



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM EXTRATO
DE XISTO RETORTADO PARA AVALIAÇÃO DE SUA
TOXICIDADE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

JULIANO CARVALHO RAMOS

Florianópolis
Junho/2010

Juliano Carvalho Ramos

**DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM EXTRATO
DE XISTO RETORTADO PARA AVALIAÇÃO DE SUA
TOXICIDADE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientadora: Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan

Florianópolis
Junho/2010

Juliano Carvalho Ramos

**Determinação de cádmio e chumbo em extrato de xisto
retortado para avaliação de sua toxicidade por
espectrometria de absorção atômica de alta resolução com
fonte contínua**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan
Orientadora

Prof. Dr. Luiz Augusto Santos Madureira

Dra. Alessandra Furtado da Silva

Florianópolis
Junho/2010

Dedicatória

*Dedico esse relatório de conclusão de curso
a minha mãe, que sempre lutou por um bem maior
a seus filhos.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me ter concedido essa oportunidade.

Aos meus familiares, que mesmo distante, sempre me apoiaram em todos os momentos desta jornada.

Aos vários amigos formados pela UFSC.

Aos professores Santiago e Tereza, os quais me orientaram nos primeiros passos do curso.

A aluna de pós-doutorado, Alessandra Furtado, a qual me orientou nos primeiros passos da iniciação científica.

A aluna de doutorado Tatiane Maranhão, que me acompanhou para realização deste trabalho.

A minha orientadora Vera Bascuñan, que sempre esteve presente em todos os momentos.

E aos membros do laboratório de espectrometria de absorção atômica.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMO	xi
1 INTRODUÇÃO	xi
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
2.1 Resíduos sólidos	3
2.2 Classificação de resíduos sólidos	4
2.3 Cádmio e chumbo	5
2.4 Espectrometria de absorção atômica	7
2.5 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	10
3 OBJETIVOS	13
3.1 Objetivos específicos	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1 Instrumentação	14
4.1.1 Programa de temperatura	14
4.2 Reagentes	15
4.3 Procedimento experimental	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1 Curvas de pirólise e atomização.	18
5.2 Parâmetros de mérito e resultados	24
5.3 Classificação do xisto retornado	26
5.4 Xisto solubilizado	27

6 CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS	30

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquema do HR-CS AAS, (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3 e 4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (9) rede echelle e (10) detector de dispositivo de carga acoplada.....11
- Figura 2** - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em padrão aquoso, com e sem o uso de modificadores químicos.....19
- Figura 3** - Sinais transientes e espectros 3D para solução aquosa de Cd $1 \mu\text{g L}^{-1}$ com modificador permanente Ru nas temperaturas de atomização de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (A e C) e 1500°C (B e D).....20
- Figura 4** - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em amostras de xisto lixiviado em $\text{pH}=2,88$, com e sem o uso de modificadores químicos.....21
- Figura 5** - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em amostras de xisto lixiviado em $\text{pH}=4,93$, com e sem o uso de modificadores químicos.....22
- Figura 6** - Prováveis reações de atomização para Cd e Pb.....23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de temperatura otimizado para determinação de cádmio e chumbo em xisto retornado.....	14
Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para deposição dos modificadores permanentes.....	15
Tabela 3 - Parâmetros de mérito para o Cd e Pb em meio aquoso utilizando HR-CS GF AAS.....	25
Tabela 4 - Determinações de Cd e Pb nas amostras de xisto lixiviado utilizando HR-CS GF AAS e ICP-MS (n=3 com 95% de nível de confiança).....	26
Tabela 5 - Comparação dos valores obtidos e estabelecidos para cádmio e chumbo.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS** - Espectrometria de absorção atômica (Atomic Absorption Spectrometry)
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CCD** - Dispositivo de carga acoplada (Charge Coupled Device)
- DEMON** - Monocromador duplo echelle (Double-Echelle Monochromator)
- DNA** - Ácido desoxirribonucleico (deoxyribonucleic acid)
- EPA** - Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (U.S.Environmental Protection Agency)
- F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
- GF AAS** - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
- HCL** - Lâmpada de cátodo oco (Hollow Cathode Lamp)
- HR-CS AAS** - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (High-Resolution Continuum-Source Atomic Absorption Spectrometry)
- HR-CS GF AAS** - Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com de forno de grafite (High-Resolution Continuum-Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
- IARC** - Agência internacional na pesquisa do câncer (International Agency for Research on Cancer)
- ICP-MS** - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
- IRPTC** - Programa ambiental dos Estados Unidos do registro internacional para substâncias potencialmente tóxicas (International Register of Potentially Toxic Chemicals of United Nations Environmental Program)
- LD** - Limite de detecção
- LQ** - Limite de quantificação
- MRC** - Materiais de referência certificados
- PTFE** - Politetrafluoretileno
- rpm** - rotação por minuto
- STPF** - Forno com plataforma de temperatura estabilizada (Stabilized Temperature Platform Furnace)

RESUMO

Resíduos sólidos gerados por diversos processos podem disponibilizar substâncias tóxicas ao meio ambiente devido seu incorreto gerenciamento. No Brasil, a Norma ABNT ISO NBR10004:2004 classifica os resíduos sólidos em perigosos ou não perigosos com intuito de favorecer o correto tratamento destes. Metais em resíduos, como cádmio e chumbo, são de extrema importância de serem avaliados devido aos seus elevados graus de toxicidade. A Norma estabelece concentrações muito baixas para muitos elementos, inclusive para o Cd e Pb. Devido aos baixos níveis permitidos, técnicas analíticas adequadas se fazem necessárias para sua determinação. Foi proposto um método para determinação de cádmio e chumbo, presentes nas amostras de xisto retornado, através da HR-CS GF AAS. As curvas de pirólise e atomização demonstraram que o Cd e Pb, presentes no xisto lixiviado, são bastante estáveis termicamente, não necessitando do uso de modificadores químicos. No entanto, o modificador químico Ru foi empregado devida a uma maior estabilidade térmica oferecida para soluções aquosas destes analitos, visto que curvas de calibrações com padrões aquosos são preferencialmente sugeridas. Os resultados obtidos foram comparados com outra técnica largamente utilizada para determinação de elementos traços, denominada ICP-MS, obtendo valores concordantes entre elas. A determinação indicou baixas concentrações destes metais (menores que $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$) sendo o resíduo classificado, parcialmente, como não perigoso perante a Norma ABNT NBR ISO 10004:2004.

Palavras-chave: resíduos, chumbo, cádmio, HR-CS GF AAS.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com a chegada da vida moderna, houve significativos avanços científicos e tecnológicos, os quais proporcionaram um maior conforto para toda a sociedade. Contudo, para atingir tais proposições, agressões ao nosso planeta vêm sendo realizadas de maneira indiscriminada.

Problemas ambientais proporcionaram nos últimos anos uma crescente preocupação, tanto por órgãos governamentais como pela população, na busca de possíveis soluções para a preservação do nosso planeta. Atualmente, várias medidas e conceitos já foram propostos para minimização das quantidades de poluentes lançados ao ecossistema, como exemplo, a “Química Verde”.¹ Essas medidas já podem ser notadas no cotidiano da sociedade, através do aumento de uma consciência dita “ecologicamente correta”, como por exemplo, a inserção de informações relevantes à biodegradabilidade de produtos, com o objetivo de eliminar ou reduzir a quantidade de resíduos.

No Brasil, algumas normas foram adotadas de modo a proporcionar um correto gerenciamento de resíduos, minimizando possíveis impactos ambientais. As normas nacionais vigentes de classificação de resíduos sólidos baseiam-se em normas internacionais consolidadas na EPA (Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos, sendo este um dos principais órgãos responsáveis pela proteção ambiental. As normas nacionais para classificação de resíduos sólidos estão subdivididas em quatro normativas, indo desde a ABNT ISO NBR10004:2004 até a ABNT ISO NBR10007:2004 as quais estabelecem os procedimentos para classificação dos diversos resíduos sólidos gerados por diferentes setores.

Os procedimentos para classificação de resíduos envolvem a obtenção de extratos lixiviados e solubilizados do resíduo. Os ensaios de lixiviação são realizados em dois meios distintos de pH (2.88 e 4.93), avaliando a toxicidade do resíduo.² Já os ensaios de solubilização são realizados em meio aquoso, avaliando a inércia do resíduo.³ A classificação de resíduos sólidos é muito importante, uma vez que são grandes as dificuldades no tratamento e armazenamento de tais rejeitos sólidos.⁴

Dentre as várias substâncias recomendadas a serem avaliadas pela ABNT ISO NBR10004:2004, os metais se destacam devido aos processos de bioacumulação e ou biomagnificação quando assimilados por plantas e animais.

Dentre os metais, cádmio e chumbo são de extrema importância de serem determinados devido as suas grandes toxicidades para os seres humanos. O Ministério da Saúde estabelece que o valor máximo permitido de Cd e Pb em água potável é de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente,⁵ sendo estas concentrações os valores máximos permitidos, pela Norma, para extratos solubilizados.

