

## Química analítica aplicada ao estudo do chumbo

*Lílian Irene Dias da Silva*<sup>1</sup>

*Manuel Castro Carneiro*<sup>2</sup>

*Thais de Lima Alves Pinheiro Fernandes*<sup>3</sup>

### Introdução

Os alquimistas acreditavam que o chumbo era o mais antigo dos metais e o associavam ao planeta Saturno: saturnismo, ainda hoje, é o envenenamento por inalação ou ingestão de chumbo. Este elemento tem uma vasta gama de aplicações, sendo um dos metais mais utilizados no mundo.

O chumbo raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os mais importantes, os minérios galena (PbS), cerusita (PbCO<sub>3</sub>) e anglesita (PbSO<sub>4</sub>). A galena geralmente ocorre associada com a prata e é o minério-mineral mais importante de chumbo. O zinco, o cádmio, o cobre, o ouro e o antimônio são outros metais que, por vezes, aparecem associados ao chumbo.

A química analítica apresenta um conjunto de ferramentas fundamentais para as ciências ambientais, tecnológicas e para a legislação. Num primeiro momento, as análises de amostras ambientais devem contribuir para responder questões quanto à identidade e concentração dos poluentes. Um estudo mais detalhado deve ser capaz de contribuir para a elucidação da mobilidade, estabilidade, transformações, acumulação e efeitos de curto e longo prazo das espécies presentes no ecossistema.

Independente do nível de detalhamento da abordagem, a amostragem é sempre a primeira etapa de qualquer procedimento analítico (Figura 1).

---

<sup>1</sup> Mestra em Química Analítica pelo IQ - Instituto de Química da UFRJ – RJ.

<sup>2</sup> Doutor em Química Analítica pela Universidade de Barcelona – Espanha.

<sup>3</sup> Doutora em Ciência de Materiais e Metalurgia pela PUC-Rio.



Figura 1 - Etapas de um procedimento analítico completo (Cornelis *et al.*, 2003).

## Definição do problema

Em primeiro lugar deve-se ter em mente que a definição do problema analítico implica na seleção e desenho do procedimento experimental. Portanto, a definição do problema é crucial e todas as propriedades relevantes do analito de interesse, da matriz e da técnica analítica, além de diversos parâmetros necessários para avaliação dos resultados analíticos, devem ser levados em consideração.

Para amostragem de solos e sedimentos, o aspecto mais difícil e crítico é a representatividade. É condição *sine qua non* para garantia da qualidade dos resultados analíticos, que as amostras sejam coletadas levando-se em consideração todos os parâmetros que afetam a representatividade das mesmas. A campanha de amostragem normalmente leva em consideração o conhecimento prévio do ambiente, assim como dados geológicos, meteorológicos, geográficos, biológicos e das atividades humanas no local.

## Desenho do processo – plano de ação

O objetivo de qualquer análise química é obter a informação necessária num prazo aceitável para o usuário/cliente. Isto significa que o analista deve reunir a informação necessária e suficiente, incluindo revisão bibliográfica, para resolver o problema em questão. Os principais componentes a serem considerados na planificação das análises estão resumidos na Figura 1. Cada componente é importante para obter informação confiável a partir dos resultados analíticos. A amostragem de campo e procedimentos de subamostragem em laboratório devem ser desenhados para garantir a in-

tegridade dos resultados. Para armazenar as amostras e os padrões, devem ser adotados procedimentos adequados. Todas as amostras devem ser rotuladas e registradas. Os procedimentos físicos e químicos realizados com as amostras antes das medidas servem para remover ou reduzir interferentes, ajustar as concentrações do analito para uma faixa adequada para a medida, ou produzir espécies do analito que possuam propriedades mensuráveis. Estes procedimentos incluem dissolução, separação, diluição, concentração e derivatização química. Controlar e conhecer o ambiente químico frequentemente é necessário para garantir que o analito seja medido na forma desejada e para minimizar os efeitos dos interferentes. Os parâmetros ambientais incluem temperatura, pH, dados meteorológicos, etc.

## **Amostragem**

Em qualquer análise química, clássica ou instrumental, inorgânica ou orgânica, é exigido que o analista inicie com uma quantidade conhecida da amostra. A falta de uma amostra bem definida é, com frequência, motivo de discordância entre analista e cliente ou entre laboratórios. Os resultados analíticos apenas terão validade se a amostra representa o material de interesse. Embora nem sempre seja fácil é recomendável que todas as amostras sejam submetidas a procedimentos de preparação que garantam granulometria adequada, homogeneidade e representatividade.

## **Processamento da amostra – secagem**

Uma vez obtida a amostra representativa, a maioria das análises começa com a secagem. Embora muitos métodos possam ser utilizados, a secagem tradicional em estufas (105°C) e o equilíbrio em dessecadores oferecem resultados satisfatórios para a maioria das análises inorgânicas.

## **Pesagem da amostra**

O termo pesagem é inadequado porque a massa desconhecida é comparada com a massa de um padrão analítico conhecido. Atualmente a grande maioria dos laboratórios utilizam balanças analíticas eletrônicas que embora fáceis de operar, estão sujeitas a variações que precisam ser levadas em consideração. É fundamental que estejam instaladas em mesas antivibração e em salas com controle de umidade e temperatura. Além disso, é importante um plano de calibração periódica das balanças e a observação dos limites de capacidade de carga das mesmas.

