

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Cd, Tl e Pb em
Subprodutos da Industrialização do Xisto via Espectrometria de Absorção
Atômica com Forno de Grafite por Amostragem Direta

Helen Rodrigues Oliveira

Pelotas 2014

Helen Rodrigues Oliveira

Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Cd, Tl e Pb em Subprodutos da Industrialização do Xisto via Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite por Amostragem Direta

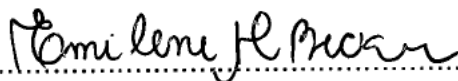
Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (Área: Química Analítica)

Orientadora: Prof. Dra. Emilene Mendes Becker

Co – orientadora: Prof. Dra. Márcia Foster Mesko

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada "Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de cádmio, tálio e chumbo em subprodutos da industrialização do xisto via Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite por amostragem direta" de autoria de Helen Rodrigues Oliveira.

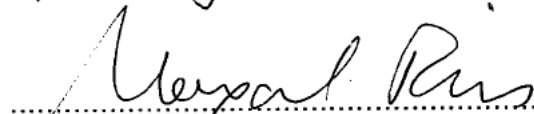
Banca examinadora:



Prof. Dra. Emilene Mendes Becker



Prof. Dra. Maria Goreti R. Vale



Prof. Dr. Marçal José R. Pires

DEDICATÓRIA

Às minhas sobrinhas Julia e Bruna.

Ao Fábio.

Com amor dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela saúde e pela família que eu tenho.

À Universidade Federal de Pelotas, ao Programa de Pós-Graduação em Química, aos professores e colegas do PPGQ.

À CAPES pela bolsa concedida.

À minha família pelo amor, carinho, compreensão, incentivo e por todo apoio que me foi dado neste período. Especialmente ao Fábio, por seu amor e dedicação, por sua amizade, pelo seu apoio e compreensão e por todas as renúncias que fez para eu pudesse atingir meus objetivos, mais uma vez muito obrigada!

Ao meu querido amigo (irmão!!!) Sérgio e à sua família maravilhosa! Por sua amizade, por suas palavras de apoio e incentivo, pelos momentos de alegria e descontração.

Aos meus amigos, Jaqueline e Franklin, por toda ajuda neste período e pela sincera amizade.

À minha orientadora, Prof^a Emilene Becker, pela orientação, por sua dedicação e paciência, por suas palavras de incentivo, por seus ensinamentos e por todo o apoio durante este período, muito obrigada!

À minha co-orientadora, Prof^a Márcia Mesko e a todos os integrantes do LCCBio, por me acolherem, pelo incentivo, por toda ajuda no desenvolvimento do trabalho.

À Embrapa Clima Temperado, à Petrobras, à FAPEG e ao Projeto Xisto Agrícola. Especialmente ao Guto, por acreditar no nosso trabalho e pelo incentivo, muito obrigada!

À Prof^a Maria Goreti Vale e a todos os integrantes do Grupo de Análise de Traços da UFRGS, pelo apoio e por todas as contribuições no desenvolvimento do trabalho. Muito obrigada!

Ao grupo coordenado pelo Prof. Dr. Érico M. M. Flores, em especial à Rochele Picoloto por sua ajuda com as análises por ICP-MS.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Xisto	6
3.1.1 Exploração de xisto no Brasil	7
3.1.2 Composição química dos subprodutos da industrialização do xisto e seu aproveitamento agrônômico	9
3.2 Elementos traço e seu potencial tóxico	12
3.2.1 Cd	13
3.2.2 Tl	14
3.2.3 Pb	15
3.3 Técnicas analíticas empregadas na determinação de elementos traço	16
3.3.1 Espectrometria de absorção atômica – AAS	17
3.3.1.1 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite - GF AAS	18
3.3.1.1.1 Modificadores químicos	20
3.4 Métodos de preparo de amostras	22
3.4.1 Amostragem direta de sólidos	24
3.4.2 Amostragem direta de suspensões	25
3.5 Parâmetros de desempenho analítico	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Lavagem e descontaminação de materiais	31
4.2 Instrumental	31
4.3 Reagentes e soluções	33
4.4 Amostras	34
4.5 Preparo de amostras	35

4.5.1 Preparo de amostras para análise direta	35
4.5.2 Métodos de decomposição por via úmida	36
4.5.2.1 Preparo de amostra utilizando decomposição assistida por micro-ondas	36
4.5.2.2 Preparo de amostra utilizando o método US EPA 3050B	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Desenvolvimento de método para determinação de Cd em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS	39
5.1.1 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas empregando DS-GF AAS	39
5.1.1.1 Estudo de massa de modificador químico Pd/Mg	40
5.1.1.2 Estudos das condições térmicas para determinação e Cd empregando DS-GF AAS	42
5.1.1.3 Estudo de massa de amostra	44
5.1.2 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Cd empregando SIS-GF AAS	45
5.1.2.1 Estudo das condições térmicas para determinação de Cd empregando SIS-GF AAS	45
5.1.2.2 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Cd	47
5.1.2.3 Exatidão	50
5.1.3 Resultados analíticos da determinação de Cd	50
5.2. Desenvolvimento de método para determinação de Tl em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS	54
5.2.1 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Tl empregando DS-GF AAS	54
5.2.1.1 Estudo das condições térmicas para de terminação de Tl empregando DS-GF AAS	54
5.2.1.2 Estudo de massa de massa de amostra	57
5.2.1.3 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Tl empregando SIS-GF AAS	58
5.2.1.4 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Tl	60
5.2.1.5 Exatidão	61
5.2.2 Resultados analíticos da determinação de Tl	62
5.3 Desenvolvimento de método para determinação de Pb em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS	64

5.3.1 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Pb empregando SIS-GF AAS	64
5.3.1.1 Estudo de massa de modificador químico Pd/Mg	65
5.3.1.2 Estudo das condições térmicas para determinação de Pb empregando SIS-GF AAS	66
5.3.1.3 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Pb	68
5.3.2 Resultados analíticos da determinação de Pb	69
6 CONCLUSÃO	72
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO I	85
ANEXO II	86
ANEXO III	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Limites máximos de contaminantes em substratos para plantas e condicionadores de solo de acordo com a Instrução Normativa N° 27 de 2006 do MAPA Anexo IV.....	12
TABELA 2: Programa de aquecimento do GF AAS para determinação de Cd, Tl e Pb empregando diferentes métodos de preparo de amostras.....	33
TABELA 3: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Cd por DS-GF AAS e SIS GF AAS empregando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico.....	48
TABELA 4: Avaliação da exatidão empregando DS-GF AAS e SIS-GF AAS utilizando CRM NRCC BCSS1- <i>River Sediment</i>	50
TABELA 5: Resultados analíticos da determinação de Cd em subprodutos do xisto e em rochas empregando DS-GF AAS e SIS-GF AAS.....	51
TABELA 6: Resultados analíticos da determinação de Cd por GF AAS e ICP-MS empregando métodos de decomposição por via úmida.....	52
TABELA 7: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Tl por DS-GF AAS e SIS-GF AAS.....	61
TABELA 8: Avaliação da exatidão dos métodos de amostragem direta usando CRM NIST- CRMNIST 2704 - <i>Buffalo River Sediment</i>	62
TABELA 9: Resultados analíticos da determinação de Tl em amostras de subprodutos do xisto e em rochas por DS-GF AAS e SIS-GF AAS.....	62
TABELA 10: Resultados analíticos da determinação de Tl nos subprodutos do xisto por GF AAS e ICP-MS após decomposição por via úmida.....	63

TABELA 11: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Pb por SIS-GF AAS empregando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico.....69

TABELA 12: Resultados analíticos da determinação de Pb por GF AAS empregando os métodos de SIS e decomposição por via úmida.....70

TABELA 13: Resultados analíticos da determinação de Pb por ICP-MS empregando os métodos de decomposição via úmida.....70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Foto da mina de xisto betuminoso em São Mateus do Sul, Paraná..7
- Figura 2:** Representação do Processo Petrosix®.....9
- Figura 3:** Fluxograma de preparo de amostra empregando diferentes métodos.....31
- Figura 4:** Otimização da massa de modificador Pd / Mg; (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvência integrada normalizada para 0,1 mg (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvência integrada normalizada para 0,1 mg T_p : 500 °C, T_a : 1700 °C.....41
- Figura 5:** Sinais de absorvência cádmio (—) e BG (---) em: (a) xisto retornado 0,109 mg e (b) CRMNRCC BCSS1 0,149 mg sem modificador químico; (c) xisto retornado 0,048 mg e (d) CRMNRCC BCSS1 0,095 mg; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico; T_p : 500 °C, T_a : 1700 °C.....41
- Figura 6:** Curva de pirólise para (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvência integrada normalizada para 0,1 mg; (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvência integrada normalizada para 0,1 mg; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico por DS–GF AAS T_p : 500 °C; T_a : 1700 °C....43
- Figura 7:** Curva de atomização para: (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvência integrada normalizada para 0,1 mg; (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvência integrada normalizada para 0,1 mg ; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico por DS – GF AAS; T_p : 500 °C.....43
- Figura 8:** Influência da massa de amostra de xisto retornado na linearidade da reposta da absorvência integrada para determinação de Cd

utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por DS–GF AAS; T_p : 500°C; T_a : 1700°C.....44

Figura 9: Curva de pirólise para (■) padrão 25 pg de Cd; (▲) finos de xisto suspensão 0,33% (m/v) utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por SIS–GF AAS. T_a : 1500°C.....46

Figura 10: Curva de atomização para: (■) padrão 25 pg de Cd; (▲) finos de xisto suspensão 0,33% (m/v); utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por SIS–GF AAS; T_p : 800°C.....46

Figura 11: Sinal de absorvância para Cd (—) e BG (---) em: (a) 25 pg Cd T_a 1500°C; (b) 25 pg Cd T_a 1700°C; (c) finos de xisto 0,33% (m/v) T_a : 1500°C; (d) finos de xisto 0,33% (m/v) T_a 1700°C; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_p 800°C; por SIS-GF AAS.....47

Figura 12: Curva de pirólise para: (□)1,0 ng TI; (●) xisto retornado absorvância normalizada para 1,0 mg; (▼)CRMNIST 2704 absorvância normalizada para 1,0 mg por DS–GF AAS. T_a : 1800°C.....56

Figura 13: Curva de atomização para (□)1,0 ng de TI; (●) xisto retornado absorvância normalizada para 1,0 mg; (▼) CRM NIST 2704absorvância normalizada para 1,0 mg por DS–GF AAS; T_p : 900°C.....56

Figura 14: Estudo da temperatura de pirólise; sinal de absorvância para TI (—) e BG (---) em: (a) 1,0 ng TI; (b) xisto retornado 0,745 mg; T_p : 700°C; (c) 1,0 ng TI; (d) xisto retornado 0,503 mg DS–GF AAS; T_p : 900°C; T_a : 1800°C; por DS-GF AAS.....57

- Figura 15:** Influência da massa de amostra de xisto retornado na linearidade de resposta da absorvância integrada para a determinação de Tl por DS–GF AAS.; T_p : 900°C; T_a : 1800°C.....58
- Figura 16:** Curva de pirólise para: (□) 1,0 ng de Tl e (▲) finos de xisto absorvância normalizada para massa de 1,0 mg por SIS–GF AAS T_a : 1800°C.....59
- Figura 17:** Curva de atomização para: (□) 1,0 ng de Tl e (▲) finos de xisto absorvância normalizada para massa de 1,0 mg por SIS–GF AAS T_p : 900°C.....60
- Figura 18:** Sinal de absorvância para Tl (—) e BG (---) em: (a) 1,0 ng Tl T_p 700°C e (b) 1,0 ng Tl T_p : 900°C; (c) finos de xisto 2,7% (m/v) T_p : 700°C e (d) finos de xisto 2,7% (m/v) T_p 900°C por SIS–GF AAS; T_a : 1800°C.....60
- Figura 19:** Otimização da massa de modificador Pd / Mg para determinação de Pb por SIS–GF AAS usando (►) 1,0 ng de Pb; (▲) finos de xisto suspensão 1% (m/v); T_p : 900 °C, T_a : 1800 °C.....66
- Figura 20:** Curva de pirólise para: (►) 1,0 ng de Pb (▲) finos de xisto suspensão 1% (m/v); por SIS–GF AAS usando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_a : 1800°C.....67
- Figura 21:** Curva de atomização para (►) 1,0 ng de Pb (▲) finos de xisto suspensão 1% (m/v) por SIS–GF AAS usando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_p : 900°C.....68

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês, <i>atomic absorption spectroscopy</i>)
ANOVA	Análise de variância (do inglês <i>analysis of variance</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BG	Sinal de fundo (do inglês, <i>background</i>)
CRM	Material de referência certificado (do inglês <i>certified reference material</i>)
DS	Amostragem direta (do inglês <i>direct sampling</i>)
DS-GF AAS	Amostragem direta de sólidos utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, <i>direct sampling using graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
F AAS	Espectrometria de absorção atômica por chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectroscopy</i>)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GLX	Gás liquefeito de xisto
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>hydride generation atomic absorption spectroscopy</i>)
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LC-ICP-MS	Cromatografia líquida hifenada a espectrometria de

	massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>liquid chromatography hyphenated inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
LOD	Limite de detecção (do inglês, <i>limit of detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês, <i>limit of quantification</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
PGM	Metais do grupo da platina (do inglês, <i>platinum group metals</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>relative standard deviation</i>)
sd	Desvio padrão (do inglês, <i>standard deviation</i>)
SIS	Amostragem de suspensões (do inglês, <i>slurry sampling</i>)
STPF	Forno-plataforma de temperatura estabilizada (do inglês, <i>stabilized temperature platform furnace</i>)
USEPA	<i>United State Enviroment Protection Agency</i>
XRF	Fluorescência de Raio-X (do inglês <i>X-Ray Fluorescence</i>)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos para a determinação de Cd, Tl e Pb em subprodutos do xisto por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando amostragem direta de sólidos (DS) e de suspensões (SIS). As temperaturas de pirólise e atomização foram 500 °C e 1700 °C, respectivamente, para o Cd, utilizando uma mistura de 10 µg de Pd + 6 µg em 0,05% (v/v) de Triton X - 100 como o modificador químico. Os limites de detecção (LOD) foram 3,4 ng g⁻¹ para DS e 5,5 ng g⁻¹ para a SIS. Para a determinação de Tl as temperaturas de pirólise e de atomização foram 800 e 1800 °C respectivamente. A determinação de Tl foi realizada sem o uso de modificadores químicos. Os LODs obtidos empregando para DS e SIS foram 11 ng g⁻¹ e 36 ng g⁻¹, respectivamente. A exatidão dos métodos desenvolvidos para Cd e Pb foi avaliada utilizando os materiais de referência certificados NRCC BCSS1 e NIST NIST 2704. Os resultados obtidos para determinação de ambos os analitos utilizando DS e SIS foram concordantes com os valores certificados. Um método de SIS foi desenvolvido para determinar Pb em amostras dos subprodutos do xisto. As temperaturas de pirólise e atomização foram 900 e 1800 °C, respectivamente, utilizando uma mistura de 10 µg de Pd + 6 µg em 0,05 % (v/v) de Triton X - 100 como modificador químico. O LOD foi 1,4 µg g⁻¹. Outros dois métodos de decomposição por via úmida, um usando decomposição assistida por micro-ondas e outro utilizando sistema de bloco digestor (EPA 3050B), foram realizados para comparação dos métodos desenvolvidos por GF AAS. A exatidão do método desenvolvido para Pb empregando SIS foi avaliada pela comparação dos resultados da SIS com os do método de decomposição EPA 3050B e da decomposição por via úmida. Os resultados obtidos pelos métodos de decomposição via úmida e analisados por GF AAS foram significativamente diferentes daqueles obtidos por SIS-GF AAS. Os resultados da SIS-GF AAS foram comparados com os resultados obtidos da decomposição assistida por micro-ondas e determinados por ICP-MS. Os resultados obtidos por análise direta foram concordantes com os obtidos por ICP - MS para algumas amostras.

ABSTRACT

The purpose of this work was the development of methods for the determination of Cd, Tl and Pb in oil shale by-products by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction using direct analysis. Direct solid sampling was compared to slurry sampling. The pyrolysis and atomization temperatures were 500 °C and 1700 °C respectively for Cd using a mixture of 10 µg Pd+ 6 µg in 0.05% (v/v) Triton X-100 as the chemical modifier. The limits of detection (LOD) were 3.4 ng g⁻¹ for solid sampling and 5.5 ng g⁻¹ for slurry sampling. For Tl determination without a chemical modifier, temperatures of pyrolysis and atomization of 900 °C and 1800 °C respectively. The LOD obtained for solid and slurry sampling were 11 ng g⁻¹ and 36 ng g⁻¹, respectively. The accuracy of methods was evaluated using standard reference materials NRCC BCSS1 and NIST SRM NIST 2704. The results of DS and SIS were in agreement with certified values for both elements. The method of analysis for determination Pb by SIS was carried. The pyrolysis and atomization temperatures were 900 °C and 1800 °C respectively when a mixture of 10 µg Pd + 6 µg in 0.05% (v/v) Triton X-100 was used as the chemical modifier. The LOD were 1.4 µg g⁻¹. In order to compare the results, wet digestion assisted by microwave radiation and using conventional heating were also investigated. The results obtained with direct analysis were in agreement with those obtained by wet digestion assisted by microwave radiation determined by ICP-MS. The results for lead were significantly different with these obtained by wet digestion methods.

1 INTRODUÇÃO

O crescente conhecimento das implicações que o descarte de resíduos sólidos pode causar no meio ambiente tem levado ao desenvolvimento de programas de gestão que visam estimular o reaproveitamento destes resíduos e subprodutos. Neste contexto, destaca-se a indústria de mineração e processamento de xisto.

O xisto (folhelho betuminoso) é uma rocha de origem sedimentar que contém querogênio, um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo e gás. É uma das matérias-primas que compõe a matriz energética brasileira e tem uma interface com a indústria nacional do petróleo. É importante ressaltar que o Brasil possui uma das maiores reservas mundiais e se destaca também como tendo uma das mais importantes tecnologias para exploração deste recurso natural (NICOLINI *et al.*, 2011b; PETROBRAS, www2.petrobras.org.br).

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos para utilização dos subprodutos da industrialização do xisto. Os principais subprodutos são os finos de xisto, xisto retornado, calcário de xisto, cinzas de xisto e água de xisto. Cabe destacar que em virtude da composição química estes subprodutos possuem potencialidade de uso na agricultura. Podem ser usados como remineralizadores de solo, matéria-prima para a formulação de fertilizantes sólidos e líquidos de baixo custo em sistemas convencionais de produção ou em sistemas de base agroecológica (PEREIRA *et al.*, 2009; PILLON *et al.*, 2006; SILVEIRA *et al.*, 2009).

Com relação ao uso dos subprodutos do xisto na agricultura, é importante mencionar que, além dos nutrientes, podem estar presentes substâncias de elevado risco à saúde humana. São exemplos de contaminantes compostos orgânicos como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e elementos traço potencialmente tóxicos como Cd, Pb, cromo entre outros (JABER; PROBERT, 1999; NICOLINI, 2011a; PEREIRA *et al.*, 2009).

Diante disso, a caracterização química adequada desses subprodutos, principalmente no que diz respeito aos elementos traço com potencial tóxico, é de extrema importância para garantir a segurança alimentar e ambiental destes produtos. No Brasil, o órgão que regulamenta os níveis de elementos traço em

insumos agrícolas é o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da Instrução Normativa nº 27, de 05 de Junho de 2006.

A caracterização química elementar constitui desta forma uma etapa importante para o licenciamento ambiental dos subprodutos do xisto para seu uso como insumo agrícola (PEREIRA *et al.*, 2009; PILLON *et al.*, 2006). No entanto, para ser compatível com as técnicas analíticas uma etapa de preparo das amostras se faz necessária. Os métodos de preparo de amostras para determinação de elementos traço, em geral, são morosos, tediosos, susceptíveis à interferência e a erros sistemáticos (NOMURA; OLIVEIRA, 2010). Para materiais geológicos, os métodos de preparo de amostras requerem a decomposição total ou parcial da matriz. Para isso, fazem o uso de grande quantidade de reagentes, como os ácidos minerais, que requerem elevado grau de pureza. Seu uso, além do considerável custo da análise, geralmente leva à geração de um grande volume de resíduos.

Neste contexto, a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS), é uma das técnicas analíticas que se destaca por ter elevada seletividade e sensibilidade. Esta é uma característica importante uma vez que os contaminantes estão presentes normalmente em baixas concentrações, tornando possível assim a sua determinação quantitativa nos subprodutos do xisto. Vale ressaltar que, além da análise de soluções, a técnica permite a análise direta de amostras sólidas, como também na forma de suspensão, simplificando as etapas da análise química. Entre as vantagens da amostragem direta pode-se citar a simplificação das etapas de preparo de amostras, o aumento da frequência analítica, maior sensibilidade, o menor consumo de reagentes e menor risco de contaminação, uma vez que a manipulação das amostras é mínima. Permite também o uso de pequenas quantidades de amostra e o uso de padrões aquosos para calibração (VALE *et al.*, 2006).

A amostragem direta por GF AAS vem sendo utilizada para determinar Cd, Tl e Pb, bem como outros elementos traço em uma variedade de materiais geológicos e ambientais (BORGES *et al.*, 2011). Com relação ao xisto e seus subprodutos, até o presente momento não são reportados na literatura métodos analíticos para determinação de elementos traços nestas matrizes utilizando GF AAS via amostragem direta. Geralmente a técnica de ICP-MS

vem sendo utilizada para a determinação de elementos traço em amostras de xisto betuminoso (HARRIS *et al.*, 2013; REINIK *et al.*, 2014). Desta forma é de fundamental importância o desenvolvimento de novos métodos analíticos rápidos e confiáveis, que promovam a simplificação das análises, a diminuição dos custos e a minimização da etapa de preparo de amostras. Com este enfoque, devido às diversas vantagens, neste trabalho serão investigados os métodos de amostragem direta de sólidos e de suspensões como uma alternativa para determinação de Cd, Tl e Pb nos subprodutos do xisto, xisto retornado e finos de xisto, utilizando GF AAS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Tl e Pb em amostras dos subprodutos da industrialização do xisto, xisto retornado e finos de xisto, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, por amostragem direta.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver métodos para determinação de Cd, Tl e Pb por amostragem direta de sólidos via GF AAS para análise das amostras;
- Desenvolver métodos para determinação de Cd, Tl e Pb por amostragem direta de suspensões via GF AAS para análise das amostras;
- Estabelecer os melhores parâmetros analíticos para a DS–GF AAS e para a SIS–GF AAS para determinação de Cd, Tl e Pb;
- Avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos, utilizando material de referência certificado (CRM), métodos oficiais e/ou métodos independentes como a determinação por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS);
- Aplicar os métodos desenvolvidos nas amostras oriundas da industrialização do xisto, bem como para outras amostras rochosas que possuem potencial uso na agricultura;
- Comparar os resultados obtidos com outros métodos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica está dividida em cinco partes principais. A primeira delas reúne informações sobre o xisto, as reservas existentes, sua exploração no Brasil e seus subprodutos, sua composição química e seu aproveitamento agrônomo. Na segunda parte, são discutidos aspectos gerais sobre os elementos traço com potencial tóxico, particularmente Cd, Tl e Pb.