Devido aos baixos valores permitidos desses analitos, técnicas analíticas sensíveis se fazem necessárias para suas determinações. Uma das técnicas já bem conceituada para determinação de elementos traços é a espectrometria de absorção atômica (AAS). A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é uma das possibilidades da técnica que vem sendo empregada há décadas.⁶ No entanto, há muitos desafios a serem superados em relação a esta técnica, principalmente em relação a interferências espectrais, como por exemplo, a absorção de moléculas gasosas que absorvem no mesmo comprimento de onda do analito em estudo.⁷

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) surge como uma poderosa ferramenta capaz de superar os desafios inerentes à AAS convencional, possibilitando grandes melhorias e vantagens em relação à técnica tradicional. As interferências espectrais foram solucionadas, além disso, o ambiente espectral pode ser visto em três dimensões, acarretando em uma região rica em informações indisponíveis em modelos convencionais. Outra grande vantagem é a utilização de apenas uma única fonte de radiação a qual abrange todo espectro visível e parte do ultra-violeta, não necessitando de uma coleção de lâmpadas necessárias em modelos clássicos de AAS.⁸

Essa técnica sensível e robusta é ideal para determinar baixas concentrações de metais presentes em matrizes complexas, as quais poderiam acarretar em dados duvidosos e incertos por técnicas analíticas habituais.

Este trabalho propõe um método para determinar cádmio e chumbo em lixiviados e solubilizados de xisto retornado, obtidos de acordo com a norma ABNT ISO NBR10005:2004 e ABNT ISO NBR10006:2004, através da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua utilizando atomizador eletrotérmico, obtendo assim, informações toxicológicas para classificação desse resíduo sólido, em relação aos metais avaliados, como perigoso ou não perigoso perante a Norma ABNT ISO NBR10004:2004.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos sólidos

O descarte de resíduos ao meio ambiente vem sendo questionado desde meados do final da década de 60 quando a chamada “questão ambiental”, antes restrita à esfera científica, adquire dimensão social e política.⁹

A relação entre resíduos e problemas ambientais é mais evidente no campo de resíduos sólidos, uma vez que seu grau de dispersão é bem menor em relação aos líquidos e gasosos, necessitando de uma maior atenção para seu correto gerenciamento e tratamento.⁴ Resíduos sólidos são definidos como qualquer material já utilizado, após submissão de algum processo, no estado sólido, podendo conter determinada quantidade de líquido agregado, provenientes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais e agrícolas. Os resíduos sólidos são classificados conforme sua periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.¹⁰

Diversos são os processos industriais que geram quantidades apreciáveis de rejeitos sólidos, sendo diferenciados de acordo com a matéria prima e com o processo ao qual foram submetidos. A indústria petroquímica gera, entre outros resíduos, o xisto retornado, resultante da retorta do xisto bruto. O processo de retorta consiste em aquecer o xisto bruto a elevadas temperaturas (aproximadamente 500 °C), extraindo derivados semelhantes ao petróleo, como gases liquefeitos, naftas e óleos combustíveis.¹¹

Xisto é uma rocha oleígena, folhetos pirobetuminosos, contendo em seu interior complexos orgânicos de composição não definida, denominados querogênio. Este se decompõe durante o processo térmico, produzindo os derivados já mencionados.¹² Xisto oleígeno pode ser encontrado nas mais diversas quantidades por todo o mundo, sendo uma das maiores reservas de matéria orgânica fóssil natural do planeta, superior às de petróleo e carvão mineral. As maiores reservas de xisto encontram-se nos EUA, em Green River, seguida do Brasil em Irati. Atualmente, em São Mateus do Sul-PR passam pelo processo de retorta cerca de

6600 toneladas de xisto por dia, sendo que 90% deste material retorna para as minas de origem ou são destinado a aterros industriais.^{11,13}

A análise química mostra que o xisto retornado é composto majoritariamente de SiO_2 e Al_2O_3 , cerca de 70%, sendo o restante representado por FeO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O e macroconstituintes. O teor de matéria orgânica no xisto retornado é pequeno, em torno de 2,3 %, sendo a maior parte constituída de carbono sob a forma elementar, assim, este rejeito sólido é basicamente constituído de matéria inorgânica.^{11,12,13}

2.2 Classificação de resíduos sólidos

Uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental foi proposta no início da década de 90. Com o intuito de propor novas e desafiadoras soluções, buscava-se uma alternativa que evitasse ou minimizasse a produção de resíduos. Esta nova visão, direcionada à questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente, vem sendo chamado de *Green Chemistry*, química verde, química limpa, química ambientalmente benigna ou ainda química auto-sustentável.¹

No Brasil, seguindo esta nova tendência, normas foram adotadas no sentido de proporcionar uma correta classificação dos rejeitos, possibilitando uma eficaz gestão dos diversos resíduos gerados, minimizando as possíveis agressões ambientais. As normas para classificação de resíduos sólidos nacionais baseiam-se na EPA e são compostas por quatro normativas, ABNT ISO NBR 10004:2004, ABNT ISO NBR 10005:2004, ABNT ISO NBR 10006:2004 e ABNT ISO NBR 10007:2004.

De acordo com a norma ABNT ISO NBR10004:2004 os resíduos sólidos são avaliados conforme sua periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Assim, estes rejeitos podem ser classificados como perigosos (classe I) e não perigosos (classe II), e os não perigosos, posteriormente, são sub-classificados como inertes (classe II A) ou não inertes (classe II B). A ABNT ISO NBR10004:2004 traz, em seus anexos, a listagem completa de substâncias potencialmente nocivas, assim como os limites de concentrações estabelecidos para os ensaios de toxicidade e inércia.

Um dos principais enfoques dado pela norma de classificação de resíduos sólidos é referente à toxicidade. Inúmeras substâncias, potencialmente tóxicas, podem estar presentes nos diversos tipos de resíduos sólidos, gerando uma maior preocupação no seu tratamento e gerenciamento, que deve ser realizado de maneira diferenciada. Dentre as inúmeras substâncias mencionadas na norma, compostos inorgânicos contendo metais são de extrema importância de serem avaliados devido a seus grandes danos oferecidos ao meio ambiente e à saúde humana.¹⁴ Para avaliação da toxicidade do resíduo, se faz necessária a obtenção de extratos lixiviados. A ABNT ISO NBR:10005 define como lixiviação “processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nos resíduos sólidos, por meio de dissolução no meio extrator”. Essa mesma norma informa como devem ser realizados os meios extratores.

A preocupação em se classificar um dado resíduo sólido se dá devido às consequências drásticas que um gerenciamento incorreto pode proporcionar. Por exemplo, rejeitos sólidos dispostos “a céu aberto”, por ação das chuvas, podem sofrer lixiviação, disponibilizando substâncias nocivas ao meio ambiente e podendo ocasionar danos irreversíveis ao ecossistema.

2.3 Cádmio e chumbo

Metais são substâncias comumente encontradas no meio ambiente, estando presentes nos mais diversos tipos de matérias-primas e conseqüentemente, presentes nos resíduos. Especial atenção deve ser dada aos metais tóxicos, capazes de bioacumular e biomagnificar, como Cd e Pb.

Cádmio é um metal macio, dúctil, branco-acinzentado, relativamente raro na natureza. Geralmente se encontra associado a minérios de sulfeto de zinco, chumbo e cobre sendo amplamente utilizado em pigmentos, baterias e ligas metálicas.^{15,16}

A principal forma de contaminação de cádmio é via respiratória. Exposições prolongadas deste metal podem levar a sérios efeitos crônicos respiratórios; no entanto, os órgãos mais sensíveis a sua exposição são os rins. Estudos utilizando ratos como cobaias, demonstraram que este metal pode favorecer o aparecimento de tumores. Experimentos com células animais mostram que o cádmio pode causar

mudanças no DNA, influenciando nas seqüências dos cromossomos, reforçando assim sua genotoxicidade.^{15,16}

O caso mais conhecido de intoxicação por cádmio ocorreu próximo ao rio Jintsu, na região de Funchu-Machi no Japão, onde moradores da região, após consumirem arroz contaminado por água de irrigação de efluentes industriais, apresentavam dores reumáticas, deformidades ósseas e distúrbios renais. O caso foi conhecido como Itai-Itai (“itai” significa dor em japonês).¹⁷

A IRPTC (International Register of Potentially Toxic Chemicals of United Nations Environment Program) classifica o Cd como substância potencialmente perigosa ao planeta. A EPA inclui o Cd dentre os 53 produtos químicos ditos como persistentes, tóxicos e bioacumulativos.¹⁷

O chumbo por sua vez, é um metal branco-azulado, macio, dúctil e maleável com relativa abundância no meio ambiente devido à atividade antropogênica. Geralmente é encontrado associado com o íon sulfeto. Há evidências de que o chumbo tenha sido descoberto há 6000 anos, desde então, vem sendo utilizado para inúmeras finalidades, como em revestimento de cabos e canalizações, em ligas metálicas, e em fabricações de armamentos.¹⁸ É um metal bastante nocivo à saúde humana, sendo a via oral a principal forma de contaminação ao homem. Estudos mostram que crianças são mais susceptíveis à contaminação por Pb, devido a hábitos como ingerir terra ou levar objetos a boca, acarretando prejuízos no seu desenvolvimento corpóreo e intelectual.^{19,20} Um dos principais sintomas de intoxicação por chumbo são as cólicas. Os órgãos e tecidos mais afetados são a medula óssea, o sistema nervoso, renal e digestivo.¹⁸

Um dos maiores casos de contaminação ao meio ambiente por Pb e Cd ocorreu em Santo Amaro – BA na década de sessenta, quando indústrias metalúrgicas descartavam metais no meio ambiente, sem o devido tratamento.^{19,20}

A IARC (agencia internacional para pesquisa do câncer) e EPA classificam o chumbo elementar e combinado com outros elementos na forma inorgânica como prováveis agentes cancerígenos.¹⁷

