



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

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS RELACIONADOS AO
TRÁFEGO DE VEÍCULOS EM MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO COLETADO EM FILTROS DE FIBRA DE
VIDRO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE COM ANÁLISE DIRETA
DE SÓLIDOS**

IVAN NIKOLAI BARKOW CASTILHO

Florianópolis, SC
Novembro de 2009

IVAN NIKOLAI BARKOW CASTILHO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS RELACIONADOS AO
TRÁFEGO DE VEÍCULOS EM MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO COLETADO EM FILTROS DE FIBRA DE
VIDRO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE COM ANÁLISE DIRETA
DE SÓLIDOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Florianópolis, SC
Novembro de 2009

IVAN NIKOLAI BARKOW CASTILHO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS RELACIONADOS AO
TRÁFEGO DE VEÍCULOS EM MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO COLETADO EM FILTROS DE FIBRA DE
VIDRO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE COM ANÁLISE DIRETA
DE SÓLIDOS**

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bernhard Welz
Orientador

Prof. Dra. Hadla Sousa Ferreira

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Florianópolis, SC
Novembro de 2009

Dedicatória

*Dedico este trabalho à minha mãe, Vera,
Por todo carinho recebido desde sempre.*

Dedico também a Deus,

Por todas as preces atendidas.

Por fim, dedico ao meu pai, João,

Que apesar de não estar mais entre nós,

Estará sempre em meu coração.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Bernhard Welz pela orientação neste trabalho, sempre auxiliando, quando foi preciso, com bom humor e dedicação.

Agradeço aos companheiros Fábio, Silvane e Daniel, pelas orientações dadas durante o trabalho. Agradeço também ao professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha por toda a ajuda que foi oferecida.

Agradeço à banca examinadora, por ter aceitado avaliar este trabalho.

Não poderia deixar de agradecer também aos professores que contribuíram para a minha formação, como os profs. Drs. Almir Spinelli, Ivan Gonçalves de Souza, Gustavo Amadeu Micke, Luiz Augusto dos Santos Madureira e Marcus Sá.

Devo também agradecimentos aos companheiros do laboratório 209: Cristine, Edmar, Fernanda, Hadla, Jeferson, Joyce, Kalya, Marcel, Rafaela e Renata, que proporcionaram um agradável ambiente de trabalho.

A todos meus amigos, que me acompanharam ao longo do curso, como também aos de outrora.

À minha família, apesar de pequena e se resumir à minha mãe, sempre que precisei esteve do meu lado e sem ela não estaria aqui hoje.

À professora Dra. Inês Maria Costa Brighente.

Ao departamento de Química.

À UFSC, principalmente pela bolsa de estudo fornecida.

“A sabedoria da natureza é tal que não produz nada de supérfluo ou inútil”

- Nicolau Copérnico

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	i
RESUMO.....	iii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1. Problematização.....	2
2.2 Espectrometria de Absorção Atômica.....	4
2.2.1. <i>Aspectos Gerais</i>	4
2.2.2. <i>Atomização em Forno de Grafite (GF AAS)</i>	5
2.2.3. <i>Análise Direta de Sólidos</i>	9
2.2.4. <i>Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)</i>	10
3. OBJETIVOS.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1. Amostras.....	15
4.2. Reagentes.....	15
4.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS).....	16
4.4. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS).....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS).....	19
5.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS).....	20
5.2.1. <i>Antimônio</i>	20

5.2.2. Cobre.....	22
6. CONCLUSÃO.....	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS: Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)

LS AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

HR-CS AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

APM: Material Particulado Atmosférico (Airborne Particulate Matter)

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

HCL: Lâmpada de cátodo oco (hollow cathode lamp)

STPF: Forno com Plataforma de Temperatura Estabilizada (Furnace Platform Temperature Stabilized)

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

CCD: Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

UV: Radiação ultravioleta (ultraviolet)

SS: Amostra Sólida (solid sample)

SS GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com análise direta de sólidos (solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry)

CRM: Material de referência certificado (certified reference material)

LS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linha (line-source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-CS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry in graphite furnace)

LOD: Limite de detecção (limit of detection)

LOQ: Limite de quantificação (limit of quantification)

RSD: Desvio padrão relativo (relative *standard deviation*)

RESUMO

Ao contrário dos outros elementos tóxicos, o antimônio recebeu enfoque na política ambiental há menos de uma década. Antimônio e muitos de seus compostos são tóxicos, bioacumulativos e persistentes no ambiente. Quando lançado ao ar, o antimônio pode se prender a partículas muito pequenas, ficando na atmosfera por muitos dias e ser transportado a grandes distâncias. Uma fonte de antimônio no ar são os freios automotivos. Outro elemento que também pode vir dos freios é o cobre. O cobre não é nocivo em baixas concentrações, mas em alta concentração pode causar efeitos tóxicos. No presente trabalho, um estudo para investigar a determinação de elementos relacionados ao tráfego de veículos (antimônio e cobre) em material particulado atmosférico, coletado em filtros de fibra de vidro, foi feito usando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com análise direta de sólidos. A quantidade de antimônio encontrada variou conforme o filtro analisado: dois filtros acusaram ausência de antimônio, enquanto em outro se obteve um valor de $238 \pm 13 \mu\text{g g}^{-1}$. Já o cobre esteve sempre presente nas amostras e um valor de aproximadamente $60 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$ foi determinado em duas amostras.

