commercial samples of animal tissues and Chilean seafoods. The samples were digested in a microwave oven with cavity using HNO_3 (7.0 mol L^{-1}) and H_2O_2 30 % (m / m). Due to sensitivity limitations it was only possible to quantify the levels of Fe in all samples and Ni in three of the twelve samples. The contents of Co and Cr were below the limits of detection of the technique. Taking into account that HR-CS AAS allows measurements in multiple wavelengths, a study was carried out adopting an unusual strategy of expansion of sensitivity based on the summation of the absorbance signals in different wavelengths of Co and Cr trying to quantify them. Method accuracy was confirmed by Fe determination in a bovine liver certified reference material and by addition-recovery experiments.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	2
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Cobalto	6
2.2 - Cromo	7
2.3 - Ferro	9
2.4 - Níquel	11
2.5 - Espectrometria de Absorção Atômica	12
2.6 - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	14
2.7 - Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução (HR-CS FAAS)	15
3 - OBJETIVO	27
4 - MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 - Equipamentos e acessórios	29
4.2 - Reagentes e soluções	29
4.3 - Amostras e materiais de referência certificados	30
4.4 - Descontaminação dos materiais	30
5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
5.1 - Avaliação das figuras de mérito	32
5.2 - Estudo de interferentes	33
5.3 - Estudo da viabilidade do uso da somatória dos sinais de absorbância	34
5.4 - Preparo de amostras	35
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 – Avaliação das figuras de mérito	37
6.2 – Estudo de interferentes	48
6.3 – Aplicação do método	61
6.3.1 – Avaliação da viabilidade de expansão da sensibilidade por somatória dos sinais de absorbância	62
6.3.2 – Avaliação do método proposto	66
6.4 – HR-CS FAAS: Avaliação da precisão das medidas	70

7 - CONCLUSÕES	76
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Os minerais estão amplamente distribuídos na natureza os quais são fundamentais na dieta alimentar, uma vez que participam como componentes estruturais dos tecidos corporais (por exemplo, Ca e P), atuam nos tecidos e fluidos corporais como eletrólitos para manutenção do equilíbrio ácido-base, da pressão osmótica e da permeabilidade das membranas celulares (Ca, P, Na e Cl) além de funcionarem como ativadores de processos enzimáticos (Cu e Mn) ou como integrantes da estrutura de metalo-enzimas (Mn e Zn) ou vitaminas (Co).^{1,2}

O consumo adequado dos minerais é importante para a manutenção das diversas funções metabólicas do organismo e a ingestão inadequada pode potencialmente levar ao estado de carência nutricional ou até mesmo intoxicação, sendo conhecidas diversas manifestações patológicas dela decorrentes.³ A carne é uma das maiores fontes de muitos elementos essenciais, sendo considerada por nutricionistas como um alimento indispensável em uma dieta equilibrada por ser rica em ferro e zinco.⁴

Contudo, a industrialização da carne vem se intensificando, o que torna a composição nutricional altamente variável, uma vez que depende do tipo de animal, dos cortes de carne ou dos recortes e aparas de desossa utilizados e da quantidade e tipo dos ingredientes usados na formulação do produto.⁴ Assim, a crescente preocupação com a saúde e o ambiente tem levado a um controle cada vez maior dos meios de produção e dos níveis de contaminação por compostos químicos.⁵ Nesse contexto, a química analítica tem sido uma ferramenta importante na melhoria da qualidade de vida da sociedade e a necessidade de identificação de um número cada vez maior de compostos e a exigência da determinação de teores cada vez menores torna imprescindível o aperfeiçoamento dos métodos analíticos já existentes e o desenvolvimento de novos métodos.

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é um método de determinação elementar frequentemente utilizado em análises químicas. Trata-se de um método simples, rápido, robusto, seletivo e apresenta custos relativamente baixos de aquisição e manutenção. Entretanto, sua aplicabilidade é limitada devido à baixa sensibilidade a qual está associada à ineficiente introdução de amostra devido ao processo de nebulização pneumática (no máximo 10 % da solução da amostra aspirada atinge a chama) e o reduzido tempo (3-5 ms)

disponível para que o analito seja atomizado e permaneça no caminho óptico. Essa técnica é utilizada tipicamente para determinar teores na faixa de mg L^{-1} .⁶

Devido ao crescente interesse por métodos analíticos que possibilitam determinações multielementares de elementos traço em diversos tipos de amostras, implicando em maior frequência analítica e redução de custos, esforços foram concentrados no desenvolvimento de espectrômetros de absorção atômica capazes de realizar determinações multielementares seqüenciais ou simultâneas.

Em 1979 Harnly e colaboradores propuseram o primeiro instrumento multielementar denominado SIMAAC, o qual utilizava uma fonte contínua de arco de xenônio, um policromador com rede echelle e ambos os sistemas de atomização (chama e forno de grafite). Essa configuração instrumental possibilitou a determinação de até 16 elementos simultaneamente. Entretanto, algumas desvantagens foram observadas e serão posteriormente apontadas.⁷

Em vista das dificuldades apresentadas com a fonte de radiação contínua, esforços foram concentrados no desenvolvimento de lâmpadas de catodo oco (HCL) multielementares para instrumentos simultâneos. Em 1988 surgiu o primeiro equipamento comercial para análise multielementar simultânea em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, o espectrômetro Hitachi Modelo Z9000. Porém, a expansão da aplicabilidade da técnica ficou limitada ao pequeno número de lâmpadas multielementares devido aos seguintes fatores: a) grande limitação quanto à combinação dos elementos em uma única lâmpada; b) lâmpadas multielementares emitem menos intensamente que as monoelementares correspondentes, resultando em diminuição da sensibilidade analítica; c) diminuição do tempo de vida útil da lâmpada multielementar em função da menor quantidade de material relativo ao elemento que constitui o catodo.⁸

Finalmente, na década de 1990, as dificuldades associadas ao uso de fontes contínuas em AAS foram superadas e o primeiro modelo comercial de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua – HR-CS AAS foi lançado em 2004.⁹

No trabalho desenvolvido realizou-se um estudo comparativo das figuras de mérito entre um espectrômetro de absorção atômica com chama com fonte contínua e um espectrômetro de absorção atômica com chama que utiliza lâmpadas de catodo oco como fonte de radiação. Os elementos avaliados foram Co, Cr, Fe e Ni. Assim, foi realizado um estudo do efeito causado sobre o sinal analítico

de cada analito na presença dos demais e também de Al, Ca, K, Mg, Na e Zn, considerando-se que todos esses elementos são comuns em amostras alimentícias. Como o espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua possibilita medidas em múltiplos comprimentos de onda, avaliou-se uma estratégia ainda pouco usual de melhoria de sensibilidade com base na somatória dos sinais de absorbância em diferentes comprimentos de onda para os analitos cobalto, cromo e níquel visando avaliar a viabilidade de determiná-los nas amostras de tecido animal.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Cobalto

Foi descoberto em 1735 por J. Brandt e seu nome é proveniente do alemão “kobold”, que significa demônio de mina, assim chamado devido à toxicidade de seus minérios.¹⁰ É um metal de transição e devido à contração lantanídica tem propriedades semelhantes ao ferro e níquel. Os compostos de Co(II) e Co(III) são os mais abundantes e estáveis e compostos contendo os estados de oxidação (-I), (+I) e (IV) são raros.¹¹ É encontrado em pequenas quantidades no solo, rochas, ar, água, plantas e animais. No solo apresenta concentrações que variam de 1 a 40 mg kg⁻¹ com um nível médio de 7 mg kg⁻¹, pois teores inferiores a 3 mg kg⁻¹ de cobalto são considerados insuficientes para o crescimento de plantas e, conseqüentemente, aos animais. No ar, as concentrações não ultrapassam 2 ng m⁻³.¹²

O cobalto é um micro elemento essencial na nutrição animal. Na Austrália, a deficiência de cobalto no solo e, conseqüentemente, nas plantas ocasionou uma doença com denominações “doença da pele áspera”, “doença da costa”, “marasmo epizootico” ou “doença da Dinamarca” no gado. As manifestações da carência desse mineral foram falta de crescimento, perda de apetite, anemia e emagrecimento progressivo.¹³ Já no Brasil, a deficiência de cobalto foi diagnosticada pela primeira vez no Estado de São Paulo, por Correa, ao estudar uma doença em bovinos conhecida pelos nomes de “peste de secar”, “sablose”, “mal de areia”, “mal das cabeceiras” e “mal de colete” a qual estava associada a deficiência de cobalto nos pastos.²

Assim como para os animais, o cobalto também é um elemento essencial para os seres humanos e sua carência pode causar anemia perniciosa com perda de vitamina B12. Ele faz parte da constituição da cobalamina ou vitamina B12, em um grande anel tetrapirrólico, a qual é indispensável na dieta alimentar e, como o organismo é incapaz de sintetizá-la, é necessário a ingestão de alimentos que a contenham, tais como carnes, fígado, rim, ovos, pescado, leite e queijos. A ingestão diária recomendada de vitamina B12 é 2,4 µg, a qual contém cerca de 0,1 µg de cobalto.^{12, 13}

O cobalto também pode ser utilizado na prevenção e tratamento da anemia, uma vez que a ingestão de 0,16 a 1,0 mg de cobalto por kg de massa

corporal pode aumentar a produção de glóbulos vermelhos. Entretanto, a exposição a doses elevadas de cobalto pode causar efeitos tóxicos. Foi relatado que trabalhadores que respiraram ar contendo $0,038 \text{ mg cobalto m}^{-3}$ (aproximadamente 100,000 vezes a concentração normalmente encontrada) por 6 h tiveram problemas respiratórios. Na década de 1960, algumas cervejarias adicionaram sais de cobalto à cerveja como estabilizante da espuma ($0,04\text{-}0,14 \text{ mg kg}^{-1}$). Algumas pessoas que ingeriram quantidades excessivas de cerveja ($3\text{-}11 \text{ L dia}^{-1}$) apresentaram sintomas de náusea e vômito. Outras desenvolveram sérios problemas cardíacos e alguns deles morreram.²

Devido à essencialidade e a toxicidade do cobalto, a determinação desse elemento em amostras biológicas tem papel fundamental no controle de produção de alimentos e na prevenção e tratamento de doenças.

2.2 - Cromo

O cromo foi descoberto em 1797 por Louis N. Vauquelin durante a reação química entre o mineral crocoita (PbCrO_4) e ácido clorídrico, a qual produzia óxido de cromo (CrO_3). Seu nome é proveniente do grego “chroma” que significa cor, assim denominado devido a seus compostos multicoloridos.¹⁴ Apresenta-se em estados de oxidação que variam de +6 a -2. Entretanto, os íons nos estados (+II), (+III) e (+VI) são os mais importantes, sendo a forma (+III) a mais estável e que ocorre naturalmente na forma de minérios como ferrocromita, FeCr_2O_4 .¹¹

Compostos de cromo são empregados principalmente na metalurgia para aumentar a resistência à corrosão. São também utilizados na fabricação de tintas e pigmentos, tratamento de couro e preservação da madeira. Pequenas quantidades são usadas em inibidores de corrosão, produtos têxteis e cartuchos de máquinas copadoras. O cromo é encontrado em rochas, animais, solos, plantas água e ar. Contudo, os teores de cromo no ar e na água são baixos. No ar, ambas as formas do cromo, Cr(III) e Cr(VI) apresentam teores que variam entre $0,01$ e $0,03 \mu\text{g m}^{-3}$. Já a concentração de cromo na água potável é baixa, sendo inferior a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, ocorrendo principalmente na forma de Cr(III).¹⁵

O cromo na sua forma mais estável, Cr(III), é também encontrado em baixas concentrações em vegetais frescos, frutas, carnes e grãos. Porém, alguns métodos de processamento, armazenagem e preparação dos alimentos podem

alterar as concentrações desse elemento. Alimentos em meio ácido podem apresentar altos níveis de cromo quando em contato com materiais de aço inoxidável.¹⁵ QUINTAES *et al.* realizaram um estudo para avaliar a migração de metais (Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Ca, Zn, Pb, Cd e Hg) por espectrometria de emissão óptica, utilizando ácidos láctico e acético como simuladores do alimento em painéis de aço inoxidável 304, ferro fundido e pedra-sabão. Os resultados apresentados para as painéis de aço inoxidável indicaram no início uma migração elevada dos elementos Fe, Cr, Ni e Mn, mas tendo logo na segunda cocção alcançado níveis reduzidos. No experimento realizado, o ácido láctico extraiu maiores quantidades dos elementos, *e.g.* aproximadamente 0,06 mg L⁻¹ de Cr, em relação ao ácido acético, cerca de 0,04 mg L⁻¹. Em se tratando dos ciclos de estocagem com ácido acético, foi verificado que as painéis de inox liberaram quantidades inexpressivas de todos os elementos investigados.¹⁶

Processos de refino usados para clarear farinhas e açúcar podem reduzir os teores de cromo. Em um estudo realizado por QUINÁIA e NÓBREGA¹⁷ amostras de rapadura, açúcar mascavo, cristal e refinado foram analisadas para determinação desse elemento por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. Os teores determinados para açúcar cristal e refinado apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método proposto (LOD = 3,2 µg g⁻¹), enquanto que as amostras de rapadura e açúcar mascavo apresentaram teores significativos de cromo.

O Cr(III) é a forma biologicamente mais ativa, fazendo parte da molécula do fator de tolerância à glicose (FTG-Cr). O FTG-Cr potencializa a função da insulina, incluindo a promoção da entrada de glicose para o interior das células, onde é processada até gás carbônico. Assim, o cromo é essencial para o efeito da insulina no metabolismo de carboidratos, proteínas e gorduras. O mecanismo de ação do FTG-Cr não é conhecido, mas presume-se que auxilie na ligação entre a molécula de insulina e seus receptores celulares.¹⁸

O cromo está presente nos alimentos na forma inorgânica ou em complexos orgânicos, sendo o cromo orgânico melhor absorvido que o inorgânico. Alimentos como fermentos, carnes e grãos integrais constituem-se na melhor fonte alimentar de cromo enquanto que os produtos lácteos e a maioria das frutas contêm pequenas quantidades. Assim como o cromo orgânico, o Cr(VI) é facilmente

absorvido pelo organismo quando comparado à forma trivalente. Entretanto, após a absorção, o Cr(VI) é rapidamente reduzido à forma biologicamente ativa.^{15,18,19}

O cromo é um microelemento essencial para os animais bem como para os seres humanos. Os sinais de deficiência desse metal nos animais incluem crescimento prejudicado, colesterol e triglicerídeos séricos elevados, incidência aumentada de placas aórticas, lesões corneais e fertilidade e contagem de espermatozoides diminuídas. Já em humanos, a carência de cromo provoca resistência insulínica, definida como um estado no qual concentrações normais de insulina produzem uma resposta atenuada. Entretanto, doses elevadas de cromo podem causar efeitos tóxicos acarretando em dermatoses alérgicas, úlceras, perfurações do septo nasal, asma e bronquite, além de predispor à carcinogênese. Os efeitos tóxicos do cromo devem-se principalmente à poluição ambiental e contaminação de alimentos.^{18,19} Assim, fica evidente a importância da determinação dos teores de cromo em amostras alimentícias, uma vez que esse conhecimento pode contribuir tanto na prevenção de doenças como no entendimento dos mecanismos envolvidos no seu metabolismo.

2.3 - Ferro

O ferro é conhecido desde os tempos pré históricos tendo indícios de seu uso há 4 milênios a.C. pelos sumérios e egípcios. Seu nome é proveniente do latim, *ferrum*.¹⁴ A obtenção do ferro exerceu um papel considerável no desenvolvimento da civilização moderna. A Idade do ferro começou quando o homem aprendeu a utilizar o carvão formado na combustão da madeira para extrair o ferro de seus minérios e a usar o metal para fabricar ferramentas e implementos. O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que O, Si e Al.¹¹

É encontrado na natureza fazendo parte da composição de diversos minerais como a hematita, Fe_2O_3 , a magnetita, Fe_3O_4 , a limonita, $\text{FeO}(\text{OH})$ e a siderita, FeCO_3 . Apresenta-se nos estados de oxidação que variam de +2 a +6, sendo as formas (+II) e (+III) as mais abundantes e estáveis.¹¹

Com exceção de algumas espécies de *Lactobacillus*, todos os seres vivos necessitam de ferro. Apesar de existir em abundância na crosta terrestre, a sua absorção é dificultada. Em geral, o ferro na forma (+III) está ligado à moléculas

orgânicas e inorgânicas. A acidez gástrica e as enzimas hidrolíticas no intestino delgado liberam o ferro desses complexos, reduzindo-o à forma (+II), que é prontamente absorvida no duodeno. Entretanto, a presença de ácidos biliares bicarbonato-fosfato diminui a absorção do ferro.¹⁸

É um micronutriente essencial, sendo um dos componentes da hemoglobina e desempenha importantes funções no metabolismo humano, como transporte e armazenamento de oxigênio, co-fator de algumas reações enzimáticas etc.²⁰. No organismo tem dupla origem: ferro exógeno, ingerido com os alimentos, e ferro endógeno, proveniente da destruição das hemácias, que libera cerca de 27 mg do metal, que é em seguida reutilizado na síntese da hemoglobina. Dessa forma, o ferro presente no organismo é usado com eficiência e normalmente não é gasto ou destruído, mas conservado e utilizado diversas vezes, sendo armazenado no fígado, baço e células como hemossiderina ou ferritina.¹³

As fontes alimentares que apresentam elevados teores de ferro incluem as carnes vermelhas e vísceras, melado, vegetais e feijão. Entretanto, a biodisponibilidade de ferro é distinta entre os alimentos. A carne tem o ferro na forma hemínica, ou seja, o ferro está ligado ao grupo heme da hemoglobina sendo absorvido diretamente pelas células da mucosa intestinal. Já o ferro presente nos vegetais é pouco absorvido pelo intestino humano ou até nem é utilizado pelo organismo. O espinafre é um alimento, por exemplo, rico em ferro e que muitas vezes as pessoas o usavam como fonte desse microelemento; porém o espinafre contém compostos de ferro não facilmente absorvíveis pelo organismo.^{13,18,21}

Como apenas 5 a 10 % do total de ferro ingerido são absorvidos pela mucosa intestinal, as recomendações de ingestão diária de ferro para crianças variam de 6-12 mg dia⁻¹, para os homens há uma necessidade de 10 mg dia⁻¹ e para as mulheres recomenda-se de 15-30 mg dia⁻¹, sendo que a recomendação máxima de 30 mg dia⁻¹ é para gestantes.¹⁸

A deficiência de ferro é considerada a principal carência nutricional em todo mundo, afetando, principalmente, lactentes, pré-escolares, adolescentes e gestantes. Assim, estratégias de prevenção e combate a algumas deficiências nutricionais têm sido empregadas e incluem a fortificação de alimentos e o uso de suplementação com minerais.²² O principal efeito da carência desse microelemento é a anemia, que tem como sintomas a fadiga, diminuição da capacidade

respiratória, cefaléia, redução da função leucocitária e tonturas e, em casos graves, associam-se com taquicardia, falta de ar e má oxigenação tecidual.^{13,18}

O ferro apesar de ser um mineral indispensável na dieta humana, se ingerido em doses elevadas pode ser tóxico ao organismo. Os sintomas provocados por sua toxicidade são cefaléia, convulsões, náuseas, vômitos, febre, hemossiderose, hepatomegalia etc.¹³ Dessa forma, torna-se evidente a importância da determinação desse mineral.

2.4 – Níquel

Descoberto em 1751 por Alex Fredrik Cronstedt. O seu nome deriva da palavra alemã, “kupfernickel” que significa “cobre do Diabo” ou “cobre de Santo Nicholas”. O seu uso remonta ao século IV a.C, geralmente junto com o cobre já que aparece com frequência nos minerais desse metal.¹⁴

O níquel é um metal de transição e apresenta estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3 e +4, sendo a forma (+II) a mais abundante e estável.¹¹ É o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo na forma de metal nos meteoros junto com o ferro e quando combinado com outros elementos é encontrado em diversos minerais como garnierita, millerita, pentlandita e pirrotina.²³

O níquel é encontrado no ar, solos, água e alimentos. As fontes da contaminação ambiental pelo níquel são, especialmente, as indústrias que o utilizam para produção de diversos materiais, combustão do petróleo, carvão, incineração de lixo, sendo que a concentração de níquel na atmosfera das áreas industrializadas é por volta dos 120-170 ng m⁻³ e de 7-12 ng m⁻³ nas áreas urbanas. Já nas águas dos rios a concentração média é menor que 10 µg L⁻¹. Os solos apresentam teores que variam entre 4 e 80 mg L⁻¹.²³

O níquel é um microelemento que atua como co-fator ou componente estrutural de metaloenzimas específicas como, por exemplo, a urease presente nas plantas e as hidrogenases das bactérias, apresentando papel fisiológico essencial para plantas e animais. Já no organismo humano sua função metabólica e modo de ação são pouco conhecidos.^{13,23}

Estudos realizados com numerosos sistemas enzimáticos contendo o íon Ni(II) sob várias condições mostraram que o mesmo pode inibir ou ativar várias reações enzimáticas consideradas cruciais em humanos e outros animais.²⁴ Assim,

pequenas quantidades do metal são imprescindíveis ao bom funcionamento do organismo humano e de outros animais.