A Organização Mundial de Saúde recomenda que a quantidade de Cd e Pb, presente em água potável, apresente valores máximos de 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.¹⁶ No Brasil, o Ministério da Saúde estabeleceu através da portaria

nº 1.469 os valores de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, como os valores máximos permitidos (VPM) para esses metais em águas apropriadas para o consumo humano.²¹

2.4 Espectrometria de absorção atômica

Devido aos baixos níveis de concentrações estabelecidos dos elementos, técnicas analíticas sensíveis se fazem necessárias para suas determinações. Técnicas para detecção e quantificação de metais são muitas, o seu emprego varia conforme o metal a ser determinado, sua concentração e a forma química como está disposto. A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma das técnicas largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traços nas mais diversas amostras.⁶

O princípio fundamental em AAS envolve a medida da absorção da radiação eletromagnética de frequência específica, proveniente de uma fonte de radiação, geralmente por átomos no estado de mais baixa energia (comumente, na fase gasosa).²² Os átomos necessários para a medida da absorção atômica são produzidos através do fornecimento de energia suficiente para dissociar os compostos químicos em átomos livres.²³

Em 1952 Alan Wash montou o primeiro protótipo de um espectrômetro de absorção atômica o qual possui, basicamente, os seguintes componentes:²⁴

a) Fonte de radiação – São dispositivos que geram radiação eletromagnética emitindo linhas finas do espectro característico do analito em estudo. As lâmpadas de cátodo oco (HCL) são as fontes de radiação mais utilizadas em AAS, estão preenchidas por um gás inerte, tendo em umas das extremidades seus eletrodos e na outra uma janela de quartzo.

b) Atomizador – É o local onde o analito é convertido a átomos no estado gasoso e absorvem a radiação de frequência específica. Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são o atomizador com chama e o atomizador eletrotérmico.

c) Monocromador - têm o objetivo de isolar a linha da medida (linha analítica) de outras linhas emitidas pela fonte de radiação.

d) Detector – No caso da absorção atômica utiliza-se um transdutor que converte fótons em sinais elétricos, que subseqüentemente são convertidos em números proporcionais à grandeza da quantidade original de fótons.

e) Processador de sinais de leitura - dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico proveniente de um detector.

Em AAS, existem algumas possibilidades de atomizadores que podem ser empregados. Seu uso depende das características do elemento e da concentração do analito presente na amostra.

A técnica de GF AAS é empregada para a determinação de metais em vários tipos de amostra, possui consideráveis vantagens em relação à F AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama) onde se destaca o pequeno volume de amostra inserido, sua maior sensibilidade e a possibilidade de introdução de amostra sólida ou sob a forma de suspensão.²³

Em GF AAS, as amostras líquidas e mesmo sólidas são inseridas diretamente em um atomizador do tipo forno de grafite, onde se faz presente um gás inerte (geralmente argônio), o qual é utilizado para transportar solventes e concomitantes para fora do tubo além de ser utilizado para limpeza e resfriamento do atomizador. Após a amostra ser depositada no tubo de grafite, ela é submetida a uma série de etapas de diferentes temperaturas, chamada de programa de temperatura. Este, por sua vez, é otimizado levando-se em conta as propriedades do analito e do tipo de amostra empregada.^{25,26}

1) Etapa de secagem - consiste na evaporação do solvente presente na amostra. A temperatura varia em função do tipo de solvente e da amostra a ser empregada.

2) Etapa de pirólise – é a etapa onde o analito é separado da matriz. A temperatura adotada nessa etapa deve ser a temperatura máxima atingida onde não haja perda significativa do analito em estudo.

3) Etapa de atomização – esta fase consiste em aumentar a temperatura em um tempo relativamente curto no forno de grafite, de tal forma que este aquecimento provoque a atomização do analito. Neste momento, haverá uma determinada quantidade de energia eletromagnética, proveniente da fonte de radiação, sendo absorvida, produzindo assim a absorção atômica. A temperatura de atomização ideal

deve ser a temperatura mínima a qual se obtenha o maior valor de absorvância sem perda do analito.

4) Etapa de limpeza – neste estágio, o forno de grafite é aquecido a uma temperatura mais elevada a fim de eliminar qualquer resíduo que ainda possa estar presente e evitar possíveis efeitos de memória do analito.

No entanto, apesar de largamente utilizada e com muitas vantagens em relação às técnicas analíticas convencionais, a GF AAS apresenta alguns desafios a serem superados principalmente relacionados às interferências. As principais interferências que ocorrem em GF AAS são as de volatilização do soluto (quando a mudança para o estado gasoso, do analito, é incompleta) e da fase vapor (quando a dissociação do analito é dificultada).²⁵

Com o intuito de suprir tais inconveniências, algumas melhorias na técnica foram propostas, como a introdução do conceito STPF (forno com plataforma e temperatura estabilizada) o qual possui um conjunto de condições que, quando empregadas, podem levar a minimizações das interferências. Algumas das condições propostas foram: a utilização de uma plataforma no forno de grafite, a qual proporciona um aquecimento por convecção diminuindo a possibilidade da condensação da fase gasosa (plataforma L'vov); o uso de aditivos químicos os quais proporciona uma maior estabilidade térmica do analito na etapa de pirólise (modificador químico) e o uso de corretores dos sinais de absorção, com a finalidade de distinguir a absorção de possíveis compostos que absorvam no mesmo comprimento de onda do analito (corretores de fundo).^{6,22}

Dentre as melhorias propostas, o uso de modificadores químicos ganham destaque, pois podem solucionar vários problemas de interferências, sendo de fácil manuseio, baixo custo e eficiente para várias formas químicas do analito.²⁷

A função principal do modificador químico, geralmente, é estabilizar termicamente o analito, na etapa de pirólise, possibilitando o emprego de temperaturas mais elevadas nessa etapa reduzindo assim, a presença de concomitantes na amostra e melhorando a cinética de atomização do analito.²⁸

Além disso, bons modificadores químicos devem possuir alta pureza, a fim de não prejudicar os limites de detecção, e não reduzir o tempo de vida útil do tubo de grafite.²⁹ Existem dezenas de modificadores químicos sendo que sua aplicação varia

conforme o elemento a ser determinado. Os modificadores químicos podem ser utilizados sob dois aspectos, sob a forma permanente ou sob a forma de solução.

Modificadores químicos permanentes possibilitam melhores resultados do que aqueles em solução. Algumas das vantagens dos modificadores permanentes em relação aos de solução são a diminuição do tempo da análise, devido à exclusão do procedimento de pipetagem do modificador; eliminação de fundos causados pelos modificadores (como o PO_4^{3-} e Mg^{2+}), a não necessidade de utilização de modificadores químicos de alta pureza, uma vez que ocorre uma purificação *in situ*, e a pequena variedade de opções de modificadores, facilitando sua escolha.³⁰

A restrição na escolha dos modificadores químicos permanentes deve-se à alta temperatura de ebulição que o elemento deve possuir. Assim, os metais nobres, como por exemplo, irídio, paládio, ródio e rutênio, são adequados como modificadores permanentes.

2.5 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Mesmo com as vantagens associadas ao uso do conceito STPF, a diminuição/eliminação das interferências nunca ocorreu de forma satisfatória, principalmente aquelas causadas por moléculas que geram espectros de estrutura fina (absorção da radiação por moléculas gasosas).⁷ Com o objetivo de sanar tais inconveniências e tornar a técnica mais atrativa, na década de 1990, cientistas desenvolveram o primeiro instrumento de HR-CS AAS com configuração similar à utilizada nos instrumentos atuais.³¹

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) constitui uma redefinição da técnica AAS tradicionalmente conhecida, sendo uma ferramenta extremamente ampla e valiosa para análises de diversos tipos de amostras, principalmente daquelas de matriz complexa.³²

As principais mudanças instrumentais em relação ao equipamento convencional são:

I) As fontes de radiação - as lâmpadas de catodo oco foram substituídas por uma única lâmpada de arco curto de xenônio, similar às lâmpadas utilizadas na iluminação de estádios. A faixa de emissão abrange desde o visível (900 nm) até a região do ultra-violeta (190 nm). A lâmpada opera no modo hot-spot tornando a

intensidade de emissão até três ordens de grandeza maior do que as lâmpadas tradicionalmente utilizadas em AAS, fazendo com que a razão sinal/ruído seja significativamente maior, acarretando em limites de detecção até cinco vezes melhores.^{8,31,33}

II) Os monocromadores - foram desenvolvidos monocromadores duplos de alta resolução denominado DEMON(Double Echelle Monochromator), constituído basicamente por um prisma e uma rede de difração echelle em arranjo de Littrow, acoplados com dois pequenos espelhos móveis. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado.^{7,31}

III) Os Detectores - um detector constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) é utilizado, similar aos dispositivos utilizados em câmeras fotográficas digitais, com 512 pixels, os quais atuam como 512 detectores independentes. 200 destes são geralmente utilizados para propósitos analíticos. Com isso, todo o ambiente espectral próximo à linha analítica se torna “visível”, fornecendo uma série de informações sobre o ambiente espectral indisponível em modelos convencionais. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do HR-CS AAS.³¹