## **Armazenamento**

Uma vez preparadas, as soluções padrão e as soluções amostra não têm uma vida útil indefinida e precisam ser armazenadas em recipientes adequados. Para as soluções contendo cátions, a melhor opção é manter a acidez em ácido 1% ou 2%. A maioria das espécies inorgânicas são estáveis indefinidamente em meio ácido. O problema reside na contaminação causada pelo material do recipiente. Embora os recipientes

de vidro não permitam o transporte de massa através das paredes, o vidro lentamente se dissolve no solvente, liberando seus elementos mais abundantes (Si, K, Na, Ca, Mg e Al). O grau de contaminação depende do tempo de armazenamento. Recipientes de quartzo são os mais próximos do ideal porque são essencialmente confeccionados em sílica pura, liberando praticamente apenas Si.

Frascos de polietileno são comumente usados para armazenar soluções de inorgânicos, enquanto que o vidro é usado para soluções de orgânicos. A maior desvantagem do polietileno é a transpiração através das paredes, perdendo cerca de 0,25% do conteúdo por ano. Para armazenamento por longos períodos, Teflon e outros fluoropolímeros são os mais indicados, pois as perdas são bem menores. A Tabela 1 apresenta dados sobre as impurezas presentes no material usado para confeccionar os recipientes de laboratório. É importante ressaltar que estes elementos traço podem ser lixiviados das paredes dos recipientes pela solução neles contida, variando em quantidade e qualidade, em função do material, do pH da solução e do tempo de armazenamento.

Tabela 1 - Principais elementos traço presentes na vidraria usada em laboratório (Kosta,1982).

Material	Faixa de concentração, mg/kg			
	100	10 - 0,1	0,1 - 0,01	0,01 - 0,001
Polietileno	Na, Zn	K, Br, Fe, Pb	Mn, Al, Sn, Se	Cu, Sb, Co, Hg
Polipropileno	Ca, Al, Ti	Cl, Si, Sr		
Policloreto de vinila	Na, sn, Al, Ca	Br, Pb, Sn, Cd, Zn, Mg	As, Sb	
Teflon	K, Na	Cl, Na, Al, W	Fe, Cu, Mn, Cr, Ni	Cs, Co
Polycarbonato	Cl, Br	Al, Fe	Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb	Sc, Tl, U, Y, In
Vidro	Al, K, Mg, Mn, Sr	Fe, Pb, B, Zn, Cu, Rb, Ti, Ga, Cr, Zn	Sb, Rb, La, Au, As, Co	
Sílica		Cl, Fe, K	Br, Ni, Cu, Sb, Cr	Sb, Sc, Th, Mo, Cd, Mn, Co, As, Cs, Ag

### Procedimentos analíticos

Vários métodos analíticos estão disponíveis para determinação de Pb em amostras ambientais e biológicas. Estes métodos variam em custo e treinamento de pessoal especializado. Tanto na análise clássica como na instrumental, a determinação final é quase sempre precedida por uma ou mais etapas preparatórias. A precisão e a exatidão dos resultados analíticos não são melhores do que a precisão e exatidão conjunta das etapas de preparação e podem ser afetadas pela contaminação das amostras dentro ou fora do laboratório. A maioria das etapas de preparação para a análise instrumental são as mesmas adotadas pelos métodos clássicos. Portanto, é

imprescindível adotar as boas práticas de laboratório. A fim de garantir qualidade dos resultados o analista deve utilizar material de referência certificado semelhante à matriz da amostra de interesse. Não é pretensão desta seção fornecer descrição exaustiva dos métodos analíticos disponíveis para detectar e quantificar níveis de Pb em amostras ambientais. Trata-se tão somente de uma abordagem dos métodos citados na apresentação durante o Seminário “Santo Amaro” (CETEM, 24-25 de outubro de 2012).

Os métodos mais utilizados para determinação de Pb em amostras ambientais são a espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Os métodos colorimétricos, usando 1,5-difeniltiocarbazona (ditizona) como reagente colorimétrico, também são muito usados, embora menos sensíveis e mais laboriosos. Além dos métodos instrumentais, ainda são usados os chamados métodos clássicos, como a gravimetria e titrimetria.

### **Métodos clássicos**

A gravimetria é a determinação de um elemento ou espécie através da medida da massa de um produto relativamente insolúvel de uma reação química bem caracterizada envolvendo aquele elemento ou espécie. O produto insolúvel pode ser um gás emanado da solução, ou pode ser um resíduo sólido não volátil. Usualmente o produto insolúvel é um precipitado formado em uma solução aquosa. Os métodos clássicos de gravimetria e titrimetria, juntamente com a colorimetria e a espectrometria de massas com diluição isotópica (IDMS), são chamados de métodos definitivos ou absolutos porque tem erros exatamente definidos e, sob condições adequadas, não necessitam de calibração externa.

Um exemplo de método gravimétrico clássico para determinação de Pb é mostrado na Figura 2. O produto final da reação é o  $\text{PbCrO}_4$  (cromato de chumbo). Além da coloração característica (amarela), que ajuda na identificação, a quantificação é baseada na medida da massa do cromato de chumbo obtida. Neste método a amostra é tratada com uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico. Uma vez dissolvida, a solução é aquecida para liberação de vapores de  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e impurezas voláteis, até coloração branca dos vapores. O resíduo é composto de  $\text{PbSO}_4$  e impurezas não voláteis, como Cd, Bi, Ba, etc. A adição de uma solução de acetato de amônio 3 molar dissolve preferencialmente o  $\text{PbSO}_4$ . Finalmente o Pb é precipitado na forma de um precipitado amarelo de cromato de chumbo, livre dos interferentes. Após secagem, o sólido pode ser pesado e o Pb quantificado usando relações estequiométricas adequadas.