A exposição humana a esse elemento se dá através do ar, da água e da ingestão de alimentos tais como, chocolates, soja, flocos de aveia e castanhas, os quais contêm altos níveis de níquel em sua constituição. A carência desse microelemento pode acarretar diminuição da atividade de algumas enzimas hepáticas, como a glicose-6-fosfato, causando uremia crônica, psoríase e cirrose hepática.^{13,23}

Os casos de toxicidade aguda causada pelo níquel em humanos resultam da exposição ao carbonilo e óxido de níquel. Os efeitos incluem dores de cabeça, náuseas, insônia e irritação do trato respiratório. O níquel também é um agente sensibilizante causando dermatites de contato.²³

2.5 - Espectrometria de Absorção Atômica

Os fundamentos da espectroscopia atômica são conhecidos desde a Antiguidade, pois já se sabia que a luz solar podia ser decomposta nas cores do arco-íris. Entretanto, somente em 1666 Isaac Newton descreveu de forma adequada a decomposição da luz branca ao incidir em um prisma, resultando no aparecimento de diferentes cores, o que levou a supor que a luz seria composta de partículas minúsculas que se deslocariam em altas velocidades.^{25,26}

A evolução da espectroscopia iniciou-se com a observação de Newton, passando pela construção das grades de difração por David Rittenhouse, construção de um espectroscópio por Joseph Fraunhofer, a observação de linhas escuras no espectro contínuo da luz solar por William Hyde Wollaston até chegar ao desenvolvimento do queimador por Bunsen em 1859. Com o queimador de Bunsen a intensidade de emissão dos elementos ficou mais evidente e Kirchhoff reconheceu que as linhas negras do espectro contínuo descritas por Wollaston e também observadas por Fraunhofer, coincidiam com as linhas de emissão de sais introduzidos em uma chama.²⁶

Em 1859, o químico Bunsen associou-se ao físico Kirchhoff e estudaram o espectro de emissão de uma amostra cujas linhas espectrais não correspondiam a nenhum elemento conhecido. Nesse momento, os pesquisadores descobriram dois novos elementos químicos, Césio (Cs) e Rubídio (Rb).

Posteriormente, demonstraram para um grupo de geólogos como identificar elementos como ferro, cobre, chumbo, sódio e potássio em minérios pela coloração da chama em um queimador. Os experimentos foram realizados dissolvendo-se a amostra sólida em água e a solução resultante foi introduzida em uma chama. Assim, as concentrações dos elementos foram estimadas pela comparação da intensidade das cores de soluções de concentrações conhecidas com a intensidade das soluções de amostra sólida de minérios. Por fim, os pesquisadores construíram o espectroscópio de Bunsen-Kirchhoff, um aparelho usado para efetuar medidas do comprimento de onda de uma radiação luminosa. Seu funcionamento baseia-se na dispersão da luz e é constituído por um colimador, um prisma e um projetor.²⁶

Assim, a espectroscopia desempenhou um papel fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Além disso, os métodos espectroquímicos têm provido as ferramentas mais amplamente empregadas para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

A espectrometria de absorção atômica está relacionada com a lei de Lambert-Beer, segundo a qual a intensidade de radiação absorvida pelos átomos de um determinado elemento está diretamente relacionada à concentração desse elemento na amostra. Nessa técnica, as amostras são vaporizadas no intervalo de 2000 a 6000 K, decompondo-se em átomos e uma fonte emite radiação eletromagnética no comprimento de onda característico do elemento de interesse. Por sua vez, a amostra é atomizada e ocorre a absorção parcial da radiação incidente pela nuvem atômica gerada. A medida dessa absorção, obtida pela razão entre a quantidade de radiação emitida pela fonte e a quantidade de radiação que passa através da zona de observação e atinge o detector, está relacionada com a concentração do elemento na amostra.^{6,27}

A energia necessária à atomização do analito pode ser obtida de várias fontes: chama (geralmente ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno), eletrotérmicas (em forno de grafite ou filamento de tungstênio) etc.

A espectrometria absorção atômica é uma das principais técnicas em análise espectroquímica instrumental sendo utilizada na determinação quantitativa de metais e semi-metais em amostras alimentícias, ambientais, geológicas, biológicas entre outras, de maneira rápida, simples e precisa.²⁸

2.6 - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foi introduzida em 1955 por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda. É um método espectroanalítico freqüentemente utilizado em laboratórios de análises de rotina em razão de sua simplicidade, eficácia e custo relativamente baixo.

Para que ocorra a atomização é necessário que a amostra seja convertida em um aerossol constituído de partículas finamente divididas. Assim, os processos de dessolvatação e formação da nuvem atômica tornam-se eficientes. Dessa forma, a amostra líquida é aspirada por um nebulizador pneumático pelo fluxo rápido do oxidante, geralmente ar, próximo da extremidade do capilar por efeito Venturi. O líquido se dispersa como uma fina névoa que é direcionada em alta velocidade contra uma pérola de vidro ou anteparos, nos quais as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. O aerossol formado, o oxidante e o combustível passam por defletores que bloqueiam as gotículas maiores do líquido. As gotículas que são introduzidas na chama evaporam e, então, o sólido resultante vaporiza e se decompõe em átomos. A FAAS é fortemente limitada, pois o processo de nebulização é ineficiente e apenas cerca de 5 – 10 % da amostra aspirada é introduzida na chama.²⁷

Para gerar as freqüências específicas da radiação que são absorvidas pelos átomos do elemento, as lâmpadas de catodo oco possuem um catodo feito do mesmo elemento químico. Quando o catodo é bombardeado com íons energéticos (Ar^+ ou Ne^+), os átomos do elemento são excitados, decaindo e emitindo radiação com a mesma freqüência com que são absorvidos pelos átomos do elemento de interesse na chama.²⁷

Na FAAS, o tempo de residência do analito na zona de observação é de apenas 1-5 ms quando ele é transportado em alta velocidade através da chama pelos gases que a formam. Assim, devido ao curto tempo de residência do analito na zona de observação e a ineficiente introdução de amostra, a espectrometria de absorção com chama apresenta baixa sensibilidade e dificilmente pode ser utilizada para a determinação de analitos em baixas concentrações.

Apesar de ser considerada uma técnica analítica bem consolidada e uma das mais utilizadas na determinação de elementos presentes em uma variedade de amostras, essa técnica é tipicamente monoelementar, o que torna o

procedimento relativamente moroso se um grande número de elementos deve ser determinado em um conjunto de amostras. Assim, deu-se o desenvolvimento, a passos largos, da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e as vantagens e desvantagens de cada técnica passaram a ser comparadas.³⁶

As principais vantagens apresentadas pela AAS em relação à técnica de ICP OES são o custo relativamente baixo de aquisição do equipamento e de manutenção, facilidade de operação, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta a mínima possibilidade de ocorrer interferências por sobreposição de linhas. Quanto às desvantagens, a espectrometria de absorção atômica apresenta estreita faixa linear de trabalho, menor frequência analítica quando se utiliza atomização eletrotérmica, elementos não metálicos como fósforo e enxofre não são determinados facilmente e a principal desvantagem decorre do caráter monoelementar.³⁶

2.7 - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS FAAS)

A espectrometria de absorção atômica utilizando um arranjo instrumental de fonte contínua foi utilizada pela primeira vez com fins analíticos em 1952 por Alan Walsh para a determinação de cobre.²⁹ Os resultados obtidos mostraram-se insatisfatórios, apresentando baixa sensibilidade, a qual o pesquisador atribuiu à baixa resolução dos monocromadores e à baixa sensibilidade dos detectores disponíveis na época. Dentre as conclusões do trabalho constatou-se a necessidade de um espectrômetro com resolução de cerca de 2 pm o qual estava bem além do melhor espectrômetro disponível no arranjo instrumental empregado.³⁰ Isso porque a baixa resolução do monocromador Littrow e a excessiva quantidade de radiação espalhada em baixos comprimentos de onda (< 280 nm) resultavam em baixa sensibilidade. Para solucionar as dificuldades encontradas, em 1955, Walsh propôs a utilização de lâmpadas de cátodo oco como fontes de radiação, as quais viabilizaram a AAS com excelentes limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade. A resolução dos monocromadores disponíveis na época era compatível com a radiação das fontes discretas. Apesar do bom desempenho analítico da

técnica AAS com fonte discreta, a idéia de se utilizar fonte contínua como fonte primária de radiação nunca foi esquecida: desde 1950 até os dias atuais vários pesquisadores têm se esforçado no desenvolvimento de equipamentos com fonte contínua.^{7,30-34}

Em 1979 Harnly e colaboradores propuseram o primeiro instrumento multielementar denominado SIMAAC (*Simultaneous Multielement Atomic Absorption Continuum*).⁷ Esse equipamento utilizava uma fonte contínua de arco de xenônio (300 W), um policromador com rede echelle, uso de ambos sistemas de atomização (chama e forno de grafite) e possibilitou a determinação de até 16 elementos simultaneamente. Por outro lado, algumas desvantagens foram observadas, tais como sobreposições espectrais, maiores limites de detecção e, principalmente, perda de sensibilidade em comprimentos de onda menores que 280 nm, prejudicando as medidas dos elementos As, Cd, Co, Hg, Ni, Sb, Se, Tl, Zn, entre outros, que têm linha analítica abaixo desse comprimento de onda.³¹

Em vista das dificuldades apresentadas com a fonte de radiação contínua, esforços foram concentrados no desenvolvimento de lâmpadas de catodo oco (HCL) multi-elementares para instrumentos simultâneos. Em 1988 surgiu o primeiro equipamento disponível comercialmente para análise multi-elementar simultânea em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, o espectrômetro Hitachi Modelo Z9000. Seis anos depois foi lançado o espectrômetro Perkin Elmer Modelo SIMAA 6000 com poder de detecção expandido para 6 elementos. Neste contexto houve um aumento significativo no número de publicações envolvendo análises simultâneas das mais variadas amostras e analitos.³⁵

Porém, a expansão da aplicabilidade da técnica para mais elementos ficou limitada ao pequeno número de lâmpadas multi-elementares devido aos seguintes fatores: a) grande limitação quanto à combinação dos elementos em uma única lâmpada; b) lâmpadas multi-elementares emitem menos intensamente que as mono-elementares correspondentes, resultando em diminuição da sensibilidade analítica; c) diminuição do tempo de vida útil da lâmpada multi-elementar em função da menor quantidade de material relativo ao elemento que constitui o catodo.⁸

Finalmente, na década de 1990, as dificuldades associadas ao uso de fontes contínuas em AAS foram superadas e o primeiro modelo comercial de um

espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua – HR-CS AAS foi lançado em 2004.⁹

A configuração do equipamento é esquematicamente apresentada na Figura 3.7.1. O equipamento é constituído por uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão, a qual opera no modo *hot spot* e cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm.⁹

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador de alta resolução denominado DEMON (*Double-Echelle Monochromator*), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração echelle. O prisma desempenha papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, enquanto o monocromador Littrow com rede echelle fornece a alta resolução no intervalo espectral selecionado.⁹

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector o qual é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) sensível na região do UV com 512 x 58 pixels. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opere de fato com 512 detectores completamente independentes, sendo que apenas 200 são utilizados para realização das medidas experimentais.⁹

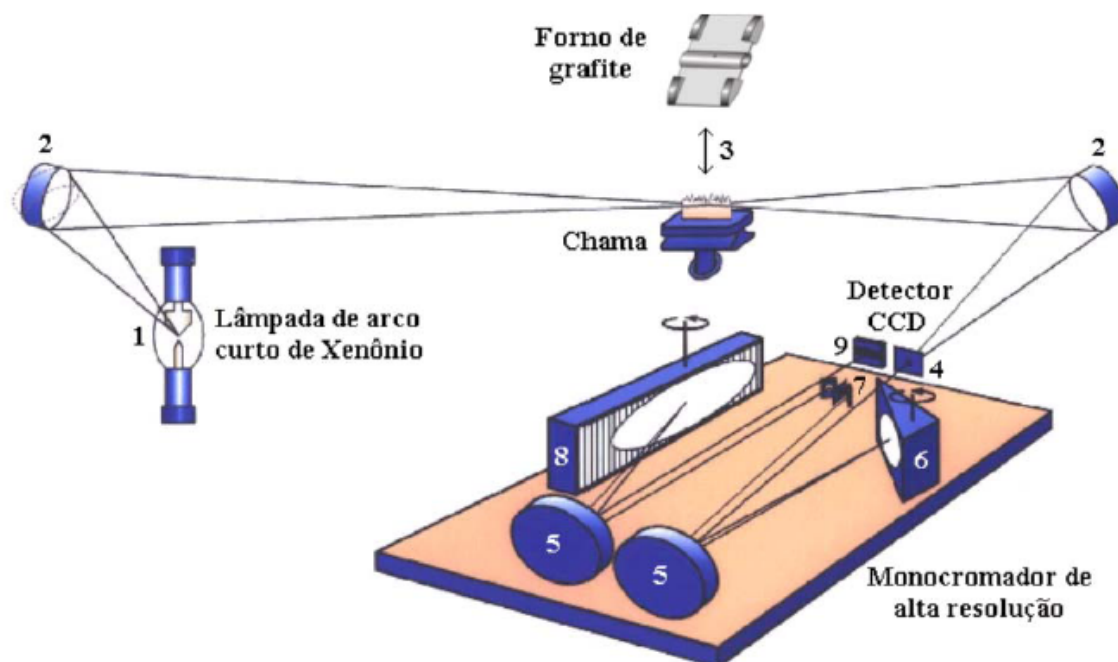


FIGURA 2.7.1 – Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. No esquema, tem-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou

forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle e (9) detector CCD. Fonte: Referência 9.

Com esse novo arranjo instrumental vários trabalhos têm sido publicados, porém a maioria dos experimentos foram realizados utilizando o protótipo que está instalado no Laboratório de Espectrometria Atômica da Universidade Federal de Santa Catarina. A Tabela 3.7.1 reúne os principais trabalhos desenvolvidos utilizando diversos tipos de amostras.

TABELA 2.7.1 – Aplicações utilizando HR CS AAS.

Amostra	Analito	Técnica	Preparo da Amostra	Comentários	Ref.
Urina humana	As e Se	HR-CS GFAAS	As amostras não foram diluídas previamente	Identificação das espécies NO e PO, responsáveis por interferências espectrais e correção do sinal de fundo utilizando algoritmo matemático.	37
Sedimento marinho (CRM)	Tl	HR-CS GFAAS	As amostras foram introduzidas na forma de suspensão	Correção da interferência espectral causada pela molécula SO ₂ usando o algoritmo dos mínimos quadrados.	38
Carvão mineral	Tl	HR-CS GFAAS	Amostragem direta de sólidos	Investigação e eliminação de interferências espectrais.	39
Óleo cru	Ni	HR-CS GFAAS	Amostragem por emulsão usando Triton X-100 como surfactante e apenas diluição	Comparação entre LS-GF AAS e HR-CS GF AAS.	40
Carvão mineral	Cd	HR-CS GFAAS	Amostragem direta de sólidos	Correção espectral para eventos contínuos.	41
Amostras biológicas	Co	LS GF AAS e HR-CS GF AAS	Amostragem direta de sólidos e solubilização alcalina em hidróxido tetrametilamônio		42
Vinho	S	HR-CS FAAS	Determinação direta de enxofre total em vinhos pela absorção molecular de CS	A precisão dos resultados obtidos com o HR-CS FAAS foi verificada comparando-os com ICP-MS.	43
Amostras biológicas	Pb	HR-CS GF AAS	Amostragem direta de sólidos usando Ru como modificador químico	A determinação de Pb foi realizada utilizando o comprimento 217,001 nm, o qual é suscetível a interferências espectrais. Entretanto, esse novo conceito instrumental permitiu a correção do sinal de fundo através do algoritmo dos mínimos quadrados.	44

TABELA 2.7.1 – Continuação.

Amostra	Analito	Técnica	Preparo da Amostra	Comentários	Ref.
Carvão mineral	Pb	HR-CS GF AAS	Amostragem direta de sólidos e calibração com padrões aquosos, sem uso de modificador	Correção espectral de eventos contínuos na vizinhança da linha 217,001 nm do Pb.	45
Carvão mineral	Cd	HR-CS ET AAS	As amostras foram introduzidas na forma de suspensão	A determinação foi realizada utilizando Ir, Ru e Pd-Mg como modificadores e diferentes temperaturas de pirólise, além da possibilidade da correção automática do sinal de fundo.	46
-	P	HR-CS GF AAS	-	Estudo de diferentes modificadores para determinação de fósforo nas linhas 213,547 e 213,618 nm.	47
Ferro fundido	S	HR-CS FAAS	As amostras foram digeridas com HNO ₃ e HClO ₄	Determinação de S através do espectro de absorção molecular de CS, gerado em uma chama ar-acetileno.	48
Amostras biológicas (CRM)	Hg	HR-CS GF AAS	Amostragem direta de sólidos e calibração com padrões aquosos	KMnO ₄ foi adicionado nos padrões para estabilizar o Hg durante a etapa de secagem; a etapa de pirólise não foi necessária; correção dos eventos contínuos.	49
Sedimento e tecido de ostra	Butil- e fenil estanho compostos	HR-CS AAS e LS AAS		Comparação entre fonte de linha e fonte contínua para análises de especiação de compostos butil- e fenilestanho.	50
Ferro fundido	P	HR-CS AAS	As amostras foram digeridas com HNO ₃ e HClO ₄	Foi realizado um estudo de interferências químicas e espectrais na determinação de fósforo pela banda de absorção molecular do PO.	51

TABELA 2.7.1 – Continuação.

Amostra	Analito	Técnica	Preparo da Amostra	Comentários	Ref.
Óleo cru	Compostos voláteis e não voláteis de vanádio	HR-CS GF AAS	O preparo das amostras utilizou um procedimento de emulsificação	Usando HR-CS GF AAS foi possível determinar a concentração total e fração estável termicamente de V alterando apenas a temperatura de pirólise.	52
-	F	HR-CS AAS	-	Foi realizado um estudo, no qual foi possível determinar F através da absorção de moléculas de GaF geradas em uma chama ar-acetileno. Um estudo de interferências espectrais, não espectrais e químicas também foi realizado. A precisão e exatidão do método foram verificadas usando CRM (BCR No. 33).	53
Leite em pó e sedimento marinho	Cl	HR-CS AAS	-	Estudo realizado para determinar Cl numa chama ar-acetileno através da absorção molecular de InCl formado na presença de excesso de In na chama. A alta resolução espectral do instrumento possibilitou eliminar interferências espectrais e corrigir o sinal de fundo.	54
Acículas de pinheiro	P	HR-CS AAS	As amostras foram previamente digeridas	Foi investigada a interferência de Ca e Mg na absorção molecular do PO na chama ar-acetileno, bem como métodos de eliminação dos efeitos causados e posterior determinação de P.	55
Minério de zinco, farinha de centeio e folhas de pessegueiro e espinafre	F, Cl, P e S	HR-CS GF AAS	As amostras foram previamente digeridas	Determinações dos analitos através da absorção das moléculas de GaF, AlCl, CS e PO.	56

TABELA 2.7.1 – Continuação.

Amostra	Analito	Técnica	Preparo da Amostra	Comentários	Ref.
-	In, Ag, V, Ni, Li e Mn	HR-CS AAS; LS FAAS e GF AAS		Foi realizado um estudo das principais figuras de mérito para os analitos citados em diferentes volumes de leitura e em diferentes espectrômetros.	57
	P	HR-CS GF AAS		Foi realizada uma investigação sobre atomização de fósforo sobre plataforma de grafite e tálio.	58
Óleo cru	Compostos voláteis e não voláteis de Ni e V	SS-GF AAS	Amostragem direta de sólidos	Foram determinados os teores totais de Ni e V além dos compostos estáveis e voláteis na presença e na ausência de Pd como modificador. Os resultados obtidos foram comparados com as técnicas HR CS AAS e GF AAS.	59
Formulações farmacêuticas	Al	HR-CS GF AAS e GF AAS		Foi feito um estudo de interferências espectrais e não espectrais na determinação de Al em produtos farmacêuticos contendo elevadas concentrações de Fe e açúcar.	60
	P	HR-CS GF AAS e GF AAS		Realizou-se um estudo sistemático para determinação de P em forno de grafite. As curvas analíticas foram obtidas usando LS AAS com e sem D ₂ e HR-CS AAS com e sem correção automática dos sinais de fundo contínuos. Estudaram-se também diferentes modificadores químicos.	61

TABELA 2.7.1 – Continuação.