Palavras-Chaves: cobre, antimônio, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, determinação de elementos traço, material particulado atmosférico, análise direta de sólidos

1. INTRODUÇÃO

A consciência ambiental vem aumentando na sociedade ao longo dos últimos anos. A poluição gerada pela espécie humana preocupa a sociedade como um todo e a busca para minimizar seus efeitos é realizada por toda a população global, principalmente por cientistas.

Um exemplo desta poluição produzida pelo cotidiano dos humanos é aquela gerada pelos automóveis. A principal preocupação ao associar poluição com um automóvel é a produção de gases liberados pela queima de combustível. No entanto, apesar de esta ser de fato a poluição mais problemática, os veículos liberam partículas para a atmosfera através de outros meios, como os freios, por exemplo (onde têm-se o Sb e o Cu).

A determinação de elementos traço no material particulado atmosférico coletado em filtros de fibra de vidro é difícil devido à matriz da amostra. Apenas métodos mais complexos e caros, que envolvem fusão ou digestão ácida na presença de ácido fluorídrico, poderiam ser adotados. Antimônio, como o silício, o qual será removido como SiF_4 , nesse caso, pode gerar compostos voláteis que seriam perdidos durante o preparo da amostra.

Para a análise destas partículas potencialmente tóxicas presentes na atmosfera, há uma alternativa: a coleta através de um filtro de fibra de vidro associado a uma bomba (ou exaustor) que aspire o ar atmosférico por um determinado período. O material particulado coletado no filtro poderá ser analisado posteriormente para determinações de caráter elementar. Entretanto, devido à baixa concentração esperada para alguns dos elementos presentes, necessita-se de uma técnica analítica com alta sensibilidade e seletividade. A espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) torna-se uma técnica atraente e a sua eficiência pode ser aumentada ainda mais com o uso de amostragem direta de sólidos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Caracterização do Problema

A preocupação com o meio ambiente assumiu uma nova importância durante a segunda metade do século XX, quando o homem passou a lançar um olhar diferente sobre sua relação com o ambiente.

A atmosfera é um meio que permite o transporte de partículas para regiões extremamente distantes. Como consequência, a população é exposta em larga escala a metais e metalóides que estão presentes no material particulado atmosférico, o qual está frequentemente acima de ambientes naturais em diversos níveis. Dessa forma, elementos traço podem estar presentes em poluentes atmosféricos e sua determinação em todo o material particulado atmosférico, assim como a fração correspondente que pode ser inalada, representa um importante parâmetro no que tange a possíveis implicações para a saúde pública¹.

Os veículos automotores têm sido considerados a principal fonte de poluição atmosférica conhecida. Nas cidades, esses veículos são responsáveis por 40% da poluição do ar, porque emitem gases como o monóxido e o dióxido de carbono, os óxidos de nitrogênio, o dióxido de enxofre, derivados de hidrocarbonetos e chumbo².

Como medida para minimizar os efeitos acima citados foi criada a Lei 8.723/1993. Esta fixou as diretrizes para a redução de poluentes por veículos automotores. Estabeleceu-se, também, a responsabilidade dos órgãos governamentais, em nível Federal, Estadual e Municipal, de monitorar a qualidade do ar atmosférico e de fixar diretrizes e programas para o seu controle, especialmente em locais urbanos com população acima de 500 mil habitantes e nas áreas periféricas sob influência direta destas regiões².

Por muito tempo, assumiu-se que a queima de combustível fosse o mecanismo primário responsável pela formação de partículas e emissão de metais. Hoje se sabe que outros processos importantes estão envolvidos e que a emissão de metais pode aumentar também por causa de diferentes partes do veículo. As mais importantes fontes de elementos potencialmente tóxicos, outras que não o combustível, incluem produtos dos pneus, freios, superfície da estrada, corrosão em geral nos componentes do veículo e a suspensão do solo e pó da estrada. Como consequência, novas problemáticas têm sido colocadas à saúde humana e ao

ambiente por causa desses poluentes emergentes, e a importância dessas questões só veio à tona nos últimos anos¹.

Nesse contexto, controles analíticos mais eficientes e confiáveis têm sido solicitados pelas agências ambientais e governamentais em diferentes países, onde há programas para monitorar a emissão de partículas e a presença de metais e metalóides no material particulado atmosférico (APM). Estudos epidemiológicos e toxicológicos fornecem evidências documentadas de um aumento de morbidez, e até mesmo fatalidades, com a exposição a níveis crescentes de elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Sb, Cu e Pb nas frações do APM que podem ser inaladas¹.