Em uma terceira parte são abordadas de uma forma geral as técnicas analíticas empregadas para determinação de traços, dando-se ênfase à Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. Ainda nesta terceira parte são discutidos alguns tópicos com relação aos conceitos Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF) e o uso de modificadores químicos.

Na quarta parte são relatados os métodos de preparo de amostras empregados para a determinação de metais, sendo dada maior atenção aqueles utilizados na execução deste trabalho. Na quinta e última parte, são abordados aspectos relacionados aos parâmetros de desempenho analítico avaliados no desenvolvimento de métodos.

3.1 XISTO

O xisto é uma rocha de origem sedimentar, originada sob temperaturas e pressões elevadas que contém matéria orgânica (cerca de 140 - 280 g kg⁻¹) distribuída em seu meio mineral sob a forma de betume e querogênio. Possui atributos de carvão e de petróleo e é uma variedade carbonífera mais nova que a hulha. Cabe destacar que o xisto é uma fonte energética não renovável (CEPA, <http://www.cepa.if.usp.br>; COGO, 2008; NICOLINI *et al.*, 2011b; PETROBRAS, www2.petrobras.org.br).

A produção de energia a partir da exploração da rocha de xisto tem crescido com força nos últimos anos. Os Estados Unidos, por exemplo, vem investindo significativamente na produção de gás de xisto, contribuindo assim para um considerável impacto na economia americana.

As reservas de xisto são encontradas nos cinco continentes, sendo que tem maior destaque países como Estados Unidos, China, Austrália, Estônia e Brasil. Esses países possuem unidades em atividade para exploração comercial dos recursos do xisto através de diferentes processos industriais. As dimensões dessas reservas incluem desde pequenos acúmulos até grandes depósitos, como o da formação *Green River*, no oeste dos Estados Unidos. No Brasil, segundo a Petrobras, as principais áreas com recursos já classificadas como reservas, localizam-se nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. O Brasil tem a segunda maior reserva mundial, estando atrás apenas dos Estados Unidos (CEPA, <http://www.cepa.if.usp.br>; COGO, 2008; DOUMER, 2011; NICOLINI, 2011a; PETROBRAS, www2.petrobras.org.br).

De uma forma geral, o processamento do xisto além de gerar diferentes produtos como óleo combustível, gás de xisto e gás liquefeito de petróleo (GLP) gera também subprodutos que podem ser aproveitados para diversos segmentos industriais e na agricultura. Seu aproveitamento depende das suas características que por sua vez dependem da sua formação geológica. (NICOLINI, 2011a).

3.1.1 Exploração de xisto no Brasil

A mais importante reserva brasileira de xisto está localizada na Formação Irati que abrange os estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, atravessando a fronteira com o Uruguai. O xisto compõe, assim, a matriz energética brasileira e tem uma interface com a indústria nacional do petróleo. O xisto vem sendo explorado desde 1957 pela Petrobras e, em 1972, entrou em operação a Usina Protótipo do Irati (UPI) na região de São Mateus do Sul, no Paraná. Nesta região, a área de exploração tem em torno de 20 km² e o xisto encontra-se em duas camadas: superior, com aproximadamente seis metros de espessura média, e inferior, com aproximadamente três metros de espessura média. A Figura 1 mostra uma foto da área de exploração de xisto betuminoso em São Mateus do Sul (DOUMER, 2011; NICOLINI *et al.*, 2011b; PETROBRAS, www2.petrobras.org.br). Esta figura mostra o perfil do depósito da rocha de xisto apresentando os diferentes horizontes que o compõe. Entre a camada superior e inferior de xisto, existe uma camada de rocha carbonatada denominada de calcário dolomítico, usualmente chamado calcário de xisto.

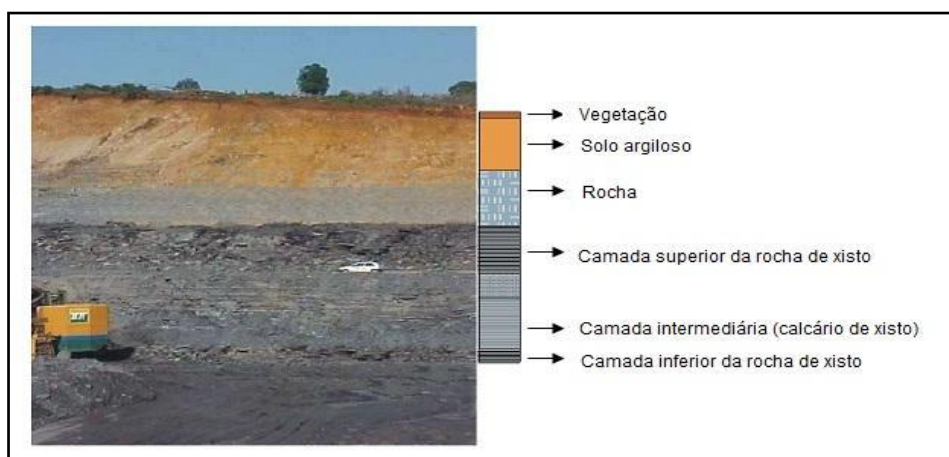


Figura 1: Foto da mina de xisto betuminoso em São Mateus do Sul, Paraná, com o respectivo perfil do solo (Doumer, 2011).

A consolidação da tecnologia desenvolvida pela Petrobras para extração de óleo e gás, denominada Petrosix®, deu-se em 1991, quando o módulo industrial começou a operar em plena escala na usina de São Mateus do Sul. A Figura 2 apresenta uma representação do processo Petrosix®. Este processo pode ser descrito da seguinte forma: o xisto após a mineração vai primeiramente para um britador para diminuir o tamanho dos fragmentos de rocha. Esses fragmentos são enviados então a uma peneira onde os fragmentos que possuem tamanho de partícula entre seis e setenta milímetros ficam retidos na malha da peneira e, posteriormente enviados ao processo de extração do óleo e gás. Os fragmentos com tamanhos de partículas menores, que passam pela malha da peneira, chamados finos de xisto, são devolvidos à área de mineração (PETROBRAS, www2.petrobras.org.br).

Para extração de óleo e gás, os fragmentos da rocha que foram selecionados na etapa anterior, são submetidos a um processo de pirólise em atmosfera redutora, ou seja, na ausência de oxigênio. No processo de pirólise (retorta) o aquecimento ocorre através de uma corrente gasosa de temperatura elevada (aproximadamente 500 °C). Esta corrente gasosa é responsável por separar a fração oleosa da matéria sólida. Desta forma, a matéria orgânica contida sob a forma de óleo e gás é liberada e será aproveitada como fonte de energia. Após a separação, o gás vai para um condensador onde o óleo leve é recuperado. Depois deste processo, o gás é encaminhado a uma unidade de tratamento de gás com a finalidade de produção de gás combustível e recuperação do gás liquefeito de xisto (GLX) e do enxofre presente que é utilizado como insumo na produção de fertilizantes. O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias ou então processado em uma refinaria de petróleo (PETROBRAS, www2.petrobras.org.br).

Cabe destacar que, no final do processo, resta uma quantidade significativa de resíduo sólido chamado xisto retornado. O xisto retornado é devolvido à área de mineração que é reabilitada. No ano de 2012, 1,7 mil toneladas de xisto foram processadas. Em média são processadas 4600 toneladas de xisto por dia sendo que, deste total, cerca de 80% geram o resíduo sólido xisto retornado (ANP, 2013; PETROBRAS, www2.petrobras.org.br). Os subprodutos oriundos do processamento do xisto têm sido reaproveitados para produção de cimento, como combustível, na

indústria de cerâmica e no desenvolvimento de fertilizantes sólidos e foliares (NICOLINI, 2011b).

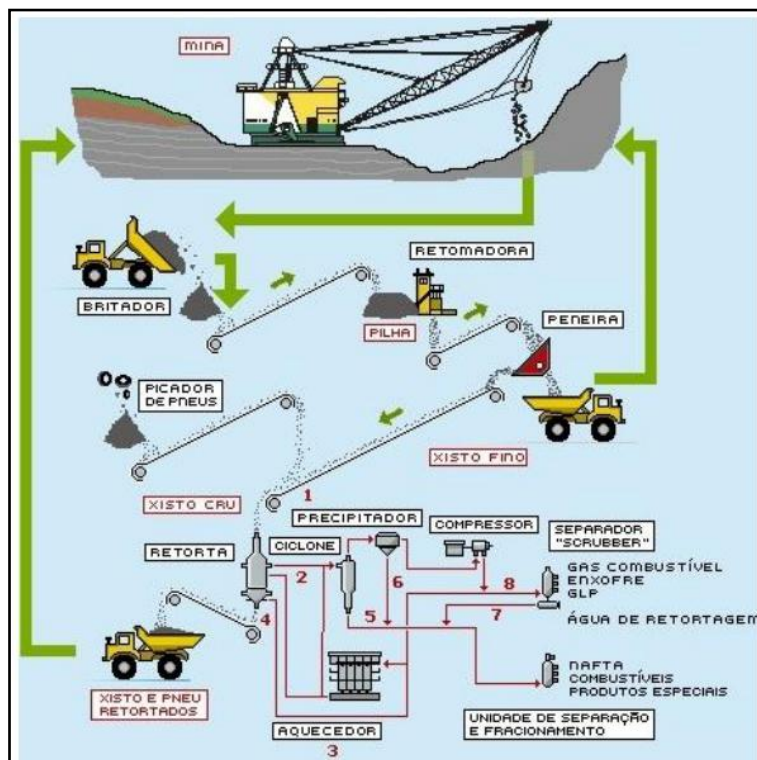


Figura 2: Representação do Processo Petrosix® para extração de óleo e gás a partir da rocha de xisto (NICOLINI, 2011b).

3.1.2 Composição química dos subprodutos da industrialização do xisto e seu aproveitamento agrônômico

O uso de rochas de forma direta na agricultura, por um processo conhecido como rochagem, tem sido alvo de estudos. É um processo alternativo de fertilização do solo também chamado de petrofertilização. A principal vantagem deste processo é a possibilidade de contribuir para uma redução no consumo de fertilizantes industriais, que fazem o uso de grandes quantidades de energia e de outros insumos muitas vezes nocivos no seu processo de fabricação. A rochagem possui importância socioeconômica na produção sustentável de alimentos, principalmente na agricultura familiar e de pequenas propriedades (DA LUZ *et al.*, 2010).

O uso de insumos como remineralizadores do solo está previsto na legislação do MAPA, sob a Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, que alterou a Lei 6.894 de 16 de dezembro de 1980. Segundo esta legislação, remineralizadores são materiais que podem alterar os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promover a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo (BRASIL, 2013). Diante disso, o uso dos subprodutos do xisto vem sendo avaliado como uma potencial fonte de nutrientes para agricultura, podendo fazer parte da formulação de fertilizantes sólidos ou foliares ou ainda pela sua aplicação direta no solo atuando como remineralizador.

Na tentativa de caracterizar quimicamente o xisto e seus subprodutos, alguns trabalhos foram desenvolvidos e publicados na literatura. Dentre estes trabalhos, destacam-se amostras oriundas das áreas de exploração do Brasil, China, Estados Unidos Estônia (BLINOVA *et al.*, 2012; CABRAL *et al.*, 2013; DUARTE *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2014; HARRIS *et al.*, 2013; MARANHÃO *et al.*, 2013; NICOLINI *et al.*, 2011a, 2011b; NIU *et al.*, 2013; PIMENTEL *et al.*, 2007, 2010; REINICK *et al.*, 2013; 2014; SONIBARE *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014; VELTS *et al.*, 2011).

Dados publicados por Pimentel e colaboradores (2010) mostram a caracterização quanto ao conteúdo de óxidos de metais presentes no xisto retornado utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X (XRF). Os compostos majoritários presentes na rocha de xisto foram os óxidos de Si, Al, Fe, Ca e K, representando na sua totalidade cerca de 85% da composição da rocha. Além destes óxidos majoritários, o xisto retornado restante foi composto pelos óxidos de Mn, Cu, Zn, Ti. Os autores realizaram estudos para avaliar a potencialidade do uso do xisto retornado como material para remoção de metais de efluentes industriais, os quais demonstraram que esse material foi eficiente na adsorção de metais presentes em efluentes industriais.

Como já foi dito anteriormente, além de substâncias essenciais e/ou benéficas podem estar presentes nesta matriz compostos que oferecem elevado risco à saúde humana, de plantas e de animais tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Neste sentido, o trabalho desenvolvido por Nicolini e colaboradores (2011b) realizou uma extensa

caracterização dos subprodutos de xisto, também gerados na usina de São Mateus do Sul, com relação principalmente a presença de HPAs. Os 16 HPAs definidos como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) foram investigados nos subprodutos do xisto e nos solos onde estes foram aplicados para estudos agronômicos. De uma forma geral, os autores relatam que as amostras que continham os 16 HPAs estavam em concentrações inferiores aos limites estabelecidos pela US EPA.

Além da preocupação com a contaminação do solo por compostos orgânicos tóxicos presentes nos subprodutos do xisto existe também a preocupação com elementos traço potencialmente tóxicos. Estes podem ser transferidos a cadeia alimentar através da absorção de plantas e animais. Além disso, o risco de lixiviação destes elementos para as águas subterrâneas também é reportado (ADAMSON *et al.*, 2010; ORUPÖLD *et al.*, 2008). Neste contexto, pode-se citar o trabalho de Duarte e colaboradores (2007) que realizaram a especiação de arsênio em amostras de água de xisto por cromatografia líquida e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (LC-ICP-MS).

Nicolini (2011b) realizou ensaios de lixiviação com amostras de solo onde os subprodutos do xisto (xisto retornado, finos de xisto e calcário de xisto) foram aplicados para estudos agronômicos. Os metais investigados como macro e micronutrientes para plantas, tiveram sua concentração determinada no solo por ICP-MS. Os resultados indicaram que elementos como B, Zn, Mo e V foram liberados em baixas concentrações enquanto que Ca, Mg, Na e K foram liberados em altas concentrações.

Em um recente trabalho publicado por Maranhão e colaboradores (2013) foram realizados ensaios de lixiviação, utilizando extração em ácido acético, para determinação de As e Hg em xisto retornado. As determinações foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos (HG AAS) e por ICP-MS para comparação dos resultados. Os autores relatam que as concentrações de As e Hg estão abaixo dos limites estabelecidos de acordo com as normas da US EPA.

Cabe destacar que, com relação aos elementos traço com potencial tóxico como Cd, Tl, Pb, Cretre outros, poucos trabalhos relatam a presença destes contaminantes nos subprodutos do xisto. A Embrapa Clima Temperado

através do Projeto Xisto Agrícola vem investigando a caracterização química elementar destes subprodutos e desenvolvendo estudos de segurança alimentar, ambiental e de sua eficiência agrônômica. Alguns resultados destes estudos têm sido publicados em relatórios internos (PEREIRA *et al.*, 2009; PILLON *et al.*, 2008), mas muito pouco foi divulgado na literatura.

Como já citado anteriormente, a caracterização química elementar constitui uma etapa importante para o licenciamento ambiental dos subprodutos do xisto para seu uso como insumo agrícola. Com a finalidade de reduzir os riscos de contaminação do solo e a transferência para a cadeia alimentar de contaminantes pelo uso de insumos agrícolas, o MAPA, através da Instrução Normativa (IN) nº 27 de 05 de junho de 2006, estabelece os limites máximos de elementos com potencial tóxico que podem estar presentes nestes insumos. A Tabela 1 apresenta alguns contaminantes que tem seus limites estabelecidos por esta IN.

TABELA 1: Limites máximos de contaminantes em substratos para plantas e condicionadores de solo de acordo com a Instrução Normativa Nº 27 de 2006 do MAPA Anexo IV

Contaminante	Limite máximo permitido ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	20
Cd	8,0
Pb	300
Cr	500
Hg	2,5
Ni	175
Se	80

3.2 ELEMENTOS TRAÇO E SEU POTENCIAL TÓXICO

A liberação das espécies poluentes como metais e outros elementos traço para o ambiente pode ocorrer tanto por fatores naturais, como erosão e

atividade vulcânica, como também através de atividades antropogênicas. Pode-se citar como exemplo atividades como mineração, fundição, atividades agrícolas e aplicações industriais de compostos metálicos (ATSDR, 2007). De acordo com Nordberg e colaboradores (2007) muitos estudos epidemiológicos e toxicológicos apontam a contaminação por metais como uma das principais causas de efeitos adversos à saúde humana. Muitas doenças são causadas por alterações no transporte irregular destes elementos nas células dos organismos vivos e no metabolismo dos mesmos.

Os elementos metálicos são encontrados em todos os organismos vivos e desempenham uma grande variedade de funções como, por exemplo, podem ser elementos estruturais, componentes de mecanismos de controle, são ativadores ou componentes de sistemas redox. Embora muitos elementos sejam essenciais aos organismos vivos, ou seja, desempenham funções biológicas importantes, outros são considerados potencialmente tóxicos. Vale mencionar que o transporte irregular de elementos não essenciais é um fator importante na determinação do seu potencial tóxico ou carcinogênico e isso se deve principalmente ao fato do envolvimento dos metais em inúmeros processos biológicos (NORDBERG, 2007).

No que diz respeito aos elementos Cd, Pb e Tl estes não desempenham nenhuma função biológica conhecida nos organismos vivos. É importante ressaltar ainda que, uma vez liberados, estes elementos podem afetar e modificar os ecossistemas, contaminar o ar, o solo, a água e por consequência podem ser absorvidos por animais e vegetais sendo transferidos ao homem através da cadeia alimentar. A seguir será feita uma breve abordagem sobre as principais fontes desses metais e seus respectivos efeitos nocivos.

3.2.1 Cádmio

O Cd é um elemento amplamente distribuído e ocorre naturalmente ligado a sulfetos de Pb e Zn. As principais fontes de Cd no ambiente incluem a fundição de metais como Pb, Cu e Zn, pigmentos, baterias Ni-Cd, e combustão

de carvão. Além disso, o Cd é utilizado em processos de galvanoplastia e também como, estabilizador de polímeros (ATSDR, 2007).

Como já relatado, este elemento não possui nenhuma função biológica nos organismos de animais e seres humanos. A exposição contínua a baixos níveis de Cd pode resultar numa bioacumulação e causar significativos danos à saúde humana. Os efeitos tóxicos do Cd ocorrem possivelmente em função da interferência deste na função biológica de enzimas que são dependentes de Zn devido a sua similaridade química (NORDBERG, 2007).

Os principais efeitos nocivos do Cd que são relatados na literatura são os prejuízos causados ao sistema nervoso. Também são conhecidos danos causados ao sistema ósseo decorrente de distúrbios no metabolismo de Ca. Este último pode levar ao desenvolvimento de doenças como osteoporose e osteomalacia. Além disso, a contaminação por Cd pode causar efeitos danosos ao sistema imunológico como também desencadear problemas gástricos, através da ingestão de alimentos e bebidas contaminados (JADHAV *et al.*, 2007; NORDBERG, 2007).

Um relato importante sobre a contaminação de Cd em alimentos ocorreu na década de 1950 no Japão através de uma doença chamada *Itai Itai*. Esta doença atinge os ossos causando fraturas e consolidações irregulares da estrutura óssea, foi associada à ingestão de grãos de arroz cultivados em solos contaminados por Cd. Até 1970, 124 casos da doença foram diagnosticados e entre o período de 1970 e 2006 mais 66 casos foram reconhecidos (NORDBERG, 2007).

3.2.2 Tálcio

O Tl existe na crosta terrestre distribuído principalmente em formações rochosas e em solos contendo feldspatos e mica, com abundância na ordem de 0,1 a 1mg Kg⁻¹. É um elemento considerado raro, assim como Hg e I, e pode ser encontrado principalmente em países como Estados Unidos, China e Brasil. As principais fontes antropogênicas de Tl são as emissões a partir de processos industriais como a fundição de Zn, Cu e Pb, a queima de carvão, a

contaminação dos corpos d'água e a contaminação do solo pelo uso de fertilizantes N P K (macro nutrientes primários necessários ao desenvolvimento das plantas), principalmente pela sua associação com o K. (BULLETIN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2004; VÄNEK *et al.*, 2011). A maior exposição ao TI ocorre pelo consumo de alimentos contaminados. O TI é absorvido facilmente pela raiz das plantas devido ao seu comportamento análogo com o K (NORDBERG, 2007).

Do ponto de vista biológico, existem similaridades entre o transporte iônico de TI e K através da membrana celular. O TI interfere em reações biológicas dependentes de K e tem elevada afinidade por grupamentos de S de proteínas e outras biomoléculas. A liberação de TI, ocorre de forma mais lenta que a de K. Vale mencionar que o TI após ser absorvido pelo trato gastrointestinal na forma de compostos solúveis se difunde rapidamente pelo organismo, sendo acumulado inicialmente nos rins. Os efeitos mais pronunciados pelo envenenamento por TI são queda de cabelo, gastroenterite, fraqueza, confusão mental, convulsão, comprometimento respiratório e circulatório seguido de morte (NORDBERG, 2007).

3.2.3 Chumbo

O Pb é um elemento que ocorre naturalmente no ambiente, e seus depósitos de minério estão distribuídos mundialmente. Hoje em dia, a utilização predominante do Pb é em baterias automotivas, em tintas a base de Pb e até mesmo em cosméticos. Cabe destacar que estas são as principais fontes de exposição ao Pb. Além disso, outros usos deste elemento também podem ser citados como em munições, soldas, ligas e como aditivo na produção do polímero. (ATSDR, 2007; NORDBERG, 2007).

Os efeitos tóxicos mais importantes ocasionados na saúde humana pela exposição a este metal incluem danos ao sistema nervoso central, imunológico, cardiovascular e endócrino. Vale mencionar ainda que, a contaminação por Pb pode afetar também o trato gastrointestinal, os rins e causar prejuízos na

capacidade de reprodução de homens e mulheres. (ATSDR, 2007; MOREIRA, 2004; NORDBERG, 2007).