Amostra	Analito	Técnica	Preparo da Amostra	Comentários	Ref.
Água mineral	Ni e Pb	HR-CS FAAS	As amostras foram evaporadas	Os experimentos foram realizados em diferentes volumes de leitura (1, 3, 5 e 7 pixels), além de um estudo da somatória dos sinais de absorbância das linhas principais e secundárias.	62
Solo	Cu, Fe, Mn e Zn	HR-CS FAAS	O procedimento utilizado foi similar ao recomendado na literatura ⁶⁵	Foi realizado uma avaliação de medidas nas laterais da linha principal de Fe e nos diferentes volumes de leitura (1, 3, 5 e 7 pixels).	63
Ácido fosfórico	Pb	HR-CS FAAS		Foram utilizadas as técnicas de correção de sinal de fundo pelo método dos mínimos quadrados e padronização interna para corrigir interferências espectrais e problemas de transporte na determinação de Pb em meio de ácido fosfórico. Entre os analitos testados como padrão interno (Bi, Co, Sn e Sb), apenas o Co apresentou bons resultados.	64

Pela Tabela 2.7.1 observa-se que a maioria dos trabalhos publicados apresenta um novo horizonte para a espectrometria de absorção atômica sendo que o enfoque tem sido dado para a determinação de metais através da absorção de moléculas, além de estudos para corrigir interferências utilizando o algoritmo dos mínimos quadrados.

Os três últimos trabalhos citados na Tabela 2.7.1⁶²⁻⁶⁴ foram realizados utilizando o primeiro equipamento comercial disponível, ContrAA 300, o mesmo usado nesse trabalho. Pelos experimentos desenvolvidos foi possível explorar e avaliar as potencialidades dessa nova técnica.

No primeiro trabalho, AMORIM FILHO *et al.* avaliaram as figuras de mérito para Ni e Pb nos comprimentos de onda principal e secundário e em diferentes volumes de leitura para a determinação desses analitos em água mineral. Os autores concluíram que para o Ni, o LOD obtido no comprimento de onda principal (232,003 nm) diminuiu de 4,1 para 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ com o aumento do número de pixels (de 1 pixel para 7). Já para o Pb o LOD da linha atômica principal (217,001 nm) diminuiu de 23,6 para 12,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ com o aumento do número de pixels e para a linha secundária esse valor diminuiu de 50,9 para 23,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já no estudo de somatória dos sinais de absorbância para ambos os elementos avaliados foi observado melhora na sensibilidade quando somaram-se as absorbâncias em comparação com as linhas individuais e houve uma melhora nos valores de LOD apenas quando comparou-se a somatória com a linha atômica secundária. Já os valores de LOD's da linha principal são bem similares aos obtidos com a somatória.

RAPOSO JR. *et al.* avaliaram a possibilidade de determinações multi-elementares de Cu, Fe, Mn e Zn em solos. Entretanto, na maioria dos solos o teor de Fe é elevado, impossibilitando medidas no comprimento de onda principal de Fe. Assim, os autores investigaram a extensão da faixa linear de trabalho por medidas nas laterais (248,325, 248,323, 248,321, 248,329 e 248,332 nm) da linha principal de Fe (248,327 nm) e medidas na linha secundária também foram avaliadas. Os autores concluíram que o desempenho das linhas alternativas 248,325 e 248,323 nm para determinações multi-elementares de Cu, Fe, Mn e Zn em solos sem etapa de diluição foram comparáveis aos dados obtidos utilizando a linha secundária do Fe, 252,744 nm.

Considerando que esse novo arranjo instrumental possibilita medidas seqüenciais rápidas e todas as linhas atômicas dos elementos estão disponíveis,

RAPOSO, JR. *et al.* descreveram o potencial da técnica na determinação de Pb em meio de ácido fosfórico utilizando as técnicas de correção do sinal de fundo pelo método dos mínimos quadrados (LSBC) e padronização interna (IS) como estratégias para eliminar interferências espectrais causadas por moléculas de PO no comprimento de onda 217,001 nm do Pb, e a interferência de transporte causado pela variação da concentração de ácido fosfórico nas linhas 217,001 nm e 283,306 nm. Observou-se que com o aumento da porcentagem de ácido fosfórico (0 a 10 % v/v) e na ausência de qualquer tipo de correção, a concentração de Pb variou de 0,40 a 0,72 mg L⁻¹ e de 0,41 a 0,33 mg L⁻¹ nos comprimentos de onda 217,001 e 283,306 nm, respectivamente. Assim, quando utilizou-se a LSBC a concentração determinada de Pb reduziu de 0,40 a 0,33 mg L⁻¹, sugerindo que as interferências espectrais tinham sido eliminadas, mas ainda tinha problemas no transporte da amostra. Para corrigir tal evento, os autores recorreram a padronização interna e os elementos testados foram Bi, Co, Sn e Sb, sendo que apenas o Co apresentou bons resultados. Usando-se Co nenhuma variação na concentração de Pb foi observada com as variações na concentração do ácido fosfórico.

Capítulo 3

OBJETIVO

3 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as figuras de mérito de um espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e comparar com o desempenho tipicamente observado em um espectrômetro de absorção atômica em chama com montagem convencional. Busca-se avaliar experimentalmente se a fonte contínua é capaz de emitir comprimentos de onda intensos em diferentes faixas espectrais e se o comportamento é similar ao observado para fonte de radiação de linhas, *i.e.* lâmpadas de catodo oco convencionais. Conhecendo-se o desempenho instrumental, avaliou-se a viabilidade do desenvolvimento de procedimentos para a determinação de cobalto, cromo, ferro e níquel em tecido animal. Além disso, considerando-se os vários comprimentos de onda disponíveis e a possibilidade de executar determinações seqüenciais rápidas, avaliou-se o potencial de uso de linhas secundárias na melhoria de sensibilidade.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - Equipamentos e acessórios

Os experimentos foram efetuados usando um espectrômetro de absorção atômica com chama convencional (FAAS, Varian, modelo SpectrAA-640). Como fontes de radiação foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (HCL) de Co, Cr, Fe e Ni (Varian). Utilizou-se também um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução, ContrAA[®] 300 (Analytik Jena, Alemanha) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio (XBO 301, 300 W, GLE, Berlim, Alemanha) como fonte de radiação contínua.

No preparo de amostras foram utilizados um liofilizador modelo EC Micromodulyo (EC Apparatus, New York, EUA), um moinho criogênico modelo MA 775 (Marconi), uma balança analítica modelo AS200 (Ohaus Corporation, Florham Park, NJ, EUA), e um forno de microondas com cavidade (Multiwave 3000, Anton Paar).

4.2 - Reagentes e soluções

A água destilada-desionizada foi obtida utilizando um sistema Milli-Q Plus, Millipore, Bedford, MA, EUA (resistividade 18,2 M Ω cm).

Para preparo das soluções analíticas de calibração e na digestão das amostras utilizou-se uma solução 70 % v/v HNO₃ (Spectrum, New Brunswick, NJ, EUA). Na etapa de digestão utilizou-se também H₂O₂ 30 % m/m (Merck).

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Para as medidas em ambos os equipamentos (ContrAA 300 e SpectrAA-640), as soluções de calibração foram preparadas pela diluição de soluções-estoque 1000 mg L⁻¹ de Co(II), Cr(III), Fe(III) e Ni(II) (Normex[™], Carlo Erba, Itália).

No estudo do efeito causado pelos concomitantes sobre os sinais analíticos de Co, Cr, Fe e Ni foram empregados os reagentes AlCl₃ (Labsynth), CaCl₂ (Merck), FeCl₃ (Labsynth), KCl (Cetus), MgCl₂ (Labsynth) e NaCl (Merck) para preparar as soluções pela dissolução de massas apropriadas em água desionizada.

4.3 - Amostras e materiais de referência certificados

As amostras de origem bovina analisadas (coração, fígado, músculo e rim) foram adquiridas no comércio local. Já as amostras de frutos do mar são provenientes de distintos lugares do Chile e foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Carlos G. Bruhn (Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmácia, Universidad de Concepción). As amostras chilenas são apresentadas na Tabela 4.3.1.

TABELA 4.3.1 – Amostras analisadas de frutos do mar provenientes do Chile.

Localização	Amostra
San Vicente	Almeja
	Cholgas
	Navajuela
Cerro Verde	Almeja
	Cholgas
	Navajuela
Tubul	Almeja
	Navajuela

A exatidão do método proposto foi checada através da determinação de Fe em amostras de referência certificadas de fígado bovino (NIST 1577 b) produzida pelo National Institute of Science and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, EUA). Foram realizados experimentos de adição e recuperação para checar a exatidão do método para os analitos Co, Cr e Ni.

4.4 - Descontaminação dos materiais

Todo material utilizado foi previamente lavado com detergente neutro e água corrente, abundantemente enxaguado com água destilada e deixado em banho ácido (HCl 10 % v/v) por no mínimo 24 h para o processo de descontaminação. Posteriormente, enxaguou-se esse material com água desionizada (Milli-Q) deixando-os secar em capela de fluxo laminar (Veco, Campinas, SP, Brasil).

Capítulo 5

*PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL*

5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 - Avaliação das figuras de mérito

Para avaliar comparativamente o comportamento da lâmpada de catodo oco (FAAS) e da lâmpada de arco curto de xenônio (HR-CS FAAS), as medidas foram efetuadas em diferentes comprimentos de onda para cada elemento, os quais podem ser vistos na Tabela 5.1.1. As medidas efetuadas no espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua foram feitas nos volumes de leitura (absorbância integrada no comprimento de onda): 1 pixel (CP), 3 pixels (CP \pm 1), 5 pixels (CP \pm 2) e 7 pixels (CP \pm 3).

Considerando-se os diferentes comprimentos de onda estudados, os quais apresentam distintas sensibilidades, prepararam-se soluções analíticas de calibração pela diluição da solução estoque de cada analito avaliado neste trabalho em uma faixa de concentração de 0,1 - 100,0 mg L⁻¹ e essas foram acidificadas com 1 % v/v HNO₃ a partir de uma solução 70 % v/v HNO₃.

Uma chama composta por ar/acetileno foi utilizada em ambos os espectrômetros para atomização do analito e as medidas de cada solução analítica foram realizadas em triplicatas.

TABELA 5.1.1 - Comprimentos de onda para medidas de absorção atômica.

Elemento	FAAS (nm)	HR-CS AAS (nm)
Co	240,7	240,72
	304,4	304,40
	346,6	346,58
Cr	357,9	357,87
	425,4	425,43
	429,0	428,97
Fe	248,3	248,33
	372,0	371,99
Ni	232,0	232,00
	341,5	341,48
	351,5	351,50
	352,5	352,45

As linearidades das curvas analíticas foram avaliadas pelo método de ajuste por mínimos quadrados, também conhecido como análise de regressão, pois apenas o valor do coeficiente de correlação não é suficiente para garantir a adequação do ajuste linear à curva de calibração. Assim, para obter a melhor curva, dois parâmetros estatísticos foram calculados: PRESS, que é a soma dos quadrados dos resíduos de previsão (equação 1) e RMSEP, raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos de previsão, onde n é o número de amostras do conjunto de calibração (equação 2). Os menores valores encontrados para esses dois parâmetros significam que melhor será o ajuste da curva de calibração e, conseqüentemente, a melhor linearidade.

$$\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{eq. 1})$$

$$(\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / n)^{1/2} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

y_i = valor real

\hat{y}_i = valor previsto

5.2 - Estudo de interferentes

Para avaliar o efeito de alguns concomitantes sobre o sinal analítico na determinação de Co(II), Cr(III), Fe(III) e Ni(II) foi feito um estudo em que concentrações crescentes de Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Zn(II) e Al(III) foram adicionadas a uma solução 5 mg L^{-1} de cada um dos analitos. Considerando as diferentes concentrações dos elementos supracitados nas amostras, o estudo de interferentes foi conduzido na seqüência apresentada na Tabela 5.2.1.

TABELA 5.2.1 - Concentrações dos concomitantes avaliados nas medidas do sinal analítico para cada analito.

Analito	Concomitante	Concentração dos concomitantes (mg L ⁻¹)
Co	Ca, Mg, Na, K, Zn, Fe	5 – 50 – 250 – 500
	Al, Cr, Ni	0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0
Cr	Ca, Mg, Na, K, Zn, Fe	5 – 50 – 250 – 500
	Al, Co, Ni	0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0
Fe	Ca, Mg, Na, K, Zn	5 – 50 – 250 – 500
	Al, Co, Cr, Ni	0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0
Ni	Ca, Mg, Na, K, Zn, Fe	5 – 50 - 250 – 500
	Al, Co, Cr	0,1 – 0,5 - 1,0 - 2,0

5.3 - Estudo da viabilidade do uso da somatória dos sinais de absorbância

Para avaliar o uso da viabilidade da somatória de sinais de absorbância para expansão de sensibilidade, soluções analíticas contendo 0,1 – 100,0 mg L⁻¹ foram preparadas pela diluição das soluções estoque de Co, Cr e Ni e essas foram acidificadas com 1 % v/v HNO₃ a partir de uma solução 70 % v/v HNO₃.

As medidas das soluções analíticas e das amostras digeridas foram feitas em seis diferentes comprimentos de onda, que são apresentados na Tabela 5.3.1 na condição de 3 pixels (CP ±1).

TABELA 5.3.1 – Comprimentos de onda avaliados no estudo da somatória dos sinais de absorbância de Co, Cr e Ni.

λ (nm) / Analito	Co	Cr	Ni
λ_1	240,72	357,87	232,00
λ_2	242,49	359,35	231,09
λ_3	241,16	360,53	305,08
λ_4	252,14	425,43	341,48
λ_5	304,40	427,48	351,50
λ_6	346,58	428,97	352,45

5.4 - Preparo de amostras

As amostras foram liofilizadas e moídas em moinho criogênico de acordo com o programa recomendado pelo fabricante. O procedimento consiste no congelamento da amostra em nitrogênio líquido por 1 min e moagem em 2 ciclos de 2 min e 1 min com um intervalo entre os ciclos para recongelamento de 1 min e, finalmente, uma etapa de resfriamento de 1 min. Em seguida, uma massa de 0,250 g de cada amostra foi digerida no forno de microondas com cavidade e frascos fechados empregando 5 mL de HNO_3 7 mol L^{-1} e 3 mL de H_2O_2 30 % m/m, usando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 5.4.1. Os digeridos foram diluídos para um volume final de 10 mL com água desionizada. As digestões das amostras foram realizadas em triplicatas.

Para avaliar a exatidão do método proposto aplicaram-se testes de adição e recuperação para cobalto, cromo e níquel, empregando-se apenas 5 das amostras analisadas (Almeja San Vicente, Navajuela San Vicente, Cholgás San Vicente, Fígado e Rim bovino) e o mesmo procedimento descrito acima foi realizado adicionando 250 μL de cada analito (o que corresponde a 0,5 mg L^{-1}) na etapa anterior de digestão no microondas. As medidas foram realizadas no comprimento de onda mais sensível para cada analito.

TABELA 5.4.1 – Programa de aquecimento utilizado no forno de microondas.

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	600	10	5
2	1400	15	5
3	0		15

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – Avaliação das figuras de mérito

Os elementos estudados neste trabalho foram selecionados considerando-se a relevância de suas determinações em diferentes tipos de amostras e a possibilidade de avaliar uma ampla faixa de comprimentos de onda, de 232,0 a 429,0 nm.

Essas medidas feitas em vários comprimentos de onda (Tabela 5.1.1) possibilitam avaliar comparativamente o comportamento da lâmpada de catodo oco (FAAS) e da lâmpada de arco curto de xenônio (HR-CS FAAS), pois cada um desses comprimentos de onda se caracteriza por uma determinada probabilidade de transição eletrônica e uma determinada intensidade de emissão considerando-se a fonte de radiação distinta em cada equipamento.

As figuras de mérito são parâmetros utilizados para caracterizar um método de análise elementar. Foram avaliadas: sensibilidade, concentração característica, faixa linear, limite de detecção e precisão.

O limite de detecção (LOD) é definido como a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com um valor exato. Neste trabalho os limites de detecção foram calculados segundo a definição da IUPAC, $LOD = 3 s_{branco} / \text{sensibilidade}$. Já o limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser quantitativamente determinada com exatidão e precisão e de acordo com a IUPAC, os limites de quantificação foram calculados como $LOQ = 10 s_{branco} / \text{sensibilidade}$.

A concentração característica (c_0) é a concentração de um elemento que absorve 1 % da radiação incidente, sendo definida como $c_0 = 0,0044 / \text{inclinação da curva analítica}$ e quanto menor o valor obtido para a concentração característica, mais sensível será o método analítico.

A sensibilidade é dada pela inclinação da curva analítica (a).

As linearidades das curvas analíticas foram obtidas pelo método de ajuste por mínimos quadrados (como descrito na seção 5.1), também conhecido como análise de regressão, pois apenas o valor do coeficiente de correlação não é suficiente para garantir a adequação do ajuste linear à curva de calibração. Esse

modelo consiste em localizar a reta de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima. Um modelo é considerado ideal quando não é observado nenhum resíduo, ou seja, todos os valores de absorvância previstos pelo modelo coincidem com os resultados observados. Assim, para obter a equação da reta e, conseqüentemente, as figuras de mérito, ajustou-se o modelo de tal forma que os valores do erro relativo dos resíduos encontrado fossem inferiores a 20 %.

Entretanto, quando os resultados foram tratados da maneira supracitada observou-se que em uma ampla faixa linear podem-se encontrar duas curvas de calibração, por exemplo, avaliando-se um intervalo de concentração de 0,1-10,0 mg L⁻¹, é possível obter dois modelos: um que abrange a faixa de concentrações de 0,1-2,0 mg L⁻¹ e outro de 2,0-10,0 mg L⁻¹. Entretanto, se o modelo for construído considerando a faixa de concentração de 0,1-10,0 mg L⁻¹ o erro relativo dos resíduos torna-se elevado e o modelo de calibração não é adequadamente ajustado.

Esse comportamento é comumente observado em espectrometria de absorção atômica, uma vez que faixas de calibração encontradas nessa técnica são geralmente estreitas. A seguir são apresentadas as tabelas com as respectivas curvas analíticas dos elementos estudados com suas figuras de mérito. Os valores que estão em **negrito** são aqueles utilizados para fazer a comparação de ambas as técnicas avaliadas.

➤ Cobalto

TABELA 6.1.1 - Figuras de mérito para cobalto na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).

240,72 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,2-2,0	0,0229	0,192	0,0167	0,0089	0,0423
	1,0-10,0	0,0147	0,299	0,0260	0,749	0,387
CP± 1	0,1-2,0	0,0635	0,069	0,011	0,0049	0,0285
	1,0-10,0	0,039	0,113	0,017	0,2550	0,2258
CP± 2	0,1-2,0	0,0913	0,048	0,0109	0,0054	0,0299
	1,0-10,0	0,0609	0,072	0,0164	0,551	0,332
CP± 3	0,1-2,0	0,1065	0,041	0,0087	0,0047	0,028
	1,0-10,0	0,0719	0,061	0,0129	0,513	0,320
240,7 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0-10,0	0,028	0,157	0,033	0,715	0,378
304,40 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	2,0 -40,0	0,00203	2,167	0,6721	0,753	0,354
	4,0-60,0	0,0019	2,316	0,699	2,41	0,634
CP± 1	0,8-20,0	0,0056	0,786	0,630	0,1025	0,1210
	4,0-60,0	0,0051	0,863	0,694	2,85	0,689
CP± 2	0,4 -20,0	0,0078	0,564	0,789	0,0818	0,101
	4,0-60,0	0,0071	0,620	0,876	3,18	0,728
CP± 3	0,4 -20,0	0,0088	0,500	0,934	0,106	0,115
	4,0-60,0	0,0079	0,557	1,04	3,38	0,750
304,40 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	4,0 -60,0	0,002	2,2	1,45	2,86	0,691
346,58 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	4,0 -60,0	0,00151	2,914	0,418	2,957	0,702
	4,0-100,0	0,00148	2,973	0,425	4,12	0,767
CP± 1	2,0 -60,0	0,004	1,10	0,368	0,0007	0,0118
	4,0 -100,0	0,004	1,10	0,387	5,79	0,9092
CP± 2	2,0 -60,0	0,0058	0,759	0,396	3,52	0,709
	8,0 -100,0	0,0057	0,772	0,406	5,81	0,983
CP± 3	2,0 -60,0	0,0067	0,657	0,425	3,49	0,706
	8,0 -100,0	0,0065	0,677	0,436	6,14	1,01
346,6 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	8,0-100,0	0,001	4,4	0,221	3,05	0,713

Pelos dados da Tabela 6.1.1 observa-se que os valores do LOD diminuíram de 0,0260 para 0,0129 mg L⁻¹ e houve um aumento de sensibilidade de aproximadamente 5 vezes com o aumento do número de pixels no comprimento de onda principal do cobalto (240,72 nm). Já para os comprimentos de onda 304,40 e 346,58 nm os valores de LOD foram semelhantes com o aumento do número de pixels, porém foi observado um aumento de sensibilidade de aproximadamente 4,5 vezes em ambos os comprimentos de onda. Esse aumento de sensibilidade com o aumento do número de pixels já era esperado, pois quando aumenta-se o volume de leitura tem-se uma área de integração do sinal de absorbância maior durante as medidas. Isso pode ser uma alternativa na determinação desse elemento em amostras que o contenham em baixos teores.