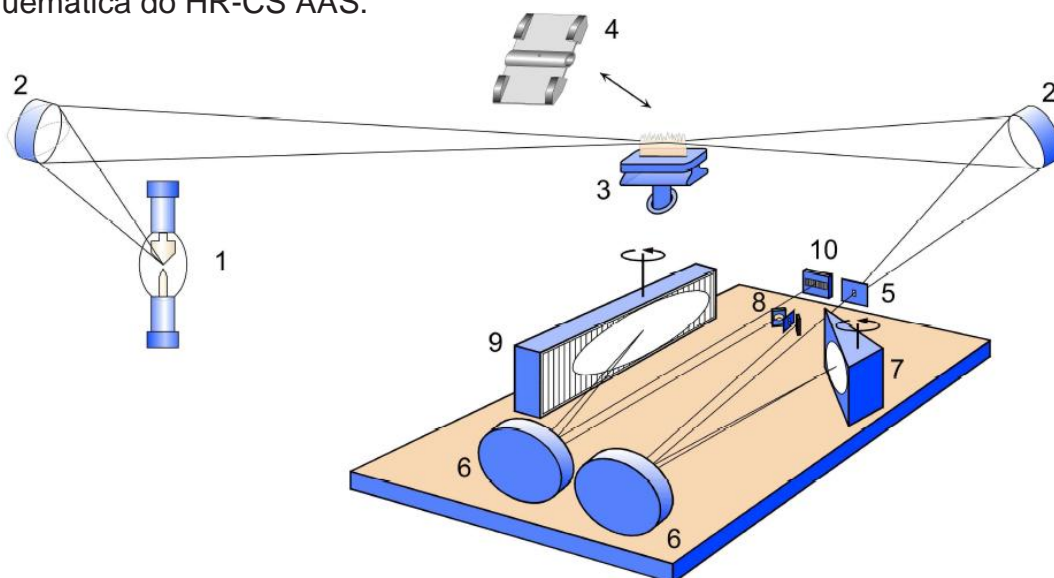


Figura 1 - Esquema do HR-CS AAS, (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3 e 4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (9) rede echelle e (10) detector de dispositivo de carga acoplada.

Uma das principais vantagens é a observação do espectro tridimensional, o qual relaciona a absorvância com tempo e o comprimento de onda.^{8,32} Essa visibilidade do ambiente espectral permite observar possíveis fundos espectrais, que possam estar próximos à linha analítica ou mesmo aquelas que estejam no mesmo comprimento de onda do analito, podendo ser automaticamente corrigidos pelo software ou através da subtração de um espectro de referência ou ainda com a utilização de um cálculo matemático denominado algoritmo de mínimos quadrados.³³

Foram descritas três das principais mudanças/vantagens do HR-CS AAS em relação ao AAS convencional, muitas outras vantagens podem ser mencionadas como:⁷ i) uso de uma única fonte de radiação; ii) ausência de “linhas fracas”, uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é aproximadamente uniforme nas diversas regiões do espectro ultravioleta-visível; iii) correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica; iv) faixa de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza; v) capacidade de realização de determinações multielementares; vi) melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Vários trabalhos já foram publicados com a utilização desse equipamento para a determinação de vários elementos em diferentes tipos de amostras, como Ni em petróleo, trabalho no qual foi observando duas linhas analíticas do níquel contribuindo para a sua não linearidade,³⁴ tálio em carvão onde a matriz complexa do carvão apresentou fundo estruturado³⁵ e Co em amostras biológicas a qual também apresentou fundo estruturado.³⁶ Os três trabalhos apresentavam interferências incorrigíveis por instrumentos convencionais de AAS, demonstrando, assim, a ampla eficácia e performance do HR-CS AAS.

3 OBJETIVOS

Este trabalho propõe um método para determinar cádmio e chumbo, presentes em amostras de xisto retornado, através da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua utilizando atomizador eletrotérmico, e posteriormente classificar este resíduo sólido como perigoso ou não perigoso, perante a Norma ABNT ISO NBR10004:2004.

3.1 Objetivos específicos

- Obter extratos lixiviados e solubilizados de xisto retornado segundo a Norma ABNT ISO NBR 10005:2004 e ABNT ISO NBR 10006:2004.
- Otimização do programa de temperatura para Cd e Pb.
- Determinar por HR-CS GF AAS as quantidades de Cd e Pb disponíveis nos extratos lixiviados e solubilizados do xisto retornado.
- Identificar possíveis interferências ocasionadas pelos concomitantes da matriz no meio extrator e a possibilidade de minimizá-las/eliminá-las.
- Propor um método analítico com exatidão verificada por HR-CS GF AAS para determinação de cádmio e chumbo presente nos extratos de xisto retornado.
- Classificar o resíduo sólido segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004 em perigoso ou não perigoso. Caso o resíduo se enquadre como não perigoso, sub-classificá-lo como inerte ou não inerte.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Para a obtenção dos extratos lixiviados e solubilizados do xisto retornado, foram adotados e obedecidos todos os requisitos prescritos na Norma ABNT ISO NBR 10005:2004 e ABNT ISO NBR 10006:2004. Agitador rotatório para não voláteis modelo TE-743 (Tecnal, São Paulo, Brasil) foi utilizado em todos os procedimentos de extração/lixiviação. Para determinação dos pHs dos meios extratores, foi utilizado um medidor de pH modelo Q-400A (Quimis, São Paulo, Brasil).

A determinação dos analitos foi realizada com um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha), equipado com atomizadores de forno de grafite e chama, com amostrador automático MPE 60/1 (Analytik Jena) para líquidos. Os comprimentos de onda utilizados para a determinação de cádmio e chumbo foram de 228,8018 e 217,0005 nm respectivamente.

4.1.1 Programa de temperatura

Para a determinação de cádmio e chumbo nos extratos de xisto, foi utilizada a técnica HR-CS AAS com atomizador eletrotérmico, na qual, se faz necessária a otimização de um programa de temperatura, que pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 - Programa de temperatura otimizado para determinação de cádmio e chumbo em xisto retornado.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Rampa</i> (°C/s)	<i>Permanência</i> (s)
<i>Secagem</i>	90	3	10
<i>Secagem</i>	110	5	10
<i>Pirólise</i>	600 ^a ; 800 ^b	100	10
<i>Atomização</i>	1500 ^a ; 1800 ^b	1400	3 ^a , 5 ^b
<i>Limpeza</i>	2000 ^a ; 2200 ^b	500	4

^a Tempo/temperatura utilizada para Cd; ^b Tempo/temperatura utilizada para Pb

Para a obtenção das curvas de pirólise e atomização, da solução aquosa de cádmio, foi preparado um padrão aquoso de concentração igual $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. O volume da solução injetada no tubo de grafite foi igual a $20 \mu\text{L}$, de modo que a massa de Cd depositada no tubo de grafite, a cada ciclo, foi igual a $2 \times 10^{-5} \mu\text{g}$ ou 20 pg .

Para a obtenção das curvas de pirólise e atomização, da solução aquosa de chumbo, foi preparado um padrão aquoso de concentração igual $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. O volume de amostra injetado no tubo de grafite foi igual a $20 \mu\text{L}$, de modo que a massa de Pb depositada no tubo de grafite, a cada ciclo, foi igual a $4 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ ou $0,4 \text{ ng}$.

Foram empregados modificadores químicos permanentes para uma melhor estabilidade térmica dos metais estudados. O bom desempenho do paládio e rutênio como modificadores químicos já foi comprovada,^{37,38} assim, esses modificadores químicos permanentes foram utilizados.

Os programas de temperatura utilizados para a deposição desses metais nobres no tubo de grafite podem ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Programa de temperatura utilizado para deposição dos modificadores permanentes.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Rampa</i> ($^{\circ}\text{C/s}$)	<i>Permanecia</i> (s)
<i>Secagem</i>	130	$30^{\text{a}}/5^{\text{b}}$	$20^{\text{a}}/30^{\text{b}}$
<i>Pirólise</i>	$400^{\text{a}}/300^{\text{b}}$	30	20
<i>Atomização</i>	1000	$1000^{\text{a}}/50^{\text{b}}$	10
<i>Limpeza</i>	2000	$100^{\text{a}}/1000^{\text{b}}$	5

^a Tempo/temperatura utilizada para Pd; ^b Tempo/temperatura utilizada para Ru

A massa de modificador depositada em cada tubo de grafite foi igual a $500 \mu\text{g}$, utilizando 25 injeções de $20 \mu\text{L}$ de rutênio ou paládio 1 g.L^{-1} .

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Ácido nítrico 65% v/v (Carlo Erba Reagenti, Milan, Itália) foi destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo.

Ácido acético (Carlo Erba, Reagenti, Milan, Itália) e hidróxido de sódio (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados para preparação das soluções extratoras nos pH 2.88 e 4.93, conforme preconiza a Norma ABNT ISO NBR 10005:2004. Soluções tamponadas nos pHs 7.00 ± 0.05 e 7.00 ± 0.05 (Carlo Erba, Reagenti, Milan, Itália) foram utilizados para calibração do medidor de pH.

Padrões de nitrato de Cd e Pb (Aldrich, Steinhein, Suíça e Spex Industries, Edison, EUA) foram utilizados em todo experimento. Soluções de nitrato de Pd e cloreto de Ru (Merck, Darmstadt, Alemanha) 1 g.L^{-1} e $10,0 \text{ g.L}^{-1}$ respectivamente foram utilizados como modificadores químicos permanentes.

4.3 Procedimento experimental

A primeira etapa do procedimento envolve a trituração da amostra sólida, através de um almofariz e pistilo de porcelana. Sua trituração se faz necessária até atingir tamanhos de partículas menores que 9,5 mm, estabelecidos pela Norma ABNT ISO NBR 10005:2004.

Foi optado por trabalhar com xisto retornado com partículas menores ou iguais a 1 mm, atendendo desta forma aos requisitos da Norma e permitindo, assim, uma maior superfície de contato com as soluções extratoras. As amostras foram passadas por peneira analítica de nylon com abertura de 1,06 mm.