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS EM ANÁLISES DE ELEMENTOS TRAÇO.

O objetivo da análise química é a caracterização de uma determinada amostra, seja qualitativamente ou quantitativamente. O contínuo desenvolvimento das técnicas instrumentais de análise, cada vez mais sensíveis e específicas, vem contribuindo para identificação e quantificação de substâncias, sendo de fundamental importância no controle de contaminantes, visto que estes se encontram geralmente em baixas concentrações.

Com relação aos metais e outros elementos traço tóxicos, é cada vez maior a exigência de um rigoroso controle, tanto em matrizes ambientais como em matrizes biológicas. Cabe destacar que a escolha de uma técnica analítica adequada depende de vários fatores como do próprio analito que se quer determinar e sua faixa de concentração na amostra, das características químicas e físicas da amostra, limite de detecção das técnicas disponíveis, precisão, exatidão, interferência, tempo de análise, custos e disponibilidade de equipamentos (CADOORE *et al.*, 2008).

Para realizar a caracterização / determinação adequada de Cd, Pb e TI em amostras complexas como o xisto betuminoso e seus subprodutos, o uso de técnicas analíticas sensíveis se faz necessário. Entre elas, a Análise por Ativação Nêutronica (NAA), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e a Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) são técnicas consolidadas e vem sendo amplamente utilizadas para este fim (BECKER; HANS-JOACHIM, 1998; CADOORE, 2008).

Dentro deste contexto a GF AAS destaca-se por ser uma técnica amplamente utilizada para detecção de mais de setenta elementos da tabela periódica (SKOOG *et al.*, 2009). Desta forma, a GF AAS é considerada uma

importante ferramenta para o controle de metais em amostras diversas e que permite, dependendo da configuração do equipamento, a análise direta das amostras.

3.3.1 Espectrometria de absorção atômica - AAS

O princípio da técnica de absorção está baseado na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Existem duas formas de absorção da radiação eletromagnética: a absorção molecular e a absorção atômica (HOLLER *et al.*, 2009). No caso da espectrometria de absorção atômica, o processo envolve a transferência de energia de um fóton, proveniente da radiação de uma fonte primária, para um átomo no estado gasoso fundamental. Desta forma, um elétron de valência passa então de seu estado energético fundamental para um estado energético superior. Para a o processo de absorção ocorrer, a energia do fóton deve ser exatamente igual a diferença de energia entre estes dois estados energéticos. Esta é uma condição fundamental para que a radiação eletromagnética seja absorvida (BUTCHER; SNEDDON, 1998; HOLLER *et al.*, 2009).

As fontes de radiação eletromagnética utilizadas em AAS geralmente são lâmpadas de cátodo oco (HCL do inglês Halow Cathod Lamp). Estas lâmpadas emitem radiação em um comprimento de onda específico para cada elemento, tornando a técnica altamente seletiva. As regiões do espectro eletromagnético úteis para esta técnica analítica compreendem as regiões do ultravioleta e do visível (HOLLER *et al.*, 2009).

A linha analítica do analito de interesse é separada de outras linhas emitidas pela fonte por um monocromador. O monocromador é basicamente constituído de uma fenda de entrada, de uma rede de difração, de um espelho para promover a reflexão da radiação e de uma fenda de saída. Após passar pelo monocromador, a radiação chega ao detector, normalmente um tubo fotomultiplicador, no qual ela é convertida em sinal elétrico. Este sinal elétrico é amplificado e convertido para fornecer a medida de absorvância (BUTCHER; SNEDDON 1998).

No entanto, além da atenuação da radiação pelos átomos gasosos, os concomitantes da matriz, que ainda presentes por não terem sido adequadamente eliminados nas etapas que antecedem a atomização, podem absorver a radiação nas proximidades da linha analítica, resultando num sinal de fundo chamado *background* (BG) (BUTCHER; SNEDDON 1998). Os espectrômetros de fonte de linha medem a radiação total absorvida, de modo que o fundo deve ser determinado geralmente em uma segunda medida e diminuído da absorção total, para fornecer a medida de absorção atômica do analito. Estas duas medidas devem ser realizadas em sequência rápida para minimizar erros decorrentes do fundo que varia rapidamente com o tempo. Com o contínuo avanço da técnica diferentes sistemas de correção de fundo foram sendo desenvolvidos como, por exemplo, os que utilizam correção de fundo de fonte contínua, os de pulso de alta corrente da fonte de emissão e os corretores baseados do efeito Zeeman (BUTCHER; SNEDDON, 1998; WELZ; SPERLING, 1999).

Com relação aos dispositivos de atomização, diferentes atomizadores podem ser utilizados para se obter átomos no estado fundamental. A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) pode ser subdividida de acordo com o tipo de atomizador utilizado: em espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), o qual usa um sistema de nebulização para introduzir a amostra no atomizador, que é a própria chama, na forma de um fino spray (aerossol). Outro tipo de atomizador utilizado em AAS é o forno de grafite. Neste caso, alíquotas da amostra são transferidas para o atomizador de forma discreta. Além dos tubos de grafite, pode-se converter o analito da fase líquida da amostra a seu hidreto volátil e carregá-lo até o atomizador. Neste caso, geralmente são utilizados tubos de quartzo (HG AAS) (BORGES, 2012).

3.3.1.1 Espectrometria de absorção atômica com forno e grafite – GF AAS

O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido por L'vov em 1959. Com relação às outras técnicas de AAS, a atomização eletrotérmica promove uma melhora na sensibilidade, visto que toda a amostra introduzida é

atomizada em um curto período de tempo. Além disso, o tempo médio de residência dos átomos no caminho ótico é maior, o que também promove um ganho em sensibilidade. Na GF AAS, pequenas alíquotas de amostra são dispensadas no atomizador e são submetidas a um programa de aquecimento constituído de diferentes etapas, levando assim a amostra a um tratamento térmico adequado (BUTCHER; SNEDDON 1998; WELZ, SPERLING, 1999).

O programa de aquecimento do GF AAS compreende as etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa de secagem, ocorre a evaporação do solvente em que a amostra está contida, no caso de amostras líquidas. Para amostras sólidas, esta etapa serve geralmente para remoção da umidade. As temperaturas empregadas nesta etapa são relativamente mais amenas do que as empregadas nas etapas posteriores, para que a evaporação do solvente da amostra ocorra de uma forma lenta e uniforme e, para que as gotículas de amostras não sejam projetadas para fora do atomizador. A etapa seguinte, denominada pirólise, é onde ocorre a decomposição térmica dos concomitantes da matriz. Vale mencionar que a temperatura empregada nesta etapa deve ser alta o suficiente para volatilizar os concomitantes, mas sem produzir perdas do analito por volatilização. Geralmente esta é uma etapa que deve ser otimizada para cada analito em cada matriz (WELZ, SPERLING, 1999).

Na etapa de atomização ocorre a produção de átomos livres e requer temperaturas elevadas. Assim como a temperatura de pirólise, a temperatura de atomização deve ser otimizada para cada analito. A elevação da temperatura se dá de forma muito rápida e é nesta etapa que a medida de absorvância é realizada. Para garantir que não fique dentro do atomizador qualquer resíduo da amostra inserida e que possa interferir nas medidas posteriores é necessário uma etapa de limpeza onde temperaturas superiores às de atomização são empregadas por alguns segundos (WELZ, SPERLING, 1999).

Com o objetivo de assegurar melhores condições de operação, Walter Slavin, em 1981, introduziu o conceito das condições STPF (do inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*). As condições STPF são um conjunto de requisitos instrumentais e operacionais e sua aplicação levam à otimização dos processos químicos e físicos que ocorrem no atomizador. As

condições STPF consistem na utilização de tubo de grafite revestido piroliticamente com platina de L'vov, para garantir um ambiente isotérmico na etapa de atomização. O aquecimento do tubo de grafite deve ocorrer de forma transversal para garantir um ambiente isotérmico. Na etapa de atomização é requerida uma alta velocidade de aquecimento e esta deve ocorrer com interrupção do fluxo de gás. O uso de modificadores químicos se faz necessário também como requisito das condições STPF, para facilitar a volatilização da matriz e também retardar a volatilização do analito. Cabe mencionar ainda que, as medidas de absorvância devem ser realizadas em função da área do pico e um sistema de correção de fundo deve ser utilizado (WELZ, SPERLING, 1999). Apresenta-se como ponto importante GF AAS a possibilidade de analisar amostras nos estados sólido, líquido ou gasoso (hidretos) sendo esta a principal vantagem da GF AAS frente às outras técnicas de análise instrumental.

3.3.1.1.1 Uso de modificadores químicos em GF AAS

Na GF AAS, quando a amostra é submetida ao programa de temperatura para eliminação da matriz orgânica, perdas do analito por volatilização podem ocorrer durante a etapa de pirólise. Dessa forma, o uso de substâncias capazes de estabilizar termicamente os analitos, conhecidas como modificadores químicos, é mandatório e faz parte das condições STPF como relatado anteriormente.

Os modificadores químicos são substâncias que sua atuação pode se dar tanto pela combinação com o analito, aumentando sua estabilidade térmica, como combinando-se com a matriz, aumentando a volatilidade dos concomitantes presentes, facilitando assim a separação da matriz na etapa de pirólise. Dentro deste contexto, ele deve estabilizar o analito a pelo menos 1000 °C, para garantir a total eliminação da matriz na etapa de pirólise. Além disso, também deve estar disponível em alto grau de pureza com intuito de evitar contaminações. Os modificadores químicos não devem afetar negativamente a sensibilidade da técnica e nem contribuir para absorção de

fundo, assim como seu uso não deve contribuir para um aumento dos limites de detecção. Vale mencionar ainda que sua aplicação deve ser possível a uma ampla variedade de matrizes e além disso, não deve contribuir para diminuição da vida útil do tubo de grafite (SCHLEMMER; WELZ, 1986; WELZ; SPERLING, 1999).

Existem dois tipos de modificação química: a modificação química convencional e a modificação química permanente. Na primeira o modificador é co-injetado com a amostra no atomizador, ou em caso de amostra sólida pode ser aplicado na plataforma antes ou após a pesagem da amostra. Uma mistura de soluções de nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) foi proposta por Schlemmer e Welz (1986) como modificador químico, é conhecida como o “modificador químico universal”, pois atua com eficiência para muitos analitos. Para a determinação de Cd, Tl e Pb alguns trabalhos publicados mostram a eficiência dos Pd e Mg na presença ou não de surfactantes como Triton X-100, como pode-se citar os trabalhos de BENTLIN et al. 2006; de JESUS et al., 2012; DUARTE et al., 2010; SCACCIA e ,2011; SILVA et al., 2004; TOROK, 2011. Também são exemplos de modificadores químicos convencionais soluções de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 e ácido cítrico.

Na modificação química permanente, é feito o recobrimento da superfície da plataforma ou da parede do forno de grafite, através de um tratamento térmico. Cabe mencionar que os modificadores permanentes apresentam algumas vantagens sobre os modificadores convencionais. Os modificadores químicos permanentes aumentam a velocidade de análise e também a vida útil do forno. Além disso, menores valores de brancos são obtidos quando estes modificadores são empregados (WELZ, SPERLING, 1999). Os elementos do grupo da platina (PGM) são muito empregados como modificadores químicos permanentes e são exemplos os metais irídio, rutênio, nióbio, tungstênio, ródio usados individualmente ou em diferentes combinações (BARALKIEWICZ; GRAMOWSKA, 2004; BIANCHIN et al., 2006; DROBOWOLSKI et al., 2010).

3.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Como evidenciado anteriormente, para ser compatível com a maioria das técnicas espectrométricas e análise elementar, uma das primeiras etapas da análise química consiste no preparo de amostra. Esta etapa deve ser criteriosamente escolhida e planejada, visto que é a etapa mais crítica da análise química e mais susceptível a erros sistemáticos.

Os métodos convencionais de análise normalmente empregam a decomposição completa ou parcial da matriz. Esta etapa de decomposição da amostra também chamada de etapa de abertura de amostra pode ser realizada tanto por via úmida (digestão ácida em sistema aberto ou fechado com auxílio de micro-ondas) como por via seca (calcinação ou fusão) com posterior dissolução. Desta forma as amostras são introduzidas nos espectrômetros em forma de solução (KRUG, 2010; MAGALHÃES; ARRUDA, 1998).

Os métodos de decomposição ácida com sistema convencional de bloco digestor são amplamente utilizados para realizar a abertura de diversas amostras. Uma vantagem desses métodos é a possibilidade de empregar massas de amostra relativamente maiores do que quando se utiliza sistemas fechados (FERREIRA *et al.*, 2013). No entanto, esses métodos fazem o uso de grandes quantidades de reagentes, normalmente mistura de ácidos como HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 o que leva à geração de um grande volume de resíduos perigosos. Cabe destacar que normalmente esses métodos são tediosos e requerem um longo tempo para decomposição das amostras, além do risco de contaminação pelo uso de sistema aberto. De acordo com Ferreira e colaboradores (2013), esses métodos não são indicados para determinação de analitos voláteis, e isso se deve às possíveis perdas de analito por volatilização que podem ocorrer durante a etapa de decomposição da amostra.

Uma alternativa aos sistemas convencionais de decomposição é o emprego da decomposição assistida por micro-ondas que apresenta algumas vantagens sobre os sistemas convencionais como: menor tempo requerido para decomposição, menor risco de contaminação, pois o sistema é fechado, menor risco de perda do analito por volatilização, sistemas de controle de temperatura e pressão do meio reacional (FERREIRA *et al.*, 2013; NOGUEIRA

et al., 2003). No entanto, a massa de amostra que pode ser empregada é limitada, pois a pressão interna dos frascos depende da pressão de vapor do ácido e também, da pressão resultante causada pelos produtos gasosos gerados nas reações de decomposição. Geralmente os equipamentos monitoram a pressão e a temperatura dos frascos de forma indireta, desta forma é necessário realizar a decomposição de amostras com o mesmo teor de carbono numa mesma batelada (NOGUEIRA *et al.*, 2003). Trabalhos publicados recentemente reportam que o uso da irradiação assistida por micro-ondas como forma de decomposição de amostras e também, como forma de procedimento de extração, vêm sendo empregados para determinação de diferentes elementos em matrizes ambientais (BETTIOL *et al.*, 2008; NEMAT *et al.*, 2010). O MAPA através da Instrução Normativa (IN) nº 20 de 2007 reconhece os métodos analíticos da Agência Americana de Proteção Ambiental (US EPA) 3050B, método de decomposição em sistema convencional de bloco digestor, e o método 3150, método de decomposição assistida por micro-ondas, como métodos de referência para determinação de elementos traço em amostras de fertilizantes, corretivos, substrato para plantas e remineralizadores de solo. No entanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens, como já citado anteriormente. Por estas razões, há um crescente interesse em desenvolver métodos analíticos que tenham como objetivo a simplificação das análises, principalmente no que diz respeito à diminuição de custos e minimização das etapas de preparo das amostras (FERREIRA *et al.*, 2010).

Desta maneira, com o intuito de se obter tais características, a introdução de amostra na sua forma sólida ou na forma de suspensão, são alternativas e ferramentas importantes na análise química que vem sendo utilizadas para determinar diversos elementos traço em diferentes matrizes (NOMURA; OLIVEIRA, 2010). A seguir será feita uma breve abordagem sobre a análise direta de sólidos e por suspensões com vistas à determinação de elementos traço em matrizes ambientais e geológicas.

3.4.1 Amostragem direta de sólidos

A amostragem direta de sólidos (DS, do inglês *direct sampling*) é uma importante alternativa aos métodos convencionais de preparo de amostras e vem sendo aplicada para determinação de elementos traço em materiais de alta pureza, materiais de difícil decomposição e em estudos de homogeneidade de materiais (BELARRA *et al.*, 2002). Apresenta muitas vantagens quando comparada aos procedimentos usuais de abertura de amostra como, por exemplo, a simplificação do pré-tratamento da amostra, uma vez que na maioria das vezes apenas um procedimento de moagem e secagem é necessário. De acordo com Vale e colaboradores (2006), as principais vantagens da DS são o tempo reduzido no preparo da amostra, aumentando assim a frequência analítica, maior precisão devido a menores erros relacionados à perda do analito, menor risco de contaminação, maior sensibilidade devido à ausência de diluição, possibilidade do uso de padrões aquosos para calibração e, além disso, não gera resíduos tóxicos e corrosivos.

Cabe destacar que embora apresente diversas vantagens, para que possa ser empregada com sucesso alguns critérios precisam ser considerados. Um desses fatores é a massa de amostra a ser introduzida no atomizador. Esta característica pode se tornar ponto crítico influenciando diretamente na precisão dos resultados analíticos, já que o analito pode não estar distribuído de forma homogênea nas diferentes alíquotas usadas para análise. Ainda que o fato de poder utilizar uma pequena quantidade de amostra também seja considerada uma vantagem (NOMURA; OLIVEIRA, 2010).

De acordo com Nomura e Oliveira (2010) que fizeram uma abordagem sobre a análise direta de sólidos, normalmente massas muito pequenas (< 100 mg) tendem a comprometer a homogeneidade do material. Outro fator importante é a homogeneidade da amostra. Como foi dito anteriormente, os analitos podem estar distribuídos de forma heterogênea em toda sua extensão principalmente em materiais como solos, rochas e sedimentos que geralmente apresentam composições bastante heterogêneas. De acordo com Welz e colaboradores (2007) a imprecisão de resultados devido à falta de

homogeneidade das amostras faz com que um maior número de determinações seja necessário.

Muitos trabalhos publicados na literatura têm demonstrado as potencialidades da DS, associada às técnicas de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, na determinação de diversos elementos traço como Cd, Pb, Tl, Mn, Co, Cu, entre outros, em matrizes complexas como alimentos (ARAÚJO *et al.*, 2008; OLESZCZUK *et al.*, 2007), polímeros (DUARTE *et al.*, 2010), tintas (BENTLIN *et al.*, 2007) e materiais biológicos (NOMURA *et al.*, 2005). A presença de metais com potencial tóxico também são amplamente investigadas usando esta técnica em matrizes ambientais como solos, sedimentos e lodo (BELARRA *et al.*, 2000, 2003; SAHUQUILLO *et al.*, 2003; TOROK; ZEMBERYOVÁ, 2011), carvão (MAIA *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2004; TOROK; ZEMBERYOVÁ, 2012; VALE *et al.*, 2001), petróleo (DAMIN *et al.*, 2009; de JESUS *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2007) e biomassa (DUARTE *et al.*, 2013).

A partir do que foi exposto fica evidente que a análise DS pode ser empregada com sucesso para determinar os mais diversos elementos, em diferentes tipos de amostras e com as mais diversas finalidades. No entanto, não se encontra relatos na literatura, até o presente momento sobre a determinação de elementos traço como Cd, Pb e Tl em amostras de subprodutos de xisto empregando análise direta via GF AAS.

3.4.2 Amostragem direta de suspensões

A amostragem direta de suspensões (SIS, do inglês *slurry sampling*) vem sendo empregada como uma alternativa aos métodos de decomposição de amostras. Cabe destacar que a técnica combina as vantagens da análise direta de sólidos e de líquidos, tornando possível a simplificação das etapas da análise química. Entre as principais características que tornam a análise de suspensões bastante atrativa podemos citar: diminuição do tempo de preparo de amostras e menor consumo de ácidos concentrados, quando comparada aos métodos convencionais; menor possibilidade de perda do analito por

volatilização ou pela formação de resíduos insolúveis; menor possibilidade de contaminação e a possibilidade do uso de padrões aquosos para calibração (FELIPE-SOTELO *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2010). Outra vantagem é com relação à concentração da suspensão, que pode ser facilmente alterada de modo à medida do analito de interesse fique dentro da faixa útil da curva de calibração (VALE *et al.*, 2006).

Existem, obviamente, alguns inconvenientes na análise SIS que podem comprometer a exatidão e a precisão dos resultados. De acordo com Junior e Krug (2010) o tamanho de partícula é um fator que deve ser observado, pois em alguns casos a SIS exige que o tamanho de partícula seja inferior a 30 µm devido à falta de homogeneidade de muitos materiais. No entanto, de acordo com Vale e colaboradores (2006), a falta de homogeneidade das amostras nem sempre pode ser contornada com a redução do tamanho de partícula, pois muitas vezes está relacionada com a não homogeneidade das amostras naturais.

Além disso, a estabilidade da suspensão também é um fator relevante, pois normalmente o material em suspensão após algum tempo tende a sedimentar, e isto pode afetar a precisão dos resultados analíticos (JUNIOR ; KRUG, 2010). A extração dos analitos para fase líquida também é um ponto a ser observado (VALE *et al.*, 2006). Neste contexto, a escolha do diluente é uma etapa importante em SIS pois, além deste agir como um meio que propicia a suspensão das partículas da amostra, pode atuar também como agente de extração. Isto pode acarretar em uma melhor precisão do método (BORGES, 2012). O ácido nítrico é o diluente mais utilizado em amostras tanto de origem orgânica como de origem inorgânica (CAL-PRIETO *et al.*, 2002; MAGALHÃES; ARRUDA, 1998).

Muitos trabalhos são relatados na literatura usando a SIS na determinação de elementos traço via GF AAS em diferentes tipos de matrizes ambientais como carvão (BIANCHIN *et al.*, 2006; SCACCIA; MECOZZI, 2012; SILVA *et al.*, 1999), sedimentos, solos e lodos (BARALKIEWSKI *et al.*, 2004; DOBROWOLSKI *et al.*, 2001, 2010, 2012, 2013; FELIPE-SOTELO *et al.*, 2004; LOPEZ-GARCIA *et al.*, 2003, 2004; SÁVIO *et al.*, 2010;), assim como em fertilizantes e amostras geológicas (BORGES *et al.*, 2011, 2014).

Araújo e colaboradores (2008) também empregaram SIS para determinação de Cd em farinha de trigo. Recentemente o uso da SIS foi relatada por Andrade e colaboradores (2014) para determinar Cd e Pb em amostras de mel. Assim como na DS, a SIS também vem sendo empregada com sucesso para determinar muitos elementos em diferentes tipos de amostras. Porém, também não se encontra relatos na literatura sobre a determinação de elementos traço como Cd, Pb e Tl em amostras dos subprodutos do xisto empregando SIS via GF AAS. Diante disso, fica evidente a potencialidade métodos de amostragem direta para determinação de Cd, Tl e Pb em amostras de xisto retornado e finos de xisto.

3.5 PARÂMETROS DE DESEMPENHO ANALÍTICO

Para assegurar que um método analítico produz resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida as características de desempenho do método podem ser estabelecidas através dos parâmetros de desempenho analítico. Normalmente são avaliados parâmetros como limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*), limite de quantificação (LOQ; do inglês *limit of quantification*), massa característica (m_0), linearidade e coeficiente de correlação das curvas de calibração, exatidão e precisão.

O limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) definido como a concentração mínima de uma substância medida que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com uma dada certeza analítica. O limite de detecção é, normalmente, determinado da seguinte maneira: $LOD = 3\sigma / s$; em que σ é o desvio padrão de dez medidas do branco analítico e s é o coeficiente angular da curva analítica. O coeficiente angular também é utilizado para medida de sensibilidade do método (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995).

O limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) pode ser definido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com um nível aceitável de precisão e exatidão, utilizando um determinado procedimento experimental. O limite de

quantificação é obtido por: $LOQ = 10\sigma / s$; em que σ é o desvio padrão das medidas do branco analítico e s , como mencionado acima, é o coeficiente angular da curva analítica (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995).

De acordo com INMETRO (2007), a linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração. Para realizar a quantificação, é necessário conhecer a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade pode ser através da calibração externa, obtida pelo uso do emprego de soluções de calibração contendo diferentes concentrações do analito que se quer determinar. Assim, a linearidade é formulada como expressão matemática e usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real.

A expressão matemática que relaciona as duas variáveis, resposta medida e concentração, é dada pela equação da reta que é obtida pela interpolação das duas variáveis x e y : $y = ax + b$.

Onde:

y = resposta medida (absorvância);

x = concentração;

a = inclinação da curva de calibração = sensibilidade;

b = interseção com o eixo y , quando $x = 0$

O coeficiente de correlação (r) é usado para indicar o quanto pode ser considerada adequada a reta como modelo matemático. Quanto mais o “ r ” se aproximar de “um” (1) maior é a correlação entre a resposta medida e a concentração (INMETRO, 2007).

Como os desvios da linearidade são muitas vezes difíceis de serem detectados visualmente, a linearidade desta curva foi avaliada por meio do cálculo dos resíduos entre os valores medidos e os valores calculados a partir da equação de regressão, calculados de acordo com Equação (1). O cálculo foi realizado para cada ponto da curva de calibração e o valor de $T_{calculado}$ foi comparado com o valor de $T_{crítico}$ unicaudal ao nível de 95% de confiança (INMETRO, 2007).

$$T_{calculado} = \frac{\text{resíduo}}{sr \sqrt{N}} \quad \text{Equação (1)}$$

A exatidão do método é verificada pelo grau de concordância entre o resultado encontrado e o valor verdadeiro. Pode ser obtida mediante uso de material de referência certificado, comparação de métodos ou ensaios de recuperação (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995).

A precisão é verificada pela dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Pode ser expressa pela estimativa do desvio padrão (sd) ou estimativa do desvio padrão relativo (RSD) (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995).

A massa característica (m_0), é definida como a massa de analito necessária para produzir um sinal de absorvância integrada de 0,0044 s, que também é uma forma de avaliar a sensibilidade do método (WELZ, SPERLING, 1999).

4 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho, bem como os procedimentos empregados para o preparo e análise das amostras. Previamente à determinação dos analitos por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, diferentes procedimentos de preparo de amostra foram realizados, tanto os procedimentos para os métodos de amostragem direta, como a decomposição por via úmida utilizando um sistema convencional de bloco digestor e a decomposição assistida por micro-ondas para realizar a comparação com os métodos propostos. A Figura 3 mostra um fluxograma do preparo de amostra pelos diferentes métodos empregados neste trabalho.

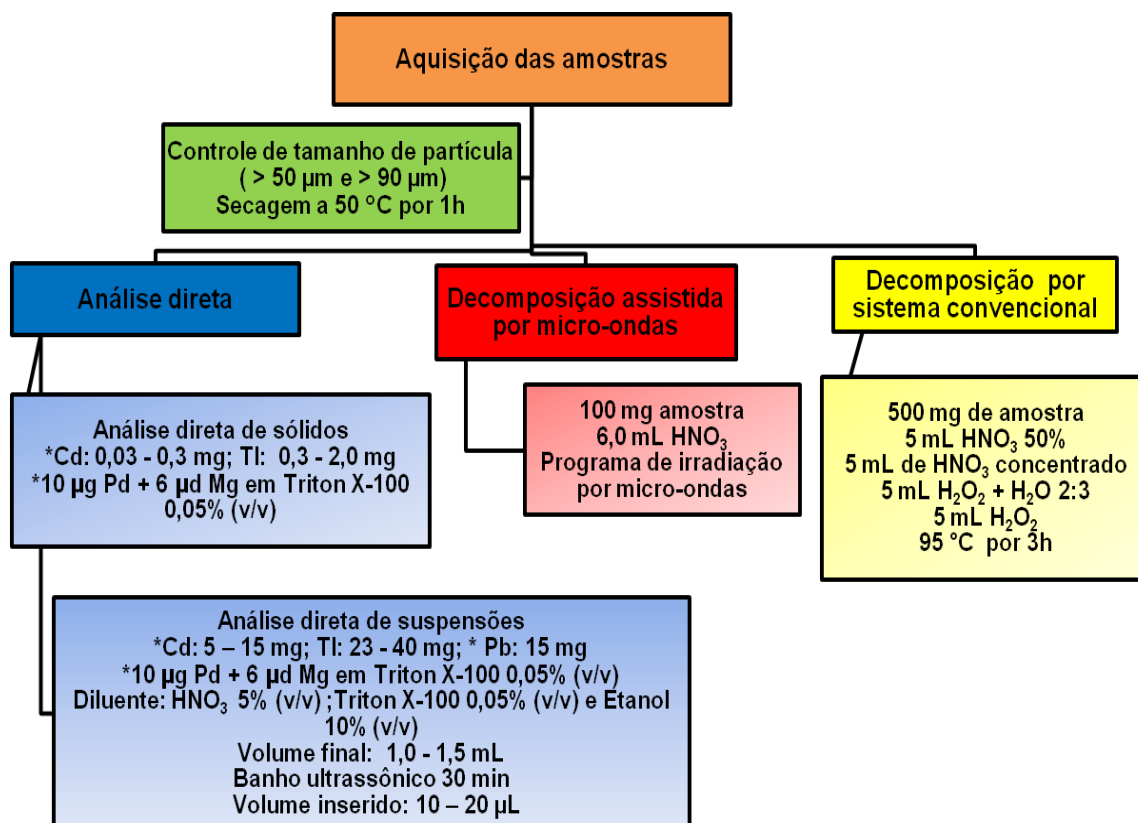


Figura 3: Fluxograma de preparo de amostras empregando diferentes métodos.

4.1 Lavagem e descontaminação dos materiais

Todo o material utilizado para o preparo e armazenamento de amostras e soluções analíticas foi lavado com detergente, enxaguado com água destilada, preenchido com solução de HNO₃ 1,4 mol L⁻¹ por até 48 horas para descontaminação e novamente enxaguado com água purificada.

4.2 Instrumental

A determinação de Cd e TI nas amostras de xisto retornado, finos de xisto, fosforita, zeolita e piroxenito foi realizada utilizando um espectrômetro de

absorção atômica Zeenit 650 P (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com tubo de grafite com aquecimento transversal. A determinação de Pb em amostras de xisto retornado e finos de xisto foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica Varian GT120 com tubo de grafite com aquecimento longitudinal. Ambos os espectrômetros são equipados com corretor de fundo baseado no Efeito Zeeman, e o campo eletromagnético empregado foi de 0,8 Tesla. Como fonte de radiação, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco com corrente de 3 mA e slit de 0,8 nm para Cd e Pb e 4 mA e slit 0,5 nm para Tl. As linhas analíticas utilizadas foram 228,8 nm para Cd, 283,3 nm para Pb e 276,8 nm para o Tl.

Para comparação dos métodos propostos da análise direta, a determinação de Cd, Tl e Pb foram realizadas por ICP-MS, utilizando Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX). O espectrômetro foi equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc.), usando uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc.) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). A otimização dos parâmetros instrumentais utilizados para estas determinações, incluindo vazão do gás de nebulização, voltagem da lente iônica e alinhamento da tocha, foi feita de acordo com as recomendações do fabricante. Os experimentos empregando DS-GF AAS foram realizados utilizando tubos de grafite recobertos piroliticamente (Analytik Jena AG, Part number: 407 – 152.316) e plataforma de amostragem sólida (Analytik Jena AG, Part number: 407 – 152.023). Para SIS-GF AAS foi utilizado tubo de grafite sem plataforma para determinação de Tl (Analytik Jena AG, Part number: 407 – 152.315) para determinação de Cd, foram utilizados tubo de grafite com plataforma (Analytik Jena AG, Part number: 407- A81.026). Para a determinação de Pb foram utilizados tubos de grafite com plataforma integrada (Varian, Part number 63-1000026-00).

Para pesagem das amostras foi utilizada uma micro-balança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha). As amostras utilizadas para análise direta de sólidos foram pesadas diretamente nas plataformas e inseridas no atomizador com acessório de amostragem sólida manual SSA 5 (Analytik Jena AG, Jena,

Alemanha). As demais amostras foram injetadas no atomizador com amostrador automático (MPE 60, Jena AG, Jena, Alemanha).

Para SIS, utilizou-se um banho ultrassônico Marca Unique (Modelo USC 1850). Para a decomposição das amostras via úmida, foram utilizados um sistema pressurizado com aquecimento por radiação de micro-ondas (Multiwave 3000[®] Anton Paar, Áustria) e um sistema de decomposição convencional (Marconi Modelo MA-4025, São Paulo, Brasil). Argônio com grau de pureza 99,99% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga com fluxo de 2 L min⁻¹ durante todas as etapas, exceto na etapa de atomização quando o fluxo de gás foi interrompido.

O programa de temperatura do GF AAS empregado para determinação de Cd, Tl e Pb nas amostras investigadas é apresentado na Tabela 2. A avaliação do sinal analítico foi feita em função da absorvância integrada (área do pico).

TABELA 2: Programa de aquecimento do GF AAS para determinação de Cd, Pb e Tl empregando diferentes métodos de preparo de amostras

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Patamar / s
Secagem 1	90 ^{b,d}	15	20
Secagem 2	120	5	10
Secagem 3	150	5	30
Pirólise	500 ^a ; 800 ^b ; 900 ^{c,d,e}	300	30; 40 ^c
Atomização	1700 ^{a,b} ; 1800 ^{c,d,e}	3000	6
Limpeza	2300	1000	4

^aCd DS–GF AAS; ^bCd SIS–GF AAS; ^cTl DS–GF AAS; ^dTl SIS–GF AAS; ^ePb SIS–GF AAS

Fluxo de Argônio 2 L min⁻¹ interrompido na etapa de atomização

4.3 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18 MΩ cm⁻¹), obtida pelo sistema de ultra purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Foram utilizados reagentes de grau analítico como o H₂O₂, Etanol,

Isopropanol, Triton X-100 (Merck, Darmstadt, Alemanha), e HNO_3 (Synth, Diadema, SP, Brasil), sendo esse último purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em destiladores de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Soluções analíticas de referência de Cd, Tl e Pb em meio de HNO_3 $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas após sucessivas diluições das soluções estoques de 1000 mg L^{-1} (Titrisol, Merck). Os modificadores químicos usados foram preparados por diluição de soluções contendo 10 g L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Merck). Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno descontaminados.

4.4 Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas amostras de xisto retornado (XR) e finos de xisto (FX) bem como outras rochas que possuem potencial uso na agricultura denominadas: piroxenito, fosforita e zeolita. As amostras de XR e FX são provenientes do processo Petrosix® e como já descrito anteriormente, o xisto é uma rocha de origem sedimentar. A rocha piroxenito é uma rocha plutônica ultramáfica, composta essencialmente por piroxênios e quantidades menores de olivina magnesiânica identificada na localidade de Passo do Ivo, São Gabriel-RS. A zeolita é uma rocha que pode ser encontrada em uma grande diversidade de ambientes geológicos preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente em lavas basálticas. A zeolita stilbita utilizada neste trabalho foi obtida na Pedreira Ouro Preto em Santa Cruz do Sul-RS. A amostra fosforita é uma rocha alcalina (carbonatito) de origem ígnea proveniente do Complexo Alcalino de Anitápolis-SC. O carbonatito que predomina é do tipo Sôvito (>90% de calcita) e o do tipo rauhaugito (> 90% de dolomita). O teor médio de P_2O_5 é de 4,3%. Todas as amostras de rochas foram cedidas pelo Projeto Xisto Agrícola da Embrapa Clima Temperado – Pelotas-RS.

Para verificar a exatidão dos métodos propostos foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados (CRM):

- National Bureau of Standards Certificate of Analysis - Standard Reference Material NIST 2704 - Buffalo River Sediment;
- National Research Council – NRCC BCSS1-Sediment.

4.5 Preparo de amostras

4.5.1 Preparo de amostras para DS e SIS

As amostras utilizadas para DS e SIS foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu na cominuição do tamanho de partícula a qual foi feita através da maceração das mesmas em um gral de ágata. Para o controle do tamanho das partículas foram utilizadas malhas de poliéster que permitem a passagem de partículas com tamanho $< 50 \mu\text{m}$ e $< 90 \mu\text{m}$. As amostras foram maceradas até que todas as partículas atingissem o tamanho adequado ($< 50 \mu\text{m}$). Cabe destacar que para as amostras fosforita, piroxenito e zeolita o menor tamanho de partícula que pode ser atingido foi $< 90 \mu\text{m}$.

As amostras foram secas em estufa a 50°C por 1 h e após este procedimento foram, acondicionadas em frascos de polipropileno e mantidas em dessecador até o momento da análise. Para determinação de Cd e Tl por DS as amostras foram pesadas diretamente na plataforma de grafite de acordo com a concentração dos analitos nas diferentes amostras. Na determinação dos analitos por DS foram utilizadas massas entre 0,03 e 0,3 mg para determinar Cd e massas que variaram entre 0,3 e 2,0 mg para determinar Tl. O procedimento foi executado utilizando seis replicatas.

Para o preparo das suspensões foram utilizadas massas entre 5 mg e 15 mg para determinação de Cd, 15 mg para determinação de Pb e para determinação de Tl entre 23 e 40 mg. As amostras foram previamente maceradas e secas, foram pesadas seis replicatas diretamente nos copos do amostrador automático do GF AAS. Foram adicionados 1,5 mL de diluente preparo conforme o procedimento descrito por Borges e colaboradores (2011) que consiste em HNO_3 5% (v/v), etanol 10% (v/v) e Triton X-100 0,05% (v/v), a este diluente foram adicionadas 5 gotas de isopropanol (para cada 50 mL de

diluyente) para evitar a formação de espuma na suspensão. Para o CRM NRCC BCSS1 foi adicionado 1,0 mL de diluyente. As concentrações finais das suspensões foram de 0,33% (m/v) para Cd, 1,0% (m/v) para Pb e 2,7% (m/v) para TI 1,5 % (m/v) para CRM NRCC BCSS1 e CRM NIST 2704. As suspensões foram preparadas em triplicata e sonicadas por 30 minutos em banho ultrassônico. As amostras foram agitadas manualmente, com auxílio de uma pipeta, por 30 segundos antes de cada medida. Foram inseridos volumes entre 10 µL e 20 µL das suspensões no atomizador e foram realizadas seis medidas de cada replicata.

4.5.2 Métodos de decomposição por via úmida

Para comparação dos resultados da análise direta como também para avaliar a exatidão dos métodos propostos, dois métodos de preparo de amostras via úmida foram realizados um deles empregando decomposição ácida assistida por micro-ondas. O outro método foi usando um sistema convencional em bloco digestor que é o procedimento de referência indicado pelo MAPA para determinação de elementos traço em fertilizantes, condicionadores de solos e substratos para plantas (método US EPA 3050B).

4.5.2.1 Preparo de amostras utilizando decomposição ácida assistida por micro-ondas

Para realização deste procedimento foram utilizadas 100 mg de amostra que foram dispensadas em frascos de quartzo com capacidade de 80 mL, as quais foi adicionado 6,0 mL de HNO₃ concentrado. As amostras foram submetidas ao seguinte programa de irradiação por micro-ondas: i) 200 W de potência por dois minutos; ii) 500 W de potência por cinco minutos; iii) 800 W de potência por cinco minutos; iv) pressão máxima do sistema: 80 bar. Após resfriamento e abertura do sistema as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno e avolumadas a 30 mL com água ultrapura.

4.5.2.2 Preparo de amostra utilizando método US EPA 3050B

Uma massa de aproximadamente 500 mg de amostra foi utilizada neste procedimento. As amostras foram dispensadas em tubos vidro borossilicato, com capacidade de 80 mL. Inicialmente foram adicionados às amostras 5,0 mL de HNO₃ 50% (v/v) e levados ao aquecimento em bloco digestor a 95°C ± 5°C por 15 minutos. Os frascos foram fechados com auxílio de vidros de relógio para minimizar quaisquer perdas que pudessem ocorrer em decorrência da vaporização dos analitos presentes nas amostras.

Após resfriamento foi adicionado 5,0 mL de HNO₃ concentrado e levados novamente a aquecimento em bloco digestor a 95°C ± 5°C, por aproximadamente 30 minutos. Este procedimento foi repetido até que não houvesse mais a formação de fumaça marrom de óxido nítrico, indicando a reação completa com HNO₃. Após o sistema resfriar, foram adicionados 5 mL de uma solução contendo H₂O + H₂O₂ 2:3. Alíquotas de 1,0 mL de H₂O₂ até cessar a efervescência, não ultrapassando 5,0 mL no total.

As amostras foram novamente aquecidas a 95°C ± 5°C sem ebulição até a redução de volume para 5,0 mL. Posteriormente, os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos de 25 mL e completou-se volume com água ultrapura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados do desenvolvimento de métodos para determinação de Cd, Tl e Pb em amostras dos subprodutos do xisto usando a amostragem direta. Para Cd e Tl foram efetuadas a amostragem direta de sólidos assim como a amostragem direta de suspensões. Para determinação de Pb, investigou-se apenas a análise de suspensões. Além destes, serão apresentados os resultados comparativos usando métodos de decomposição via úmida das amostras. Os resultados foram divididos e estão descritos de acordo com o analito.

Cabe ressaltar que os procedimentos realizados para o desenvolvimento de métodos para determinação de Cd e Tl, foram realizados no Laboratório de Análises de Traços da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o apoio do grupo coordenado pela Prof. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale. O desenvolvimento de método para determinação de Pb foi realizado na Central Analítica da Embrapa Clima Temperado–Pelotas/Rs, com o apoio do Projeto Xisto Agrícola. As análises por ICP-MS foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas, Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria, com o apoio do grupo coordenado pelo Prof. Dr. Érico M. M. Flores.

5.1 Desenvolvimento de método para determinação de Cd em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS

5.1.1 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Cd por DS-GF AAS

O estabelecimento dos parâmetros instrumentais e de medida para determinação de Cd por DS tais como programa de temperatura, tempo, taxa de aquecimento, uso de modificador químico foi realizado com a solução padrão aquosa de Cd de 25 pg em HNO_3 0,014 mol L^{-1} , com a amostra xisto retornado (XR) e também com o material de referência certificado CRM NRCC BCSS1. Cabe destacar que embora a amostra finos de xisto (FX) apresente maior carga orgânica que a amostra XR, uma vez que não passou pelo processo de retorta, foi utilizada a amostra XR para os estudos preliminares empregando DS, a amostra FX deixa uma grande quantidade de resíduo na plataforma após cada medida.

Com base nos dados reportados na literatura (de JESUS *et al.*, 2012; TOROK; ZEMBERYOVÁ, 2011; VALE *et al.*, 2001; WELZ, SPERLING 1999) foram feitos alguns estudos preliminares acerca da temperatura de pirólise que deve ser utilizada para as amostras de xisto para dar início à otimização do método, com e sem o uso da mistura de Pd e Mg como modificador químico. Foram investigadas como temperaturas de pirólise e atomização respectivamente 500 °C e 1700 °C. É importante salientar que o modificador químico, quando utilizado, foi adicionado sempre sobre a amostra após a sua pesagem, utilizando um volume de 10 μL de uma solução 0,1% (v/v) / Mg 0,06% (v/v) em 0,05% (v/v) de Triton X-100. O programa de aquecimento requereu duas etapas de secagem para uma adequada precisão o qual consta na Tabela 2.

5.1.1.1 Estudo de massa de modificador químico Pd/Mg

O emprego de modificadores químicos na determinação de analitos voláteis como o Cd é uma prática necessária da técnica de GF AAS, conforme descrito anteriormente, para algumas matrizes complexas como é o caso das amostras de subprodutos de xisto. O estudo da quantidade de massa de modificador químico que é necessária à estabilização térmica do Cd é apresentado na Figura 3. O estudo foi realizado inserindo diferentes alíquotas (0 a 15 µL) de uma solução de Pd 0,1% (v/v) / Mg 0,06% (v/v) em 0,05% (v/v) de Triton X-100, sobre a amostra que foi previamente pesada diretamente na plataforma, e logo após submetida ao programa de temperatura do GF AAS que consta na Tabela 2. Para avaliar a qual a massa de modificador químico que deve ser empregada, levou-se em consideração tanto a sensibilidade (maior valor de absorvância integrada) como o perfil do sinal analítico.

Pode-se observar que para o padrão aquoso há uma diminuição significativa do valor de absorvância integrada, em torno de 30%, pela adição de 5 µg de Pd e 3 µg de Mg. Com adições maiores, entretanto, o sinal analítico se mantém estável. Com a amostra de XR e com o CRM NRCC BCSS1, não houve variação significativa do sinal analítico com o aumento da massa de modificador. No entanto, devido a um pequeno aumento na sensibilidade, utilizou-se uma solução de 10 µg Pd + 6 µg Mg + TritonX-100 0,05% (v/v) como modificador químico no restante dos experimentos.

Os resultados obtidos demonstram que embora uma maior sensibilidade seja obtida sem o uso de modificador químico para o padrão aquoso, o perfil analítico do Cd é simétrico para a amostra e material de referência apenas na presença do modificador 10 µg Pd(NO₃)₂ + 6 µg Mg(NO₃)₂ em Triton X-100 0,05% (v/v), como pode ser observado na Figura 5. A presença de Triton X-100 também foi avaliada, mostrando uma melhora significativa na precisão quando seu uso é empregado na solução do modificador químico.