Para comparar as figuras de mérito das duas técnicas utilizou-se a mesma faixa linear obtida em ambos os equipamentos. Porém, observou-se que em HR-CS FAAS tem-se faixas lineares em concentrações menores e que apresentam valores de PRESS e RMSEP menores também, o que significa que para a determinação em amostras essas faixas lineares são mais indicadas, pois proporcionam menores erros e melhor exatidão nas medidas.

Os valores de concentração característica e LOD apresentado na literatura ⁶⁵ para o comprimento de onda 240,725 nm são de 34 e 1,9 µg L⁻¹ respectivamente. Porém, não foi especificado em qual volume de leitura foram obtidos tais resultados. Assim, comparando-se esses valores teóricos com os valores obtidos experimentalmente no volume de leitura de 7 pixels (condição mais sensível) observa-se uma variação de 1,2 e 4,5 vezes maior para os valores de concentração característica e LOD experimentais respectivamente.

Quando comparam-se as técnicas LS FAAS e HR-CS FAAS verifica-se que o comportamento em 1 pixel é bem semelhante ao observado nas medidas com a fonte de linha para todos os três comprimentos de onda avaliados. Entretanto, ao avaliar a mesma faixa linear medidos em 3 pixels na HR-CS FAAS e comparar com a LS FAAS observa-se um aumento de sensibilidade de 1,5, 2,5 e 4 vezes quando utiliza-se a HR-CS FAAS em 240,72, 304,40 e 346,58 nm, respectivamente.

➤ Cromo

TABELA 6.1.2 - Figuras de mérito para cromo na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).

357,87 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,2 -2,0	0,0235	0,187	0,0093	0,0139	0,0590
	1,0 -10,0	0,0132	0,333	0,0166	0,796	0,399
CP± 1	0,1-2,0	0,062	0,071	0,0097	0,0054	0,0328
	1,0 -10,0	0,034	0,129	0,017	0,5219	0,3231
CP± 2	0,1-1,0	0,1064	0,0413	0,0094	0,00016	0,0063
	1,0 -10,0	0,0470	0,094	0,0214	0,821	0,405
CP± 3	0,1-1,0	0,118	0,0373	0,0113	0,00019	0,0069
	1,0 -10,0	0,052	0,0846	0,0253	0,806	0,402
357,9 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0 -10,0	0,066	0,067	0,012	0,4041	0,2843
425,43 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,8 -10,0	0,0052	0,846	0,075	0,336	0,259
	2,0 -20,0	0,0047	0,936	0,084	0,577	0,339
CP± 1	0,2 -2,0	0,022	0,200	0,039	0,0056	0,0375
	2,0 -20,0	0,012	0,367	0,072	0,662	0,364
CP± 2	0,2 -2,0	0,0297	0,148	0,044	0,011	0,052
	2,0 -20,0	0,0161	0,273	0,080	0,568	0,377
CP± 3	0,2 -2,0	0,0324	0,136	0,054	0,011	0,052
	2,0 -20,0	0,0176	0,250	0,099	0,716	0,379
425,4 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	2,0 -20,0	0,019	0,232	0,027	1,459	0,540
428,97 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	2,0 -20,0	0,0031	1,42	0,107	0,486	0,312
	8,0 -100,0	0,0021	2,09	0,156	18,64	1,76
CP± 1	2,0 -20,0	0,008	0,550	0,101	0,496	0,315
	8,0 -100,0	0,005	0,880	0,162	18,99	1,77
CP± 2	2,0 -20,0	0,0105	0,419	0,119	0,492	0,286
	8,0 -100,0	0,0072	0,611	0,175	17,82	1,72
CP± 3	2,0 -20,0	0,0115	0,383	0,155	0,495	0,314
	8,0 -100,0	0,0080	0,550	0,223	16,05	1,63
429,0 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	2,0 -20,0	0,011	0,400	0,037	0,742	0,385
	8,0 -100,0	0,008	0,550	0,051	43,7	2,70

A partir da Tabela 6.1.2 observa-se que os valores de PRESS e RMSEP são menores quando utiliza-se a HR-CS FAAS, o que significa que o modelo linear de calibração está melhor ajustado, proporcionando medidas com menores erros e melhor exatidão.

Tal como observado para o cobalto, à medida que aumenta o volume de leitura no espectrômetro com fonte contínua para todos os comprimentos de onda do cromo avaliados tem-se um aumento de sensibilidade de aproximadamente 4 vezes, como pode ser observado pelos valores de inclinação das curvas analíticas (a) apresentados na Tabela 6.1.2.

Pelos valores de a e C_0 pode-se observar que a técnica de LS FAAS foi mais sensível que HR-CS FAAS. Para os comprimentos de onda 425,4 e 428,97 nm o comportamento em 5 e 7 pixels foi semelhante ao observado para a fonte de linhas, porém os valores de LOD em LS FAAS foram menores.

O comportamento observado para o cromo possivelmente pode ser atribuído a descontinuidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio. Para tentar explicar tal comportamento, foi solicitado a Analytikjena um espectro do comportamento da fonte de radiação contínua, apresentado na Figura 6.1.2. Entretanto, ao analisar o espectro não foi possível aprofundar essa análise, uma vez que a escala de comprimento de onda (200 – 400 nm) empregada tem baixa resolução e dificulta a análise do espectro no comprimento de onda específico (357,87 nm) e nos comprimentos de onda superiores a 400 nm.

Os valores de concentração característica e LOD apresentado na literatura⁶⁵ para o comprimento de onda 357,868 nm são de 40 e 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Porém, novamente não foi especificado em qual volume de leitura foram obtidos tais resultados. Assim, comparando-se esses valores teóricos com os valores obtidos experimentalmente no volume de leitura de 5 pixels observa-se que não houve uma variação significativa para a concentração característica ($C_0 = 41,3 \mu\text{g L}^{-1}$), mas o LOD apresentou um valor 6 vezes ($9,40 \mu\text{g L}^{-1}$) maior que o apresentado na literatura.

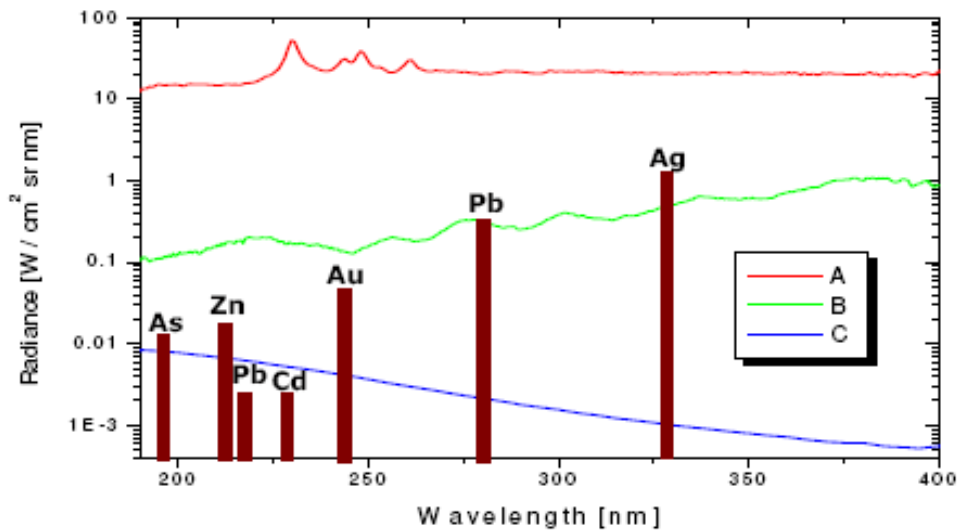


FIGURA 6.1.2 – Espectro comparativo de diferentes fontes contínuas (A Lâmpada de Xe com arco curto, XBO 301, 300W, modo “Hot Spot”; B Lâmpada de Xe, L2479, 300W, modo difuso; C Lâmpada de D₂).

➤ Ferro

TABELA 6.1.3 - Figuras de mérito para ferro na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).

248,33 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,2 -2,0	0,0239	0,184	0,0162	0,001	0,010
	1,0 -10,0	0,0167	0,263	0,0232	0,373	0,273
CP± 1	0,1-2,0	0,063	0,069	0,16	0,001	0,013
	0,8 -10,0	0,044	0,100	0,023	0,507	0,291
CP± 2	0,1-2,0	0,0847	0,0519	0,0160	0,0009	0,0122
	1,0 -10,0	0,0582	0,0756	0,0234	0,429	0,293
CP± 3	0,1-2,0	0,0929	0,0474	0,0175	0,0008	0,0119
	1,0 -10,0	0,0640	0,0688	0,0254	0,417	0,289
248,3 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0 -10,0	0,022	0,200	0,202	0,077	0,124

TABELA 6.1.3 – Continuação.

371,99 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	2,0 -20,0 8,0 -60,0	0,0026 0,00204	1,692 2,157	0,266 0,341	0,122 26,0	0,157 2,28
CP± 1	1,0 -10,0 8,0-60,0	0,007 0,005	0,628 0,880	0,278 0,390	0,011 28,58	0,046 2,39
CP± 2	1,0 -10,0 8,0-60,0	0,0095 0,00691	0,463 0,637	0,303 0,417	0,0237 30,39	0,0689 2,46
CP± 3	1,0 -10,0 8,0-60,0	0,0103 0,0075	0,427 0,587	0,367 0,506	0,041 30,28	0,091 2,46
372,0 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0 -10,0 8,0 -60,0	0,005 0,005	0,880 0,880	0,384 0,384	0,024 0,170	0,063 0,184

Analisando a Tabela 6.1.3 observa-se que a técnica HR-CS FAAS é mais sensível quando comparada com a LS FAAS, exceto para o volume de leitura de 1 pixel (condição menos sensível). De 3 para 7 pixels há um decréscimo de 2,0, 2,6 e 3,0 vezes nos valores de concentração característica no comprimento de onda de 248,33 nm quando comparado com o valor obtido pela fonte de linhas. Já para o comprimento de onda 371,99 nm esse decréscimo varia de 1,5 a 2,0 vezes de 3 para 7 pixels. Apesar do ganho de sensibilidade supracitado em HR-CS FAAS os valores de LOD são similares em ambos os comprimentos de onda e técnicas.

Os valores de concentração característica e LOD apresentado na literatura⁶⁵ para o comprimento de onda 248,327 nm são de 44 e 1,7 µg L⁻¹ respectivamente. Porém, tal como anteriormente comentado, não foi especificado em qual volume de leitura foram obtidos tais resultados e qual a faixa linear. Assim, comparando-se esses valores teóricos com os valores obtidos experimentalmente no volume de leitura de 7 pixels (condição mais sensível) e na faixa linear de 0,1-2,0 observa-se que não houve uma variação significativa para a concentração característica ($C_0 = 47,4 \mu\text{g L}^{-1}$), mas o LOD apresentou um valor 10 vezes ($17,5 \mu\text{g L}^{-1}$) maior que o apresentado na literatura. Comparando-se os valores de C_0 e LOD no volume de leitura de 3 pixels, no comprimento de onda de 248,327 nm e na faixa linear de 0,8-10,0 com outro trabalho na literatura⁶³ os valores não foram tão discrepantes, como pode ser visto na Tabela 6.1.3.1.

TABELA 6.1.3.1 – Comparação entre os valores de concentração característica e LOD obtidos experimentalmente com os valores da literatura.

Literatura ⁶³ (1,0-20,0 mg L ⁻¹)			Presente trabalho (0,8-10,0 mg L ⁻¹)		
a	C _o	LOD	a	C _o	LOD
(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)
0,03274	0,1344	18,3	0,044	0,100	23,0

➤ *Níquel*

TABELA 6.1.4 - Figuras de mérito para níquel na avaliação dos espectrômetros com fonte contínua (ContrAA 300) e fonte de linha (SpectrAA-640).

322,00 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,2 -2,0	0,0252	0,175	0,0174	0,0024	0,0219
	0,8 -8,0	0,0179	0,246	0,0245	0,4693	0,3064
CP± 1	0,1-2,0	0,067	0,065	0,011	0,0012	0,0139
	0,8 -8,0	0,046	0,096	0,016	0,3552	0,2980
CP± 2	0,1-2,0	0,0894	0,049	0,0149	0,00124	0,0144
	0,8 -8,0	0,0606	0,073	0,0219	0,4279	0,2926
CP± 3	0,1-2,0	0,0977	0,045	0,0125	0,0012	0,0141
	0,8 -8,0	0,0663	0,066	0,0184	0,422	0,2907
322,0 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0-8,0	0,030	0,147	0,047	0,0023	0,0215
341,48 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	a	c _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	1,0 -10,0	0,0047	0,936	0,0981	0,139	0,1667
	2,0-20,0	0,0043	1,023	0,1081	0,281	0,2372
CP± 1	0,4-4,0	0,014	0,314	0,096	0,0102	0,0452
	0,8-10,0	0,013	0,338	0,104	0,1597	0,1631
CP± 2	2,0-20,0	0,011	0,400	0,123	0,3829	0,2767
	0,4 -4,0	0,0197	0,223	0,1262	0,0129	0,0509
CP± 3	0,8 -10,0	0,0174	0,253	0,1435	0,1376	0,1515
	0,4 -4,0	0,0216	0,204	0,1413	0,0135	0,0519
	0,8 -10,0	0,0191	0,230	0,1599	0,1217	0,1424
341,5 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	a	c _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0-10,0	0,010	0,440	0,048	0,589	0,3432
----	2,0-20,0	0,008	0,550	0,061	0,877	0,419

TABELA 6.1.4 – Continuação.

351,50 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	2,0 -20,0	0,0045	0,978	0,0799	5,631	1,061
	10,0 -60,0	0,0027	1,63	0,132	21,74	2,331
CP± 1	2,0 -40,0	0,006	0,733	0,145	0,670	0,334
	10,0 -100,0	0,005	0,880	0,174	40,20	2,83
CP± 2	2,0 -40,0	0,0074	0,594	0,1872	0,606	0,3177
	10,0 -100,0	0,0060	0,733	0,2313	42,87	2,673
CP± 3	2,0 -40,0	0,0081	0,543	0,2115	0,538	0,299
	10,0 -100,0	0,0065	0,677	0,2610	41,6	2,884
351,5 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	2,0 - 40,0	0,004	1,100	0,150	6,91	1,07
	10,0 -100,0	0,003	1,467	0,200	59,49	3,45
352,50 nm – fonte contínua (ContrAA 300)						
Volume de Leitura	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
CP	0,8 -10,0	0,0058	0,759	0,0444	0,211	0,187
CP± 1	0,4 -4,0	0,017	0,259	0,062	0,012	0,0482
	0,8-10,0	0,015	0,293	0,070	0,151	0,158
CP± 2	0,2 -4,0	0,0225	0,195	0,0751	0,0125	0,0457
	0,8 -10,0	0,0197	0,223	0,0861	0,1387	0,1521
CP± 3	0,2 -4,0	0,0243	0,181	0,0828	0,0139	0,0481
	0,8 -10,0	0,0212	0,207	0,0949	0,1587	0,1627
352,5 nm – fonte de linha (SpectrAA-640)						
----	Faixa Linear	<i>a</i>	<i>c</i> ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	PRESS	RMSEP
----	1,0-10,0	0,017	0,259	0,032	0,981	0,443

A partir da Tabela 6.1.4 observa-se que a técnica HR-CS FAAS é mais sensível quando comparada com a LS FAAS nos comprimentos de onda 232,00 e 341,5 nm, exceto quando compara-se com o volume de leitura de 1 pixel, sendo que nessa condição a LS FAAS é mais sensível. Os valores da inclinação da reta tiveram um aumento de 1,3 a 2,0 na HR-CS FAAS. No comprimento de onda 351,50 nm, as medidas realizadas em 1 pixel acarretaram em figuras de mérito similares às obtidas em LS FAAS e nos demais volumes de leitura a HR-CS FAAS mostrou-se ser mais sensível com valores de *a* que tiveram um aumento de 1,5 a 2 vezes. Já no comprimento de onda 352,5 nm a sensibilidade de ambas as técnicas foram semelhantes no volume de leitura de 3 pixels, mas em 5 e 7 pixels a HR-CS FAAS foi mais sensível, sendo que os valores de *a* tiveram um aumento de 1,2 vezes.

Assim como para os demais elementos já mencionados, à medida que aumenta o volume de leitura tem-se um aumento de sensibilidade e, conseqüentemente, menores valores de concentração característica.

Os valores de concentração característica e LOD apresentado na literatura⁶⁵ para o comprimento de onda 232,003 nm são de 40 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Novamente ressalta-se que não foi especificado em qual volume de leitura foram obtidos tais resultados e qual a faixa linear. Assim, comparando-se esses valores teóricos com os valores obtidos experimentalmente no volume de leitura de 7 pixels (condição mais sensível) e na faixa linear de 0,1-2,0 observa-se que não houve uma variação significativa para a concentração característica ($C_o = 45 \mu\text{g L}^{-1}$), mas o LOD apresentou um valor 2,1 vezes ($12,5 \mu\text{g L}^{-1}$) maior que o apresentado na literatura. Esses resultados também foram comparados com outro trabalho da literatura⁶², como pode ser visto na Tabela 6.1.4.1, no volume de leitura de 3 pixels.

TABELA 6.1.4.1 - Comparação entre os valores de concentração característica, inclinação da curva analítica e LOD obtidos experimentalmente com os valores da literatura na condição de 3 pixels.

$\lambda = 232,003 \text{ nm}$					
Literatura ⁶³ (0,05-1,0 mg L^{-1})			Presente trabalho (0,1-2,0 mg L^{-1})		
a (mg L^{-1})	C_o (mg L^{-1})	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	a (mg L^{-1})	C_o (mg L^{-1})	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0,11488	38,3	4,2	0,067	65,0	11,0
$\lambda = 341,477 \text{ nm}$					
Literatura ⁶³ (0,05-1,0 mg L^{-1})			Presente trabalho (0,4-4,0 mg L^{-1})		
a (mg L^{-1})	C_o (mg L^{-1})	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	a (mg L^{-1})	C_o (mg L^{-1})	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0,02547	172,7	10,6	0,014	314,0	96,0

Pelos dados apresentados na Tabela 6.1.4.1 verifica-se que há discrepância entre os valores obtidos com aqueles encontrados na literatura, sendo que os valores de C_o apresentaram um aumento de aproximadamente 2 vezes no presente trabalho em ambos os comprimentos de onda e os valores de LOD tiveram um aumento de 2,6 e 9,0 vezes nos comprimentos de onda de 232,003 e 341,477 nm, respectivamente. É nítido que há uma ligeira diferença na faixa linear, porém não eram esperadas tais discrepâncias, considerando que as análises foram realizadas no mesmo equipamento. Isso traz indícios de dificuldades em

reprodutibilidade nas medidas em HR-CS FAAS, pois os experimentos também foram efetuados em épocas distintas. Esse parâmetro analítico será mais detalhadamente discutido posteriormente.

6.2 – Estudo de interferentes

Para avaliar o efeito de alguns concomitantes comumente encontrados em amostras alimentícias sobre os sinais analíticos de Co(II), Cr(III), Fe(III) e Ni(II), foram preparadas soluções contendo o analito e alguns concomitantes considerando-se a concentração desses tipicamente encontradas em amostras de tecido animal. Os resultados obtidos para os sinais analíticos de Co, Cr, Fe e Ni nos distintos comprimentos de onda avaliados em LS FAAS e HR-CS FAAS são apresentados nas Figuras 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4, respectivamente para os analitos supracitados.