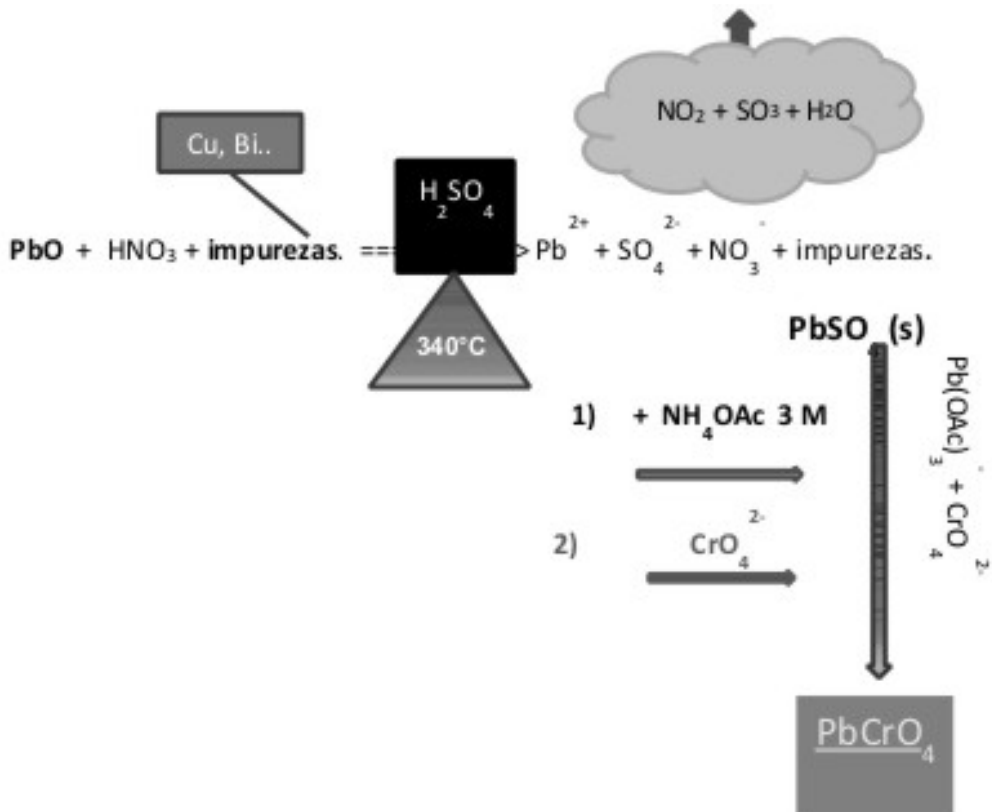


Figura 2 - Método gravimétrico para determinação de chumbo.

### Métodos de triagem

De uma forma básica e bastante simplificada, os métodos de triagem podem ser considerados como uma medida qualitativa do tipo sim ou não. Em um estudo recente, para avaliação da confiabilidade do kit de *spot test*, da marca *LeadChek*, para detecção de Pb em poeira doméstica, ficou evidenciado (Figura 3) que este método está sujeito a interferências, neste caso a carga de poeira, que levam a falsos positivos com muita frequência. A coloração esperada, quando na presença de Pb, é uma variação da cor de rosa ao vermelho, enquanto que a ausência de Pb é indicada apenas pela coloração amarela. O percentual de resultados positivos, possíveis positivos e negativos para diferentes cargas de poeira sobre a superfície em teste, é apresentado na Figura 4.



Figura 3 - (a) Fotografia de bastões *LeadCheck* mostrando resultados positivos, negativos e inconclusivos. (b) Vista do bastão sujo com rosa visível por trás da ponta superior (Smith *et al.*, 2007).

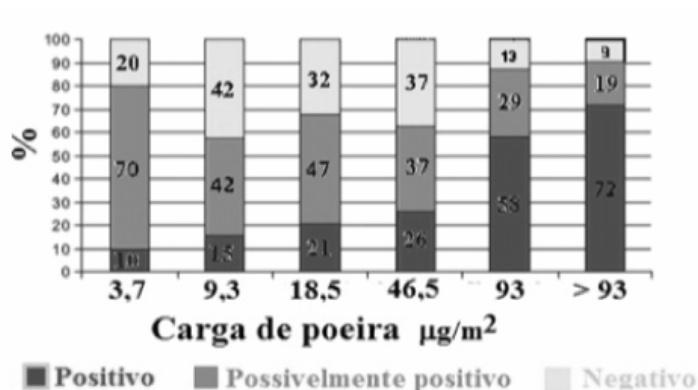


Figura 4 - Percentual de resultados positivos, possíveis positivos e negativos para diferentes cargas de poeira sobre a superfície (Smith *et al.*, 2007)

## Métodos instrumentais

### Colorimetria

Entre os métodos instrumentais, o colorimétrico, seja pela simplicidade de operação ou pelo baixo custo, é um dos mais utilizados. No exemplo abaixo o Pb é sucessivamente extraído de modo a eliminar as interferências. O Pb, uma vez em solução aquosa (pH 9,5 - 10), é extraído com uma solução de ditizona. Agora na fase orgânica, o Pb é novamente extraído com uma solução aquosa de ácido nítrico. Novamente o pH é ajustado e o Pb extraído com ditizona. Finalmente, livre dos interferentes, o Pb pode ser quantificado espectrofotometricamente.