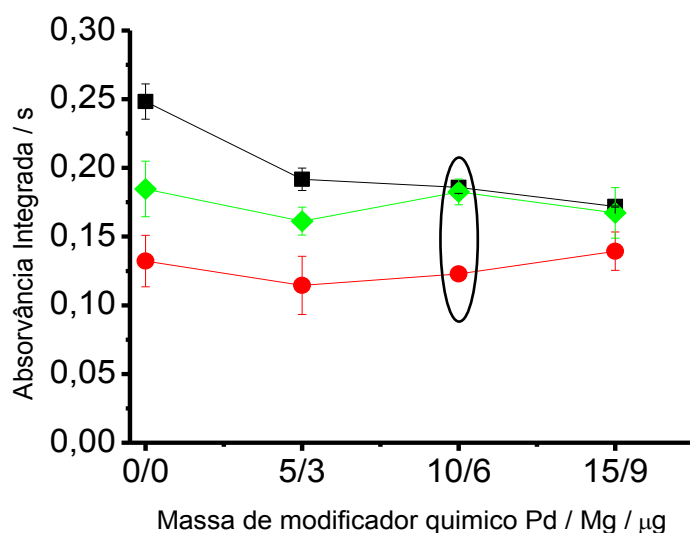


Figura 4: Otimização da massa de modificador Pd / Mg: (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvância integrada normalizada para 0,1 mg (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvância integrada normalizada para 0,1 mg T_p : 500 °C, T_a : 1700 °C

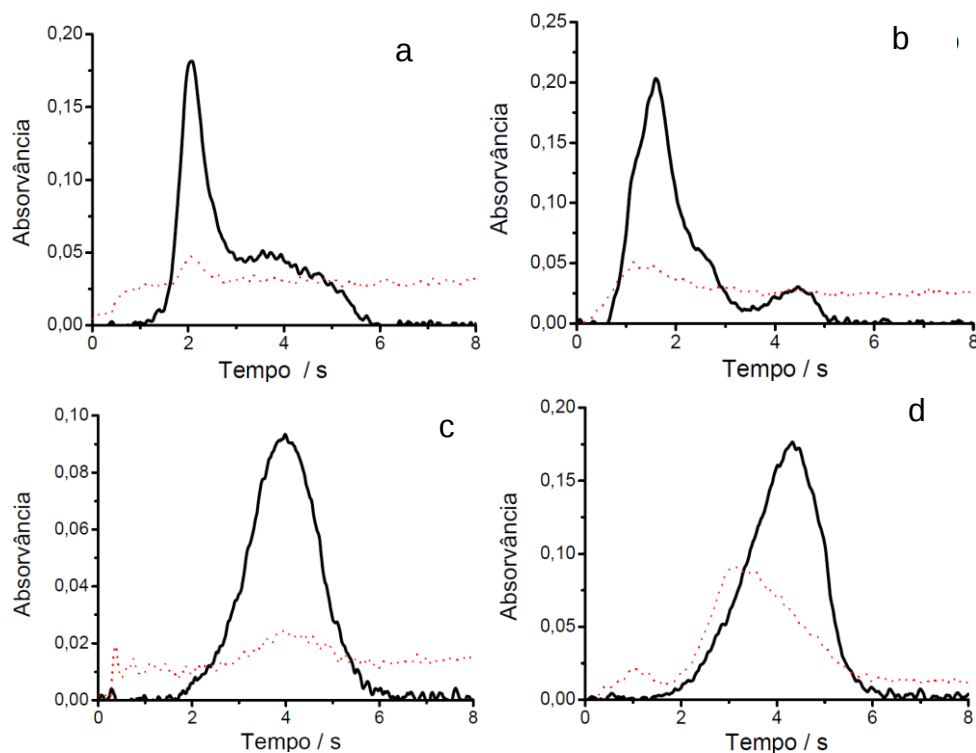


Figura 5: Sinais de absorvância Cd (—) e BG (---) em: (a) xisto retornado 0,109 mg e (b) CRMNRCC BCSS1 0,149 mg sem modificador químico; (c) xisto retornado 0,048 mg e (d) CRM NRCC BCSS1 0,095 mg; utilizando 10 μg Pd + 6 μg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico; T_p : 500 °C, T_a : 1700 °C.

5.1.1.2 Estudo das condições térmicas para determinação de Cd por DS-GF AAS

Após o estudo da massa de modificador químico, foram construídas as curvas de pirólise (Figura 5) e atomização (Figura 6) utilizando solução padrão aquoso de 25 pg de Cd em HNO_3 , $0,014 \text{ mol L}^{-1}$, CRM NRCC BCSS1 e a amostra de XR. Para avaliar as condições de temperatura de pirólise e atomização, levou-se em consideração tanto a sensibilidade (maior valor de absorvância integrada) como o perfil do sinal analítico.

Pode-se observar pela Figura 6 que o padrão aquoso de Cd, apresenta uma sensibilidade maior em 300°C , porém sem diferença significativa, permanecendo num patamar até 900°C . A amostra de XR mostra um aumento na sensibilidade com ao aumento da temperatura de pirólise até 600°C . Após esta temperatura há uma significativa diminuição do sinal analítico. O material de referência certificado NRCC BCSS1 mostra uma maior sensibilidade com a temperatura de 500°C , e tendo esta sensibilidade diminuída significativamente após 600°C .

Embora o padrão e a amostra de XR tenham mantido um patamar entre 1500°C e 1700°C (Figura 7), com adequado perfil analítico, o material de referência NRCC BCSS1 mostrou maior sensibilidade em 1700°C . Escolheu-se, então, como condições ideais para determinação de Cd as temperaturas de pirólise e atomização respectivamente de 500°C e 1700°C .

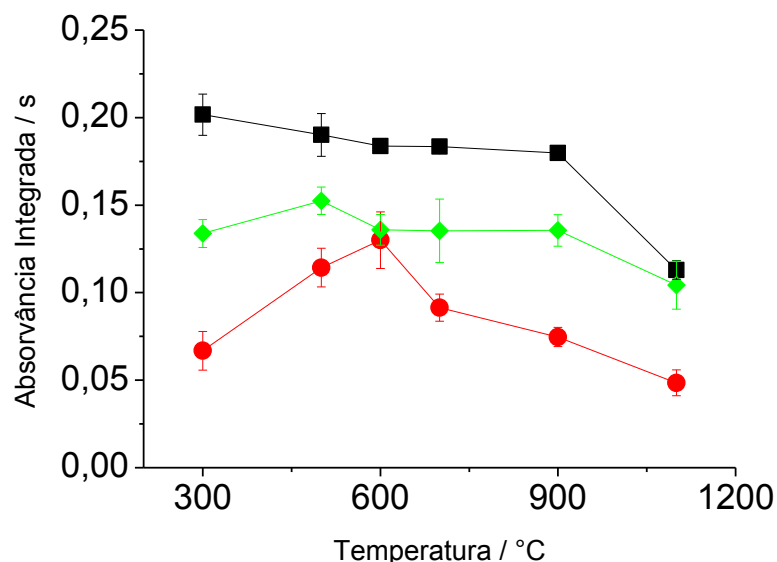


Figura 6: Curva de pirólise para (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvância integrada normalizada para 0,1 mg; (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvância integrada normalizada para 0,1 mg; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico por DS–GF AAS T_p : 500 °C; T_a : 1700 °C.

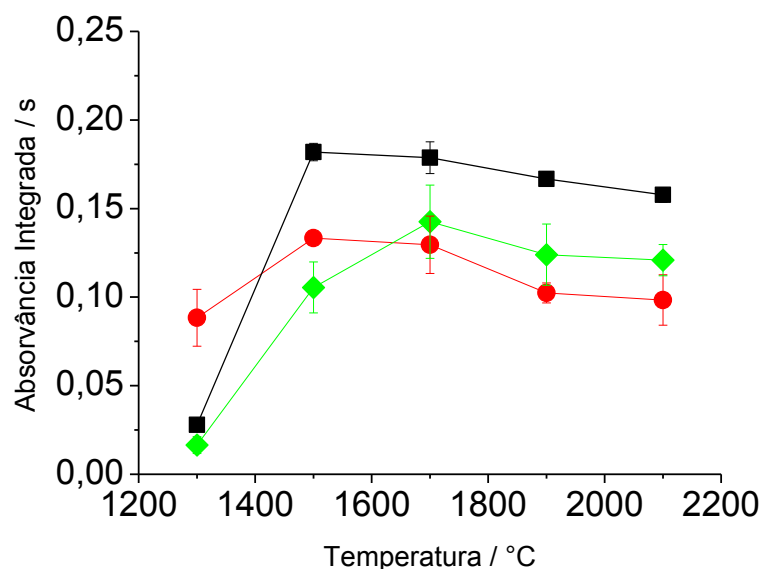


Figura 7: Curva de atomização para: (■) 25 pg de Cd; (●) xisto retornado absorvância integrada normalizada para 0,1 mg; (◆) CRM NRCC BCSS1 absorvância integrada normalizada para 0,1 mg; utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico por DS – GF AAS T_a : 1700 °C T_p : 500 °C.

5.1.1.3 Estudo de massa de amostra

Com o objetivo de avaliar a influência da massa de amostra na linearidade da resposta do sinal analítico para determinação de Cd em subprodutos de xisto usando a DS, foram realizadas medidas nas condições otimizadas anteriormente variando-se a massa de amostra. A Figura 8 mostra os resultados do estudo realizado com a amostra de XR. Foram pesadas massas entre 0,02 mg e 0,18 mg. De acordo com os resultados obtidos nota-se que não existe uma influência negativa na linearidade de resposta da absorvância integrada para as massas de amostras investigadas.

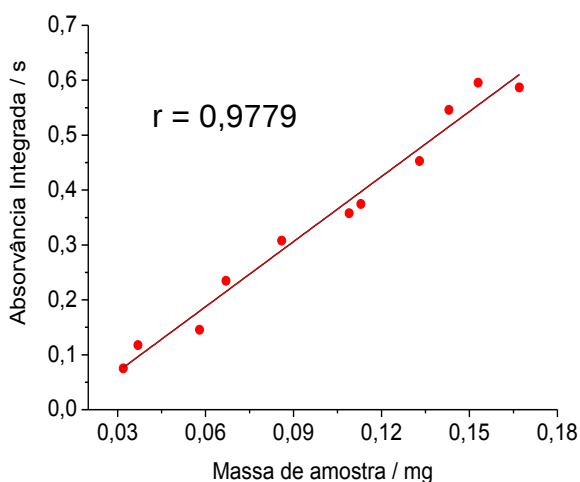


Figura 8: Influência da massa de amostra de XR na linearidade da resposta da absorvância integrada para determinação de Cd utilizando 10 μg Pd + 6 μg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por DS–GF AAS; T_p 500 °C; T_a 1700 °C.

5.1.2 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de Cd por SIS-GF AAS

O estabelecimento dos parâmetros experimentais para análise direta de suspensões foi realizado levando em consideração as condições de medidas como o uso de modificador químico, programa de secagem do GF AAS, taxa de aquecimento e tempo, já otimizadas para a determinação de Cd empregando amostragem direta de sólidos. No entanto foram estabelecidas curvas de pirólise e atomização.

5.1.2.1 Estudo das condições térmicas para determinação de Cd por SIS-GF AAS

As curvas de pirólise e atomização foram construídas como padrão de 25 pg de Cd em HNO_3 0,014 mol L^{-1} e com a amostra finos de xisto. A Figura 9 mostra as curvas de pirólise e atomização para o padrão de Cd e a suspensão de FX. Pode ser visto na Figura 9 que o padrão de Cd é estável até 900 °C e a amostra até 800 °C, após esta temperatura há uma perda significativa de sensibilidade, assim 800 °C de pirólise foi a condição escolhida por ser a maior temperatura de pirólise que pode ser utilizada neste caso. A Figura 10 mostra também que temperaturas de atomização entre 1300 °C e 1700 °C não há diferença em sensibilidade para a amostra, porém o perfil do sinal analítico é mais simétrico em 1700 °C e o sinal de background diminui (Figura 11). Para o padrão, embora a sensibilidade diminua de 1500 °C para 1700 °C essa queda não é significativa, logo esta foi a condição compromisso estabelecida para análise direta de suspensões e para os outros métodos comparativos.

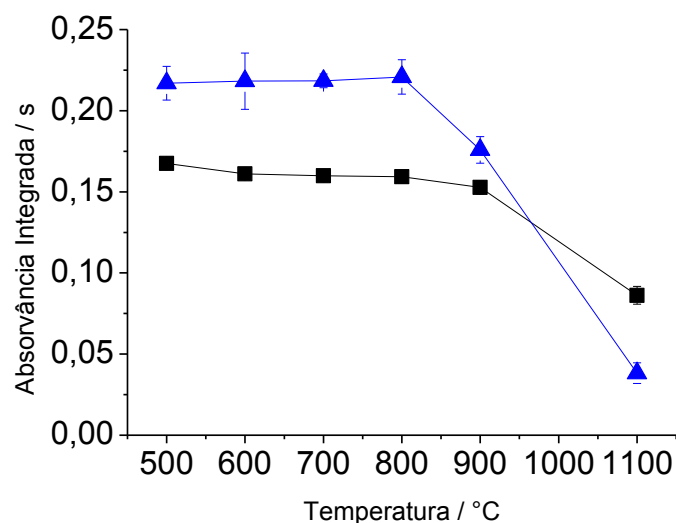


Figura 9: Curva de pirólise para (■) padrão 25 pg Cd; (▲) FX suspensão 0,33% (m/v) utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por SIS–GF AAS. T_a : 1700°C.

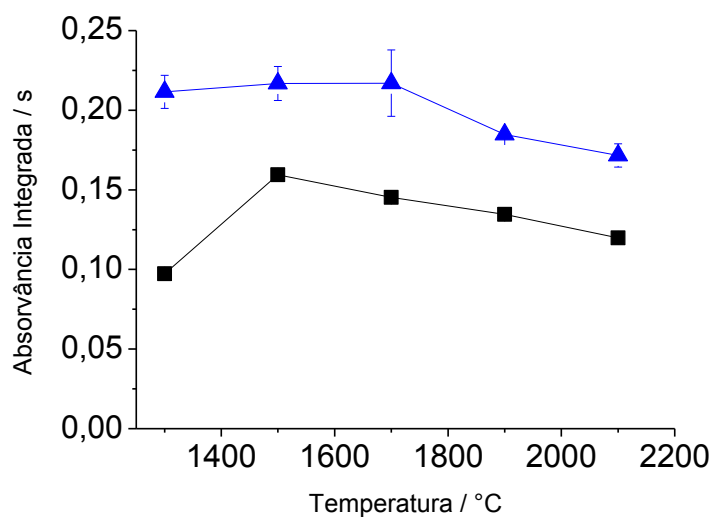


Figura 10: Curva de atomização para: (■) padrão 25 pg Cd; (▲) FX suspensão 0,33% (m/v); utilizando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico por SIS–GF AAS; T_p : 800 °C.

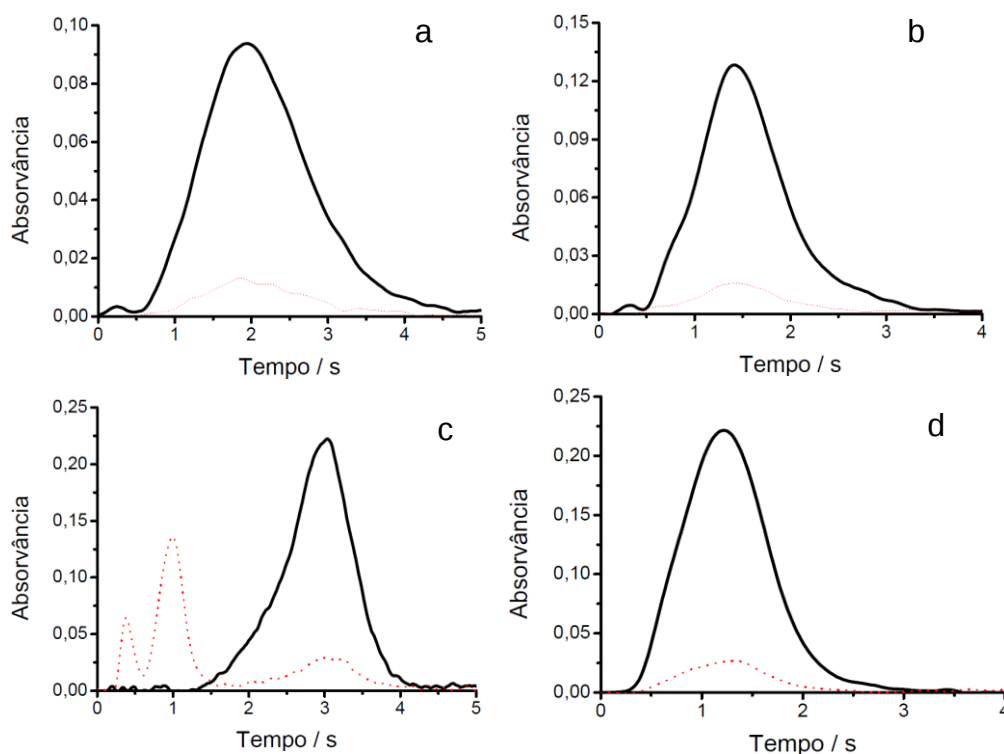


Figura 11: Sinal de absorvância para Cd (—) e BG (---) em: (a) 25 pg Cd T_a : 1500 °C; (b) 25 pg Cd T_a : 1700 °C; (c) FX0,33% (m/v) T_a : 1500 °C; (d) FX0,33% (m/v) T_a : 1700°C; utilizando 10µg Pd + 6µg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_p : 800 °C; por SIS-GF AAS.

5.1.2.2 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Cd

Os parâmetros de desempenho analítico obtidos para a determinação de Cd por amostragem direta estão apresentados nas Tabelas 3 e 4 para DS–GF AAS e SIS–GF AAS respectivamente. Neste trabalho, para os cálculos de LOD e LOQ usando DS–GF AAS, as medidas de branco foram realizadas de acordo com a técnica de “resposta de massa zero”, ou seja, introduziu-se 10 vezes a plataforma de grafite. Para SIS–GF AAS, foram realizadas dez medidas da

solução do branco analítico (solução de HNO_3 $0,014 \text{ mol L}^{-1}$) na presença do modificador químico $10 \text{ } \mu\text{g Pd} + 6 \text{ } \mu\text{g Mg}$ em Triton X-100 $0,05\%$ (v/v). Para expressar o resultado em concentração, LOD e LOQ do método, foram calculados conforme mencionado no item 3.5 e os valores em termos de massa do analito relacionados com a maior massa de amostra utilizada (introduzida no atomizador) para cada determinação. As curvas de calibração para determinação de Cd por DS–GF AAS foram estabelecidas com solução do branco analítico e onze soluções de calibração de concentração entre $0,5$ a $12,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (5 a 125 pg) em triplicata. Estes onze pontos foram investigados para verificar a linearidade da curva analítica através do cálculo dos resíduos (Equação 1). Para SIS–GF AAS e análise de soluções, foram feitas medidas do branco analítico e sete soluções de calibração de concentração entre $0,5$ a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (5 a 100 pg). As medidas também foram realizadas em triplicata.

O cálculo da massa característica (m_0) foi realizado através da relação da a massa (pg) do padrão inserida no atomizador com a medida de absorvância integrada do padrão de um dos pontos intermediários da curva de calibração.

TABELA 3: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Cd por DS–GF e SIS-GF AAS empregando $10 \text{ } \mu\text{g Pd} + 6 \text{ } \mu\text{g Mg}$ em Triton X-100 $0,05\%$ (v/v) como modificador químico

Método	Eq. de regressão linear	R	LOD/ ng g^{-1}	LOQ/ ng g^{-1}	m_0 / pg
DS	$A_{\text{Int/s}} = 0,0052 + 0,0035 \text{ Cd}$	0,9965	$3,4^a$	11^a	1,1
SIS	$A_{\text{Int/s}} = 0,0137 + 0,0049 \text{ Cd}$	0,9954	$5,5^b$	18^b	0,8

^aLOD e LOQ calculados com base na inserção de $0,30 \text{ mg}$ de amostra

^bLOD e LOQ calculados com base na injeção de $0,15 \text{ mg}$ de amostra

Os valores obtidos para a massa característica de Cd estão concordantes com o que é reportado na literatura (WELZ; SPERLING, 1999; TOROK; ZEMBERYOVÁ, 2011). De acordo com Welz e Sperling (1999), valor de m_0 $1,3 \text{ pg}$ é obtido quando se utilizada aquecimento transversal e plataforma de L'vov. Resultados semelhantes aos que foram encontrados neste trabalho são apresentados no trabalho desenvolvido por Török e Zemberyová (2011) onde amostras de CRM de solo foram utilizadas para desenvolvimento de um

método de DS. De acordo com os dados publicados pelos autores, os limites de detecção e de quantificação foram 4,2 e 14,1 ng g⁻¹ respectivamente, e a massa característica foi 1,4 pg. Os mesmos autores em 2012 publicaram um trabalho referente ao desenvolvimento de método para determinação de Cd em carvão, obtendo como limite de detecção 210 ng g⁻¹.

O LOD determinado para DS neste trabalho (3,4 ng g⁻¹) foi considerado satisfatório para o método proposto tendo em vista que encontra-se abaixo do limite máximo de Cd permitido pela legislação brasileira (Tabela 1). No trabalho desenvolvido por Silva e colaboradores (1999), a análise direta de suspensões foi empregada para determinar Cd em carvão, encontrando-se 5,0 ng g⁻¹ como limite de detecção e 2,2 pg como valor para massa característica. Baralkiewicz e Sienkiewicz (2001) reportam um método para determinar Cd em amostras de lodo de esgoto utilizando análise direta de suspensões, o limite de detecção encontrado foi 5,2 ng g⁻¹ e a massa característica 1,2 pg.

Dados publicados por Dobrowolski e colaboradores (2010) tratam do desenvolvimento de um método de análise direta de suspensões para determinar Cd em sedimentos e solos. O método se mostrou bastante sensível, apresentando uma massa característica de 0,8 pg.

Vale salientar que neste trabalho a DS foi a que apresentou menores limites de detecção e quantificação de Cd para as amostras analisadas, sendo o LOD em torno de 40% menor do que foi alcançado com SIS. É importante destacar que com os resultados obtidos tanto para DS como de SIS, os limites de detecção, quantificação foram satisfatórios visto que a maioria das amostras puderam ter a concentração de Cd determinada, bem como encontram-se abaixo dos limites máximos de Cd permitidos em insumos agrícolas pela legislação brasileira vigente.