As soluções extratoras nos pHs recomendados pela Norma ABNT ISO NBR 10005:2004, pH 2.88 e pH 4.93, foram preparadas apenas com a adição de ácido acético glacial e com a adição de ácido acético glacial e hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} respectivamente, ambas em meio aquoso. Seus respectivos pH, foram verificados com auxílio do medidor de pH.

Após o resíduo sólido estar na granulometria adequada para o procedimento de lixiviação, cerca de 25 g de amostra foram submetidos à agitação rotatória (30 rpm) por 18 h em contato com 500 mL de solução extratora em frasco de PTFE. Após esse procedimento, a mistura foi filtrada através de uma filtração a vácuo com uma membrana filtrante de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade e o filtrado é denominado extrato lixiviado. Para preservação dos metais presentes no extrato lixiviado, adicionou-se 1% de HNO_3 bidestilado.

Para obtenção dos extratos solubilizados, foram pesados cerca de 125 g de amostra e submetida à agitação rotatória (30 rpm) durante 7 dias em contato com 500 mL de água deionizada em frasco de PTFE. Após esse procedimento, a mistura foi filtrada através de uma filtração á vácuo com uma membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade. O filtrado desta etapa é denominado extrato solubilizado. Para preservação dos metais presentes no extrato solubilizado, adicionou-se 1% de HNO₃ bidestilado.

Após esses procedimentos, os extratos lixiviados e solubilizados encontram-se prontos para serem analisados. Para a determinação das concentrações dos metais presentes nas amostras, foi construída uma curva de calibração, relacionando a absorvância com a concentração conhecida de Cd e Pb.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciou-se o estudo com a obtenção de curvas de pirólise e atomização para cádmio e chumbo com padrões aquosos e com amostras de xisto lixiviado em diferentes pH (2.88 e 4.93) como recomendado pela norma, com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica desses analitos. Alguns modificadores químicos foram empregados com o objetivo de retardar a volatilização do analito e eliminar mais eficientemente a matriz na etapa de pirólise, proporcionando temperaturas mais adequadas para essa etapa.

5.1 Curvas de pirólise e atomização.

Para a obtenção das curvas de pirólise e atomização usando solução aquosa, foram preparadas soluções de cádmio e chumbo nas concentrações de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. O volume da solução injetada no tubo de grafite foi igual a $20 \mu\text{L}$, de modo que, a massa de Cd e Pb inserida no tubo de grafite, a cada ciclo, foi igual a $2 \times 10^{-5} \mu\text{g}$ ou $0,02 \text{ ng}$ e $4 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ ou $0,4 \text{ ng}$, respectivamente. Estas massas são as massas características do equipamento, os quais averiguam as condições e sensibilidade do instrumento. As curvas de pirólise e atomização obtidas para padrões aquosos de Cd e Pb podem ser vistas na Figura 2.

Pode-se observar nas curvas de pirólise sem o uso de modificador químico, tanto para o Cd como para o Pb, que a absorvância decai progressivamente com o aumento da temperatura, não sendo evidente a estabilidade térmica desses analitos, dificultando a escolha da melhor temperatura de pirólise. O modificador permanente Pd foi utilizado no estudo de pirólise e atomização para o Cd. No entanto, foi observada apenas uma pequena melhora na estabilidade térmica desse elemento, ficando estável até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Um novo estudo foi realizado, considerando um tubo recoberto com Ru como modificador químico permanente. Observa-se que houve um aumento de mais $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na estabilidade térmica do Cd em solução aquosa, ficando estável até $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sem perda de sinal. O mesmo modificador Ru foi considerado agora para Pb em padrão aquoso e este garantiu uma estabilidade térmica até $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, um aumento significativo na estabilidade do analito quando comparado ao estudo realizado sem

modificador. Devido ao ótimo desempenho térmico observado pelo modificador rutênio para o chumbo, não houve a necessidade do estudo de outros modificadores químicos para esse elemento, uma vez que uma das possibilidades é o paládio, e este demonstrou-se pouco eficiente para o cádmio. As curvas obtidas reforçam a necessidade do uso de modificadores químicos para determinação de Cd e Pb considerando o uso de curvas de calibrações com padrões aquosos.

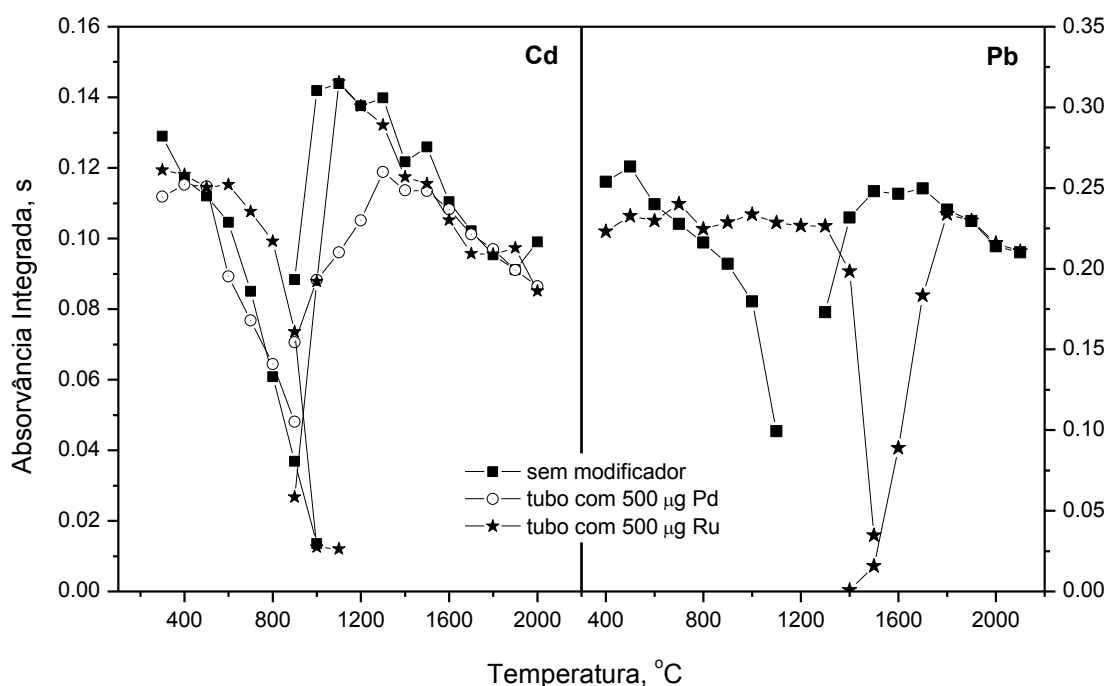


Figura 2 - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em padrão aquoso, com e sem o uso de modificadores químicos.

Nas curvas de atomização, as melhores temperaturas foram de 1500 °C e 1800 °C para Cd e Pb, respectivamente. Contudo, observa-se uma maior sensibilidade em temperaturas de atomizações menores. No entanto, temperaturas baixas fornecem perfis de sinais analíticos deformados. Perfis alargados nos dizem que a cinética de atomização é desfavorável, com uma reação lenta, o que implica no emprego de temperaturas maiores, os quais resultam em perfis de sinais mais definidos.

A Figura 3 mostra os sinais transientes e as imagens em 3D dos sinais de absorvância em função do tempo e comprimento de onda nas temperaturas de atomização de 1200 °C (A e C) e 1500 °C (B e D) para o cádmio. Pelo mesmo

motivo de sinais transientes alargados, a temperatura de 1800 °C foi definida para o chumbo.