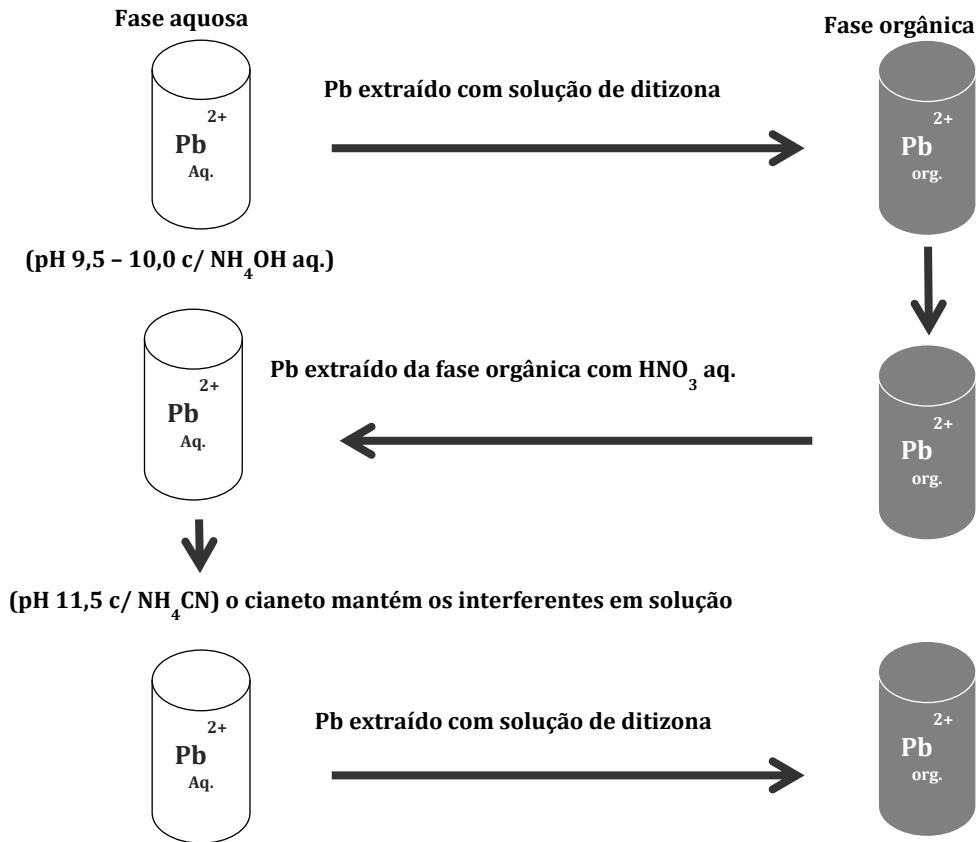


Figura 5 - Determinação espectrofotométrica de Pb após extração com ditizona.

### ***Cromatografia de íons***

Outro método instrumental utilizado para separação e quantificação de metais é a cromatografia de íons (CI). A CI é útil para separar íons livres e espécies facilmente ionizáveis. Como as espécies metálicas ocorrem frequentemente na forma ionizada, a CI é muito utilizada. O fato de a separação ocorrer em meio aquoso, faz a técnica compatível com os detectores elemento-específicos (ICP-MS). Além do detetor convencional de condutividade iônica, é possível o acoplamento com um reator pós-coluna para transformar o analito de interesse em uma espécie UV-Vis absorvente. Na Figura 6 é mostrada uma aplicação onde vários elementos, na forma catiônica, são separados e detectados por um detetor de absorção molecular UV-Vis. O reagente utilizado para a reação pós-coluna é o (4-(2-piridilazo)-resorcinol) (PAR). É importante ressaltar o quanto é crítica a vazão do reagente pós-coluna, principalmente para Pb.



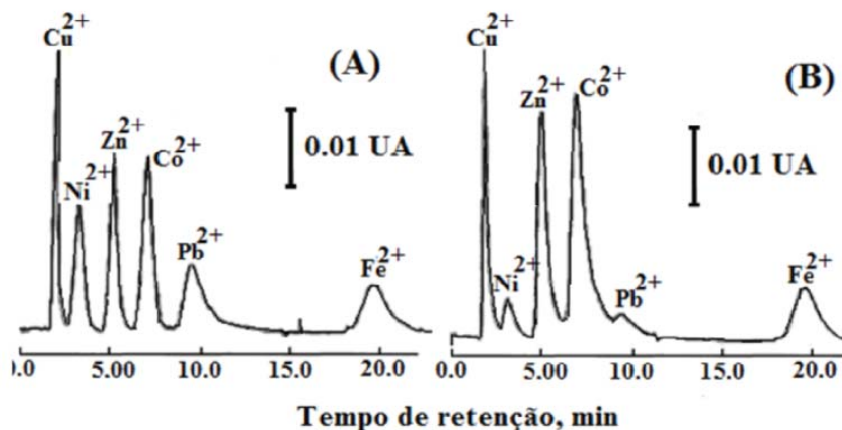


Figura 6 - Cromatograma de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  ( $1,0 \mu\text{g/mL}$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  ( $8,0 \mu\text{g/mL}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2,0 \mu\text{g/mL}$ ) em uma coluna IonPac CS2. Condições: eluente, 20 mM oxalato - 20 mM citrato (pH 3,6) e vazão de 1,0 mL/min; reagente pos-coluna, 0,2 mM PAR em tampão 1 M acetato de amônia (pH 9,0), medido em 520 nm, com vazão de PAR (A) 0,7 e (B) 0,4 mL/min. (Rahmalan et al.,1996).