Devido às concentrações de Cd nas amostras investigadas serem completamente distintas entre si, na DS–GF AAS foi necessário a inclusão de mais quatro pontos na curva de calibração, totalizando onze pontos. Para verificar a linearidade da curva analítica os cálculos dos resíduos foram realizados para os três últimos pontos da curva de calibração para DS GF AAS: 75 pg; 100 pg; 125 pg. Os valores de *t* calculado para o ponto 75 pg, 100 pg e 125 pg foram respectivamente 2,87, 2,64 e 1,81 (*t* crítico = 2,92; graus de

liberdade = 2). Desta forma, pode-se expressar que a curva de calibração construída foi linear entre os pontos 5 a 125 pg.

Para a determinação por SIS GF AAS, a linearidade do método foi de 5 a 100 pg (t calculado para o ponto de 100 pg = 1,06; t crítico = 2,92 ; graus de liberdade = 2).

5.1.2.3 Exatidão

Para avaliar a exatidão dos métodos propostos com os métodos de análise direta, utilizou-se material de referência certificado NRCC BCSS1. Os valores encontrados foram concordantes com o valor certificado, baseados no teste *T de Student* a um nível de 95% de confiança, tanto para DS–GF AAS como para SIS–GF AAS. Os resultados desta avaliação são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: Avaliação da exatidão empregando DS GF AAS (n=6) e SIS GF AAS (n=3) utilizando CRM NRCC BCSS1- *River Sediment* ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$)

CRM	Valor encontrado	Valor certificado
NRCC BCSS1	$0,27 \pm 0,1^a$	$0,25 \pm 0,04$
	$0,21 \pm 0,1^b$	

^a DS–GF AAS; ^b SIS–GF AAS

5.1.3 Resultados analíticos da determinação de Cd

As amostras dos subprodutos de xisto bem como outras amostras de rochas que são alvo de estudos do Projeto Xisto Agrícola para ser empregadas como remineralizadores, foram analisadas pelos diferentes métodos, como discutido no item 4.5. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da determinação de Cd nestas amostras utilizando análise direta.

Todas as amostras investigadas, com exceção da amostra XR, deixaram uma quantidade significativa de resíduos após serem submetidas ao programa de temperatura. Para não comprometer as medidas posteriores e a vida útil dos fornos e plataformas, foi necessária, então, a utilização de uma pequena quantidade de amostra para realização das medidas. A amostra piroxenito reagiu com o grafite após ser submetida ao programa de aquecimento, causando inviabilização do uso da plataforma após uma única medida. Desta forma, a análise desta amostra pelos métodos que empregam amostragem direta propostos neste trabalho foram inviáveis. A amostra zeolita apresentou concentração de Cd abaixo do LOD. A concentração das amostras investigadas variou entre 0,85 e 1,8 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que os resultados da análise por suspensão foram menores que os obtidos por análise direta de sólidos. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da determinação de Cd por DS-GF AAS e SIS-GF AAS.

TABELA 5: Resultados analíticos da determinação de Cd ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$; RSD) em subprodutos do xisto e em rochas empregando DS–GF AAS (n=6) e SIS–GF AAS (n=3)

Amostras	DS		SIS	
Xisto retornado	0,97 $\pm$ 0,06	6,2	0,85 $\pm$ 0,06	7,1
Finos de xisto	0,91 $\pm$ 0,12	13	0,90 $\pm$ 0,01	1,1
Fosforita	1,80 $\pm$ 0,20	11	1,70 $\pm$ 0,07	4,1
Zeolita	< 3,4 ng g ⁻¹		< 5,5 ng g ⁻¹	

Para comparação dos resultados e avaliação estatística o software estatístico *GraphPad InStat* foi utilizado. A comparação dos resultados de ambos os métodos foi realizada amostra por amostra, utilizando teste T de *Student* a um nível de 95% de confiança. Os resultados foram concordantes entre si para as amostras finos de xisto e fosforita (graus de liberdade = 7: t crit = 2,36; Fx tcal= 0,1429; Fosforita tcal= 1,048). No entanto, para a amostra xisto retornado a diferença mostrou ser significativa (XR tcal= 2,98).

É importante enfatizar que a precisão da DS, avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD), embora de maneira geral tenha sido menor quando comparada

SIS, está dentro do limite aceitável quando se emprega este método. Cabe ressaltar ainda que isso se deve ao fato de, provavelmente, ser utilizada quantidades de massa mais de 100 vezes menor para análise direta de sólidos, em torno de 0,03 mg por DS comparado a 5 mg por SIS, o que acarretou em uma menor precisão.

Uma vez que a exatidão do método de análise direta foi avaliada com material de referencia distinto da matriz investigada neste trabalho, com o objetivo de comparar os métodos propostos, efetuou-se a decomposição via úmida das amostras de FX e XR. Para isso, foi usado tanto um sistema convencional com bloco digestor, como a decomposição assistida por micro-ondas. Os métodos de decomposição foram baseados nos métodos de referencia indicados pelo MAPA para determinação de metais e contaminantes em solos, sedimentos e lodos (EPA 3050B e 3051). A determinação de Cd foi realizada utilizando as técnicas GF AAS e ICP-MS e os resultados são apresentados na Tabela 6.

Os resultados obtidos por decomposição em bloco digestor foram significativamente menores do que os obtidos utilizando decomposição assistida por micro-ondas. O método em sistema convencional aberto pode ter levado à perdas do analito por volatilização. Além disso, não houve decomposição completa da amostra, permanecendo uma quantidade elevada de resíduo após o processo. É reportado que para determinadas amostras, o método EPA 3050B é descrito como apenas como um método de extração dos analitos, mostrando assim que não foi indicado para as amostras investigadas.

TABELA 6: Resultados analíticos para determinação de Cd ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$) nos subprodutos de xisto por GF AAS e ICP-MS empregando métodos de decomposição via úmida (n=3)

Amostras	GF AAS		ICP-MS	
	Micro-ondas	Bloco digestor	Micro-ondas	Bloco digestor
Xisto retornado	0,84 $\pm$ 0,04	0,55 $\pm$ 0,02	0,94 $\pm$ 0,02	0,65 $\pm$ 0,02
Finos de xisto	0,86 $\pm$ 0,06	0,65 $\pm$ 0,01	0,86 $\pm$ 0,02	0,79 $\pm$ 0,04

A comparação dos resultados da decomposição das amostras assistida por irradiação com micro-ondas, analisadas tanto por GF AAS como ICP-MS, foram realizadas amostra por amostra utilizando teste T de Student a um nível de 95% de confiança. Para a amostra finos de xisto, os resultados foram concordantes entre si (graus de liberdade = 4: T crit= 2,78; FX t cal= 0,001). No entanto, para a amostra xisto retornado, a diferença foi considerada significativa para comparação desses métodos (t cal= 4,35). Esta diferença pode ter sido decorrente da não otimização das condições de medida de GF AAS para as amostras decompostas.

Os resultados obtidos pela decomposição por micro-ondas e determinação de Cd por ICP-MS também foram avaliados como método de referência para averiguar a exatidão dos métodos de análise direta com GF AAS. Para adequada comparação dos três métodos, foi utilizada a análise de variância de fator único (ANOVA). Os resultados da análise direta de sólidos foram concordantes com os resultados obtidos por decomposição e determinação por ICP-MS para todas as amostras investigadas ($P > 0,05$). No entanto, a avaliação dos resultados da amostra XR apresentou diferença significativa entre os métodos de análise direta ($P < 0,05$), sendo este resultado concordante com o teste estatístico aplicado anteriormente (teste T de Student). Além disso, o resultado da determinação de Cd na amostra finos de xisto apresentou diferença significativa quando comparados os métodos de análise direta de suspensões e decomposição com determinação por ICP-MS ($P < 0,05$).

Avaliando-se todas as comparações de todos os resultados obtidos, pode-se inferir que a análise direta de sólidos se mostrou mais adequada para determinação de Cd em amostras dos subprodutos do xisto do que a análise direta de suspensões, visto que os resultados foram concordantes com a técnica utilizada para a comparação dos resultados (ICP-MS).

5.2 Desenvolvimento de métodos para determinação de TI em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS

5.2.1 Estabelecimento dos parâmetros experimentais e de medidas para determinação de TI empregando DS GF AAS

Para determinação de TI empregando DS o estabelecimento dos parâmetros instrumentais e de medida tais como programa de temperatura, tempo e taxa de aquecimento foi realizado com a solução padrão aquosa de TI de 1,0 ng em HNO_3 0,014 mol L^{-1} , com a amostra xisto retortado e também com o material de referência certificado CRM NIST 2704. Com base nos dados reportados na literatura (SILVA *et al.*, 2004; WELZ, 1999, 2002) os estudos foram conduzidos sem o uso modificador químico. Foram investigadas como temperaturas de pirólise e atomização respectivamente 900 °C e 1800 °C. O programa de aquecimento demandou duas etapas de secagem para uma adequada precisão.

5.2.1.1 Estudo das condições térmicas para determinação de TI empregando DS GF AAS

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de pirólise e atomização estabelecidas, respectivamente. A Figura 14 mostra o perfil analítico do padrão e da amostra XR nas condições de medida estabelecidas para a determinação de TI. Após as investigações preliminares, as curvas de pirólise e atomização foram construídas utilizando o padrão de 1,0 ng de TI em HNO_3 0,014 mol L^{-1} , a amostra xisto retortado e o material de referência certificado CRM NIST 2704. Nota-se para a amostra de xisto retortado um pequeno decréscimo na sensibilidade em quando a temperatura aumenta de 700 para 800 °C, tornado a subir e com diminuição significativa após 1000 °C. Porém, não há diferença significativa entre as temperaturas de 700 - 800 °C e 800 - 900 °C. Para o padrão aquoso de 1,0 ng, percebe-se um decréscimo do sinal após 900 °C. O

CRM NIST 2704 se mostrou estável entre todas as temperaturas de pirólise investigadas, sem diferenças significativas de sensibilidade. Desta forma, escolheu-se 900 °C como temperatura de pirólise como condição compromisso para todas as determinações. Esta foi a maior temperatura de pirólise que pode ser empregada sem uso de modificador químico tanto para o padrão como para a amostra, visto que apresentaram perfis simétricos nesta temperatura, e que, como relatado anteriormente, não existe diferença significativa de sensibilidade entre 800° e 900 °C.

Através da investigação da temperatura de atomização, nota-se que entre 1400 e 2000 °C o padrão de TI é estável, não havendo diferenças significativas de sensibilidade e sendo o perfil do sinal analítico simétrico. Para amostra de xisto retornado, no entanto, percebe-se uma perda de sensibilidade após 1800 °C. Embora em 1700 °C a sensibilidade seja maior, o perfil do sinal analítico mostra-se mais simétrico em 1800 °C. Esta foi a condição compromisso assumida, pois não existe diferença significativa de sensibilidade entre as temperaturas de 1700 °C e 1800 °C. No estudo da atomização, o CRM NIST 2704 foi estável até 2100 °C, tendo os valores de absorvância integrada diminuídos após esta temperatura. Assim, após a investigação das condições térmicas, definiu-se como temperatura de pirólise, 900 °C e temperatura de atomização, 1800 °C para determinação de TI em amostras de subprodutos do xisto por DS.

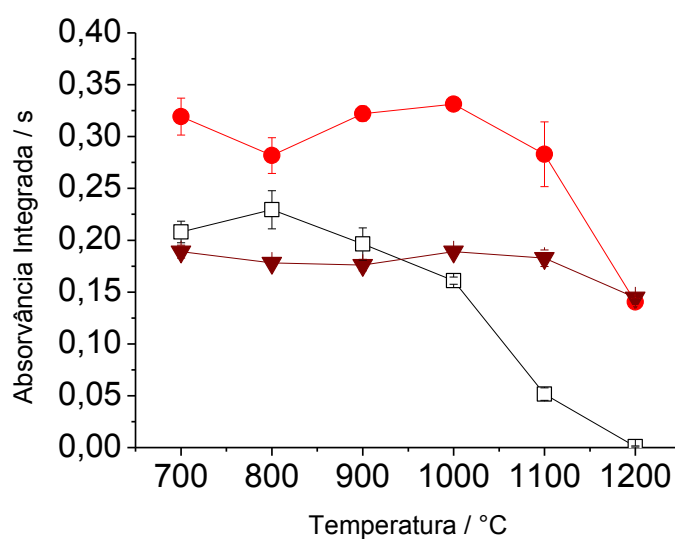


Figura 12: Curva de pirólise para: (□) 1,0 ng TI; (●) xisto retornado absorvância normalizada para 1,0 mg; (▼) CRM NIST 2704 absorvância normalizada para 1,0 mg por DS–GF AAS; T_a : 1800 °C.

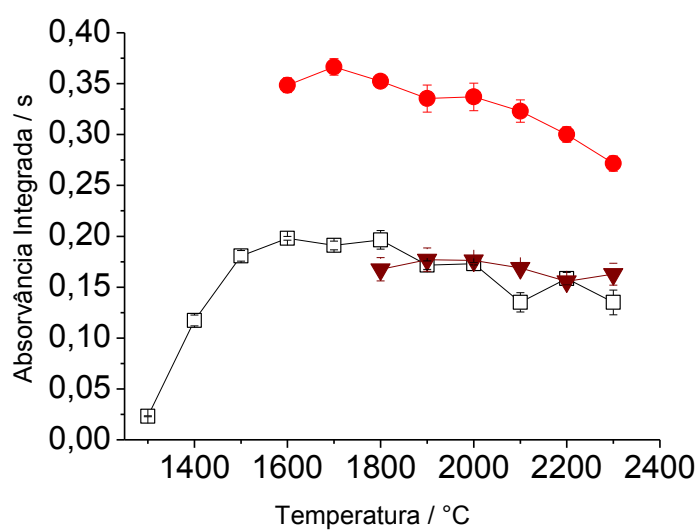


Figura 13: Curva de atomização para (□) 1,0 ng TI; (●) XR absorvância normalizada para 1,0 mg; (▼) CRM NIST 2704 absorvância normalizada para 1,0 mg por DS–GF AAS; T_p 900 °C.

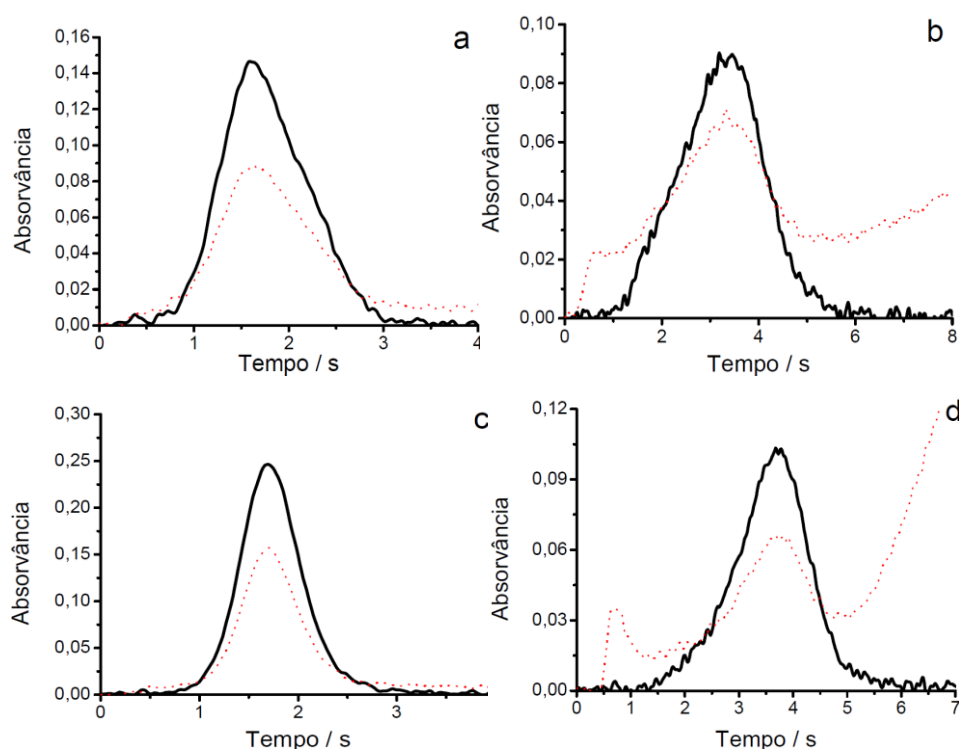


Figura 14: Sinal de absorvância para Tl (—) e BG (---) em: (a) 1,0 ng Tl; (b) XR 0,745 mg; T_p : 700 °C; (c) 1,0 ng Tl; (d) XR 0,503 mg; T_p : 900 °C; T_a : 1800 °C; por DS–GF AAS.

5.2.1.2 Estudo de massa de amostra

Foi realizado um estudo com intuito de verificar se a massa de amostra exerce influência na linearidade de resposta para determinação de Tl em amostras de XR empregando DS (Figura 15). O estudo foi realizado nas condições otimizadas anteriormente variando massa de amostra entre 0,2 mg e 2 mg. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que não existe uma influência significativa quando são usadas massa de amostra até 2 mg.

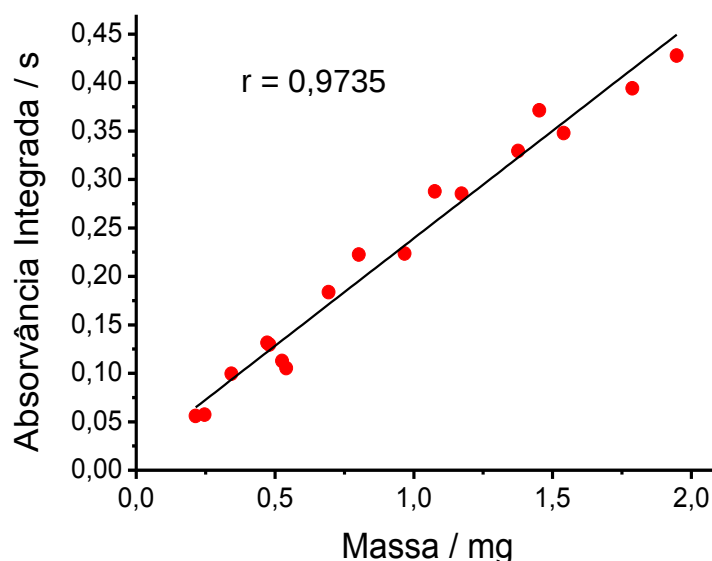


Figura 15: Influência da massa de amostra de XR na linearidade de resposta da absorvância integrada para a determinação de TI por DS–GF AAS.; T_p : 900 °C; T_a : 1800 °C.

5.2.1.3 Estabelecimento dos parâmetros instrumentais e de medidas para determinação de TI empregando SIS-GF AAS

O estabelecimento dos parâmetros instrumentais e de medidas assim baseou-se nas condições já otimizadas para análise de sólidos, porém curvas de pirólise e de atomização (Figura 16 e Figura 17, respectivamente) foram também construídas utilizando o padrão de 1,0 ng de TI em HNO_3 0,014 mol L⁻¹ e a amostra FX. Nota-se que o padrão de TI é estável até a temperatura de 1000 °C e que nesta temperatura há uma queda de sensibilidade para a amostra. Temperaturas de pirólise abaixo de 900 °C não produziram picos simétricos para a suspensão de FX e altos sinais de background foram observados (Figura 18). A curva de atomização mostra uma maior sensibilidade para a suspensão de FX em 1800 °C e para o padrão, os resultados mostraram que há uma pequena queda entre 1600 °C e 1700 °C, mas esta não é significativa. Estabeleceu-se, então, como temperaturas de pirólise e atomização respectivamente 900 e 1800 °C como as condições

térmicas para os experimentos futuros para determinação de TI por SIS-GF AAS.

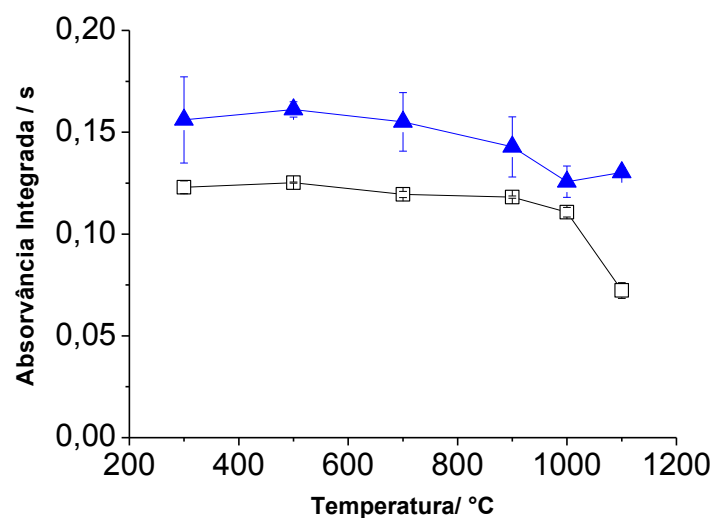


Figura 16: Curva de pirólise para (□) padrão aquoso 1,0 ng TI e (▲) FX absorvância normalizada para massa de 1,0 mg por SIS–GF AAS; T_a : 1800 °C.

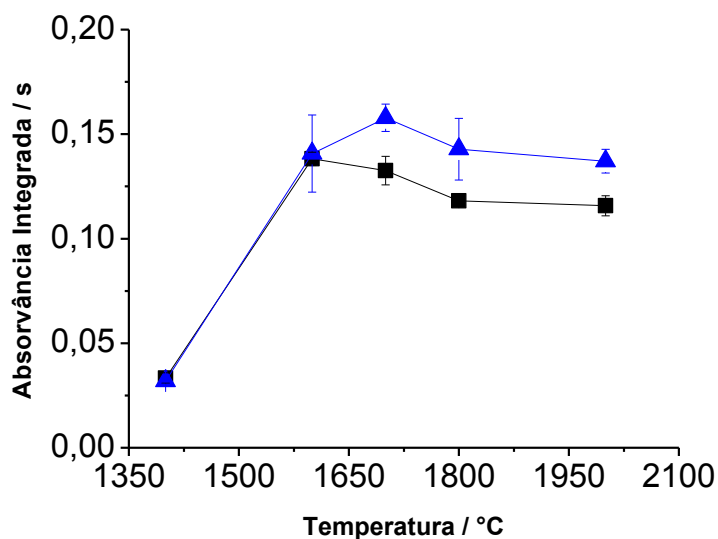


Figura 17: Curva de atomização para (□) 1,0 ng TI e (▲) FX absorvância normalizada para massa de 1,0 mg por SIS–GF AAS. T_p : 900 °C.