É interessante destacar o antimônio, pois é um elemento traço potencialmente tóxico que pode provocar efeitos adversos nos humanos e no meio ambiente, e ainda não possui funções fisiológicas conhecidas³. A OSHA (Occupational Safety and Health Administration) dos Estados Unidos da América determinou uma exposição limite de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ para Sb e seus compostos no ar de local de trabalho por 8 horas diárias, 40 horas semanais.³

Nos últimos anos, o Sb foi identificado como um elemento relacionado ao tráfego de veículos, sendo que até 7% de Sb (como Sb_2S_3) é usado nos freios dos automóveis como lubrificante, para reduzir as vibrações e aumentar a fricção, e conseqüentemente, a estabilidade. Diversos estudos foram feitos para determinar a influência dos elementos relacionados ao trânsito na atmosfera. Weckwerth⁴ analisou o material particulado atmosférico e constatou a presença massiva de Cu e Sb residuais dos freios dos veículos através de uma análise de ativação de nêutrons. Em outro estudo⁵, a área urbana de Thessaloniki (Grécia) foi analisada, e as quantidades de Sb variaram entre 0,4 e 30 ng m^{-3} .

Análises realizadas por Gerwiga *et al*⁶, em Dresden, Alemanha, foram feitas no pó fino do ar em diversas distâncias de um cruzamento com tráfego intenso. Ligas de antimônio bem como cobre, cromo e ferro vêm em parte da fricção de freio de automóveis, que corresponde a 1% do pó fino. O antimônio é originário unicamente da fricção do freio.

Uma forma de coletar amostras do APM é através de filtros de fibra de vidro. Esses filtros são aplicáveis em diversos campos, pois são resistentes à maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos. Eles permitem uma filtração rápida com alta retenção de partículas e uma boa capacidade de armazenamento. Com os filtros

acoplados a uma bomba sugadora de ar, é possível coletar o APM. Normalmente, o prazo de coleta de MPA no filtro é de 24 horas¹.

A determinação de elementos traço no APM coletado em filtros de fibra de vidro é parcialmente difícil devido à matriz. A concentração total de analito só pode ser determinada após uma digestão ácida na presença de ácido fluorídrico. Digestões em ácido fluorídrico são perigosas e perto de silício, o qual deve ser removido nesse modo, um número de elementos, incluindo antimônio, forma compostos voláteis que podem ser perdidos na preparação da amostra¹.

Dessa forma, técnicas analíticas para uma determinação da contaminação do ar com uma relação custo-benefício satisfatória estão sendo estudadas, sendo uma das alternativas a espectrometria de absorção atômica (AAS) com análise direta de sólidos.

2.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

2.2.1. Aspectos Gerais

A técnica de AAS é largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A partir do princípio de que átomos livres no estado gasoso gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica, é possível quantificar na amostra o elemento de interesse, o analito⁷.

A energia necessária para promover a excitação de um átomo em estado fundamental para um nível de maior energia é relacionada ao comprimento de onda da radiação a ser absorvida. Uma vez que cada elemento tem seus elétrons de valência em níveis energéticos específicos, somente algumas transições eletrônicas são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção/emissão de cada elemento⁸.

A frequência específica mencionada para as transições eletrônicas permitidas é emitida por uma fonte espectral. Em instrumentos convencionais de AAS, é utilizada uma fonte de radiação específica para cada elemento, uma fonte de linha como uma lâmpada de cátodo oco (HCL), o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte⁸.

Os instrumentos para medir a absorção atômica consistem em uma fonte de radiação, um atomizador, um seletor de comprimento de onda (monocromador), um detector, um processador de sinais e um dispositivo de saída⁸.

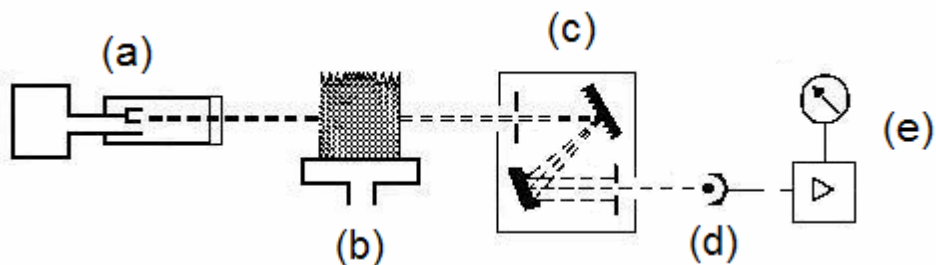


Figura 1. Diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica: (a) fonte de radiação, (b) atomizador (chama), (c) monocromador, (d) detector e (e) registrador⁸.

A fonte de radiação é responsável por emitir o comprimento de onda desejado para as transições atômicas do analito. A amostra é atomizada na chama ou em um forno. Após a passagem da radiação, um monocromador tem por base o uso de redes de difração, de modo a separar os diversos comprimentos de onda através de interferência. Assim, apenas uma faixa estreita, em torno de 0,2-2 nm, pode passar pela fenda de saída. O detector recebe as informações de todo o processo e um processador de sinais e o dispositivo de saída permitem a análise dos resultados obtidos. A radiação da lâmpada está modulada usando modulação mecânica ou elétrica e o amplificador é afinado na mesma frequência para distinguir entre a radiação específica da lâmpada e outra radiação, como radiação emitida pelo atomizador⁹.