➤ Cobalto

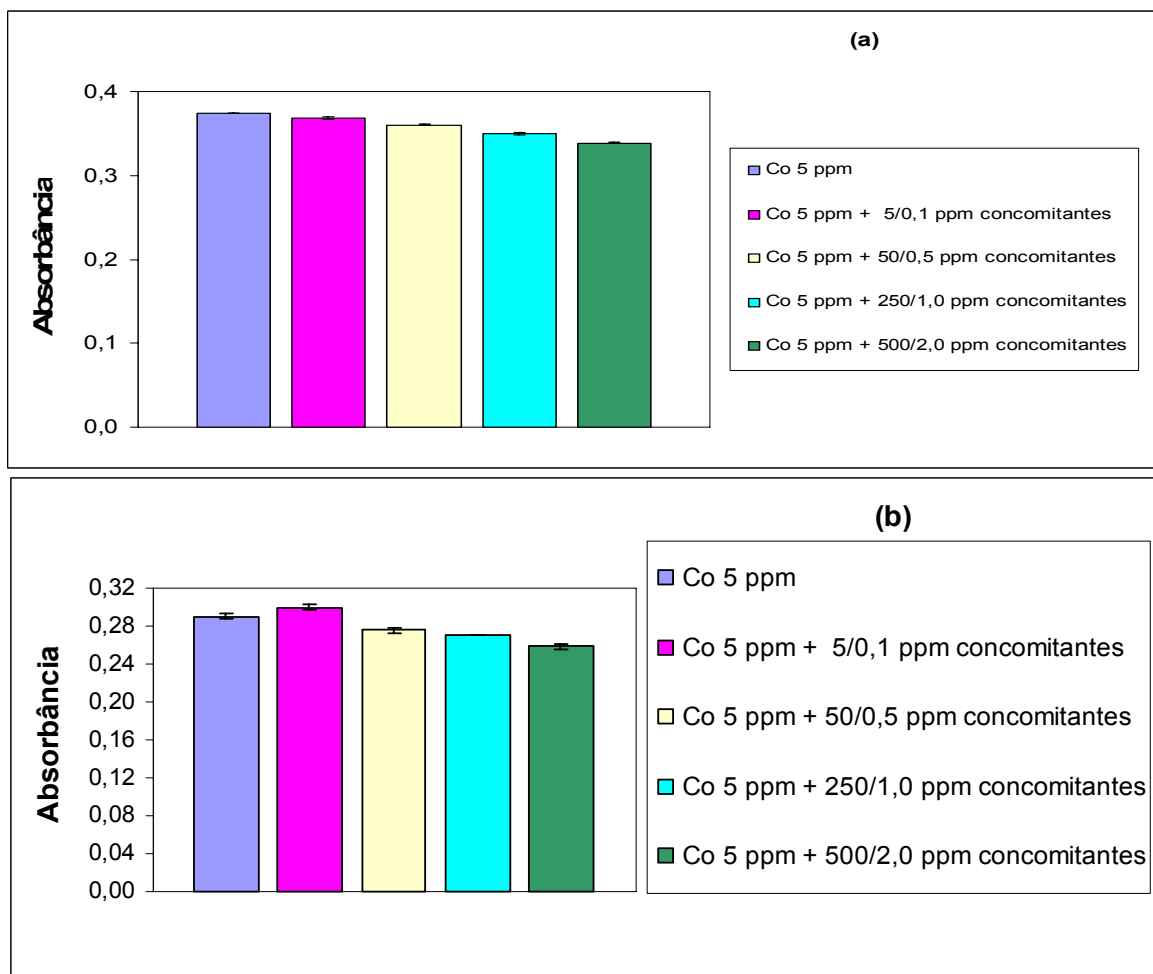


FIGURA 6.2.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Co no $\lambda = 240,72$ nm.

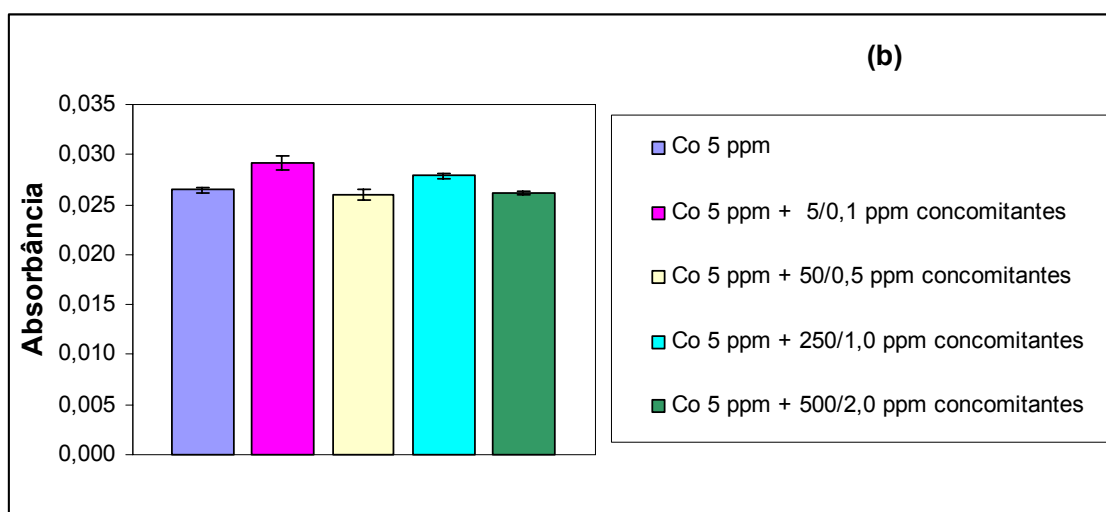


FIGURA 6.2.1.1 – Efeito dos concomitantes sobre o sinal analítico de Co em HR-CS FAAS no $\lambda = 304,40$ nm.

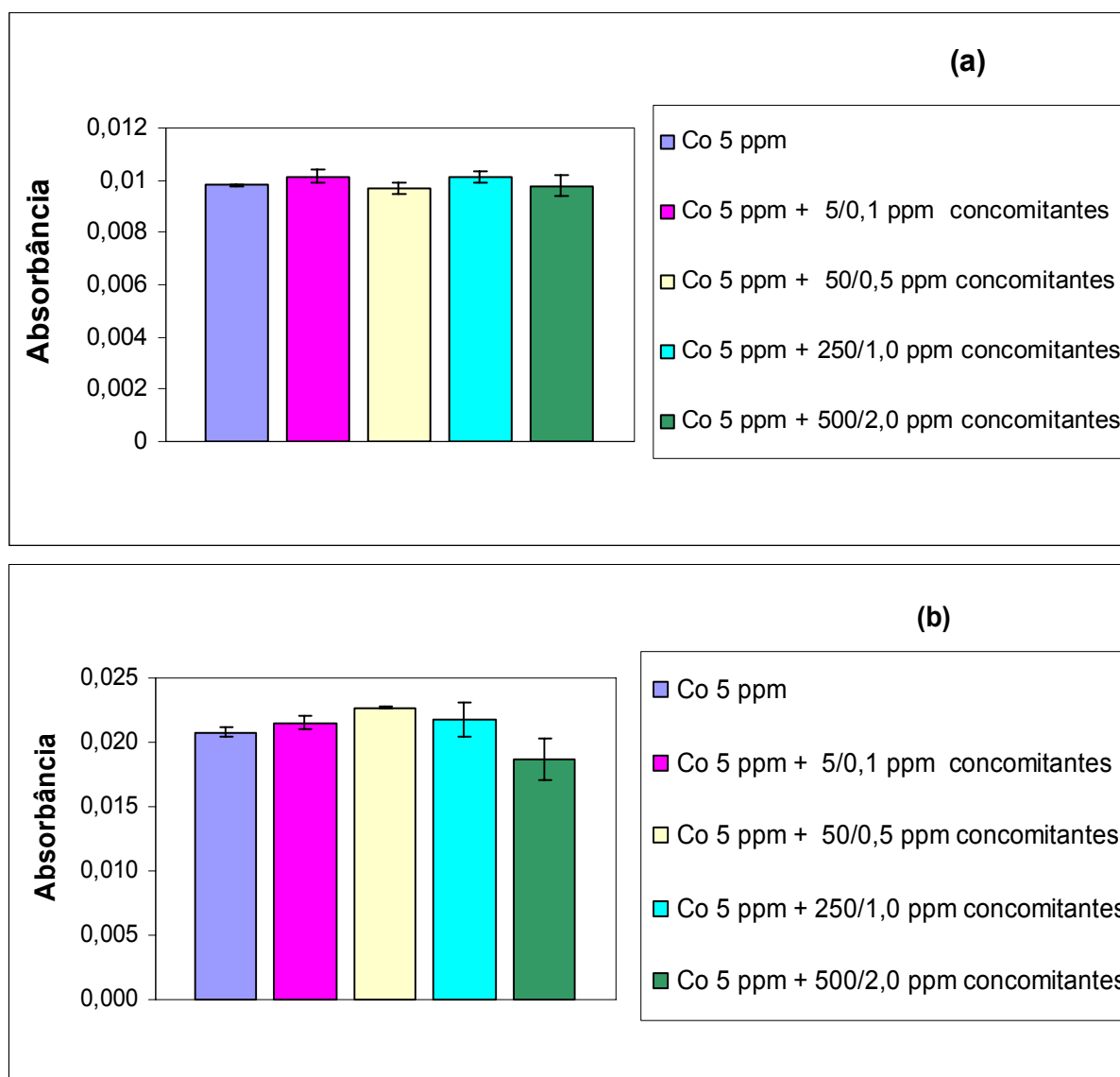


FIGURA 6.2.1.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Co no $\lambda = 346,58$ nm.

TABELA 6.2.1 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Co em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.

Interferente	240,72 nm		304,40 nm		346,58 nm	
	LS	HR-CS	LS	HR-CS	LS	HR-CS
Concomitantes: 5 e 0,1 mg L ⁻¹	-1,3%	+3,3%	-	+10,1%	+3,4%	+3,5%
Concomitantes: 50 e 0,5 mg L ⁻¹	-3,6%	-5,1%	-	-1,7%	-1,0%	+9,1%
Concomitantes: 250 e 1,0 mg L ⁻¹	-6,4%	-6,8%	-	+5,4%	+3,4%	+4,5%
Concomitantes: 500 e 2,0 mg L ⁻¹	-9,3%	-10,9%	-	-1,0%	-0,3%	-10,2%

A partir da Tabela 6.2.1 observa-se que o efeito dos concomitantes sobre o sinal analítico do cobalto é mínimo em ambas as técnicas e em todos os comprimentos de onda estudados. Assim, esse elemento pode ser determinado sem ocorrência de interferências pronunciadas. Os percentuais de interferência no comprimento de onda de 240,72 nm variaram de -1,3% a -9,3% e -10,9% a +3,3% para LS FAAS e HR-CS FAAS, respectivamente.

➤ *Cromo*

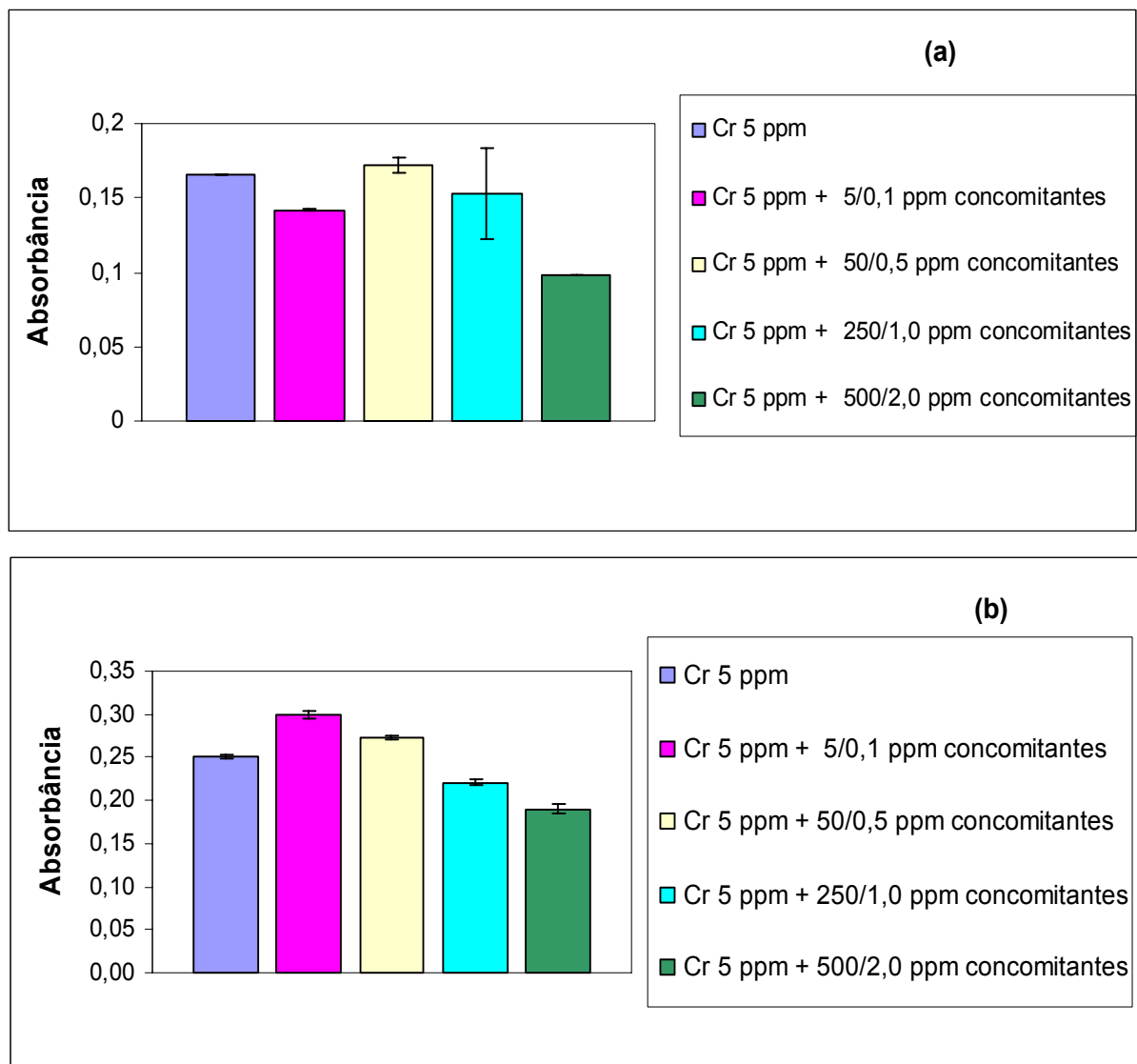


FIGURA 6.2.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 357,87$ nm.

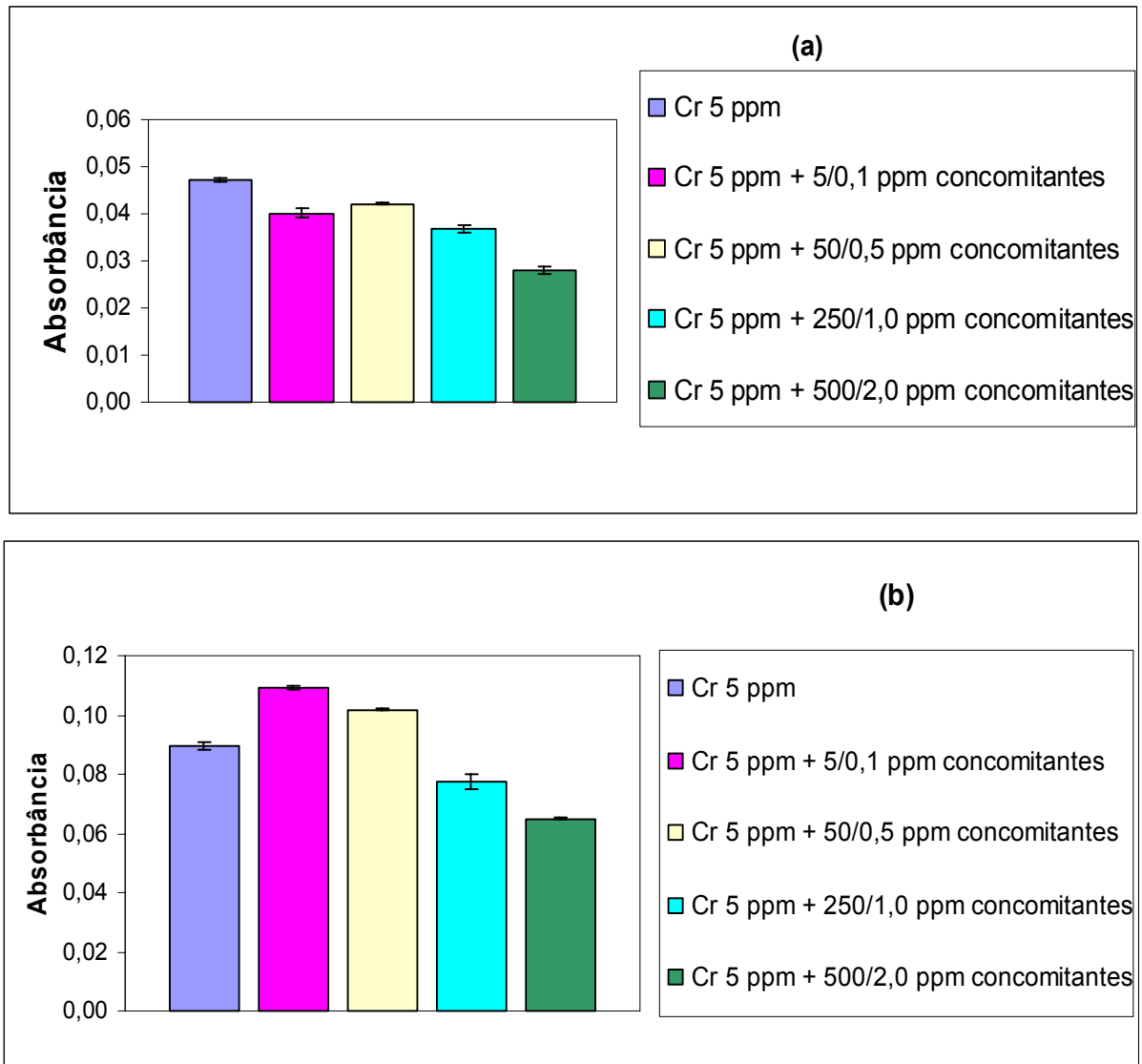


FIGURA 6.2.2.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 425,43$ nm.

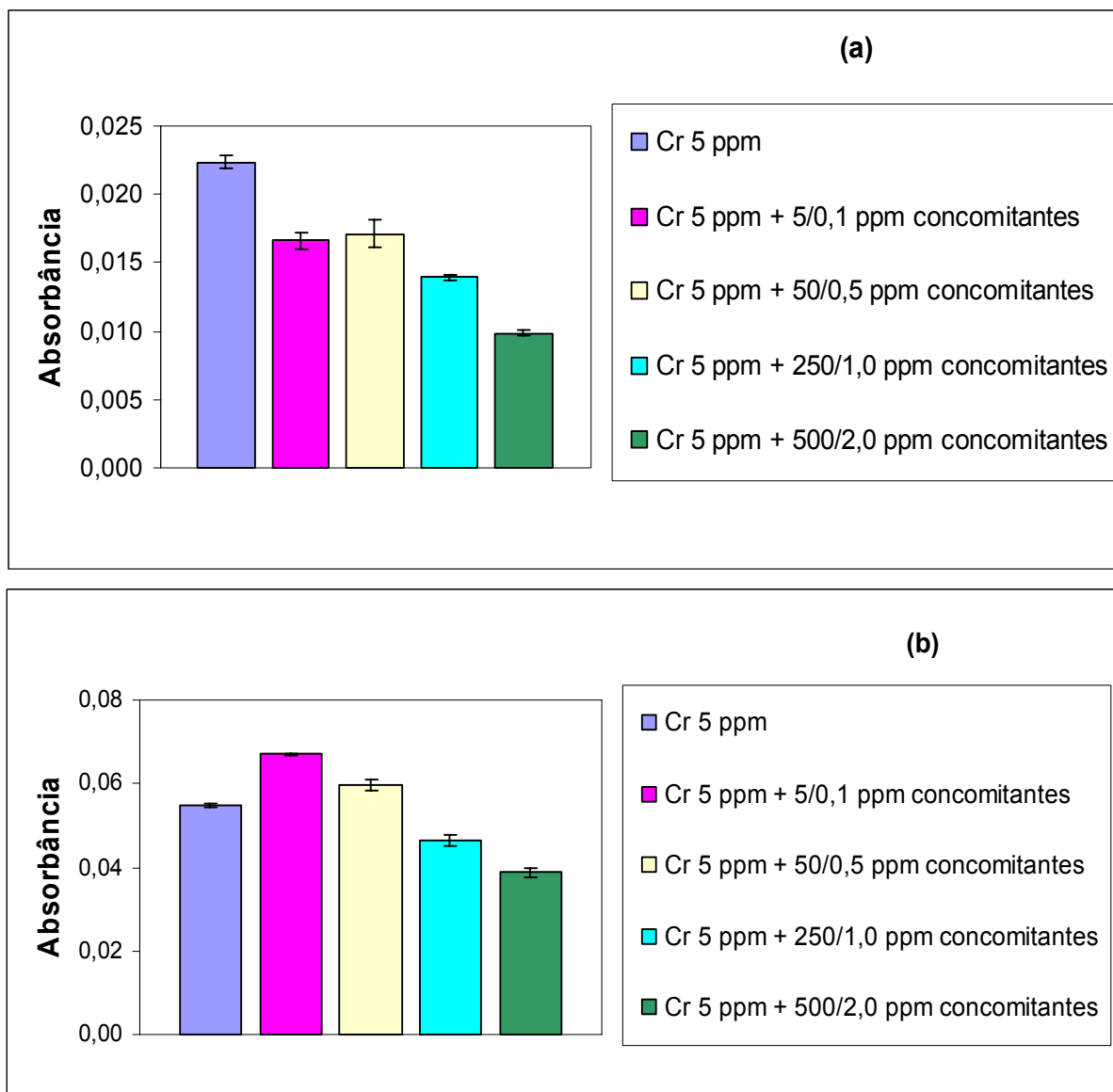


FIGURA 6.2.2.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Cr no $\lambda = 428,97$ nm.