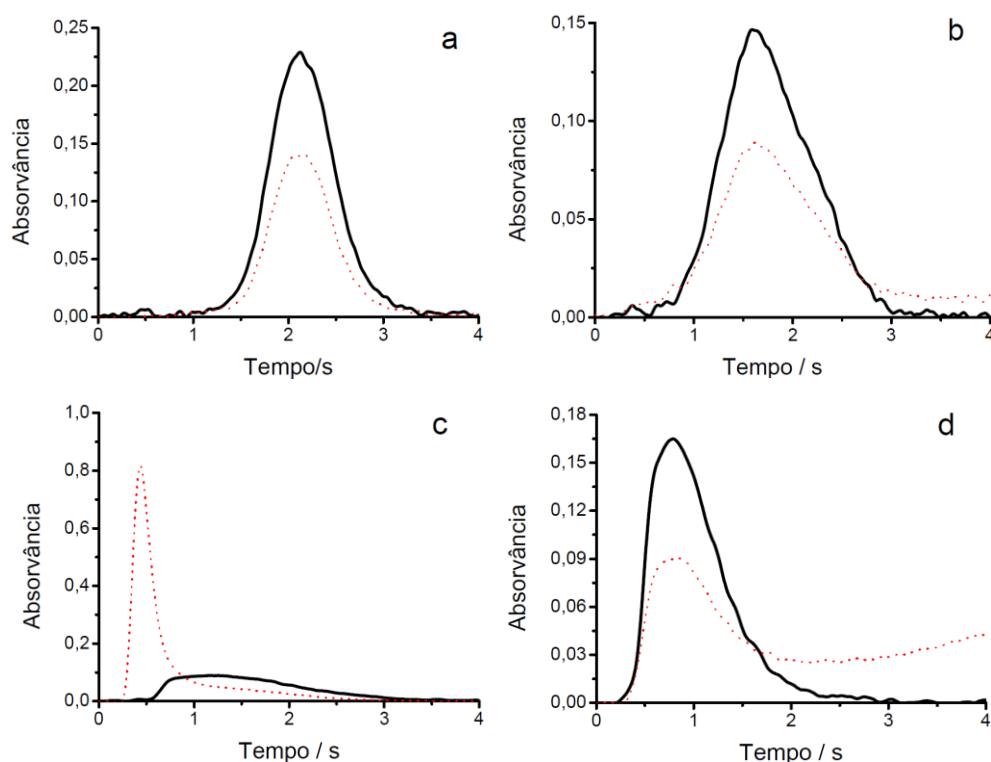


Figura 18: Sinal de absorvância para TI (—) e BG (---) em: (a) 1,0 ng TI T_p : 700 °C e (b) 1,0 ng TI T_p : 900 °C; (c) FX 2,7% (m/v) T_p : 700 °C e (d) FX 2,7% (m/v) T_p : 900 °C por SIS–GF AAS; T_a : 1800 °C.

5.2.1.4 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de TI

Os parâmetros de desempenho analítico para determinação de TI em amostras de subprodutos do xisto utilizando DS–GF AAS e SIS–GF AAS estão expressos nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. As curvas de calibração para DS foram estabelecidas utilizando uma solução do branco e sete soluções de calibração aquosas na faixa de concentração de 20 a 160 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TI em HNO_3 0,014 mol L^{-1} , correspondendo respectivamente a 0,2 e 1,6 ng de TI. Para SIS foram utilizadas sete soluções de calibração aquosas 20 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 0,014 mol L^{-1} de TI (0,2 a 2,0 ng de TI). As medidas para construir as curvas de calibração foram feitas em triplicata para ambos os métodos. Os valores de

LOD, LOQ e m_0 foram calculados da mesma forma como mencionado no item 5.1.2.2.

TABELA 7: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de TI por DS-GF AAS e por SIS GF AAS

Método	Eq. de regressão linear	R	LOD/ ng g ⁻¹	LOQ/ ng g ⁻¹	m_0 / pg
DS	$A_{\text{Int/s}} = 0,0040 + 0,1539 \text{ Cd}$	0,9928	11 ^a	36 ^a	27
SIS	$A_{\text{Int/s}} = 0,0020 + 0,1180 \text{ Cd}$	0,9940	36 ^b	119 ^b	37

^aLOD e LOQ calculados com base na inserção de 2,0 mg de amostra

^bLOD e LOQ calculados com base na injeção de 0,5 mg de amostra

Os limites de detecção e quantificação, assim como a massa característica obtidas neste trabalho foram considerados satisfatórios para os métodos propostos, sendo que tanto o limite de detecção quanto o limite de quantificação obtidos por DS GF AAS foram, em média, três vezes menores quando comparados aos limites obtidos por SIS GF AAS. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o que é reportado na literatura (VALE *et al.*, 2001; WELZ, SPERLING, 1999). A linearidade do método DS GF AAS foi de 0,2 ng a 1,6 ng (t calculado para o ponto de 160 pg = 2,54; t crítico = 2,92; graus de liberdade = 2). Para o método SIS GF AAS a linearidade foi de 0,2 ng a 2,0 ng de TI (t calculado para o ponto 2,0 ng = 2,64 pg (t crítico = 2,92 ; graus de liberdade = 2).

5.2.1.5 Exatidão

Para verificar a exatidão dos métodos propostos de análise direta para determinação de TI nas amostras investigadas, utilizou-se o CRM NIST 2704. Os valores encontrados foram concordantes com o valor certificado, baseados no teste *T de Student* a um nível de 95% de confiança. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8: Avaliação da exatidão dos métodos de análise direta usando CRM NIST 2704 - *Buffalo River Sediment* ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$)

CRM	Valor encontrado	Valor certificado
NIST 2704	$1,3 \pm 0,1^{\text{a}}$	$1,2 \pm 0,2$
	$1,2 \pm 0,1^{\text{b}}$	

^a DS-GF AAS (n=6); ^b SIS-GF AAS (n=3)

5.2.2 Resultados analíticos da determinação de TI

Os resultados referentes à determinação de TI em amostras dos subprodutos do xisto e das demais amostras de rochas investigadas neste trabalho, utilizando análise direta, são mostrados na Tabela 9. As concentrações de TI variaram entre 0,73 e 2,6 $\mu\text{g g}^{-1}$.

TABELA 9: Resultados analíticos da determinação de TI ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$; RSD) em amostras de subprodutos de xisto e em rochas por DS–GF AAS (n=6) e SIS–GF AAS (n=3)

Amostras	DS		SIS	
Xisto retornado	$1,8 \pm 0,1$	5,5	$1,9 \pm 0,2$	11
Finos de xisto	$2,0 \pm 0,1$	5,0	$2,6 \pm 0,1$	3,9
Fosforita	$0,8 \pm 0,1$	15	$0,7 \pm 0,1$	2,7
Zeolita	$< 11 \text{ ng g}^{-1}$		$< 36 \text{ ng g}^{-1}$	

Da mesma forma como foi realizado anteriormente para comparar os resultados do Cd, os resultados da determinação de TI por amostragem direta foram avaliados amostra por amostra utilizando teste *T de Student* a um nível de 95% de confiança. Os resultados obtidos entre DS–GF AAS e SIS–GF AAS foram concordantes entre si para as de XR e fosforita (graus de liberdade = 7: t crit = 2,36; XR tcal = 0,7597; Fosf tcal = 0,3016). No entanto, para a amostra de FX a diferença mostrou ser significativa (FX tcal = 10,245).

É importante enfatizar que a precisão de ambos os métodos de análise direta estão dentro do limite aceitável quando se emprega análise direta. A avaliação dos resultados obtidos pela decomposição via úmida por GF AAS e ICP-MS foram realizadas com o objetivo de comparar tais métodos. Os métodos de decomposição foram baseados nos métodos de referência indicados pelo MAPA já citados anteriormente no os resultados são apresentados na Tabela 10.

Para o TI, os resultados obtidos por decomposição em bloco digestor foram em média 30% menores do que os obtidos utilizando decomposição assistida por micro-ondas, para a maioria das amostras. Esses resultados foram similares aos resultados do Cd utilizando o mesmo tipo de decomposição, também demonstrando que este método de preparo de amostra não é adequado para as amostras investigadas.

TABELA 10: Resultados analíticos da determinação de TI ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$) nos subprodutos de xisto por GF AAS e ICP-MS empregando métodos de decomposição por via úmida (n =3)

Amostras	GF AAS		ICP-MS	
	Micro-ondas	Bloco digestor	Micro-ondas	Bloco digestor
Xisto retornado	1,6 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1
Finos de xisto	1,6 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1

A comparação dos resultados da decomposição assistida por micro-ondas das amostras analisadas tanto por GF AAS como ICP-MS foram realizadas amostra por amostra (teste T de Student, 95% de confiança). Para a amostra finos de xisto os resultados foram concordantes (graus de liberdade = 4: T crit= 2,78; FX t cal= 1,766). No entanto, para a amostra xisto retornado, a concentração de TI foi significativamente menor com a determinação por GF AAS (t cal= 5,022).

Para uma adequada comparação dos métodos de análise direta com a decomposição assistida por micro-ondas e determinação de TI por ICP-MS, novamente foi utilizado a análise de variância de fator único (ANOVA). Os resultados para a amostra xisto retornado foram concordantes entre os três

métodos ($P > 0,05$). No entanto, a amostra FX apresentou diferença significativa entre todos os métodos ($P < 0,05$).

Os métodos de análise direta mostraram ser adequados para determinação de TI nas amostras investigadas uma vez que as amostras de xisto retornado e fosforita apresentaram resultados concordantes. Aliado a isso, resultados satisfatórios da exatidão destes métodos, avaliados pelo uso de CRM, foram obtidos. Contudo, em virtude da diferença encontrada para uma das amostras (FX), novos estudos são necessários para avaliar melhor tanto as condições de medida por GF AAS como o preparo da amostra por decomposição via úmida.

5.3 Desenvolvimento de método para determinação de Pb em amostras dos subprodutos do xisto por GF AAS

5.3.1 Estabelecimento dos parâmetros instrumentais e das condições de medida para determinação de Pb empregando SIS-GF AAS

Para determinação de Pb empregando SIS–GF AAS, o estabelecimento dos parâmetros instrumentais e de medida tais como programa de temperatura, tempo, taxa de aquecimento e massa de modificador químico foi realizado com a solução padrão aquosa de Pb de 1,0 ng em HNO_3 0,014 mol L^{-1} e com a amostra finos de xisto. Com base nos dados reportados na literatura (BARALKIEWICZ et al., 2001; SCACCIA; MECOZZI, 2012; SILVA; VALE; CARAMÃO, 1999; WELZ, SPERLING, 1999) foram feitos alguns estudos preliminares acerca da temperatura de pirólise que deve ser utilizada para as amostras de xisto para dar início à otimização do método. Foram investigadas como temperaturas de pirólise e atomização respectivamente 900° C e 1800 °C. O programa de aquecimento demandou duas etapas de secagem para uma adequada precisão. Os resultados preliminares indicaram a necessidade de uso de modificador químico para uma melhor estabilização do analito.

5.3.1.1 Estudo de massa de modificador químico

O estudo da quantidade de massa de modificador químico que é necessária à estabilização térmica do Pb é apresentado na Figura 19. O estudo foi realizado injetando diferentes alíquotas (0 a 12 µL) de uma solução de Pd 0,1% (v/v) / Mg 0,06% (v/v) em 0,05% (v/v) de Triton X-100, que foi co-injetado com a amostra e logo após submetida ao programa de temperatura do GF AAS que consta na Tabela 2. Para avaliar a qual a massa de modificador químico que deve ser empregada levou-se em consideração tanto a sensibilidade (maior valor de absorvância integrada) como o perfil do sinal analítico.

Pode-se observar que para o padrão aquoso, o sinal de absorvância integrada é estável até a inserção de 10 µg Pd(NO₃)₂ + 6 µg Mg(NO₃)₂, após há uma diminuição significativa do sinal, em torno de 30%. Para a amostra de FX, há aumento na sensibilidade quando se usa uma massa de 10 µg Pd e 6 µg Mg. Desta forma, utilizou-se 10 µL uma solução 0,1% Pd + 0,06% Mg + 0,05% (v/v) de Triton X-100 como modificador químico, correspondendo a utilização de 10 µg Pd + 6 µg Mg no restante dos experimentos. A Figura 19 mostra o estudo de massa de modificador químico Pd/Mg para determinação de Pb empregando SIS.

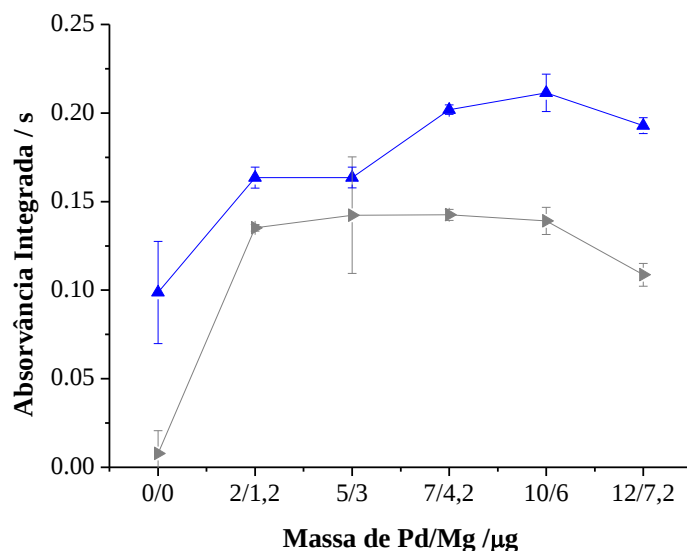


Figura 19: Otimização da massa de modificador Pd / Mg para determinação de Pb por SIS–GF AAS usando (►) 1,0 ng de Pb; (▲) FX suspensão 1% (m/v); T_p : 900 °C, T_a : 1800 °C.

5.3.1.2 Estudo das condições térmicas de pirólise e atomização para determinação de Pb empregando SIS-GF AAS

Após as investigações preliminares, as curvas de pirólise e atomização foram construídas utilizando o padrão aquoso de Pb e a amostra FX. Para escolha da condição adequada de temperatura de pirólise e atomização, foram levados em consideração tanto a sensibilidade (absorvância integrada) como o perfil do sinal analítico. A Figura 19 mostra a curva de pirólise construída para o padrão de 1,0 ng de Pb e para amostra de FX na forma de suspensão 1% (m/v), usando 10 μg Pd + 6 μg Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico. Nota-se que o padrão de Pb é estável até 900°C, tendo uma queda significativa de sensibilidade quando a temperatura é elevada à 1000 °C. A amostra também mostrou ser estável até 900 °C, porém, um aumento de sensibilidade em 1000 °C, em torno de 10% foi observado. Desta forma, a condição compromisso estabelecida para temperatura de pirólise foi a de 900°C para os demais experimentos.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos da curva de atomização para o padrão de Pb e para amostra de FX. Pode-se observar que para o padrão de Pb há uma melhora de sensibilidade em 1800 °C. Após essa temperatura ocorreu uma queda significativa de sensibilidade em 2000 °C. A amostra foi estável até 1900 °C onde teve um pequeno aumento de sensibilidade, mas sem diferença significativa quando comparada a temperatura de 1800 °C. Desta forma a temperatura de 1800 °C foi a condição escolhida para os experimentos futuros.

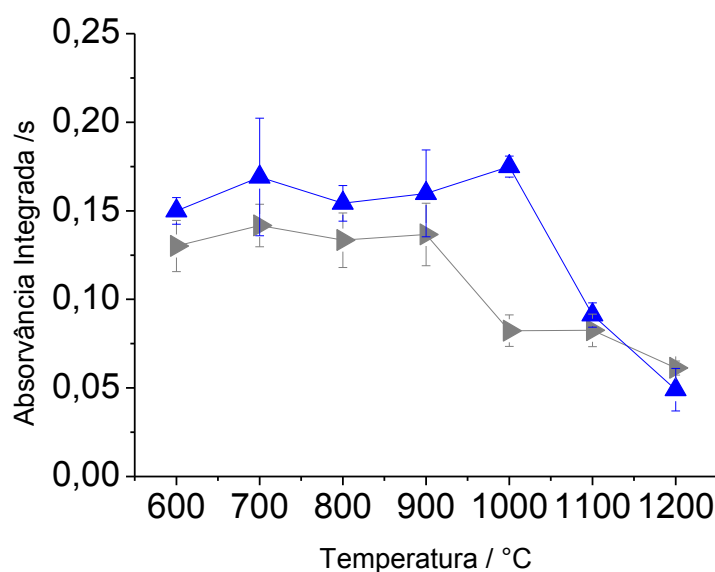


Figura 20: Curva de pirólise para: (▲) 1,0 ng de Pb (▲) finos de xisto suspensão 1% (m/v); por SIS–GF AAS usando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_a: 1800 °C.

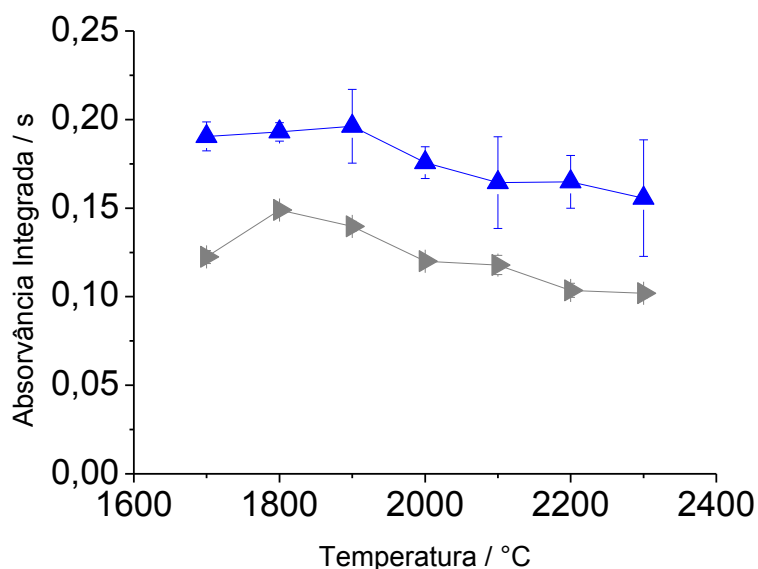


Figura 21: Curva de atomização para (►) 1,0 ng de Pb (▲) FX suspensão 1% (m/v) por SIS-GF AAS usando 10 µg de Pd + 6 µg de Mg em Triton X-100 0,05% (v/v) como modificador químico; T_p : 900 °C.

5.3.1.3 Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Pb

Os parâmetros de desempenho analítico para determinação de Pb em amostras de subprodutos do xisto utilizando SIS estão expressos na Tabela 11. As curvas de calibração foram estabelecidas utilizando uma solução do branco e seis soluções de calibração utilizando soluções aquosas na faixa de concentração de 10 a 120 µg L⁻¹ em HNO₃ 0,014 mol L⁻¹ de Pb (0,1 a 1,2 ng de Pb). As medidas foram feitas em triplicata e os valores de LOD, LOQ e m_0 foram calculados como mencionado no item 5.1.2.2.

TABELA 11: Parâmetros de desempenho analítico da determinação de Pb por SIS–GF AAS usando 10 µg Pd + 6 µg Mg em Triton X 100 0,05% (v/v) como modificador químico. Os valores de LOD e LOQ foram calculados com base na injeção de 0,1 mg de amostra no atomizador.

Equação de regressão linear	Abs Int/s= 0,0036 + 0,1343 Pb (ng)
Coeficiente de correlação linear	0,9996
LOD / µg g ⁻¹	1,4
LOQ / µg g ⁻¹	4,6
m ₀ / pg	30

A massa característica (m₀) encontrada para determinação de Pb por GF AAS está acima da que é reportado na literatura. Dados publicados por Dobrowolski e colaboradores (2010) que determinaram Pb em amostras de solos e sedimentos relatam massa característica de 19,5 pg. Borges e colaboradores (2014) realizaram um estudo de diferentes modificadores na determinação de Pb em fertilizantes empregando análise direta de suspensões. De acordo com os dados publicados pelos autores o LOD obtido quando foi utilizada a mistura Pd/Mg foi de 17 ng g⁻¹ e massa característica de 22 pg. De acordo Welz e Sperling (1999), em atomizadores com aquecimento longitudinal a massa característica fica em torno de 16 pg. No entanto, a sensibilidade do método se mostrou adequada, pois o limite de detecção do método obtido foi em torno de 200 vezes menor que o limite máximo de Pb permitido pela legislação brasileira vigente (Tabela 1). A linearidade da curva de calibração foi de 0,1 ng a 1,2 ng de Pb.

5.3.2 Resultados analíticos da determinação de Pb

Os resultados da determinação de Pb por GF AAS nas XR e FX empregando os métodos de SIS e de decomposição por via úmida estão apresentados na Tabela 12 . As concentrações de Pb variaram de 21 µg g⁻¹ a 35 µg g⁻¹.

TABELA 12: Resultados analíticos da determinação de Pb ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$; RSD) por GF AAS empregando os métodos de SIS (n=6) e decomposição por via úmida (n=3)

Amostras	SIS		Micro-ondas		Bloco digestor	
Xisto retornado	$35 \pm 1,3$	3,7	$25 \pm 0,1$	0,4	$23 \pm 2,2$	9,6
Finos de Xisto	$34 \pm 1,0$	3,0	$22 \pm 0,1$	0,4	$21 \pm 1,0$	4,8

Para realizar a comparação dos resultados das análises realizadas via GF AAS, foi utilizada análise de variância de fator único, ANOVA. Os resultados da análise direta de suspensões foram significativamente diferentes dos resultados obtidos para os dois métodos de decomposição ($P < 0,05$). No entanto, os resultados dos métodos de decomposição via úmida foram concordantes entre si ($P > 0,05$). Embora os métodos de SIS e decomposição por assistida por microondas apresentem diferenças significativas entre si a precisão dos mesmos mostra-se satisfatória.

Para avaliação dos resultados obtidos por GF AAS e também do método de decomposição por via úmida, realizou-se a determinação de Pb nas amostras por ICP-MS. A Tabela 13 apresenta os resultados da determinação de Pb em amostras de FX e XR por ICP-MS empregando os métodos de decomposição via úmida.

TABELA 13: Resultados analíticos da determinação de Pb ($\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$; RSD) por ICP-MS empregando os métodos de decomposição via úmida (n=3)

Amostras	ICP-MS			
	Micro-ondas		Bloco digestor	
Xisto retornado	$24 \pm 1,0$	4,2	$27 \pm 0,7$	2,6
Finos de Xisto	$23 \pm 1,5$	6,5	$21 \pm 0,7$	3,3

Pela avaliação estatística dos resultados obtidos, os resultados da decomposição assistida por micro-ondas e determinadas por GF AAS são concordantes com os valores determinados por ICP-MS para ambas as amostras (graus de liberdade = 4 t crítico = 2,78; FX t calculado = 1,250; XR t calculado = 1,541). Comparando os resultados da decomposição em bloco

digestor, para a amostra XR os resultados foram significativamente diferentes para a determinação de Pb por GF AAS e ICP–MS (graus de liberdade = 4 t crítico = 2,78; XR t calculado = 2,83; FX t calculado = 0,04936).