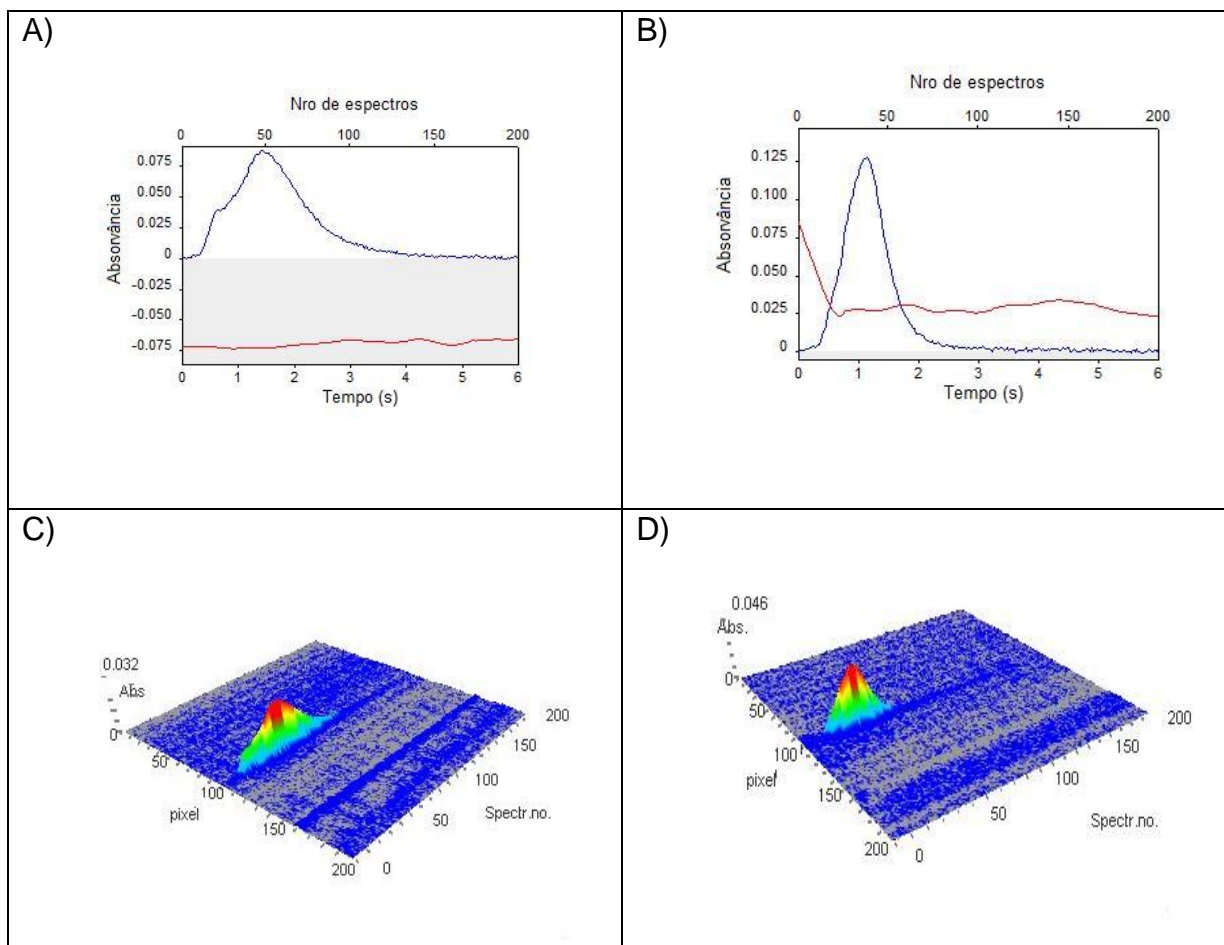


Figura 3 - Sinais transientes e espectros 3D para solução aquosa de Cd $1 \mu\text{g L}^{-1}$ com modificador permanente Ru nas temperaturas de atomização de 1200 °C (A e C) e 1500°C (B e D) mantendo a temperatura de pirólise em 600 °C.

O mesmo estudo de temperatura de pirólise e atomização foi realizado considerando o comportamento do Cd e Pb na amostra de xisto lixiviado nos meios de extração nos pH 2.88 e 4.93 estabelecidos pela norma. Testes iniciais demonstraram que haviam baixos níveis de chumbo na amostra, dificultando, assim, os estudos com esse analito. Por esse motivo, a amostra lixiviada em ambos os pH foi enriquecida com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, resultando em sinais mais definidos, e distintos dos valores do ruído do equipamento. As curvas de pirólise e atomização das amostras de xisto lixiviado em solução extratora pH 2,88 para Cd e Pb encontram-se na Figura 4.

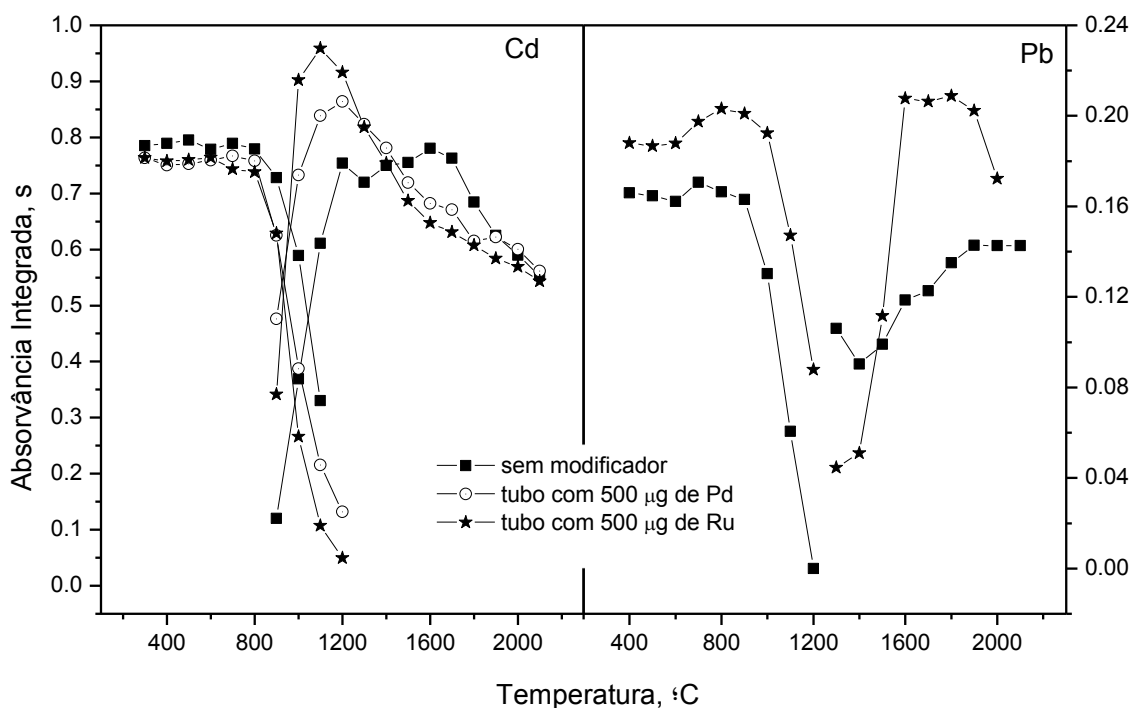


Figura 4 - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em amostras de xisto lixiviado em pH=2.88, com e sem o uso de modificadores químicos.

Podemos observar na Figura 4 que o uso ou não de modificador químico não representou uma melhora significativa na estabilidade térmica dos analitos na etapa de pirólise, demonstrando comportamentos muito semelhantes. As temperaturas de pirólise máximas atingidas, sem perda considerável do analito, para a amostra de xisto lixiviado em pH=2.88 foram de 800 °C para o Cd e 900 °C para Pb, com e sem o uso de modificadores químicos.

Desta forma, os modificadores químicos não proporcionaram um significativo ganho de estabilidade térmica na etapa de pirólise. Possivelmente, esse extrato lixiviado extrai algum composto, presente no xisto retornado, que lhe permite atingir uma maior estabilidade térmica, quando comparada à solução aquosa. Observa-se que, para o Pb, o uso do modificador químico permanente Ru permitiu um ganho na sensibilidade, possivelmente explicado pela interação Ru-Pb que proporcionou uma melhor cinética de atomização, justificando o uso desse modificador na determinação de Cd e Pb nesse meio extrator. É válido lembrar que diferenças significativas na sensibilidade comprometem a quantificação precisa da amostra;

assim, curvas de pirólise e atomização mais sensíveis, nos fornecem resultados mais confiáveis.

As curvas de pirólise e atomização realizada para o Cd e Pb nas amostras de xisto lixiviado em solução extratora pH 4.93 podem ser observadas na Figura 5.

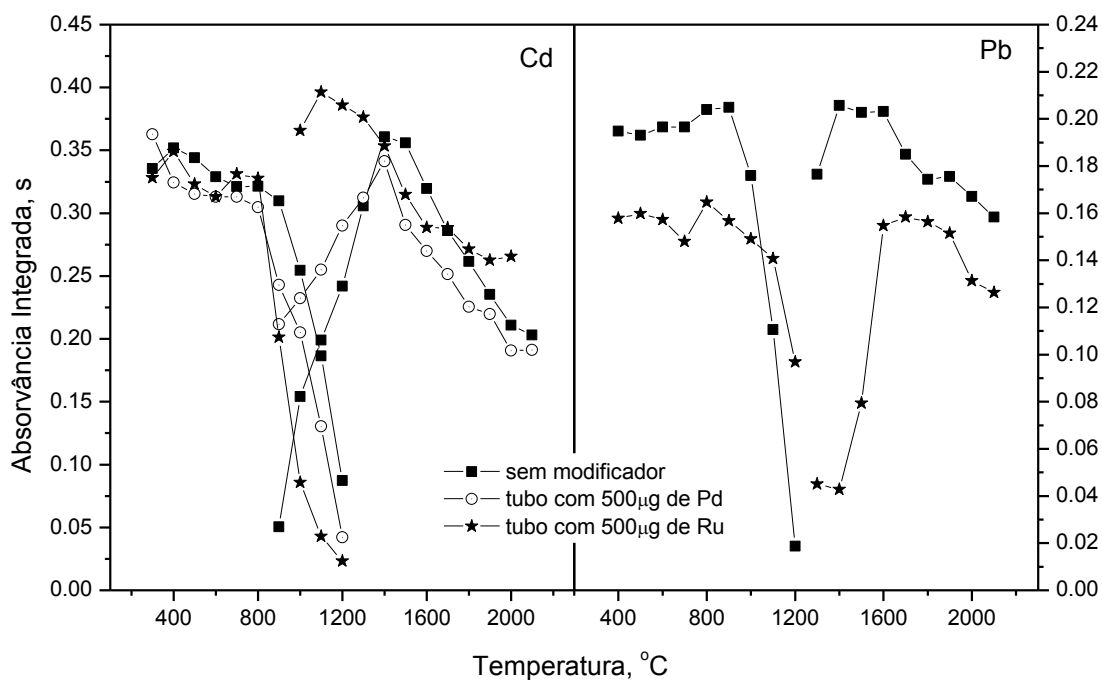


Figura 5 - Curvas de pirólise e atomização para Cd e Pb em amostras de xisto lixiviado em pH=4.93, com e sem o uso de modificadores químicos.