### ***Espectrometria***

Como informado anteriormente, os métodos mais utilizados para determinação de Pb em amostras ambientais são: F-AAS, GF-AAS, ICP-OES, ICP-MS e FRX. Embora a F-AAS apresente baixa sensibilidade relativa e limite de detecção muito próximo da concentração máxima aceitável pelos padrões ambientais, é uma técnica monoelementar fácil de operar e de custo relativamente baixo. Por outro lado, a GF-AAS, ao contrário da F-AAS, apresenta uma excelente sensibilidade, no caso do Pb é da ordem de partes por trilhão (ppt). Além disso, é facilmente automatizada. Embora, tanto a F-AAS como GF-AAS tenham se desenvolvido como técnicas monoelementares, atualmente é possível a utilização de lâmpada de xenônio de alta intensidade (fonte contínua), a qual possibilita a determinação de vários elementos simultaneamente. Algumas características analíticas são listadas e comparadas com o desempenho das técnicas aqui-discutidas (Tabela 2).

Tabela 2 - Comparação entre algumas técnicas de espectroscópicas

	X-RFS	F-AAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
Número de elementos medidos	E	A	A	E	E
Capacidade multielementar	E	P	P	E	E
Análise de sólidos	E	P	A	P	P
Micro amostras	A	P	E	P	A
Análise qualitativa	E	P	P	E	E
Informação isotópica	P	P	P	P	E
Limite de detecção	P	A	E	A	E
Faixa dinâmica de trabalho	A	P	P	E	E
Interferência espectral/ isobárica	A	E	E	A	A
Interferência química	A	A	A	E	E

Nota: Desempenho: E = excelente; A = aceitável; P = pobre.

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite é uma das técnicas mais empregadas para determinação de Pb em amostras de solos e sedimentos devido a sua alta seletividade e sensibilidade. O uso de modificadores químicos convertem os analitos voláteis em espécies termicamente mais estáveis e removem a matriz antes da atomização/detecção. Na Figura 7 são apresentados o perfil de atomização do Cd e do Pb como resultado de um estudo para avaliar as diferenças em performance de Mo, Ir, Ru, Mo-Ir e Mo-Ru como modificadores. As melhores condições foram obtidas com a mistura Mo-Ir e Mo-Ru, evidenciado por uma menor massa característica, maior temperatura de pirólise, menor limite de detecção e vida útil mais longa para o forno.

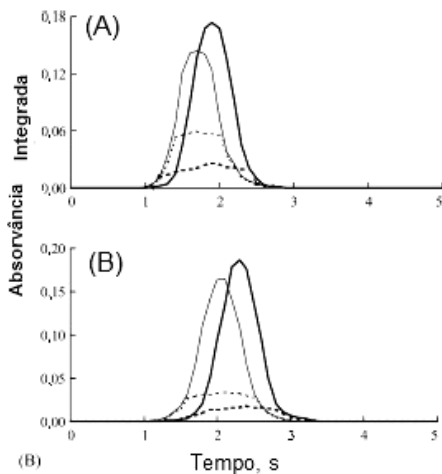


Figura 7 - Perfil dos picos (A) Cd 2,15  $\mu\text{gL}^{-1}$ ; (B) Pb em solo 47  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Perfil de atomização e do ruído de fundo para plataforma não-recoberta (-----) e recoberta (—·—·). (Acar, 2005).

### ***Espectrometria com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)***

Entre as técnicas baseadas em plasmas como fonte de atomização/ionização da amostra, destacam-se a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em ambas as técnicas, a temperatura efetiva do plasma é duas ou três vezes superior àquela observada na F-AAS (4000 – 10,000K). O plasma é gerado pela passagem de gás argônio através de um conjunto concêntrico de tubos de quartzo, imerso num intenso campo de radiofrequência (RF). A energia da radiofrequência de 27 ou 42 MHz e 2 kW de potencia é acoplada a uma serpentina de indução refrigerada a água, localizada na extremidade do tubo de quartzo. Esta energia é suficiente para acelerar as partículas ionizadas em muitas colisões, provocando mais ionização e emissão de radiação de fundo do argônio.

Comumente a amostra é introduzida no plasma através de um nebulizador. A função do nebulizador é converter a solução da amostra em um fino aerossol. Os nebulizadores são frequentemente acoplados a uma câmara de *spray*, onde grandes gotas, preferencialmente, são removidas do fluxo de aerossol. Discriminação contra gotas maiores propicia plasmas mais estáveis e uma melhor precisão da medida.

Sinais de emissão atômica no ICP são muito maiores do que aqueles na chama para quase todos os elementos e podem ser obtidos para uma vasta gama de elementos. A alta temperatura e o ambiente inerte de argônio conduzem a uma atomização mais completa e eficiente excitação dos analitos, resultando em sinais mais intensos.