2.2.2. Atomização em forno de grafite (GF AAS)

A técnica a ser adotada neste projeto é a espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS). A etapa de atomização ocorre em um tubo de grafite. O tubo tem aproximadamente 2 cm de comprimento, um diâmetro interno de 6 mm e contatos laterais integrados (Figura 2). O tubo de grafite intercambiável se ajusta a um par de contatos elétricos de grafite que são mantidos em um suporte metálico, resfriado a água. São fornecidos dois fluxos de gás inerte

(argônio). O fluxo externo evita a entrada de ar externo e uma consequente incineração do tubo. O fluxo interno serve para eliminar vapores gerados pela matriz da amostra durante os primeiros estágios de aquecimento (secagem e pirólise) e também durante a limpeza⁹.



Figura 2. Tubo de grafite com plataforma e aquecimento transversal

Durante a análise, quatro etapas de aquecimento devem ser obedecidas: secagem, pirólise, atomização e limpeza, cada qual com o seu tempo e temperatura pré-definidos. Uma otimização do programa de temperatura poderá ser feita com curvas de pirólise e atomização. Geralmente, segue-se a ordem da Figura 3, variando as temperaturas de pirólise e atomização conforme o analito.

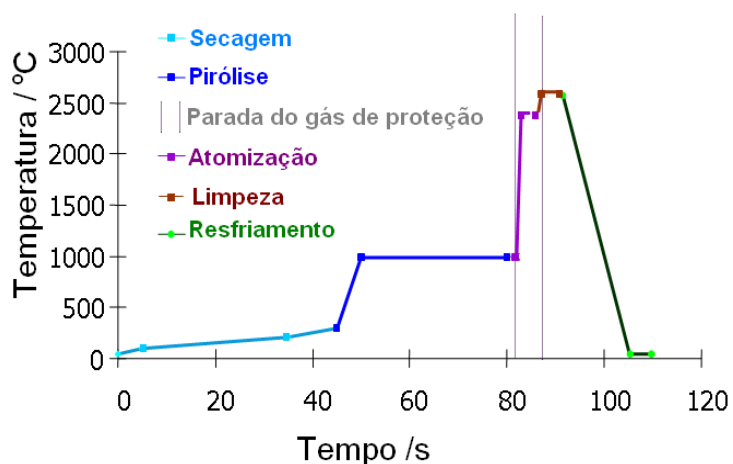


Figura 3. Programa de temperatura para determinação via GF AAS.

A Figura 4 ilustra esquematicamente a otimização destas temperaturas.

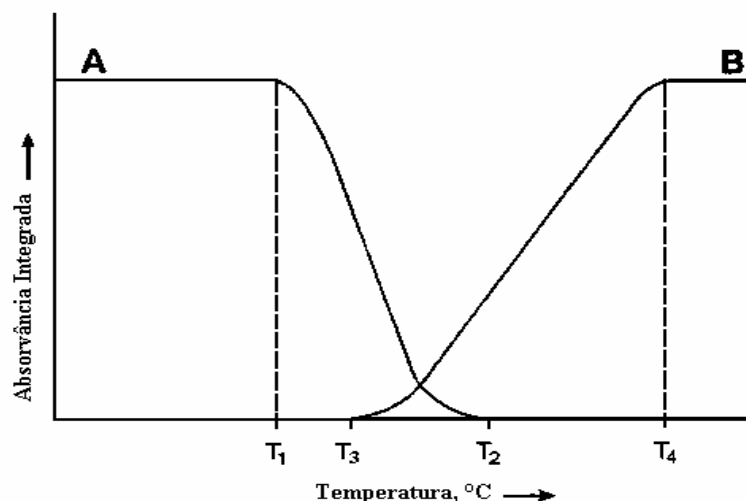


Figura 4. Curvas de pirólise (A) e atomização (B) no forno de grafite. Na curva A, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização padrão é plotada em função da temperatura de pirólise como variável. T₁ é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz e T₂ é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva B mostra a absorvância integrada na função da temperatura de atomização. T₃ é a temperatura na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T₄ é a temperatura ótima de atomização⁸.

Uma plataforma de L'vov é frequentemente utilizada em fornos de grafite (veja Figura 2). Essa plataforma de grafite (a qual faz parte do conceito STPF, detalhado mais adiante) é posicionada na porta de acesso da amostra. A amostra sofre evaporação de solvente e pirólise na forma usual. Entretanto, quando a temperatura do tubo aumenta rapidamente, a atomização é retardada pela plataforma, pois a amostra não está em contato direto com a parede do forno. Como consequência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura é estabilizada e mais homogênea, minimizando interferência na fase gasosa⁹.

A Figura 5 ilustra um forno de grafite com aquecimento longitudinal, diferente do forno usado no presente trabalho.