Podemos observar na Figura 5, da mesma forma como observado para os analitos no meio extrator em pH 2.88, que os analitos sem o uso de modificador químico apresentaram significativa estabilidade térmica, sem perda de sinal até 800 °C para Cd e até 900 °C para Pb. Acima dessas temperaturas pode-se observar uma queda no sinal, demonstrando perda do analito ainda na etapa de pirólise. Com o uso de modificador químico, a temperatura de pirólise máxima atingida foi de 800 °C e 900 °C para Cd e Pb, respectivamente. Observa-se, ainda, que há uma maior sensibilidade para o Pb nas curvas de pirólise e atomização sem o uso de modificador químico, diferentemente do observado no extrato pH 2.88.

As diferenças desses dois meios de extração é o pH, no caso do pH 4.93 foi adicionado NaOH para ajuste do pH. Supõe-se que o Pb nesse meio deva se comportar de forma diferenciada na presença do modificador Ru, de forma que tem-se uma menor sensibilidade nessa associação. Estudos futuros considerando o meio

extrator em pH 4.93 ajustado com NH_3 deverão ser realizados para que se possa avaliar se esse comportamento advém de um comportamento do Pb em pH 4.93 e/ou devido ao reagentes do meio extrator e sua interação com modificador. Nota-se, para ambos os lixiviados obtidos nos diferentes pH, um ganho de estabilidade térmica por si só. Sem o uso de qualquer modificador químico, os analitos na amostra lixiviada demonstram ser bastante estáveis. O xisto retornado é um resíduo do xisto pirobetuminoso e este contém apreciáveis quantidades de hidrocarbonetos. Sabe-se que amostras biológicas, muitas vezes em sua composição, apresentam a presença de íons fosfato e este pode agir como um modificador químico natural, onde sua eficiência já foi comprovada.³⁸ Devido ao xisto ser uma amostra rica em matéria orgânica (embora o xisto retornado seja predominantemente um resíduo inorgânico) baixas concentrações de matéria orgânica se fazem presentes e compostos fosforados estejam comumente associados aos compostos orgânicos, tais íons podem estar presentes nos lixiviados, influenciando, assim, na estabilidade térmica dos analitos.

É válido lembrar que a determinação exata da forma como se encontra o metal na amostra é uma das maiores dificuldades encontradas para o analista. Dependendo da complexidade da amostra, o metal pode estar associado a vários elementos ou compostos, podendo afetar diretamente na magnitude do sinal analítico.

Estudos demonstram que sais de nitrato de cádmio ou chumbo (geralmente utilizados como padrões), em aquecimento, geram seus respectivos óxidos (CdO e PbO) e estes, por sua vez, são dissociados formando átomos livres.^{30,41} Visto que a maioria dos metais presentes no xisto retornado encontram-se sob a forma de óxidos, é suposto que os metais analisados também estejam sob esta forma. A Figura 6 representa supostos mecanismos de atomização do cádmio e chumbo.

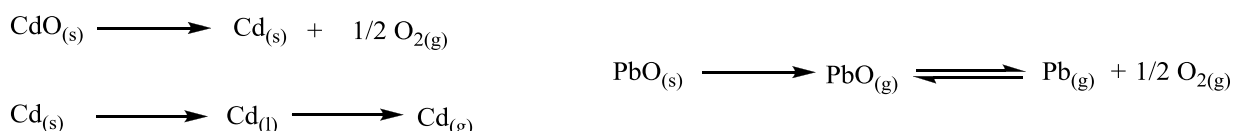


Figura 6 - Prováveis reações de atomização para Cd e Pb.

Esta é apenas uma maneira simplista de mostrar uma das possibilidades reacionais para a etapa de atomização, as energias envolvidas em cada etapa assim como os cálculos realizados para confirmação de tais hipóteses, fogem do objetivo deste trabalho.

A possibilidade do uso de padrões aquosos como referência em curvas de calibração é de grande relevância, uma vez que seu preparo é rápido e de pequeno custo e a toxicidade em relação a outros solventes, muitas vezes orgânicos, é praticamente nula.

Assim, foi possível assumir temperaturas de compromisso entre a solução aquosa e os lixiviados de xisto retornado nos pH 2.88 e 4.93, para determinação de Cd e Pb. O uso do modificador permanente Ru se faz necessário, e o programa de temperatura deve constar de uma temperatura de pirólise igual a 600 °C e 800 °C e de atomização igual a 1500 °C e 1800 °C para Cd e Pb, respectivamente.

Outro aspecto relevante é que não se notou nenhum fundo que prejudicasse a leitura dos analitos na amostra, de modo que os sinais de absorvância foram obtidos sem qualquer presença de interferência que pudesse comprometer os dados obtidos. Portanto, não houve a necessidade de realizar qualquer correção de fundo além daquela que o software realiza automaticamente, podendo ser determinado pelo AAS convencional.

5.2 Parâmetros de mérito e resultados

Uma vez otimizados os programas de temperaturas, as determinações de Cd e Pb passaram a ser foco de interesse. Uma curva de calibração foi construída e as concentrações de Cd e Pb presentes nas amostras de xisto retornado foram determinadas.

Foram realizadas curvas de calibração em três meios distintos (solução aquosa, pH 4.93 e pH 2.88), observando suas linearidades (coeficiente de correlação) e inclinações (sensibilidade). Observou-se que as curvas de calibração, nos três meios propostos, apresentam bons coeficientes de correlação (igual ou maior que 0,998) e poucas variações na sensibilidade, indicando que o método é robusto. Um método é dito robusto quando, submetido a pequenas variações, em

nosso caso como o pH não apresenta diferenças significativas em sua sensibilidade.⁴²

No entanto, a curva de calibração em meio aquoso resultou em valores ligeiramente mais sensíveis, favorecendo o uso de padrões aquosos na realização da curva de calibração. O intervalo da curva de calibração foi de 0,5 a 10,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd e de 1,0 a 30,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o Pb.

Sabendo que as amostras de xisto apresentam baixos níveis dos analitos em estudo, é importante saber qual o menor valor de concentração que pode ser detectado pelo método proposto. Este parâmetro de mérito do método é chamado de limite de detecção (LD).⁴³ Considera-se três vezes o desvio padrão de 10 leituras do branco da amostra (solução preparada com os reagentes envolvidos isento da presença dos analitos) dividido pela inclinação da curva de calibração proposta.

Outro parâmetro de mérito de igual importância é o limite de quantificação (LQ). Em procedimentos analíticos, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Assim, o LQ é um dado puramente experimental.^{42,43} O LQ também pode ser calculado considerando três vezes o LD, sendo este o adotado. Os parâmetros de mérito obtidos encontram-se mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de mérito para o Cd e Pb em meio aquoso utilizando HR-CS AAS.

HR-CS AAS				
Análito	Sensibilidade (s.L.μg^{-1})	Coef. de correlação	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
<i>Cd</i>	0,0621	0,9982	0,00647	0,0194
<i>Pb</i>	0,086	0,9989	0,127	0,380

Para aceitação de um método proposto, normalmente se utiliza materiais de referência certificados (MRC), que possuem um valor de concentração definido e uma incerteza associada. Quando o valor obtido estiver dentro do intervalo da região de aceitação do MRC, para o valor certificado, o método pode ser considerado exato.^{41,43} No entanto, devido à falta de materiais de referência para xisto retornado, foi realizada a comparação dos valores obtidos por HR-CS GF AAS com valores

obtidos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a amostra de xisto lixiviado, permitindo avaliar a robustez, exatidão e precisão do método proposto por HR-CS GF AAS.

Os valores obtidos por HR-CS GF AAS e ICP-MS podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações de Cd e Pb determinados nas amostras de xisto lixiviado utilizando HR-CS GF AAS e ICP-MS (n=3 com 95% de nível de confiança).

MEIO	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	HR-CS AAS	ICP-MS	HR-CS AAS	ICP-MS
pH=2,88	9,72 \pm 0,06	9,79 \pm 0,06	5,77 \pm 0,41	5,95 \pm 0,05
pH=4,93	8,20 \pm 0,40	7,84 \pm 0,11	3,06 \pm 0,52	3,53 \pm 0,02

Os valores obtidos por ICP-MS são concordantes com valores obtidos por HR-CS AAS estando todos os valores no intervalo do desvio padrão estimado, confirmado, assim, a precisão e exatidão do método proposto.

Observa-se também um maior valor, para ambos os analitos, em pH mais ácidos demonstrando assim, a maior capacidade de extração dos metais presente no xisto retornado em pH mais baixos.

5.3 Classificação do xisto retornado

A Norma ABNT NBR 10004:2004 estabelece valores máximos permitidos nos ensaios de lixiviação e solubilização que se encontram nos anexos F e G. Esses valores são dispostos nas concentrações de mg.L^{-1} .

Valores do analito em estudo, encontrados abaixo das concentrações definidas pela Norma, nos lixiviados, indicam que o resíduo sólido é classificado como não perigoso podendo ser sub-classificado, através do ensaio de solubilização, como inerte ou não inerte. Valores encontrados acima das concentrações estabelecidas pela Norma classificam o resíduo sólido como perigoso.

É interessante mencionar que, se apenas um dos analitos exceder os níveis estabelecidos pela Norma, o resíduo é automaticamente classificado como perigoso,

não havendo a necessidade da determinação dos demais analitos descritos na Norma.

A Tabela 5 compara os resultados obtidos para cádmio e chumbo presente nos extratos de xisto lixiviado com os valores estabelecidos pela Norma de classificação de resíduos sólidos.