TABELA 6.2.2 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Cr em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.

Interferente	357,87 nm		425,43 nm		428,97 nm	
	LS	HR-CS	LS	HR-CS	LS	HR-CS
Concomitantes: 5 e 0,1 mg L ⁻¹	-14,2%	+19,6%	-14,9%	+21,9%	-25,7%	+21,9%
Concomitantes: 50 e 0,5 mg L ⁻¹	+4,3%	+9,2%	-10,5%	+13,4%	-23,3%	+8,5%
Concomitantes: 250 e 1,0 mg L ⁻¹	-7,1%	-11,8%	-21,9%	-13,4%	+37,5%	-15,8%
Concomitantes: 500 e 2,0 mg L ⁻¹	-40,6%	-24,2%	-40,4%	-27,4%	-55,8%	-29,4%

Pela Tabela 6.2.2 verifica-se que ocorre uma significativa depreciação do sinal de cromo quando a concentração dos concomitantes é de 500 e 2,0 mg L⁻¹. Entretanto, dificilmente esses concomitantes são encontrados nessa faixa de concentração nas amostras. Para as demais concentrações de concomitantes não ocorreram interferências significativas. Em geral, cromo é encontrado em baixos teores nas amostras de tecido animal e para tal determinação utiliza-se o comprimento de onda principal (357,87 nm), o qual apresentou percentuais de interferência sobre o sinal analítico de cromo inferiores a 20,0 %.

➤ Ferro

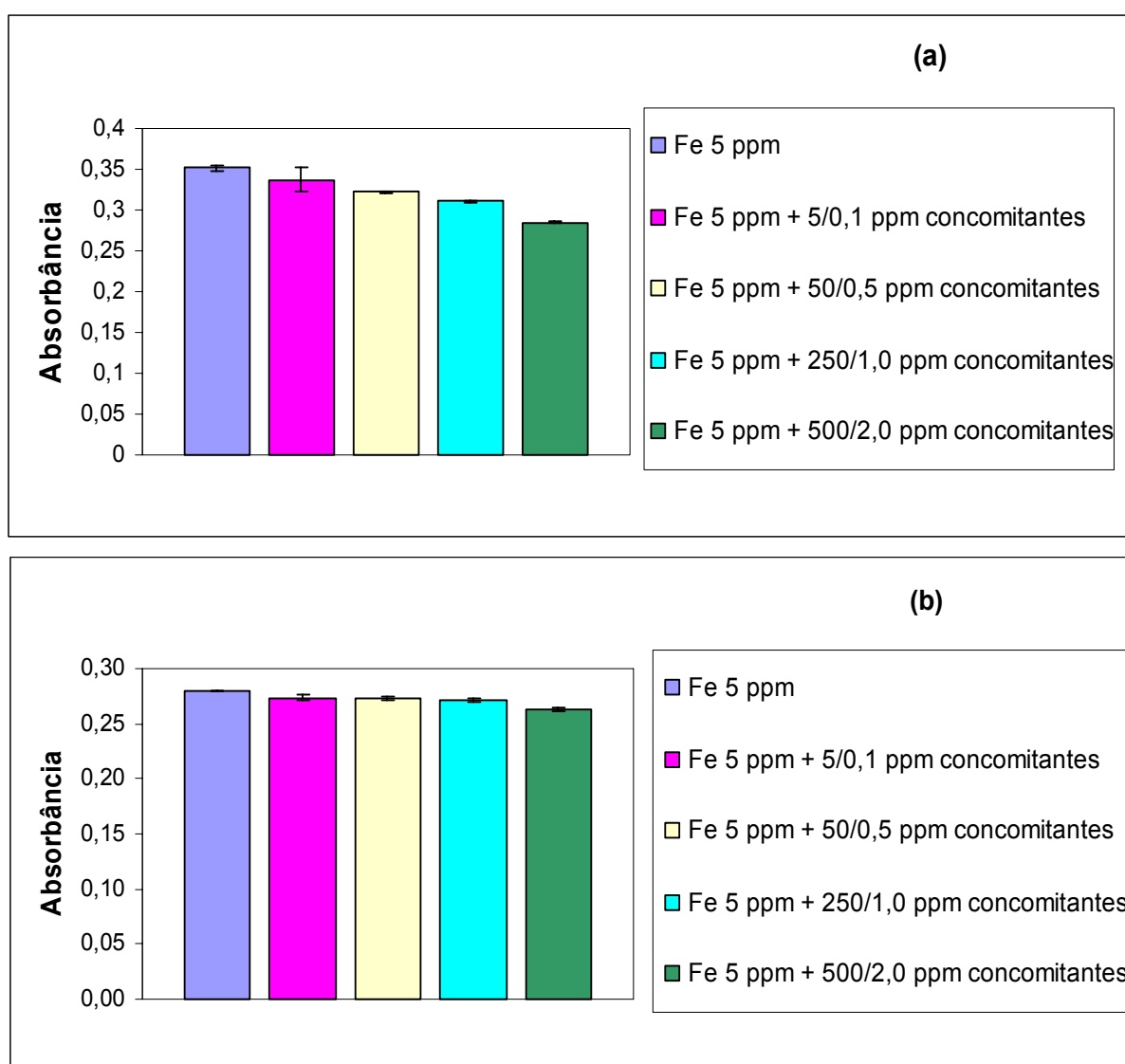


FIGURA 6.2.3 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Fe no $\lambda = 248,33$ nm.

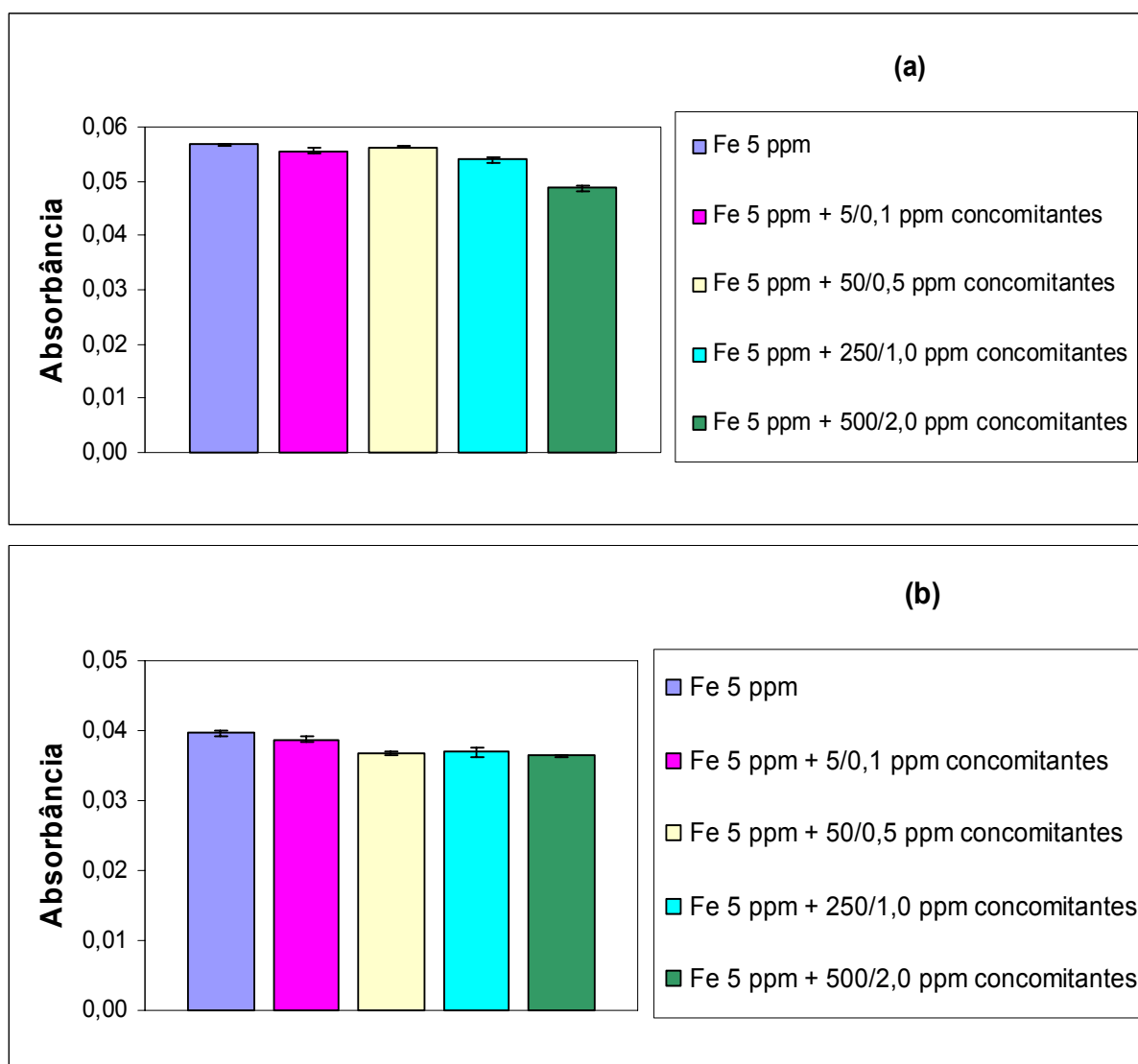


FIGURA 6.2.3.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Fe no $\lambda = 371,99$ nm.

TABELA 6.2.3 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Fe em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.

Interferente	248,33 nm		371,99 nm	
	LS	HR-CS	LS	HR-CS
Concomitantes: 5 e 0,1 mg L ⁻¹	-4,2%	-2,2%	-2,0%	-2,4%
Concomitantes: 50 e 0,5 mg L ⁻¹	-8,5%	-2,4%	-0,9%	-7,2%
Concomitantes: 250 e 1,0 mg L ⁻¹	-11,6%	-2,8%	-5,1%	-6,8%
Concomitantes: 500 e 2,0 mg L ⁻¹	-19,2%	-5,9%	-14,2%	-8,2%

A partir da Tabela 6.2.3 observa-se que o efeito dos concomitantes sobre o sinal analítico de ferro é pouco pronunciado, sendo os percentuais inferiores a 20 %. O teor de ferro nas amostras de tecido animal é elevado e, em geral, utiliza-se uma linha atômica secundária do analito para a quantificação. Assim, avaliaram-se também as interferências no comprimento de onda de 371,99 nm e os percentuais de interferência variaram de -2,4% a -8,2% e -2,0% a -14,2% para HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente.

➤ *Níquel*

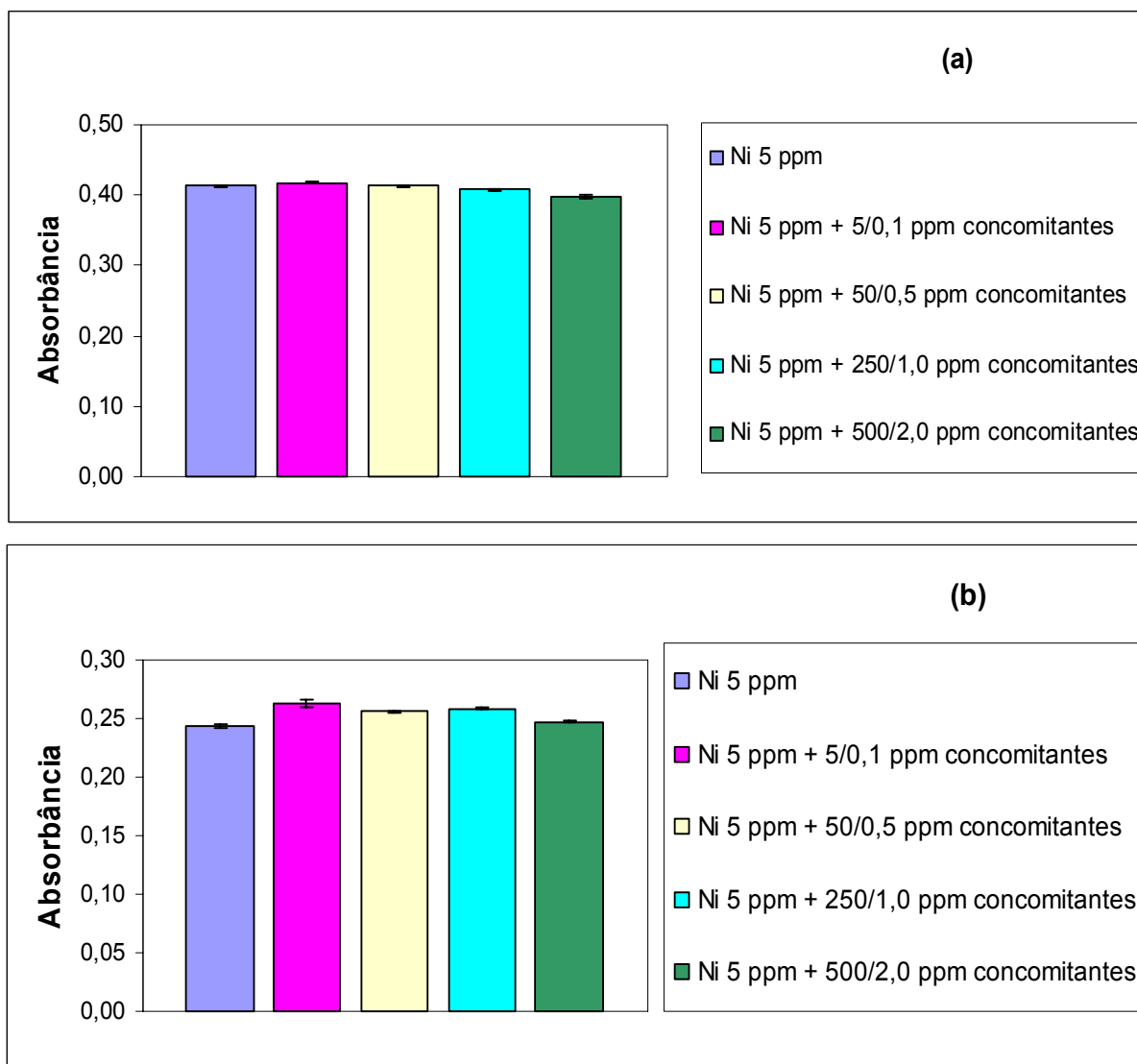


FIGURA 6.2.4 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 232,00$ nm.

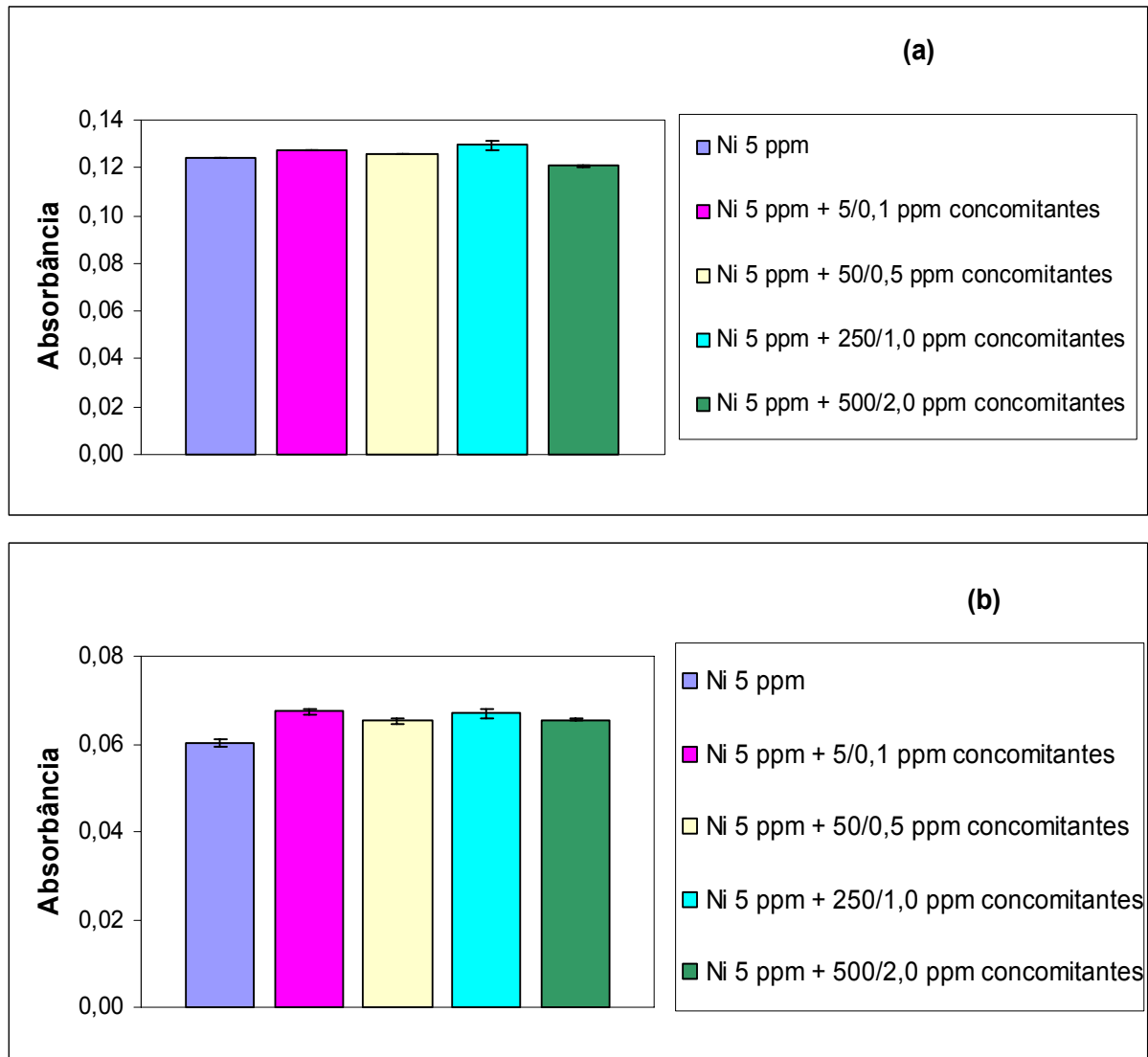


FIGURA 6.2.4.1 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 341,48$ nm.

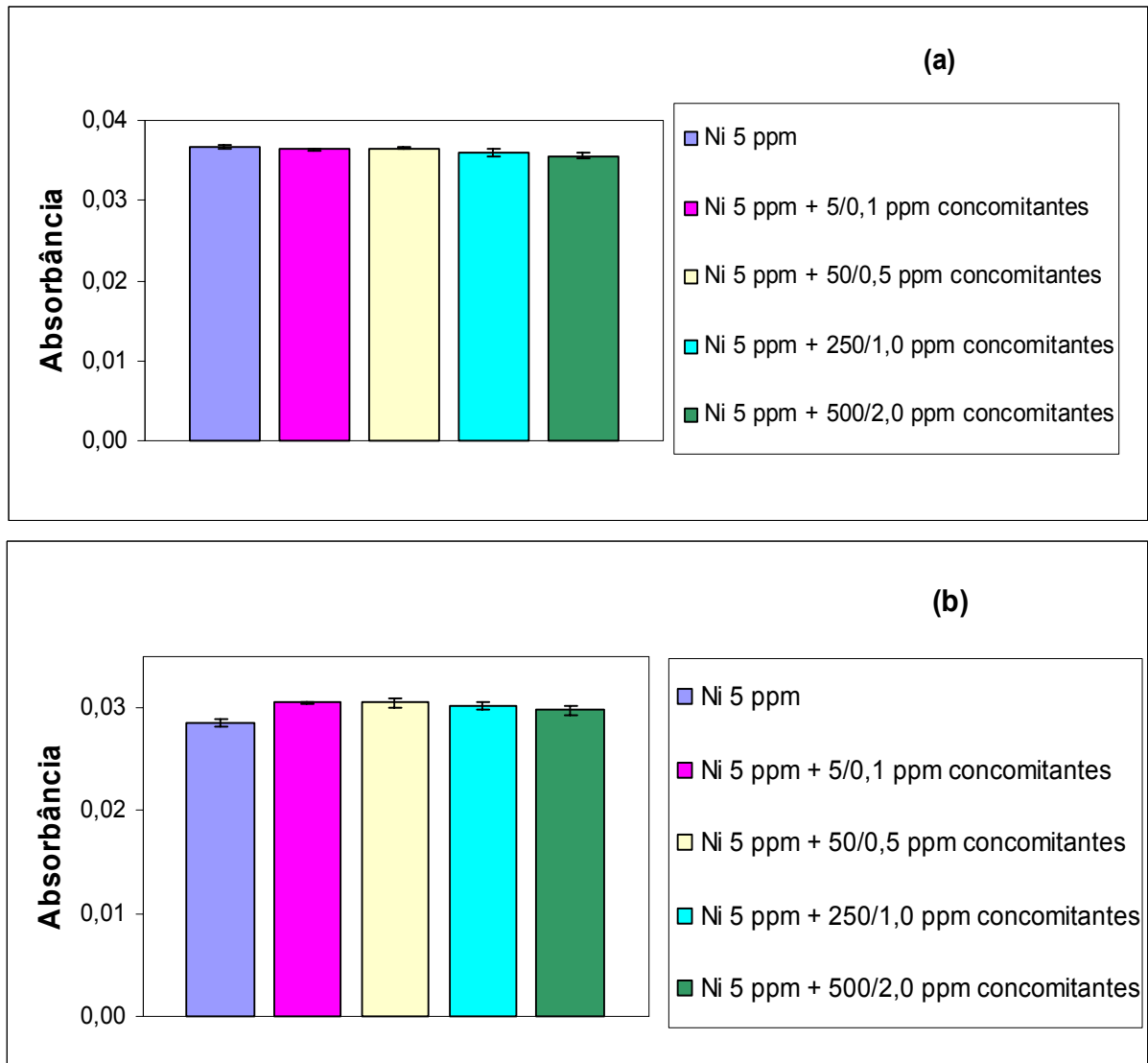


FIGURA 6.2.4.2 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 351,50$ nm.