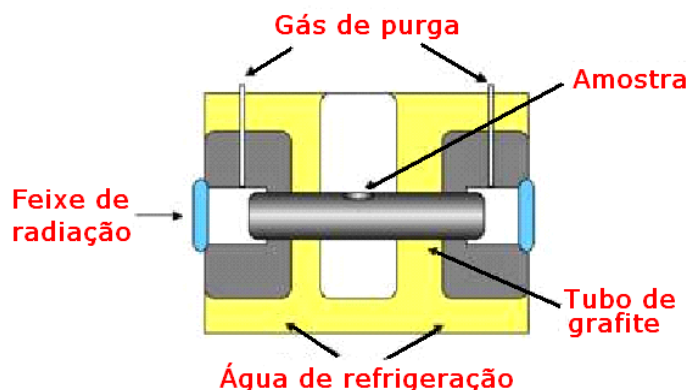


Figura 5. Representação esquemática de um forno de grafite⁸.

A presença de concomitantes numa amostra pode causar interferências, que são geralmente classificados em interferências espectrais e não espectrais. Interferências espectrais podem acontecer com a absorção ou espalhamento da radiação proveniente da fonte devido a concomitantes volatilizadas. Há, também, interferências não-espectrais: volatilização antecipada do analito, formação de moléculas refratárias na fase gasosa, além de outros fatores¹⁰.

Uma correção de fundo, muito usada, é o método utilizando uma lâmpada de deutério (D_2). A configuração do modulador é tal que a radiação da lâmpada de D_2 e da HCL passam alternadamente pelo atomizador. A radiação da HCL mede a absorvância total e a radiação da lâmpada de D_2 mede só a absorvância do fundo que é então subtraída daquela do feixe do analito. No entanto, infelizmente, esta correção está longe do ideal. Uma das fontes de erros é a degradação inevitável da relação sinal-ruído que acompanha a adição da segunda lâmpada. Outra é que somente fundo contínuo pode ser corrigido, enquanto fundo estruturado causa erros. Finalmente, a saída radiante da lâmpada de deutério na região visível é baixa o suficiente para impedir o uso desse procedimento para comprimentos de onda maiores que 350 nm¹⁰.

A técnica de GF AAS possui características como alta sensibilidade, utiliza pouca quantidade de amostra (normalmente em microlitros ou microgramas), excelente limite de detecção (picograma), a possibilidade de analisar sólidos diretamente, mas uma faixa linear dinâmica menor que as técnicas de emissão ótica¹⁰.

O conceito STPF¹¹ (stabilized temperature platform furnace, forno com plataforma e temperatura estabilizada) deve ser adotado para a obtenção dos melhores resultados. Basicamente:

- 1) Tubos de grafite recobertos pirolicamente;
- 2) Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- 3) Medida da absorvância integrada e não da altura do pico;
- 4) Uso de forno aquecido transversalmente;
- 5) Aquecimento rápido durante a atomização;
- 6) Uso de modificador químico se necessário;
- 7) Correção de fundo eficiente.

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)¹², o uso de modificadores químicos refere-se à “finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover contaminantes indesejáveis e/ou melhorar a atomização”.

A técnica de adição de modificadores químicos é efetuada para reduzir e/ou eliminar interferências de volatilização e na fase vapor. Comumente são adicionados em altas concentrações. Exemplos de modificadores que poderão ser adicionados incluem os do grupo platina, devido à sua alta eficiência e universalidade¹³.

Schlemmer e Welz¹⁴ propuseram a mistura de paládio e nitrato de magnésio como modificador universal para mais que 20 analitos.

2.2.3. Análise Direta de Sólidos

Na maioria dos métodos baseados em AAS, as amostras são introduzidas como soluções. O preparo da amostra é uma das etapas mais críticas. Entretanto, o forno de grafite pode ser utilizado para a análise direta de amostras sólidas. Um meio para realizar tais medidas é pesar a amostra moída finamente em uma plataforma de grafite e inseri-la manualmente ou automaticamente no forno¹⁵.

Considerando a técnica de análise direta de sólidos, podemos destacar as seguintes características: um poder de detecção maior, porque a amostra sólida não sofre diluição; uma velocidade maior de análise, pois a preparação de amostra é

reduzida para um mínimo; o risco de contaminação e a perda dos analitos são reduzidos ao mínimo, sendo necessária apenas uma pequena quantidade de amostra; o uso de produtos químicos tóxicos e/ou corrosivos é evitado. O único problema é que a precisão pode ser em torno de 10% devido à não-homogeneidade das amostras sólidas¹⁵.

Welz e Sperling⁸ comentam que, apesar de pó e cinzas não poderem ser classificados como uniformes, continuam sendo um material que pode ser analisado diretamente devido ao seu tamanho de partícula. A aplicação do conceito STPF é um pré-requisito para análises mais precisas,^{16, 17, 18} pois a matriz possui uma influência considerável (sobre o sinal analítico)¹⁹. Um número de autores recomenda simplificar a introdução da amostra sólida simplesmente macerando-a e analisando diretamente.^{20, 21} A precisão desse procedimento, no entanto, é mais pobre do que quando o filtro é homogeneizado em moinho.¹⁹

2.2.4. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada, foi descrito em 1996 por Heitmann *et al.*²² A configuração atual é esquematicamente mostrada na Figura 6. O equipamento conta com uma lâmpada de xenônio de arco curto e alta pressão, operando em modo *hot spot*, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 900 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. Embora os arcos sejam instáveis, seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo na fenda de entrada do monocromador.^{7,23}