Sob condições típicas de operação, cerca de metade dos elementos da tabela periódica são ionizados com uma eficiência de 90% ou maior. Na ICP-OES, átomos e íons são excitados para emitir radiação eletromagnética (luz). A luz emitida é resolvida espectralmente com a ajuda de ótica difrativa, e a quantidade de luz emitida (sua intensidade) é medida por um detetor. Na ICP-OES, os comprimentos de onda são usados para a identificação dos elementos, enquanto que as intensidades servem para a determinação de suas concentrações (Nolte, 2003).

A Figura 8 mostra o esquema de introdução de amostra de um ICP-OES.

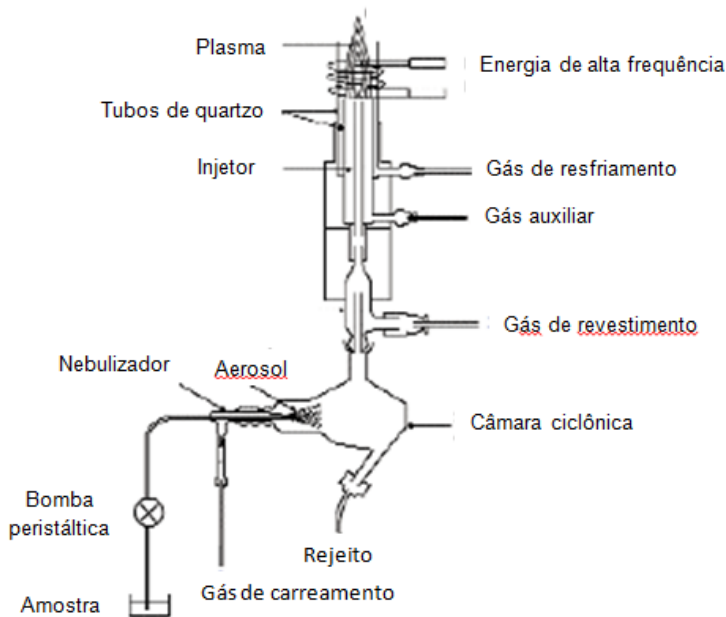


Figura 8 - Esquema do sistema de introdução de amostra em ICP-OES.

A técnica de ICP-OES é tradicionalmente utilizada para a análise de solos e sedimentos. Ela tem sido amplamente empregada em análises ambientais devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea ou sequencial, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear (Dalquist *et al.*,1978). Para a determinação de um elemento é necessário desenvolver um método de análise levando em conta o tipo de matriz, escolher o comprimento de onda (ou linha analítica) adequado e otimizar os parâmetros do método, tais como a potência do gerador de radio frequência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás do plasma, velocidade da bomba peristáltica e etc.

O primeiro critério para a escolha da linha analítica é ter ideia da faixa de concentração do analito. Se a análise for de elemento traço, as linhas mais sensíveis devem ser usadas. É recomendável a escolha de mais de uma linha analítica. No caso do chumbo, nosso elemento de interesse, a linha mais recomendada, para vários tipos de amostra como águas, esgotos, amostras ambientais, amostras de origem biológica, amostras geológicas, solos e sedimentos, cerâmicos e lixiviados, é a 220,353 nm. Porém, como alternativa deve-se testar a linha 283,306 nm e 217,000nm.

Deve-se levar em conta também que o chumbo é um elemento que possui efeito de memória, portanto, é importante limpar o sistema de introdução de amostra em caso de suspeita de contaminação.

No caso de um ICP-MS, a faixa linear dinâmica se estende por 8 a 9 ordens de magnitude, enquanto a sensibilidade é da ordem de  $\text{sub-ngL}^{-1}$ .

Uma vez atomizados/ionizados no plasma, os íons devem ser selecionados e analisados. Nos modernos instrumentos, os íons são coletados por um sistema de cones e passam através de lentes iônicas, que seletivamente atraem os íons positivos, além de desviar a luz do eixo do detector. Antes de entrarem no analisador de massas, os íons passam por uma célula de reação/colisão do tipo hexapolo ou octapolo na presença de um gás, a qual elimina ou reduz as interferências isobáricas provocadas por íons moleculares. Atualmente, cerca de 90% dos instrumentos ICP-MS usados no mundo são equipados com analisadores de massas do tipo quadrupolo. Embora apresentem baixa resolução, uma unidade de massa atômica (u.m.a), com uma largura de pico de aproximadamente 0,5 u.m.a ao longo de toda a escala de massa, o quadrupolo pode realizar uma varredura completa da escala em 0,1 s.

Infelizmente a técnica ICP-MS também está sujeita a interferências do tipo não-espectrais, supressão ou aumento do sinal induzido pela matriz, e espectrais, sobreposição dos sinais de íons que apresentam diferenças de massas  $< 0,5$  u.m.a. Felizmente, diversos esforços vem sendo realizados para reduzir, eliminar ou corrigir tais efeitos.

Sempre que possível estes efeitos podem ser evitados pela seleção adequada do isótopo a ser monitorado, mesmo que com perda de sensibilidade. Também, as interferências espectrais podem ser minimizadas adotando-se técnicas adequadas de preparação da amostra e ou separação das espécies. Com acoplamentos do tipo GC-ICP-MS ou HPLC-ICP-MS, é possível separar as espécies antes que sejam atomizadas/ionizadas no plasma. Nos casos relativamente simples, a correção matemática pode ser usada com sucesso. As vezes a simples correção do branco ou a preparação das soluções analíticas na mesma solução do branco, já é suficiente.