Diante dos resultados obtidos, pode-se inferir que o método SIS–GF AAS não foi adequado para determinação de Pb em amostras dos subprodutos do xisto, uma vez que foi significativamente diferente dos demais métodos para as duas amostras investigadas. Cabe destacar que, com relação à análise direta de sólidos para determinação de Pb, foi realizada uma tentativa de desenvolver o método. No entanto, não foi possível em virtude do equipamento apresentar *drifiting* nas medidas da amostra, mesmo quando quantidades bastante reduzidas de amostra foram utilizadas, em diferentes condições de pirólise e atomização avaliadas. Desta forma, estudos mais aprofundados devem ser desenvolvidos com relação à determinação de Pb nestas amostras para solucionar os problemas relatados, como por exemplo, a verificação de possíveis interferências que não podem ser determinadas utilizando espectrômetros com fonte de linha.

6 CONCLUSÃO

Ao término deste trabalho pode-se concluir que os métodos desenvolvidos usando análise direta para determinação de Cd e Tl em amostras dos subprodutos de xisto por GF AAS foram rápidos, confiáveis e promoveram a simplificação das etapas da análise química. Além disso, permitiram o uso de pequenas quantidades de amostras e reagentes, contribuindo para menor geração de resíduos.

Cabe destacar que foi possível o uso de soluções aquosas para calibração, visto que resultados satisfatórios foram obtidos avaliando-se a exatidão com materiais de referência certificados, tanto para o Cd como para o Tl. A precisão dos métodos, avaliada pelo desvio padrão relativo, mostrou-se adequada quando se emprega a análise direta e de acordo com o que é reportado na literatura.

Vale mencionar que o método que emprega análise direta de sólidos se mostrou mais adequado para determinação de Cd em subprodutos do xisto quando comparado ao método de análise direta de suspensões. Isso se deve ao fato de que os resultados obtidos com DS–GF AAS foram concordantes para todas as amostras investigadas com uma técnica que é normalmente empregada para análise destas amostras, ICP- MS, que foi utilizada como referência neste trabalho.

Embora os métodos de análise direta para determinação de Tl tenham mostrado exatidão adequada, avaliada pelo uso de material de referência certificado, para a amostra finos de xisto foram obtidos resultados significativamente diferentes para todos os métodos avaliados. Desta forma, outras investigações devem ser realizadas para uma melhor avaliação das medidas desta amostra por GF AAS. Visto que as determinações foram realizadas sem o emprego de modificadores químicos, a necessidade de sua utilização deve ser melhor investigada.

Com relação ao desenvolvimento de método para determinação de Pb nas amostras de subprodutos de xisto, a análise direta de suspensões ainda precisa ser melhor investigada. Os resultados obtidos com esse método foram significativamente diferentes tanto daqueles obtidos por ICP-MS, quanto dos obtidos por GF AAS usando a decomposição assistida por micro-ondas como

método comparativo de preparo de amostra. Os experimentos conduzidos com objetivo de desenvolver um método de análise direta de sólidos não puderam ser realizados com os estudos preliminares feitos. Para solucionar os problemas relatados estudos mais aprofundados devem ser desenvolvidos como, por exemplo, a verificação de possíveis interferências que não podem ser adequadamente eliminadas utilizando o corretor de fundo baseado no Efeito Zeeman.

É importante destacar ainda que os métodos mostraram sensibilidade adequada, visto que os limites de detecção obtidos para os métodos de determinação de Cd e Pb estão abaixo do que é estabelecido na legislação vigente, a qual controla os limites máximos permitidos destes elementos em insumos agrícolas. No que diz respeito ao TI, não existe regulamentação brasileira para seus níveis em insumos agrícolas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos outros estudos podem ser conduzidos a fim de solucionar os problemas relatados, principalmente no que diz respeito à determinação de Pb empregando análise direta. O uso da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua é uma alternativa interessante para o desenvolvimento de novos métodos analíticos principalmente para amostras complexas como as dos subprodutos do xisto.

Novos trabalhos podem ser desenvolvidos visando determinar as concentrações de elementos como mercúrio, arsênio, selênio, entre outros, que tem seus limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira. Tendo em vista a importância da caracterização destes insumos que se destinam à produção de alimentos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, J., IRHA, N., ADAMSON, K., STEINESS, E., KIRSO, U. Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: an experimental study. **Oil Shale**. v. 27 (3). P.250-257, 2010.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Division of toxicology and environmental medicine ToxFAQs™. Aug. , 2007.

ANP - ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2013.

ARAUJO, R. G. O. et al. Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v. 77. p. 400–406, 2008.

BARAŁKIEWICZ, D.; SIEPAK, J. Slurry sampling for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of chromium, nickel, lead and cadmium in sewage sludge. **Analytica Chimica Acta**. v. 437. p.11–16, 2001.

BARAŁKIEWICZ, D ; GRAMOWSKA, H. Study of parameters associated with the determination of cadmium in lake sediments by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 510. p. 249–256, 2004.

BECKER, J.; HANS-JOACHIM, D. Inorganic trace analysis by mass spectrometry **Spectrochimica Acta Part B**. v.p.1475–1506, 1998.

BELARRA, M. A. et al. Direct determination of copper and lead in sewage sludge by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry: study of the interference reduction in the gaseous phase working in non-stop flow conditions. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 55. p.865-874, 2000.

BELARRA, M. A. et al. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?. **Trends in analytical chemistry**. v. 21, nº 12, 2002.

BELARRA, M. A. et al. Direct determination of cobalt and zinc in samples of different volatility by means of solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 58. p.1847–1858, 2003.

BENTLIN, F.R. S. et al. Determination of trace elements in paints by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v.602. p. 23–31, 2007.

BETTIOL, C. et al. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry**. v. 23. p.1140–1151, 2008.

BIANCHIN, L. et al. Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. v. 82. p. 174–182,

BLINOVA, I. et al. Environmental hazard oil shale combustion fly ash. **Journal of Hazardous Materials**. v.229-230. p.192-200, 2012.

BORGES, A. R. et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 66. p. 529–535, 2011.

BORGES, A. R. **Determinação de metais em fertilizantes e calcário utilizando análise direta por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite**. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BORGES, A. R. et al. Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 92. p. 1-8, 2014.

BRASIL. Lei nº 6894 de 16 de dezembro de 1980. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília, DF, 1980.

BRASIL. Instrução Normativa nº 27 de 05 de Junho de 2006. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília, DF, 2006.

BRASIL. Instrução Normativa nº 20 de 20 de Junho de 2007. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília, DF, 2007.

BRASIL. Lei nº 12890 de 10 de dezembro de 2013. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília, DF, 2013.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. Wiley-Interscience, 1998.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, S. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova** v.31. nº 6. p.1533-1542, 2008

CAL-PRIETO, M.J. et al. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1999 to 2000. **Talanta**. V. 56.p.1-51, 2002.

CEPA. Disponível em: <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html> Acesso em: 07.nov.2013

COGO, S. L. **Um estudo dos subprodutos e rejeitos do xisto por ressonância paramagnética eletrônica**. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

da LUZ, A. B. et al. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos. In: FERNANDES, R.C. ; da LUZ, A. B. ; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p.61-88.

SILVA, A. et al. 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. **Spectrochimica Acta Part B**. v.59. p.841– 850, 2004.

DAMIN, I. C. F. et al. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for determination of lead in crude oil by graphite atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**.v.64.p.530-536, 2009.

de ANDRADE, C. K. et al..Direct determination of Cd, Pb and Cr in honey by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**. v. 146. p. 166–173, 2014.

de JESUS, A. et al.Determination of arsenic and cadmium in crude oil by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 71-72. p. 86–91, 2012.

DOBROWOLSKI, R. ; ADAMCZYK, A. ; OTTO, M. Comparison of action of mixed permanent chemical modifiers for cadmium and lead determination in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry.**Talanta**. v. 82. p.1325–1331, 2010a.

DOBROWOLSKI, R.; ADAMCZYK, A.; OTTO, M. Determination of tin in marine sediments by slurry sampling atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization using a permanent modifier. **Microchimica Acta**.v.168. p.355–362, 2010b.

DOBROWOLSKI, R.et al. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v. 99. p. 750–757, 2012.

DOBROWOLSKI, R. ; ADAMCZYK, A. ; OTTO, M. Determination of vanadium in soils and sediments by the slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using permanent modifiers. **Talanta**. v.113. p.19-25, 2013.

DOUMER, M. E. **Impacto de subprodutos sólidos da industrialização do xisto sobre atributos biológicos do solo**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

DUARTE, A. T. et al.Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. v. 96. p. 102–107, 2010.

DUARTE, A. T. et al.Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**. v.115.p.55–60, 2013.

DUARTE, F. A. et al. Evaluation of liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for arsenic speciation in water from industrial treatment of shale. **Spectrochimica Acta Part B**. v.62. p.978-984, 2007.

FELIPE-SOTELO, M. et al. Microwave-assisted extraction and ultrasonic slurry sampling procedures for cobalt determination in geological samples by electrothermal atomic absorption spectroscopy. **Talanta**. v. 63. p.735–742; 2004.

FERREIRA, S. L.C. et al. Slurry Sampling—An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical Techniques. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 45. p.44–62, 2010.

FERREIRA, S. L.C. et al. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**. v.106. p.307–310. 2013

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C., da SILVA, J. B.B. Emprego da Modificação Química Permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. **Revista Analytica**. nº23, 2006.

GUO, H. et al.. Effect of minerals on the self-heating retorting of oil shale: Self-heating effect and shale-oil production. **Fuel**. v. 118. p.186–193, 2014.

HARRIS, N. B. et al. Minor and trace element and Re–Os chemistry of the Upper Devonian Woodford Shale, Permian Basin, west Texas: Insights into metal abundance and basin processes, **Chemical Geology**. v. 356. p. 76–93, 2013.

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

INMETRO - ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS. Instituto de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial 2007.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH); Validation of Analytical Procedures: METHODOLOGY, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

JABER, J. O., PROBERT, S. D. Environmental-impact assessment for the proposed oil-shale integrated tri-generation plant. **Applied Energy**, v. 62. p.169-209, 1999.

JADHAV, S.H.; SARKAR, S. N.; PATIL, R.D. Effects of subchronic exposure via drinking water to mixture of eight water-contaminating metal: A biochemical and histopathological study in males rats. **Arch. Environ. Contamint. Toxicol.** v. 53, p. 667-677, 2007.

KRUG, F.J. **Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** 1. ed. rev. Piracicaba: CENA, USP, 2010. p.104-128.

KRUG, F.J. JUNIOR, D.S. Amostragem de suspensões. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar.** 1. ed. rev. Piracicaba: CENA, USP, 2010. p.129-140.

LÓPEZ-GRACIA, I. et al. Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. **Talanta.** v. 62. p. 413–419, 2004.

LÓPEZ-GRACIA, I. et al. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B.** v. 58. p. 1715–1721, 2003.

MAGALHÃES, C. E. de C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras **QUÍMICA NOVA** v. 21(4), 1998.

MAIA, S. M. et al. Feasibility of eliminating interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using analyte transfer to the permanently modified graphite tube surface. **Spectrochimica Acta Part B.** v. 57. p. 473–484, 2002.

MARANHÃO, T. de A. et al. Determination of As and Hg in acetic acid extract by vapor generation coupled to atomic spectrometry for solid waste classification. **Microchemical Journal.** v. 106. p.139-146, 2013

MOREIRA, F. R. ; MOREIRA, J. C. Os efeitos do Pb sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica.** v.15 (2). P.119-129, 2004

NEMATTI, K. et al.. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. **Journal of Hazardous Materials**. v.182.p. 453–459, 2010.

NICOLINI, J. **Avaliação do impacto ambiental de solos de área experimental da Embrapa Clima Temperado onde foram aplicados subprodutos do xisto da Petrobras-SIX como condicionadores de solo**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011a.

NICOLINI, J. et al.. Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 90. p.112–117, 2011.

NIU, M. et al. .Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil-shale ash mixtures. **Applied Energy**. v.111.p.234–239, 2013.

NOGUEIRA, R. et al.. Digestão de amostras assistida por micro-ondas. In: KRUG, F. J. **Métodos de decomposição de amostras**. Salvador, 2003. 187p.

NOMURA, C. S. ; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos e suspensões. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1. ed. rev. Piracicaba: CENA, USP, 2010. p.104-128.

NOMURA, C. S. et al. Bovine liver sample preparation and micro-homogeneity study for Cu and Zn determination by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. p. 60 673– 680, 2005.

NORDBERG, G.F. et al.. **Handbook on the toxicology of metals**. Environmental Health, WHO, 3th edition. Geneva: 2007. 969p.

OLESCZUK, N. et al.. Methodo development for the determinat ion of managanese, cobalt e copper in Green coffee comparing solid sampling eletrothermal atomic absorption espectrometry and inductively coupled plasma optical emission. **Talanta**.v.73.p.862-869, 2007.

ORUPÖLD, K., HABICHT, J., TENNO, T. Leaching behavior of oil shale semicoke: compliance with the waste acceptance criteria for landfills. **Oil Shale**. V. 25 (2). p. 267-275, 2008.

PEREIRA, B. F. et al. **Caracterização Química - avaliação de risco dos sólidos de xisto:** avaliação de risco do xisto retornado. Relatório técnico de atividades de pesquisa e desenvolvimento do Projeto Xisto Agrícola, 2009.

PETROBRAS. Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/Petrosix/portugues/processo/index.asp>> Acesso em: 06. jun. 2013

PETROBRAS. Disponível em:
<www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/conheca.html> Acesso em: 12.nov.2013

PILLON, C. N. et al. **Caracterização mineralógica, química, microbiológica e espectroscópica:** avaliação de risco dos sólidos de xisto. Relatório técnico de atividades de pesquisa e desenvolvimento do Projeto Xisto Agrícola, 2006.

PIMENTEL, P.M. et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de Pb em solução. **Cerâmica**. v. 52, p.194-199, 2006.

PIMENTEL, P.M. et al. Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal. **Applied Clay Science**, v.48, p.375-378, 2010.

REINIK, J. et al. Release of 22 elements from bottom and fly ash samples of oil shale fueled PF and CFB boilers by a two-cycle standard leaching test, **Fuel Processing Technology**. v.124.p. 147–154, 2014.

SAHUQUILLO, A. et al.. Solid sample graphite furnace atomic absorption spectroscopy for supporting arsenic determination in sediments following a sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**. v. 476. p.15–24, 2003.

SAVIO, M. et al.. Study of matrix effects and spectral interferences in the determination of lead in sediments, sludges and soils by SR-ETAAS using slurry sampling. **Talanta**.v. 82. p. 523–527, 2010.

SCACCIA, S.; MECOZZI, R. Trace Cd, Co, and Pb elements distribution during Sulcis coal pyrolysis: GF AAS determination with slurry sampling technique. **Microchemical Journal**. v. 100. p.48–54, 2012.

SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*. v. 41. p. 1157–1165, 1986.

SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; CARAMÃO, E. B. Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal. **Talanta**. v. 50. p. 1035–1043, 1999.

SILVA, M. M. et al. 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**. v. 71. p. 1877–1885, 2007.

SILVEIRA, C. A. P. et al. **Potencial agrônômico e qualidade dos alimentos a partir do uso de água de xisto como matéria prima para fertilizantes foliares – Avaliação de formulações fertilizantes com água de xisto (AX) para cultura de arroz irrigado**. Relatório técnico de atividades de pesquisa e desenvolvimento do Projeto Xisto Agrícola, 2008.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de Química Analítica**. Ed. Thomson. São Paulo, 2006.

SUN, H. et al. Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method. **Fuel**. v. 115. p. 338–346, 2014.

TÖRÖK, P.; ŽEMBERYOVÁ, M. A study of the direct determination of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in certified reference materials of soils by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 66. p. 93–97, 2011.

VALE, M.G.R et al. Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 56. p. 1859–1873, 2001.

VALE, M. G. R.; OLEZCZUK, N.; dos SANTOS, W. N. L. Current Status of Direct Solid Sampling for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry—A Critical Review of the Development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 41:4. p. 377–400, 2006.

VANEK, A. et al. Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**. v. 191. p. 170–176, 2011.

VELTS, O. et al. Waste oil shale ash as novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: carbonation mechanism, modeling and product characterization. **Journal of Hazardous Materials**.v.195. p.139-146, 2011.

WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**, 3^o ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

WELZ, B. et al. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 57. p.1043–1055, 2002

WELZ, B. et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal Bioanal Chem**. v.389. p.2085–2095, 2007.

ANEXO I

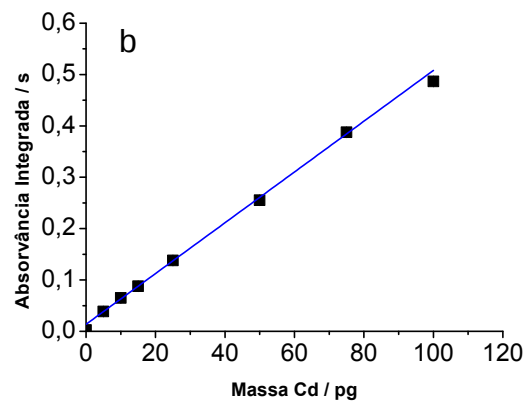
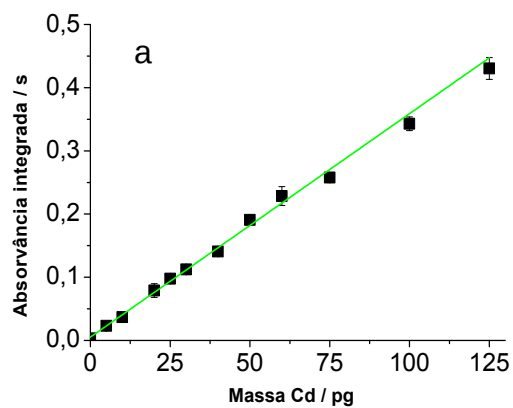
Condições operacionais para determinação de Cd, Tl e Pb por ICP-MS

Parâmetros	Condições
Potência RF(W)	1300
Vazão principal de argônio (L min ⁻¹)	15,0
Vazão auxiliar de argônio (L min ⁻¹)	1,20
Vazão de argônio no nebulizador (L min ⁻¹)	1,07
Câmara de nebulização	ciclônica
Nebulizador	concêntrico
Cone de amostragem e “Skimmer”	Pt
Resolução(u)	0,7
Lente iônica	<i>Auto lens “on”</i>
Analitos	Isótopos monitorados, m/z
Cd	111
Pb	208
Tl	205
Concentração das soluções de calibração(µg L ⁻¹)	0,10 a 5,0

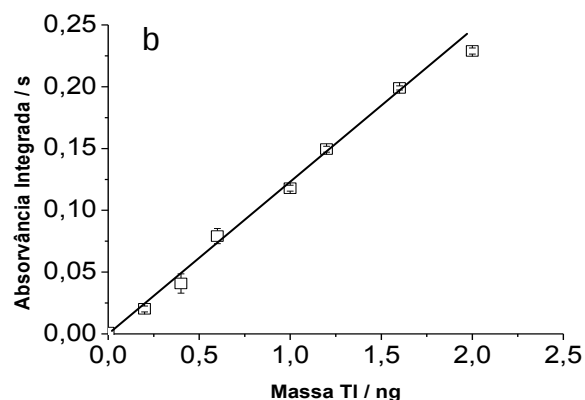
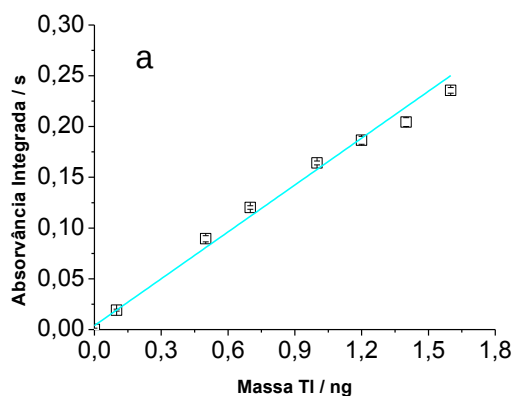
ANEXO II

CURVAS DE CALIBRAÇÃO

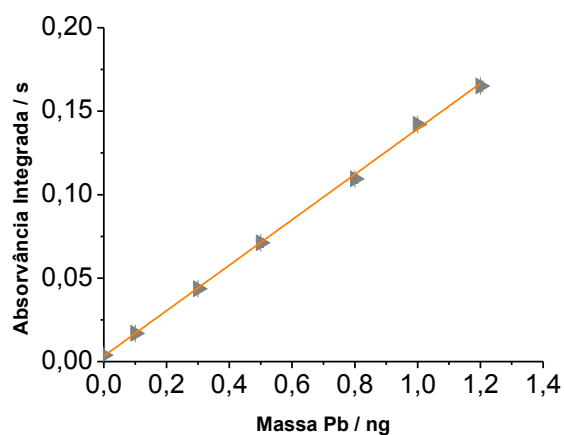
Curva de calibração Cd: (a) DS GF AAS e (b) SIS GF AAS



Curva de calibração Tl: (a) DS GF AAS e (b) SIS GF AAS



Curva de calibração Pb: SIS GF AAS



ANEXO III

PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, H.R.; ROSA, M.B.; NUNES, A.M.; RIBEIRO, A.S.; MOREIRA, A.S.; VENDRUSCOLO, C.T.; BECKER, E.M. Comparison of methods of sample preparation for determination of sodium and potassium in xanthan gum samples. In: 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012, Foz do Iguaçu. p. 264-264.

OLIVEIRA, H.R.; LEÃO, P. R. P.; OLIZ, C.; NUNES, A. M.; RIBEIRO, A.S.; SILVEIRA, C. A. P.; BECKER, E.M. Comparação de métodos de preparo de amostra para determinação de chumbo em subprodutos da industrialização do xisto por GF AAS. In: XIII Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos, 2013, Ribeirão Preto. p. 135-136.

OLIVEIRA, H.R.; SILVEIRA, C. A. P.; MESKO, M. F.; VALE, M. G. R.; BECKER, E.M. Desenvolvimento de método para determinação de Cd em subprodutos do xisto por GF AAS usando amostragem por suspensão. In: 17º Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte.

OLIVEIRA, H.R.; MESKO, M. F.; VALE, M. G. R.; SILVEIRA, C. A. P.; PICOLOTO, R. S.; BECKER, E.M. Development of methods for the determination of cadmium and thallium in oil shale by-products with graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct analysis. **Microchemical Journal**. v.116. p. 55-61, 2014.