Tabela 5 - Comparação dos valores obtidos e estabelecidos para cádmio e chumbo.

	Cd			Pb		
	<i>Obtido</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Norma</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Classificação</i>	<i>Obtido</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Norma</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Classificação</i>
<i>pH=2,88</i>	0,009	0,5	Não perigoso	0,006	1,0	Não perigoso
<i>pH=4,93</i>	0,007	0,5	Não perigoso	0,003	1,0	Não perigoso

Podemos observar, pelos baixos níveis dos analitos presentes nos extratos lixiviados de xisto retornado, que este resíduo sólido pode ser classificado como um resíduo não perigoso em relação à concentração desses dois analitos.

A classificação realizada é considerada parcial, pois para o resíduo ser plenamente considerado como não perigoso vários outros compostos e substâncias, potencialmente tóxicos, devem ser avaliados, como recomenda a Norma ABNT NBR 10004:2004.

5.4 Xisto solubilizado

Todas as curvas de pirólise e atomização, avaliando cádmio e chumbo, nos extratos solubilizados, foram realizadas. O comportamento térmico para esses metais nos extratos solubilizados é semelhante ao comportamento térmico dos extratos lixiviados. Desta forma, confirma-se que a matriz da própria amostra, xisto retornado, permite uma maior estabilidade térmica, devida à liberação de algum composto ou substância, que retarde a temperatura de volatilização do analito na etapa de pirólise. No entanto, a quantificação destes metais ainda não foi realizada, sendo a próxima etapa dos estudos envolvendo este resíduo. Os resultados prévios demonstram que o extrato solubilizado disponibiliza baixas concentrações dos analitos estudados, muito inferiores àqueles estabelecidos pela Norma (0,005 mg.L⁻¹

para Cd e $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para Pb) o que indica uma possível sub-classificação do resíduo como inerte, referente aos dois metais estudados.

6 CONCLUSÕES

Um método simples e prático para determinação de cádmio e chumbo em extratos lixiviados de xisto retornado por HR-CS GF AAS foi proposto. Devido à falta de materiais certificados de xisto retornado, a fim de avaliar a confiabilidade dos resultados obtidos, seus valores foram comparados com outra técnica de grande precisão e exatidão, largamente utilizada para determinação de baixas concentrações de diferentes elementos, obtendo valores bastante concordantes entre as técnicas.

O xisto retornado, apesar de provir de um sedimento rico em matéria orgânica, não apresentou problemas com correção de fundo, facilitando assim, a determinação Cd e Pb na amostra. Devido a esse fato, o modelo tradicional do AAS pode ser empregado sem nenhum prejuízo na veracidade dos dados obtidos.

Os analitos estudados nos extratos lixiviados e solubilizados mostraram-se bastante estáveis na etapa de pirólise, indicando a presença de algum modificador químico natural atuando na amostra.

Os extratos lixiviados de xisto retornado apresentaram baixos níveis dos metais estudados, inferior aos valores estabelecidos pela ABNT ISO NBR 10004:2004. Assim, este resíduo sólido foi considerado, parcialmente, como não perigoso. Todavia, é necessário realizar dezenas de outras determinações de diversos compostos orgânicos e inorgânicos recomendados pela Norma, para se concluir que esse resíduo não é perigoso.

REFERÊNCIAS

1. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. "Green Chemistry " – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
2. Norma Brasileira, **ABNT NBR ISO 10005:2004 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. 2ª ed., 2004.
3. Norma Brasileira, **ABNT NBR ISO 10006:2004 Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. 2ª ed., 2004.
4. Demajorovic, J. Da política tradicional de tratamento de lixo à política de gestão re resíduos sólidos. As novas prioridades. **Revista de Administração de Empresas**, v.35, n.3, p. 88-93, 1995.
5. Ministério da Saúde, **FUNASA – Fundação Nacional de Saúde**. Vigilância Ambiental em Saúde, Portaria nº 1469 Controle e Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade, Brasília, 2001.
6. L'vov, B. V. Fifty Years of Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 60, n. 4, 2005, p. 382–392. Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, v. 60, n. 4, 2005, p. 434–446, 2005.
7. Borges, D. L. G. **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e investigação de compostos organometálicos por análise direta em tempo real com espectrometria de massa**. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 15-27, 2009
8. Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução Com Fonte Contínua. **Rev. Analytica**, n. 18, p. 58-67, 2005.
9. Romeiro, A. R.; Kuwahara, M. Y. Avaliação e contabilização de impactos ambientais. **Revista de Economia Mackenzie**, n. 3, p. 186-195, 2004.
10. Norma Brasileira, **ABNT NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos – Classificação**, 2ª ed., 2004.

11. Nascimento, M. A. C. **A Arte de Vencer Desafios**. Gráfica Imprinta, p. 77-92, 2002.
12. Pimentel, P. M.; Silva Jr, C. N.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Maldonato, G.; Henrique, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, p. 194-199, 2006.
13. Machado, N. R. C. F.; Bigatão, D. M. M. M.; Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retortado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1108-1114, 2007.
14. U.S. EPA Region 6, Appendix H. **Toxicological Profiles**. Screening Level Ecological Risk Assessment Protocol, 1999
15. World Health Organization – Agency For Research On Cancer. **Beryllium Cadmium, Mercury and exposures in the Glass Manufacturing Industry**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, v. 58, p. 119-237, 1993.
16. World Health Organization, **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva, v. 1, 3^a ed., 2008.
17. Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. ed., Atheneu, São Paulo, p. 263-398, 2003.
18. World Health Organization – Agency For Research On Cancer, **Inorganic and Organic Lead Compounds**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, v. 87, 2006
19. Moreira, F. R.; Moreira, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev. Panam. Salud. Publica**, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.
20. Alves, C. O.; Rodrigues O. M. P. R.; Manfrinato J. W. S. Exposição ambiental ao chumbo: efeitos sobre o desenvolvimento de meninos e meninas. **XII SIMPEP**, Bauru, São Paulo, 2005
21. Ministério da Saúde, **FUNASA – Fundação Nacional de Saúde**. Vigilância Ambiental em Saúde, Portaria n^o 1469 Controle e Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade, Brasília, 2001

22. Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3^aed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

23. Ozaki, E. A. **Determinação de Chumbo, Bismuto, Selênio e Estanho em Aços e Ligas de Níquel por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite usando Atomização Direta da Amostra Sólida**. Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, p. 4-12, 1996.

24. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a ed., Cengage Learning, Sao Paulo, p. 701-740, 2006.

25. Lajunen, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. 1^a ed., The Royal Society of Chemistry, 1992.

26. Lima, M. C. **Extracción Secuencial e determinación de chumbo, cobre e cadmio por espectrometría de absorción atômica con atomización electotérmica em sedimento do Río Tubarão: Estudo Comparativo do Método Tessier co Método da BCR** Tese de Doutoral, Faculdade de Química, Universidade de Compostela & Universidade do Sul de Santa Catarina, p. 43-49, 2001.

27. Volynsky, B. A. Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how? **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 53, p. 139 -149, 1997.

28. Naozuka, J.; Oliveira, P. V.; Pedrotti, J. J. Jairo J. Eletrodeposição de irídio em tubo de grafite como modificador químico permanente. **Quim. Nova**, V. 26, n. 6, p. 934-937, 2003.

29. Lima, E.C. Barbosa Jr, F., Krug, F. J., The use of tungsten-rhodium permanent chemical modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 409, 2000, p. 267-274.

30. Tsalev, D. L.; Slaveykova, V. I.; Lampugnani, L.; Ulivo, A. D'; Georgieva, R.; Permanet modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 55, p. 473-490, 2000.

31. Welz, B.; High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, vol. 381, p. 69–71, 2005.

32. Dittert, I. M. **Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de cromo e ferro e de cobalto e vanádio em óleo cru usando análise direta por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite.** Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 09-14, 2009.
33. Lepri, F. G. **Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru.** Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 05-20, 2005.
34. Vale, M. G. R.; Damin, I. C.F.; Klassen, A.; Silva, M. M.; Welz, B.; Silva, A. F.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Heitmann U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 131–140, 2004.
35. Silva, A. F.; Borges, D. L.G.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Klassen, A.; Heitmann, U. Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 841– 850, 2004.
36. Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Silva, A. F.; Borges, D. L.G.; Welz, B.; Heitmann, U.; Curtius, A. J. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 693–698, 2005.
37. Cai, K.; McDonald, C. W. Ruthenium, a potential chemical modifier for the determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal Microchemical**, vol. 57, p. 370–378 1997.
38. Beach, L. M. V.; Shrader, D. E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical atomic spectrometry**, vol. 2, 1987.
39. Hassell, D. C.; Majidit V.; Holcombe, J. A. Temperature Programmed Static Secondary Ion Mass Spectrometric Study of Phosphate Chemical Modifiers in Electrothermal Atomizers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 6, p. 105-108, 1991.

40. Gilchrist, G. F. R.; Chakrabarti, C. L.; Ashley, J. T.; Hugles, D. M. Vaporization and atomization of lead and Tin from a pyrolytic graphite probe in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical chemistry**, vol. 64, n. 10, p. 1144-1153, 1992.

41. Alvarez, M. A.; Carrion, N.; Gutierrez, H. Effects of atomization surfaces and modifiers on the electrothermal atomization of cadmium. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 50, p. 1581-1594, 1995.

42. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

43. Coordenação Geral de Acreditação, **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008, revisão 3, 2010.