Alguns elementos exigem operação do plasma em condições de plasma frio, obtido com baixa potência de radiofrequência, uso de placa metálica para aterramento (*shield plate*) entre a serpentina de RF e a tocha, para desacoplamento capacitivo de ambos os componentes. Nessas condições, ocorre uma forte diminuição na produção de íons  $\text{Ar}^+$  e íons do tipo  $\text{ArX}^+$ , permitindo que elementos como K, Ca e Fe sejam analisados. Infelizmente, nessas condições, os elementos com alto potencial de ionização são prejudicados.

Entre os acoplamentos possíveis com o ICP-MS, a cromatografia em fase gasosa (GC-ICP-MS) oferece um elevado poder de resolução e uma eficiência de introdução de amostra de 100%. Além disso, favorece maior estabilidade ao plasma e quase nenhuma interferência espectral, plasma seco, prolongando a vida útil do cone. O principal campo de aplicação desta técnica é na determinação de compostos organometálicos de Sn, Hg, Se e Pb. Com a finalidade de ilustração, a Figura 9 mostra um cromatograma multielementar para os organometálicos de Hg, Pb, Se e Sn.

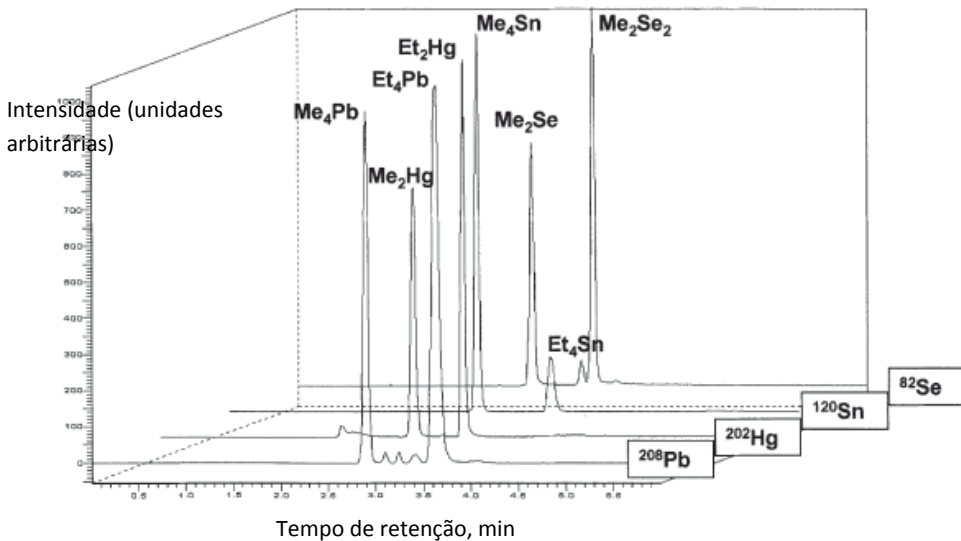


Figura 9 - Cromatogramas de compostos voláteis Se, Sn, Hg and Pb por GC-ICP-MS (Amouroux *et al.*, 1998).

### Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma poderosa técnica analítica, não destrutiva, que permite análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) e também quantitativa dos mais variados materiais. A técnica baseia-se na excitação da amostra a ser analisada por um feixe de raios-X e a quantificação da energia emitida por essa amostra após a excitação.

Ao longo dos últimos 25 anos houve um considerável desenvolvimento da técnica de fluorescência no que diz respeito à eficiência e robustez dos equipamentos e *softwares* de interface, porém a etapa de preparação de amostra ainda precisa ser melhorada para que cada vez mais seja possível se obter resultados acurados e precisos (Revenko, 2011).

Os espectrômetros de FRX são capazes de ler amostras líquidas e sólidas, com ou sem preparação. As duas formas de preparação de sólidos mais utilizadas são fusão e prensagem e os dois tipos de preparação apresentam vantagens e desvantagens fazendo com que a escolha seja específica para cada aplicação. De modo geral, não são de difícil execução se comparados com os procedimentos de abertura ácida requeridos em outras técnicas (Tanja *et al.*, 2009).

O uso de amostras em pó traz efeitos indesejados relacionados a homogeneização e características da matriz do material. Muitas vezes não se consegue chegar a uma granulometria que permita a disponibilidade indistinta de todos os elementos presentes na amostra, na área útil de análise (Figura 10), isso pode levar a uma falta de

precisão do resultado causada por segregação do material no decorrer do processo de prensagem.

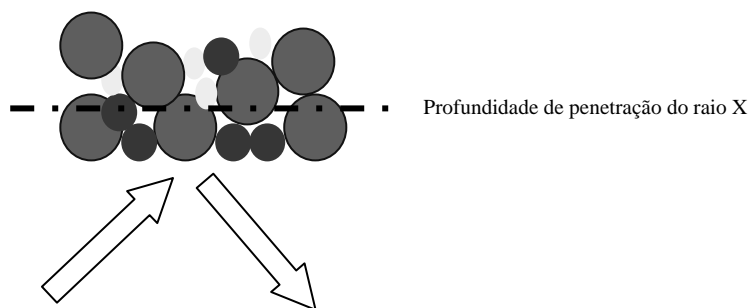


Figura 10 - Esquema do efeito de segregação que pode ocorrer durante o processo de prensagem de amostra na forma de pó em FRX.