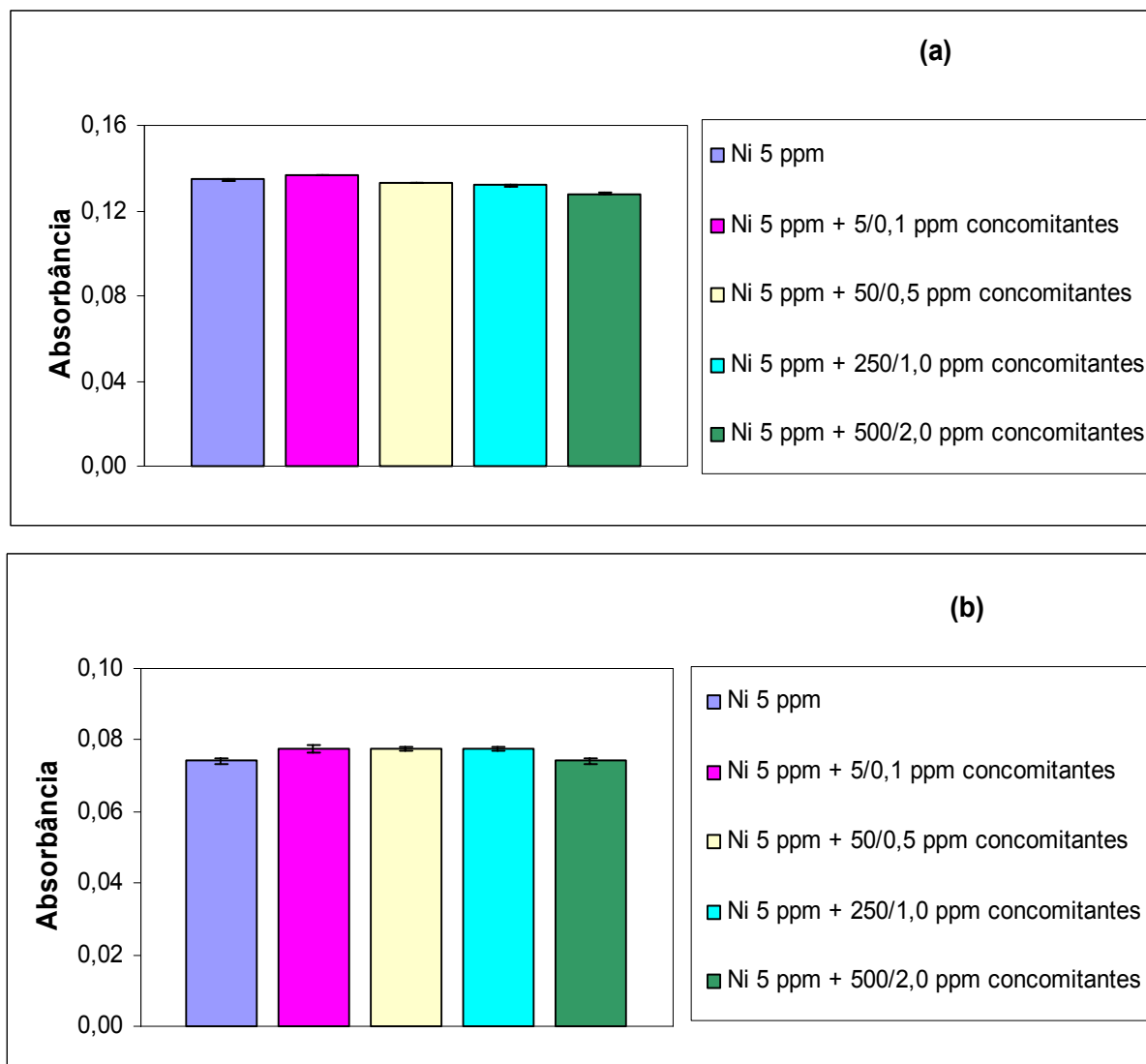


FIGURA 6.2.4.3 – Efeito dos concomitantes (a) LS FAAS e (b) HR-CS FAAS sobre o sinal analítico de Ni no $\lambda = 352,45$ nm.

A partir das Figuras 6.2.4.-6.2.4.3 constata-se que não foi observado nenhum efeito significativo sobre o sinal analítico, o que pode ser comprovado pelos percentuais de interferência apresentados na Tabela 6.2.3. Para o comprimento de onda mais sensível (232,00 nm) esses percentuais variaram de +1,4% a +7,8% e -0,1% a +1,1% para HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente. Assim, esse analito pode ser quantificado sem ocorrência de interferência dos concomitantes.

TABELA 6.2.3 – Percentuais de interferência sobre o sinal analítico de Ni em diferentes comprimentos de onda e medido em LS FAAS e HR-CS FAAS.

Interferente	232,00 nm		341,48 nm		351,50 nm		352,45 nm	
	LS	HR-CS	LS	HR-CS	LS	HR-CS	LS	HR-CS
Concomitantes: 5 e 0,1 mg L ⁻¹	+1,1%	+7,8%	+2,5%	+11,9%	-1,0%	+6,7%	+1,3%	+4,3%
Concomitantes: 50 e 0,5 mg L ⁻¹	-0,1%	+4,8%	+1,1%	+8,5%	-0,4%	+6,6%	-1,1%	+4,7%
Concomitantes: 250 e 1,0 mg L ⁻¹	-1,4%	+6,0%	+3,9%	+11,2%	-2,2%	+5,4%	-2,1%	+4,6%
Concomitantes: 500 e 2,0 mg L ⁻¹	-3,8%	+1,4%	-2,9%	+8,9%	-3,0%	+3,9%	-5,1%	-0,01%

6.3 – Aplicação do método

A aplicabilidade da HR-CS FAAS foi avaliada para a determinação de Co, Cr, Fe e Ni em amostras alimentícias de origem animal. As amostras foram tratadas como descrito na Seção 5.4 e as medidas por HR-CS FAAS foram conduzidas em diferentes comprimentos de onda no volume de leitura de 3 pixels. Os limites de detecção calculados a partir da matéria seca para os comprimentos de onda mais sensíveis do cobalto (240,72 nm) e cromo (357,87 nm) foram de 0,44 e 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Todas as amostras analisadas apresentaram teores desses metais abaixo desses valores.

Assim, aplicou-se uma estratégia ainda pouco usual de expansão de sensibilidade com base na somatória dos sinais de absorbância em diferentes comprimentos de onda. Esse procedimento será apresentado e discutido na seção seguinte.

A determinação de ferro foi realizada utilizando o comprimento de onda menos sensível (371,99 nm), para o qual o limite de detecção estabelecido foi de 11,1 $\mu\text{g g}^{-1}$. A utilização desse comprimento de onda fez-se necessário devido ao volume final de diluição na etapa de pré tratamento das amostras (10 mL) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.3.1.

TABELA 6.3.1 – Teores de Fe determinado nas amostras comerciais de tecido animal em HR-CS FAAS e $\lambda = 371,99$ nm (teor médio \pm desvio padrão, $n = 3$).

Amostra	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Almeja San Vicente	337,5 \pm 5,1	Cholgas San Vicente	596,8 \pm 6,9
Almeja Cerro Verde	400,1 \pm 19,5	Cholgas Cerro Verde	275,5 \pm 9,6
Almeja Tubul	653,8 \pm 46,4	Coração Bovino	182,8 \pm 5,9
Navajuela San Vicente	467,1 \pm 59,5	Músculo Bovino	111,5 \pm 5,6
Navajuela Cerro Verde	821,7 \pm 66,2	Rim Bovino	348,7 \pm 13,5
Navajuela Tubul	742,5 \pm 61,2	Fígado Bovino	288,5 \pm 6,7

A partir da Tabela 6.3.1 observa-se que os maiores teores de ferro encontrados são nas amostras de frutos do mar de origem chilena. Os valores de

desvio padrão obtidos são adequados considerando-se que as digestões foram realizadas em dias diferentes e o rotor dos frascos de microondas tem capacidade para 48 frascos, assim pode supor-se a ocorrência de algum efeito causado pela heterogeneidade na distribuição espacial da radiação microondas.

Na determinação de níquel utilizou-se o comprimento de onda mais sensível (232,00 nm), para o qual obteve-se um limite de detecção de $0,432 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, foi possível quantificar esse metal em apenas três amostras analisadas, as quais são todas de frutos do mar e diferentes localidades no Chile. Os resultados são apresentados na Tabela 6.3.2. Para as amostras com teores abaixo do limite de detecção utilizou-se a estratégia de somatória de sinais de absorbância assim como para cobalto e cromo com o intuito de quantificá-las.

TABELA 6.3.2 – Teores de Ni determinado nas amostras comerciais em HR-CS FAAS e $\lambda = 232,00 \text{ nm}$ (teor médio \pm desvio padrão, $n = 3$).

Amostra	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Almeja Cerro Verde	$2,57 \pm 0,28$
Almeja Tubul	$2,79 \pm 0,20$
Cholgas San Vicente	$1,53 \pm 0,26$

6.3.1 – Avaliação da viabilidade de expansão da sensibilidade por somatória dos sinais de absorbância

O espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução possibilita medidas seqüenciais rápidas em diferentes comprimentos de onda. Como os teores de Co nas amostras foram baixos, realizou-se um estudo da viabilidade do uso da somatória dos sinais de absorbância nos diferentes comprimentos de onda medidos com o intuito de determiná-lo. Esse procedimento foi recentemente investigado em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e se mostrou promissor.^{62, 66}

O estudo foi feito através da somatória da absorbância obtida em cada ponto da curva de calibração nos diferentes comprimentos de onda e no caso da quantificação da amostras somou-se a absorbância obtida para cada réplica em

diferentes comprimentos de ondas. Com os seis comprimentos de onda avaliados foram obtidas 57 combinações de linhas e para avaliar qual a melhor combinação utilizaram-se os parâmetros de avaliação do modelo de calibração, que são o PRESS e RMSEP já discutidos na Seção 5.1. Os resultados obtidos para as linhas individuais e para as melhores combinações são apresentadas na Tabela 6.3.1.1

A partir da Tabela 6.3.1.1 observa-se que para o cobalto os menores valores de PRESS e RMSEP, que representam respectivamente o erro e a exatidão das medidas nos seus respectivos comprimentos de onda, são para a combinação de somatória dos sinais de absorbância dos comprimentos de onda 242,49 e 304,40 nm. Entretanto, essa não é a combinação de linhas que forneceu o menor limite de detecção. O menor limite de detecção foi obtido com a combinação das linhas 240,72, 242,49 e 252,14 nm, sendo que essa apresentou também menores valores de PRESS e RMSEP quando comparado com a linha individual 240,72 nm do cobalto. Já para o cromo, os valores de PRESS e RMSEP são bem similares para todos os comprimentos de onda e para as duas melhores combinações obtidas com a somatória de linhas. Porém, o menor limite de detecção foi observado para a combinação de linhas 357,87 e 359,35 nm.

A quantificação de níquel foi também realizada utilizando a combinação de linhas 232,00 e 231,09 nm, a qual apresentou os menores valores de PRESS e RMSEP e limite de detecção e os resultados são apresentados na Tabela 6.3.1.2. Entretanto, quantificaram-se também as amostras no comprimento de onda mais sensível para níquel (232,00 nm) como apresentado na Seção 6.3. Assim, a estratégia de somatória de linhas pode ser uma alternativa para verificação de exatidão.

Para quantificar cobalto e cromo nas amostras escolheu-se a combinação das linhas 240,72, 242,49 e 252,14 nm e 357,87 e 359,35 nm, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 6.3.1.2.

TABELA 6.3.1.2 – Quantificação de cobalto, cromo e níquel nas amostras de tecido animal em HR-CS FAAS.

Amostra	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Almeja San Vicente	< LOD ^a	< LOD ^b	< LOD ^c
Almeja Cerro Verde	< LOD	< LOD	2,53 ± 0,06 ^d
Almeja Tubul	< LOD	< LOD	2,72 ± 0,31
Navajuela San Vicente	< LOD	< LOD	< LOD
Navajuela Cerro Verde	< LOD	< LOD	< LOD
Navajuela Tubul	< LOD	< LOD	< LOD
Cholgas San Vicente	< LOD	< LOD	1,23 ± 0,18
Cholgas Cerro Verde	< LOD	< LOD	< LOD
Coração Bovino	< LOD	< LOD	< LOD
Músculo Bovino	< LOD	< LOD	< LOD
Rim Bovino	< LOD	< LOD	< LOD
Fígado Bovino	< LOD	< LOD	< LOD

^aLOD = 0,332 $\mu\text{g g}^{-1}$; ^bLOD = 0,268 $\mu\text{g g}^{-1}$; ^cLOD = 0,30 $\mu\text{g g}^{-1}$; ^dteor médio ± desvio padrão, n = 3

Com os resultados apresentados na Tabela 6.3.1.2, observa-se que mesmo a estratégia de somatória de linhas foi insuficiente para quantificar cobalto e cromo nas amostras de tecido animal por HR-CS FAAS utilizando digestão por microondas como pré-tratamento da amostra. Esperava-se quantificar Co pelo menos na amostra de fígado bovino, devido à acumulação desse metal nesse órgão.

6.3.2 – Avaliação do método proposto

Como não foi possível quantificar cobalto, cromo e níquel no material de referência utilizado, avaliou-se o método proposto através de testes de adição e recuperação para esses analitos. Assim, escolheram-se algumas amostras e essas foram submetidas ao procedimento de digestão descrito na Seção 5.4 e

determinadas por HR-CS FAAS. Os resultados são apresentados na Tabela 6.3.2.1. Para o níquel, além dos experimentos de adição e recuperação realizou-se a somatória de linhas com o intuito de quantificar Ni nas amostras, porém como mencionado na Seção 6.3.1 a estratégia de somatória pode ser utilizada para verificar a exatidão, como pode ser visto na Tabela 6.3.2.2.

Para o ferro a exatidão foi avaliada utilizando-se o material de referência certificado de fígado bovino (NIST 1577b), o qual foi também submetido ao procedimento descrito na Seção 5.4 e determinado por HR-CS FAAS. O resultado está apresentado na Tabela 6.3.2.3.

TABELA 6.3.2.1 – Percentuais de recuperação para cobalto, cromo e níquel na avaliação do método proposto.

Amostra	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Adic.	Encont.	Rec. (%)	Adic.	Encont.	Rec. (%)	Adic.	Encont.	Rec. (%)
Almeja San Vicente	500	509	101,8	500	448	89,6	500	522	104,4
Cholgas San Vicente	500	492	98,3	500	482	96,4	500	539	107,8
Navajuela San Vicente	500	489	97,7	500	468	93,7	500	504	100,8
Fígado Bovino	500	477	95,4	500	443	88,7	500	457	91,4
Rim Bovino	500	503	100,5	500	414	82,9	500	481	96,2

TABELA 6.3.2.2 – Teores de Ni determinado no comprimento de onda mais sensível e na melhor combinação de linhas na estratégia de somatória dos sinais de absorbância.

λ (nm)	Amostra	[Ni] ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% RSD	
232,00	Almeja Cerro Verde	2,57	10,9	
	Almeja Tubul	2,79	7,2	
	Cholgas San Vicente	1,53	17,0	
232,00	Almeja Cerro Verde	2,53	2,4	
	231,09	Almeja Tubul	2,72	11,4
		Cholgas San Vicente	1,23	14,6

TABELA 6.3.2.3 – Avaliação da exatidão do método proposto: teores determinado e certificado de Fe no material de referência de fígado bovino (valor médio \pm desvio padrão, n = 3).

Amostra	[Fe] ($\mu\text{g g}^{-1}$)*	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Recuperação
Fígado bovino (NIST 1577b)	166,1 \pm 4,2	184 \pm 15	90,3

A partir da Tabela 6.3.2.1, observa-se que os percentuais de recuperação para cobalto, cromo e níquel variaram entre 95,4 – 101,8%, 82,9 – 96,4% e 91,4 - 107,8%, respectivamente. Assim, o procedimento de digestão empregado juntamente com o método no HR-CS FAAS mostrou-se eficiente para a determinação desses analitos presentes em amostras com elevados teores dos mesmos. Contudo, limitações impostas pela sensibilidade inviabilizaram a determinação desses analitos nas amostras de tecido animal.

Uma outra alternativa seria a aplicação de um método de preparo de amostra que possibilitasse uma pré-concentração do analito ou a digestão de uma maior massa de amostra, tais como a pré concentração por ponto nuvem e a digestão em bloco digestor empregando recipientes abertos. Porém, considerando que o espectrômetro de alta resolução realiza medidas seqüenciais rápidas o melhor caminho para as determinações seria a aplicação da digestão em forno de microondas, por se tratar de um procedimento rápido e eficiente. As alternativas de preparo de amostras supracitadas tornariam as análises morosas no caso da pré-concentração por ponto nuvem.

6.4 – HR-CS FAAS: Avaliação da precisão das medidas

Nesta Seção será discutida a principal dificuldade encontrada durante a realização deste trabalho que implica na avaliação da robustez das medidas efetuadas ao longo dos 2 anos de medidas experimentais.

Reprodutibilidade é um parâmetro medido em longo período de tempo que reflete a capacidade de uma determinada estratégia analítica gerar resultados precisos mesmo quando alterando o equipamento, o analista e as condições laboratoriais. De uma forma simplificada, pode-se avaliar a reprodutibilidade de um dado método analítico, nesse caso a HR-CS AAS, executando-se medidas ao longo do tempo nas mesmas condições operacionais. A avaliação desse parâmetro possibilitaria constatar a estabilidade dos diferentes componentes instrumentais ao longo do tempo.

Para avaliar o parâmetro supracitado construiu-se uma tabela com sinais de absorvância entre os valores de 0,2 e 0,8, considerando-se que essa é uma região confiável de medidas, para cada analito estudado nos seus respectivos comprimentos de onda principal e secundário medidos em diferentes dias durante um período de no mínimo 1 ano. Esses resultados são apresentados nas Tabelas 6.4.1, 6.4.2, 6.4.3 e 6.4.4 e foram extraídos dos experimentos realizados conforme descrito na Seção 5.1.

TABELA 6.4.1 – Absorbância de cobalto (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Co: 8,0 mg L⁻¹).

DATA	Co	
	240,72 nm	304,40 nm
16 / Abril / 2007	0,24983	0,01808
16 / Abril / 2007	0,19166	0,02112
18 / Julho / 2007 t ₀ *	0,54813	0,05462
18 / Julho / 2007 t ₀ + 1 h*	0,56001	0,05852
18 / Julho / 2007 t ₀ + 2 h*	0,56740	0,06335
18 / Julho / 2007 t ₀ + 4 h*	0,54878	0,05871
07 / Julho / 2008	0,35937	0,04819
07 / Julho / 2008	0,38382	0,04808
22 / Julho / 2008	0,37108	0,04980
22 / Julho / 2008	0,42263	0,05162
28 / Agosto / 2008	0,37943	-

* Medidas realizadas imediatamente após o equipamento ser ligado (t₀) e após 1, 2 e 4 h de operação do equipamento.

TABELA 6.4.2 – Absorbância de cromo (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Cr: 8,0 mg L⁻¹).