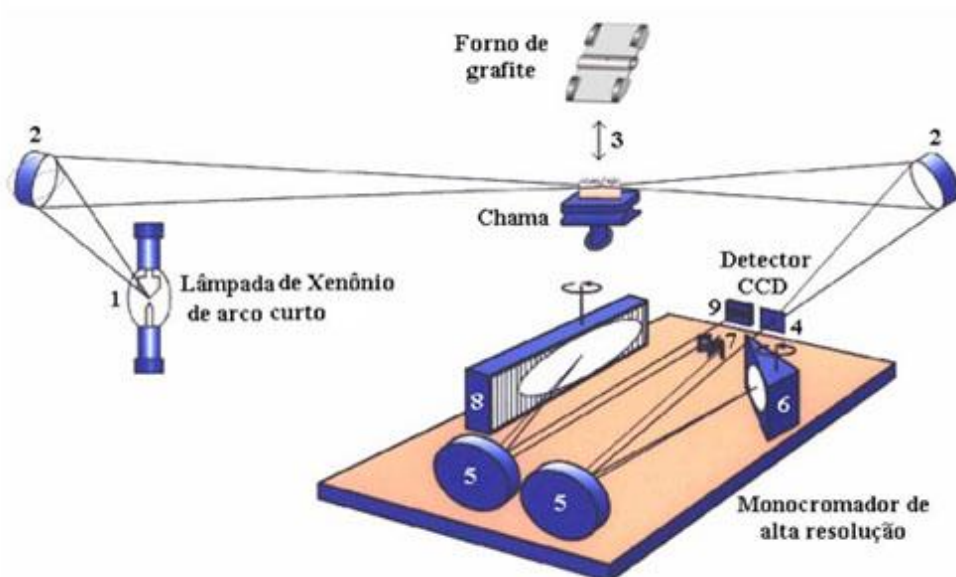


Figura 6. Representação esquemática do HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD.²⁴

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução, incidindo, então, em um prisma Littrow e uma rede echelle. O monocromador de 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, que é melhor que 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm. O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração através de motores de passos. Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo compacto. Um sistema ativo de estabilização de comprimentos de onda está presente, utilizando uma lâmpada de neônio interna, posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo cerca de 30 linhas intensas e estreitas. Como a radiação não passa pelo primeiro monocromador, todas as ordens da rede echelle são sobrepostas, multiplicando o número de linhas com o número de ordens. Este implica no fato de para cada posição da rede haver ao menos duas linhas de Ne que atingirão o detector. Estas linhas são então atribuídas a um pixel

correspondente no detector e este sistema é utilizado para correção, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede. ⁷,

22, 23

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector, constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), sensível na região do UV. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a cerca de ± 200 pm ao redor da linha analítica na região do UV e até ± 500 pm na região visível do espectro torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, de modo que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal transiente (absorvância *versus* o tempo), (ii) o sinal de absorvância integrada *versus* comprimento de onda, que permite visualizar qualquer absorção de radiação que tenha ocorrido no intervalo espectral que chega ao detector, e (iii) a imagem tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda, que certamente é o modo visualmente mais interessante de representação do potencial do HR-CS AAS, no que diz respeito à visualização do ambiente espectral.⁷

A Figura 7 ilustra um espectro tridimensional do vanádio.

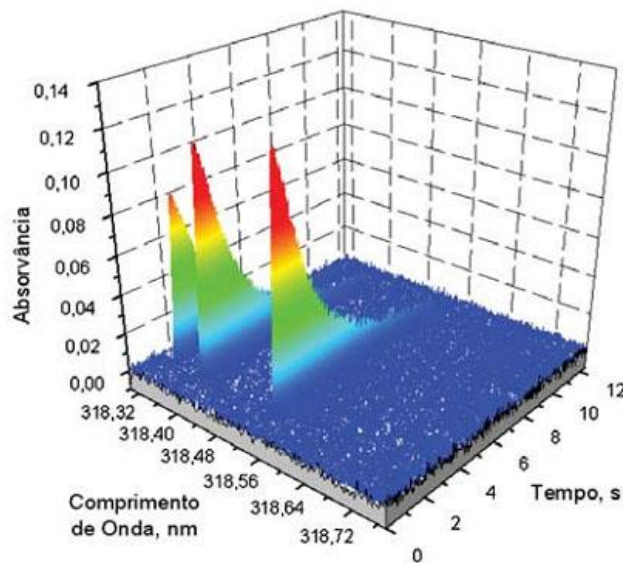


Figura 7. Espectro tridimensional (absorvância em função de tempo e comprimento de onda). As três dimensões correspondem ao sinal de vanádio, que possui um triplete de absorção em 318,397 nm, 318,341 nm e 318,540 nm, obtido a partir de uma solução aquosa.⁷

Existem ao menos três diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a correção mesmo dos sinais de fundo mais rápidos. Em terceiro lugar, devido à alta resolução, absorção de concomitantes que não se sobrepõe com os pixels usados para medir absorvância atômica, não causa nenhum problema. Existem basicamente três maneiras de corrigir o fundo em instrumentos de HR-CS AAS: (i) automaticamente via *software* para eventos contínuos; (ii) separando temporalmente o sinal atômico do sinal de fundo, através do ajuste do intervalo de integração do sinal (obviamente requer o surgimento do sinal atômico e do sinal de fundo em períodos diferentes durante a atomização), e (iii) subtraindo o espectro do fundo do espectro de determinada amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados, no caso em que haja sobreposição espectral e temporal do sinal do analito e do fundo.⁷

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Desenvolver uma metodologia analítica que possa ser aplicada rotineiramente na determinação de Sb e Cu no APM utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, devido à sua capacidade de análise direta de sólidos (SS GF AAS).