Outro problema é a indisponibilidade de padrões primários com características de matriz semelhantes as do analito. O efeito matriz contribui para desvios nos resultados, e para se obter bons resultados a partir de pastilhas prensadas, a curva de calibração deve ser construída a partir de materiais com as mesmas características daqueles que serão analisados.

Com relação a fusão pode-se citar como principais desvantagens: a grande diluição da amostra que será analisada, tempo de preparo e custo. A opção por essa técnica de preparação tem a vantagem de eliminar o efeito matriz, possibilitar a preparação de padrões artificiais para utilização na construção das curvas de calibração e minimizar os efeitos relacionados a tamanhos de partículas (Figura 11).

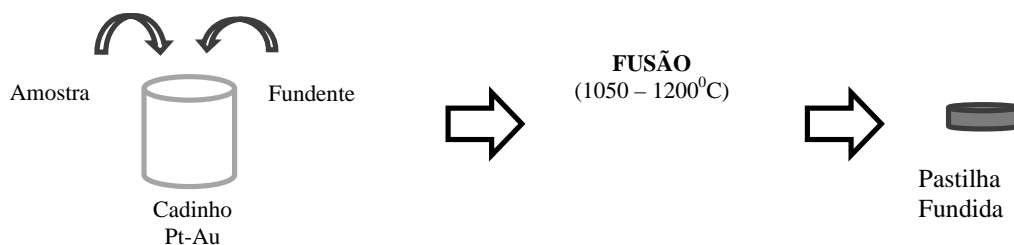


Figura 11 - Diagrama esquemática das etapas do processo de fusão.

Estudos mostram que a espectrometria de fluorescência de raios X é uma eficiente ferramenta na determinação de metais pesados em solos e sedimentos (West *et al.*, 2011). Porém, é importante ressaltar que, assim como a maioria das técnicas analíticas instrumentais, os resultados obtidos a partir da análise por FRX são significati-

vamente dependentes da homogeneidade e representatividade do material a ser analisado. Estudos realizados em solos contaminados por fertilizantes mostram que as características do solo podem mudar significativamente em distâncias relativamente curtas de coleta e isso pode causar incoerência de resultados (El-Ghawi *et al.*, 1999).

Considerando a amostragem representativa, a etapa de preparação de amostra deve consistir em: moagem, homogeneização, determinação da perda ao fogo do material seguida de prensagem ou fusão.

De modo geral, a linha analítica observada para análise de chumbo é a Pb  $L\alpha$ , cristal analisador LIF 220 e detector de cintilação. Os tempos de contagem, filtros tensão e corrente devem ser definidos de acordo com o equipamento disponível para análise.

## Bibliografia

Acar, O. Molybdenum, Mo–Ir and Mo–Ru coatings as permanent chemical modifiers for the determination of cadmium and lead in sediments and soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 542 (2005) 280–286.

Ahmed, N.K.; Mohammad, A.A. Limits of detection in XRF spectroscopy, *X-Ray Spectrometry*, 41 (2012) 350–354.

Amouroux, D.; Tessier, E.; Pécheyran, C.; Donard, O.F.X. Sampling and probing volatile metal(loid) species in natural waters by in-situ purge and cryogenic trapping followed by gas chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (P-CT-GC-ICP/MS). *Analytica Chimica Acta* 377 (1998) 241-254.

Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. *Handbook of elemental speciation: Techniques and methodology*. Ed. Rita Cornelis. Wiley, 2003.

Dahlquist, R.L., Knoll, J.W. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Analysis of biological materials and soils for major, trace and ultra-trace elements. *Appl. Spectrosc.*, V. 32, p. 1-29, 1978.

El-Ghawi, U.; Vadja, N.; Pátzay, Gy. Determination of some trace elements in natural and fertilized Libyan soils using INAA and ED-XRF, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241 (1999) 605-610.

Harper, K., de Oliveira, A. P. Determinação de elementos traço em solos e lodos de esgoto por ICP-OES. *Revista Analítica*. N. 23, p. 53-59, jun-jul 2006.

Kosta, L. Contamination as a limiting parameter in trace analysis. *Talanta*, 29 (1982) 985-992.

Nolte, J. *ICP Emission Spectrometry – A Practical Guide*. Ed Wiley-VCH, 2003.



Rahmalan A.; Zahari, M. A.; Sanagi, M. M.; Rashid, M. Determination of heavy metals in air particulate matter by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 739 (1996) 233-239.

Revenko, A.G. Development of X-Ray Fluorescence analysis in Russia in 1991–2010, *Journal of Analytical Chemistry*, 66 (2011) 1059–1072.

ROCHA, A.J.D. – Perfil analítico de chumbo. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 1973.

Rose, M., Knaggs, M., Owen, L. and Baxter, M. A review of analytical methods for lead, cadmium, mercury, arsenic and tin determination used in proficiency testing. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 1101-1106.

Smith, K. K.; Dixon, S. Confiabilidade dos kits de Spot-test para detecção de chumbo em poeira doméstica. *Environmental Research*, 104 (2007) 241–249.

Tanja, R.; Dermot, D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 1168–1171.

Vander Castele, C., Block, C.B., *Modern methods for trace elements determination*, John Wiley, Chichester, p. 168, 1993.

West, M.; Ellis, A.T.; Potts, P. J. Atomic spectrometry update X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1919-1963.