DATA	Cr	
	357,87 nm	425,43 nm
12/Março/2007	0, 05175	0, 02156
26/Março/2007 to	0, 03585	0, 01854
26/Março/2007 to + 1h	0, 02979	0, 01408
26/Março/2007 to + 2h	0, 03019	0, 01371
26/Março/2007 to + 4h	0, 03336	0, 01600
05/Abril/2007	0, 23538	0, 10829
05/Abril/2007	0, 29187	0, 11092
03/Maio/2007 to	0, 21697	0, 07527
03/Maio/2007 to + 1h	0, 20897	0, 07589
03/Maio/2007 to + 2h	0, 20854	0, 06427
03/Maio/2007 to + 4h	0, 23265	0, 08286
27/Agosto/2007 to	0, 19084	0, 06414
27/Agosto/2007 to + 1h	0, 22970	0, 08165
27/Agosto/2007 to + 2h	0, 27299	0, 08653
27/Agosto/2007 to + 4h	0, 22126	0, 07868
31/Maio/2008	0, 32337	0, 11430
11/Agosto/2008	0, 3003	0, 1224
11/Agosto/2008	0, 32476	0, 12681
11/Agosto/2008	0, 35067	0, 13464
28/Agosto/2008	0, 33761	-

TABELA 6.4.3 – Absorbância de ferro (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Fe: 8,0 mg L⁻¹).

DATA	Fe	
	248,33 nm	371,99 nm
05/Abril/2007	0, 44558	0, 07472
12/Julho/2007 to	0, 56162	0, 09826
12/Julho/2007 to + 1h	0, 55785	0, 10354
12/Julho/2007 to +2h	0, 54854	0, 09629
12/Julho/2007 to +4h	0, 59309	0, 09898
20/Agosto/2007	0, 44137	0, 07618
10/Setembro/2007	0, 50203	-
24/Setembro/2007	0, 52110	-
24/Setembro/2007	0, 50287	-
19/Agosto/2008	0, 3809	0, 0556
19/Agosto/2008	0, 39849	0, 05728
19/Agosto/2008	0, 40665	0, 06099

TABELA 6.4.4 – Absorbância de níquel (média das triplicatas) medidos em diferentes dias (concentração de Ni: 8,0 mg L⁻¹).

DATA	Ni	
	232,00 nm	341,50 nm
12/Abril/2007	0, 18575	0, 05009
25/Maio/2007	0, 49421	0, 15091
16/Julho/2007 to	0, 47354	0, 15002
16/Julho/2007 to + 1h	0, 52231	0, 16215
16/Julho/2007 to +2h	0, 52965	0, 16809
16/Julho/2007 to +4h	0, 53115	0, 16660
20/Agosto/2007	0, 38246	0, 11290
20/Agosto/2007	0, 41095	0, 11996
24/Julho/2008	0, 3778	0, 1018
24/Julho/2008	0, 39711	0, 11032
24/Julho/2008	0, 38398	0, 10566
28/Agosto/2008	0, 33818	0, 09288

Pelos experimentos realizados em períodos de tempo de operação do equipamento fixos de 4 h foi possível avaliar a repetibilidade das medidas para cada analito estudado. Os valores de desvio padrão relativo foram de 2,0 %, 3,0 % e 5,0 % para cobalto, ferro e níquel respectivamente. Como para o cromo esse experimento foi realizado três vezes os valores de RSD variaram de 5,2 a 14,8 %. Essa análise possibilita avaliar a repetibilidade das medidas e mostrou que as análises poderiam ser feitas independente do tempo de operação do equipamento sem nenhuma variação significativa dos sinais analíticos.

Entretanto, observa-se uma elevada dificuldade em obter-se reprodutibilidade das medidas ao analisar as Tabelas 6.4.1 a 6.4.4. Os valores em negrito nas tabelas representam os menores e maiores valores de absorbância medidos em diferentes dias. Para cobalto e níquel observaram-se variações nos sinais de absorbância de três vezes. O cromo foi o analito que apresentou maiores variações (11 vezes) nos sinais de absorbância ao longo do tempo. Já a diferença entre o maior e o menor valor de absorbância para ferro foi de apenas 2 vezes.

Essas variações observadas podem ser atribuídas à fonte de radiação contínua ou ao motor de passos. A lâmpada de arco curto de xenônio emite uma radiação contínua e de alta intensidade, porém pode-se supor que o perfil de um gráfico intensidade vs comprimento de onda dessa lâmpada seja estruturado e a emissão não seja efetivamente contínua para todas as faixas de comprimento de onda.

O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré ajustadas, através de motores de passos sobre os quais esses componentes estão fixados. Assim, flutuações nos sinais tal como observados podem ocorrer se o ajuste do comprimento de onda pelos motores de passos não forem feitos adequadamente.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7 - CONCLUSÕES

Na avaliação comparativa das figuras de mérito das técnicas LS FAAS e HR-CS FAAS verificaram-se comportamentos similares para cobalto, ferro e níquel, ou seja, a técnica HR-CS FAAS mostrou-se mais sensível quando as mesmas faixas lineares e comprimentos de onda foram comparados. Para o cobalto observou-se um aumento de sensibilidade de 1,5, 2,5 e 4 vezes quando utilizou-se a HR-CS FAAS em 240,72, 304,40 e 346,58 nm, respectivamente na condição de 3 pixels. Já para o ferro verificou-se que de 3 para 7 pixels há um decréscimo de 2,0, 2,6 e 3,0 vezes nos valores de concentração característica no comprimento de onda de 248,33 nm quando comparado com o valor obtido pela fonte de linhas e para o comprimento de onda 371,99 nm esse decréscimo variou de 1,5 a 2,0 vezes de 3 para 7 pixels. Para o níquel, a técnica HR-CS FAAS foi mais sensível quando comparada com a LS FAAS nos comprimentos de onda 232,00 e 341,5 nm, exceto quando comparou-se com o volume de leitura de 1 pixel. Os valores da inclinação da reta tiveram um aumento de 1,3 a 2,0 na HR-CS FAAS. No comprimento de onda 351,50 nm e nos volumes de leitura de 3 a 7 pixels a HR-CS FAAS mostrou-se ser mais sensível com valores de a que tiveram um aumento de 1,5 a 2 vezes. Já no comprimento de onda 352,5 nm a sensibilidade de ambas as técnicas foram semelhantes no volume de leitura de 3 pixels, mas em 5 e 7 pixels a HR-CS FAAS foi mais sensível, sendo que os valores de a tiveram um aumento de 1,2 vezes.

Ao contrário do analitos supracitados, o cromo apresentou um comportamento diferente, no qual pode-se observar pelos valores de a e C_0 que a técnica de LS FAAS foi mais sensível que HR-CS FAAS. Para os comprimentos de onda 425,4 e 428,97 nm o comportamento em 5 e 7 pixels (condições mais sensíveis) foi semelhante ao observado na fonte de linhas, porém os valores de LOD em LS FAAS foram menores. Esse comportamento observado para o cromo pode eventualmente ser atribuído a descontinuidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio.

Para todos os analitos estudados e seus respectivos comprimentos de onda observou-se que à medida que aumenta o volume de leitura tem-se um aumento de sensibilidade e, conseqüentemente, menores valores de concentração característica, o que era esperado, pois quando aumenta-se o volume de leitura tem-se uma área de integração do sinal de absorbância maior durante as medidas.

No estudo do efeito causado pelos concomitantes sobre o sinal analítico do cobalto, cromo, ferro e níquel não foi observado nenhum efeito significativo que prejudicasse as determinações dos analitos exigindo procedimentos de compatibilização de matriz, por exemplo. Os percentuais de interferência nos comprimentos de onda utilizados nas determinações dos analitos em HR-CS FAAS variaram de -10,9 a +3,3 %; -24,2 a +19,6 %; -2,4 a -8,2 % e +1,4 a +7,8 % para Co(II), Cr(III), Fe(III) e Ni(II), respectivamente. Esses experimentos foram também realizados utilizando LS FAAS e como a HR-CS FAAS nenhuma interferência pronunciada foi observada.

O método proposto foi aplicado para a determinação de Co, Cr, Fe e Ni em amostras alimentícias de origem animal. Os limites de detecção estabelecidos experimentalmente a partir da matéria seca para os comprimentos de onda mais sensíveis do cobalto (240,72 nm) e cromo (357,87 nm) foram de 0,44 e 0,39 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Todas as amostras analisadas apresentaram teores desses metais abaixo desse valor.

Assim, aplicou-se uma estratégia ainda pouco usual de expansão de sensibilidade com base na somatória dos sinais de absorvância em diferentes comprimentos de onda e mesmo essa estratégia foi insuficiente para quantificar cobalto e cromo nas amostras de tecido animal por HR CS FAAS utilizando digestão por microondas como pré-tratamento da amostra. Esperava-se quantificar Co pelo menos na amostra de fígado bovino, devido à acumulação desse metal nesse órgão.

A determinação de ferro foi realizada utilizando o comprimento de onda menos sensível (371,99 nm), para o qual o limite de detecção calculado foi de 11,12 $\mu\text{g g}^{-1}$. A utilização desse comprimento de onda fez-se necessário devido ao volume final de diluição na etapa de pré-tratamento das amostras (10 mL).

Para a determinação de níquel utilizou-se o comprimento de onda mais sensível (232,00 nm), para o qual se obteve um limite de detecção de 0,432 $\mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, foi possível quantificar esse metal em apenas três amostras analisadas, as quais são todas de frutos do mar de diferentes localidades chilenas.

Como não foi possível quantificar cobalto, cromo e níquel no material de referência utilizado, avaliou-se o método proposto através de testes de adição e recuperação para esses analitos e os percentuais de recuperação variaram entre 95,4 – 101,8 %, 82,9 – 96,4 % e 91,4- 107,8 %, respectivamente.

Para o ferro a exatidão foi confirmada utilizando-se o material de referência certificado de fígado bovino (NIST 1577b), a qual foi submetida ao mesmo procedimento das amostras e determinada por HR CS FAAS.

Do ponto de vista analítico a maior dificuldade para a aplicação da HR-CS FAAS para a determinação dos analitos em tecidos animais foi a baixa sensibilidade obtida utilizando-se a chama como atomizador. Essas determinações somente seriam viabilizadas por estratégias de pré-concentração, que tornariam menos atrativa a capacidade multielementar da técnica considerando-se os atributos globais de um procedimento analítico. Por outro lado, a possibilidade de medida rápida de múltiplos comprimentos de onda e a combinação dos sinais obtidos não se mostrou uma estratégia efetiva para aperfeiçoamento de sensibilidade.

Outro aspecto observado que requer experimentos complementares se refere à precisão das medidas. Apesar da repetibilidade adequada, a reprodutibilidade foi extremamente variável para medidas executadas em longos intervalos de tempo. Assim, torna-se importante estabelecer se as variações observadas decorrem de flutuações de algum componente instrumental ou se estão relacionadas a alguma alteração não facilmente perceptível de alguma condição experimental, como por exemplo o ajuste do sistema de nebulização. Considerando-se todos os cuidados tomados na execução do trabalho experimental, supõe-se que esse último parâmetro não tenha sido um fator que tenha afetado decisivamente os dados apresentados. Por outro lado, ao longo do trabalho experimental observaram-se em alguns momentos comportamentos erráticos decorrentes da fonte de radiação.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOBO, A. S. & TRAMONTE, V. L. C. “Efeitos da suplementação e da fortificação de alimentos sobre a biodisponibilidade de minerais”. *Rev. Nutr.*, **17**(1): 107-113, 2004.
2. GONZALES, F. H. D.; OPINA, H. & BARCELLOS, J. O. J. “Deficiências de minerais em animais de fazenda, principalmente bovinos em regime de campo”. *Pesq. Vet. Bras.*, **20**(3): 127-138, 2000. Corresponde ao texto atualizado da publicação original, TOKARNIA, C. H.; DOBEREINER, J. & PEIXOTO, P. V. “Deficiências minerais em animais de fazenda, principalmente bovinos criados em regime de campo”. *Pesq. Vet. Bras.*, 1998.
3. VELÁSQUEZ-MELÉNDEZ, G.; MARTINS, I. S.; CERVATO, A. M.; FORNÉS, N. S. & MARUCCI, M. F. N. “Consumo alimentar de vitaminas e minerais em adultos residentes em área metropolitana de São Paulo, Brasil”. *Rev. Saúde Pública*, **31**(2): 157-162, 1997.
4. PEDRO, N. A. R.; FILI, S. P. & OLIVEIRA, E. “Determinação de nutrientes minerais em alguns produtos cárneos”. *Braz. J. Food Technol.*, **3**: 121-127, 2000.
5. CUBADDA, F.; RAGGI, A. & MARCONI, E. “Effects of processing on five selected metals in the durum wheat food chain”. *Microchem. J.*, **79** (1-2): 97-102, 2005.
6. WELZ, B. & SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3ª ed. Weinheim, Wiley-VCH, 1999. p. 941.
7. HARNLY, J. M.; O’HAVER, T. C.; GOLDEN, B. & WOLF, W. R. “Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer”. *Anal. Chem.*, **51**: 2007-2014, 1979.
8. SNEDDON, J.; FARAH, B. D. & FARAH, K. S. “Multielement atomic absorption spectrometry: A historical perspective”. *Microchem. J.*, **48**: 318-325, 1993.
9. BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. & HEITMANN, U. “Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua”. *Revista Analytica*, **18**: 58-66, 2005.
10. BARBOSA, A. L. *Dicionário de Química*. 1ª ed. Goiânia, AB-Editora, 1999. pp. 88-101.
11. LEE, J. D. Trad. TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 2ª ed. São Paulo, Edgard Blucher – Editora, 2001. pp. 397.
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Cobalt*. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, 2001. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33-c1.pdf>, acessado em 01/12/2007.

13. FRANCO, G. *Tabela de Composição Química dos Elementos*. 9ª ed. São Paulo, Atheneu – Editora, 2002. pp. 41-44, 239.
14. Web Elements™ Periodic Table
<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cr/key.html>,
acessado em 01/12/2007
15. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Chromium*. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, 1994.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33.pdf>, acessado em 01/12/2007.
16. QUINTAES, K. D.; AMAYA-FARFAN, J.; TOMAZINI, F. M.; MORGANO, M. A. & MANTOVANI, D. M. B. “Migração de minerais de painéis brasileiros de aço inoxidável, ferro fundido e pedra-sabão (esteatito) para simulantes de alimentos”. *Ciência Tecnologia Alimentos*, **24**(3): 397-402, 2004.
17. QUINÁIA, S. P. & NÓBREGA, J. A. “Determinação direta de cromo em açúcar e leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite”. *Quím. Nova*, **23**(2): 185-190, 2000.
18. DUTRA-DE-OLIVEIRA, J. E. & MARCHINI, J. S. *Ciências Nutricionais*. 1ª ed. São Paulo, Sarvier-Editora, 1998. pp. 157,158.
19. FAVANO, A. *Elementos traço na nutrição e saúde humanas*. Trad. Organização Mundial da Saúde. São Paulo, Roca-Editora, 1998. pp. 135-139.
20. WHITNEY, E. N.; ROLFES, S. R. *Understanding nutrition*. 7ª ed. Saint Paul, West Publishing, 1996.
21. COZZOLINO, S. “A importância dos micronutrientes na saúde das populações”. *Brasil Alimentos*, **5**: 18-22, 2000.
22. LOBO, A. S. & TRAMONTE, V. L. C. “Efeitos da suplementação e da fortificação de alimentos sobre a biodisponibilidade de minerais”. *Rev. Nutr.*, **17**(1): 107-113, 2004.
23. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Nickel*. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, 2005.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.html>, acessado em 01/12/2007.
24. Nickel Institute. The Nickel Producers Environment Research Association – Health & Environment. <http://www.nickelinstitute.org>, acessado em 20/11/2007.
25. FILGUEIRAS, C. A. L. “A Espectroscopia e a química – da descoberta de novos elementos ao limiar da teoria quântica”. *Quim. Nova na Escola*, **3**: 22-25, 1996.
26. OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G. & NÓBREGA, J. A. “Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de

- espectrometria atômica em cursos de química analítica”. *Quim. Nova*, **27**(5): 832-836, 2004.
27. HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Trad. C. A. S. RIEHL & A. W. S GUARIANO. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2001 p.862.
28. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. 5th ed. Orlando, Hartcourt Brace (Saunders College), 1998.
29. WALSH, A. “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”. *Spectrochim. Acta B*, **7**: 108-117, 1955.
30. WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & VALE, M.G.R. “High-Resolution Continuum-Source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect?”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**: 220-229, 2003.
31. HARNLY, J. M. “Multielement atomic absorption with a continuum source”. *Anal. Chem.*, **58**: 933-943A, 1986.
32. HARNLY, J. M. “The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 137-146, 1999.
33. O’HAVER, T.C. “Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects”. *Analyst*, **109**: 211-217, 1984.
34. FERNANDO, R.; CALLOWAY JR. C. P. & JONES, B. T. “Continuum source atomic absorption spectrometry in an air-acetylene flame with improved detection limits”. *Anal. Chem.*, **64**: 1556-1560, 1992.
35. FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S.; GOMES NETO, J. A. & MORAES, M. “Espectrometria de absorção multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite: uma revisão da técnica e aplicações”. *Ecl. Quím.*, **25**: 213-226, 2000.
36. AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S. & FERREIRA, S. L. C. “Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares”. *Quim. Nova*, **31** (7): 1784-1790, 2008.
37. BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S. & HEITMANN, U. “Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 137-141, 2000.
38. WELZ, B.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; BECKER-ROSS, H.; HUANG, M.; FLOREK, S. & HEITMANN, U. “Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization”. *Spectrochim. Acta B*, **57**: 1043-1055, 2002.

39. SILVA, A. F.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; KLASSEN, A. & HEITMANN, U. "Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and CCD array detector". *Spectrochim. Acta B*, **59**: 841-850, 2004.
40. VALE, M. G. R.; DAMIN, I. C. F.; KLASSEN, A.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G. & HEITMANN, U. "Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Microchem. J.*, **77**: 131-140, 2004.
41. SILVA, A. F.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. & HEITMANN, U. "Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**: 1835-1841, 2005.
42. RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A.; SILVA, A. F.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; HEITMANN, U. & CURTIUS, A. J. "Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment". *Spectrochim. Acta B*, **60**: 693-698, 2005.
43. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame". *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**: 1877-1881, 2005.
44. BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. & HEITMANN, U. "Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 763-769, 2006.
45. BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. & HEITMANN, U. "Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Microchim. Acta*, **154**: 101-107, 2006.
46. BIANCHIN, L.; NADVORNY, D.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; DOS SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C.; WELZ, B. & HEITMANN, U. "Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry". *Microchem. J.*, **82**: 174-182, 2006.
47. LEPRI, F. G.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B. & HEITMANN, U. "Investigation of chemical modifiers for phosphorus in a graphite furnace using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 934-944, 2006.
48. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "Determination of sulfur by molecular absorption of carbon

- monosulfide using a high resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 181-188, 2006.
49. SILVA, A. F.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. & HEITMANN, U. "Determination of mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 1321-1326, 2006.
50. VAN, D. N.; RADZIUK, B. & FRECH, W. "A comparison between continuum- and line source AAS for speciation analysis of butyl and phenyltin compounds". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 708-711, 2006.
51. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 338-345, 2006.
52. LEPRI, F. G.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R. & HEITMANN, U. "Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **558**: 195-200, 2006.
53. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part I: Fluorine". *Spectrochim. Acta B*, **61**: 572-578, 2006.
54. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine". *Spectrochim Acta B*, **61**: 959-964, 2006.
55. HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. & OKRUSS, M. "The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 346-349, 2006.
56. HEITMANN, U.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HUANG, M. D. & OKRUSS, M. "Determination of non-metals via molecular absorption using high resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**: 1314-1320, 2006.
57. HEITMANN, U.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G. & LEPRI, F. G. "Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **62**: 1222-1230, 2007.

-
58. DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; LEPRI, F. G.; WELZ, B. & HEITMANN, U. "Investigation of phosphorus atomization using high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **62**: 429-434, 2007.
59. SILVA, M. M.; DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R. & WELZ, B. "Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil". *Talanta*, **71**: 1877-1885, 2007.
60. BOHRER, D.; HEITMANN, U.; HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; WELZ, B. & BERTAGNOLLI, D. "Determination of aluminum in highly concentrated iron samples: Study of interferences using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **62**: 1012-1018, 2007.
61. DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; SILVA, M. M. & HEITMANN, U. "Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, **63**: 337-348, 2008.
62. AMORIM FILHO, V. R.; FRANZINI, V. P. & GOMES NETO, J. A. "Exploring potentialities of the HR-CS FAAS technique in the determination of Ni and Pb in mineral Waters". *Ecl. Quim.*, **33** (1): 49-56, 2008.
63. RAPOSO JR., J. L.; OLIVEIRA, S. R.; CALDAS, N. M. & GOMES NETO, J. A. "Evaluation of alternate lines of Fe for sequential multi-element determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **627** (2): 198-202, 2008.
64. RAPOSO JR., J. L.; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A. & GOMES NETO, J. A. "Internal standardization and least-squares background correction in high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to eliminate interferences on determination of Pb in phosphoric acid". *Spectrochim. Acta B*, **63**: 992-995, 2008.
65. WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S. & HEITMANN, U. *High resolution continuum source AAS – The better way to do atomic absorption spectrometry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, p. 68.
66. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY, C. P. & JONES, B. T. "Analytical characteristics of a continuum-source tungsten coil atomic absorption spectrometer". *Anal. Sci.*, **21**: 1009-1013, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)