3.2. Objetivos Específicos

Dentro dos objetivos específicos, estão dispostos:

- A otimização do programa de temperatura através de curvas de pirólise e atomização em padrões aquosos, na amostra e no uso de modificadores;
- Realizar a avaliação da precisão e exatidão do método proposto utilizando materiais de referência certificados;
- Aplicação do método desenvolvido nos filtros de fibra de vidro com o APM.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Amostras obtidas em diferentes lugares de Buenos Aires, Argentina, foram utilizadas no procedimento. As amostras foram coletadas (o tempo de coleta foi cerca de 24h) através de um filtro de fibra de vidro (E558X10IN, tipo padrão, retangular, com 203 mm x 254 mm, utilizado principalmente em amostragem de partículas totais) acoplado a uma bomba sugadora de ar e um filtro PM-10. Três filtros de fibra de vidro, denominados LDC-5, S-36 e S-54, foram analisados neste estudo.

Após a obtenção dos filtros com o material particulado atmosférico presente, os filtros foram colocados na estufa com a temperatura média de 60 °C por 24 horas. Após estarem secos, foram cortados em oito pedaços iguais (para investigar a homogeneidade de distribuição dos elementos) e moídos (macerados) em graal e pistilo.

As amostras, ao serem analisadas, foram pesadas em plataformas de amostras sólidas (SS Platforms, Analytik Jena, Part No. 407-152.023) em uma micro-balança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha, com precisão de 0,001 mg). Tubos de grafite especiais para amostras sólidas foram utilizados (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303).

4.2. Reagentes

No preparo de todas as soluções foram utilizados reagentes de grau analítico. Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) utilizado neste trabalho foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água deionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm foi utilizada no preparo dos padrões e água destilada nas amostras. Todos os frascos foram descontaminados com ácido nítrico 30% v/v por 24 horas e então enxaguados com água deionizada por pelo menos três vezes consecutivas antes de seu uso.

Solução estoque de antimônio foi preparada de Sb₂O₃ (SPEX, Edison, NJ, EUA). Os padrões trabalhados foram preparados por várias diluições da solução estoque em água. Solução estoque de cobre de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt,

Alemanha) foi usada. Solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ru (Fluka, Buchs, Suíça) foi usada como modificador permanente. Dez injeções repetitivas de 30 µL e cinco injeções repetitivas de 20 µL de 1000 mg L⁻¹ da solução estoque foram feitas, seguidas pelo programa de temperatura exibido na Tabela 1 para a permanência do modificador.

O material certificado de referência (CRM) BCR 176R e BCR176, “City Waste Incineration Ash” (European Commission, Community Bureau of Reference, Brussels, Bélgica), foi usado para a validação do método.

Tabela 1: Programa de temperatura utilizado para a deposição permanente do modificador rutênio na plataforma SS.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Gás / L min ⁻¹
1	130	10	40	2,0
2	160	10	50	2,0
3	1000	20	25	2,0
4	1400	100	5	2,0
5	2000	100	5	2,0

4.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS GF AAS)

As análises iniciaram-se no espectrômetro de absorção atômica AAS 5EA (Analytik Jena, Jena, Alemanha) com corretor de fundo de lâmpada de deutério, equipado com um forno de grafite aquecido transversalmente. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga.

Uma lâmpada de cátodo oco de Sb foi usada com uma corrente aplicada de 5,0 mA e a linha analítica em 217,6 nm foi requerida para todas as determinações com uma largura de banda espectral em 0,5 nm. O cobre não foi analisado neste equipamento. Tanto os padrões aquosos (para otimização e calibração) quanto as

amostras sólidas foram inseridas manualmente no forno. As amostras sólidas foram introduzidas com auxílio do acessório para amostragem de sólidos SSA-5 (Analytik Jena, Jena, Alemanha).

As avaliações e quantificações dos sinais foram feitas exclusivamente pela medida da absorvância integrada (área do pico). O programa de temperaturas otimizado (a partir de padrão aquoso) empregado para todas as determinações com LS GF AAS é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Programa de temperatura utilizado para a determinação de Sb nas amostras de filtro de fibra de vidro com o material particulado atmosférico, usando 400 µg de Ru como modificador permanente.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Gás / L min ⁻¹
1º Secagem	90	5	10	2,0
2º Secagem	130	7	10	2,0
3º Pirólise	800	100	15	2,0
4º Atomização	1900	3000	5	0
5º Limpeza	2500	1500	4	2,0

4.4. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

Todas as medidas no espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foram realizadas no ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha). Em 212,739 nm, o comprimento de onda (linha secundária) utilizado para antimônio, a resolução foi de 1,8 pm por pixel, e uma largura de fenda intermediária de 230 µm foi empregada, tornando possível a avaliação simultânea de 200 pixels, correspondendo a cerca de ± 0,2 nm de visualização ao redor do comprimento de onda analítico no pixel nº 100. As medidas foram realizadas

somente pelo pixel central ± 1 , ou seja, sobre um intervalo espectral de cerca de 6 pm.

As medidas para cobre foram realizadas no comprimento de onda de 324,754 nm, a linha principal deste elemento, novamente utilizando o pixel central ± 1 .

Todas as medidas para antimônio e cobre foram feitas com 300 varreduras por leitura, com um tempo de integração de 10 ms cada uma. O espectrômetro foi controlado por um computador pessoal com processador "AMD Athlon 64 Processor", 2,21 GHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Analytik Jena, Jena, Alemanha. O forno de grafite e as partes de grafite são idênticas àquelas que foram utilizadas com o espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha AAS 5EA. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi empregado como gás de proteção e purga. A avaliação e quantificação do sinal foram feitas exclusivamente pela medida da absorvância integrada (área do pico). O programa de temperaturas do forno de grafite utilizado para todas as determinações com HR-CS GF AAS está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Programa de temperatura utilizado para a determinação de Cu nas amostras de fibra de filtro de vidro com o material particulado atmosférico.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Gás / L min ⁻¹
1º Secagem	110	5	10	2,0
2º Pirólise	1100	300	10	2,0
3º Atomização	2100	1200	7	0
4º Limpeza	2450	500	4	2,0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS GF AAS)

As curvas de pirólise e atomização medidas com padrões aquosos de antimônio são mostradas na Figura 8.

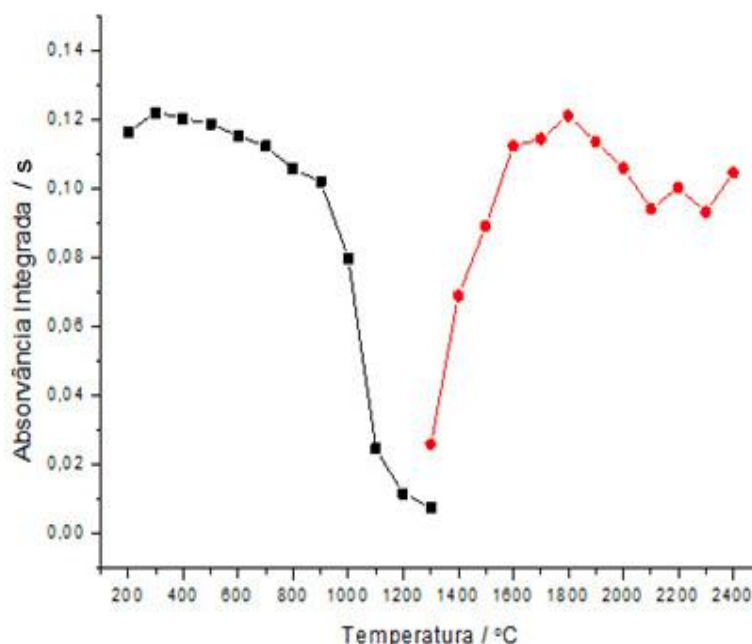


Figura 8. Curvas de pirólise e atomização obtidas por LS GF AAS para padrões aquosos de antimônio, com temperatura de atomização de 1900 °C para a otimização da pirólise e com temperatura de pirólise de 800 °C para a otimização da atomização.

Partindo da temperatura otimizada de 800 °C para a pirólise e 1900 °C para a atomização, iniciou-se a determinação preliminar das amostras do filtro LDC-5. No entanto, a presença de fundo nas análises foi evidenciada.

O uso de modificador é tipicamente recomendado para determinação de Sb por GF AAS devido à sua volatilidade e ocorrência de picos de duplos em ausência de modificador⁸. Paládio ou uma mistura de nitrato de paládio e magnésio são os modificadores mais usados frequentemente para Sb⁸. Entretanto, como a adição

manual de modificadores em solução sobre a amostra sólida na plataforma é trabalhosa, apenas modificadores permanentes depositados termicamente na plataforma foram investigados. Um estudo realizado por Araujo *et al*²⁵ indica que o melhor modificador para esta situação é o rutênio. Partindo desse princípio, o rutênio foi então depositado conforme o método descrito anteriormente.

A análise foi realizada no LS GF AAS, mas, mesmo com novas curvas de pirólise e atomização (feitas para garantir as temperaturas otimizadas com a presença de modificador), as quais deram coincidentemente o mesmo valor da ausência de modificador, o fundo continuava presente.

Partiu-se, então, para a técnica de HR-CS AAS, na tentativa de compreender a presença deste fundo.

5.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

5.2.1. Antimônio

Seguindo a mesma metodologia desenvolvida no LS GF AAS, tentou-se determinar a quantidade de Sb nos filtros com HR-CS GF AAS. Ao iniciar a análise, percebeu-se que a quantidade de Sb presente no filtro LDC-5 era muito grande, tal que o comprimento de onda selecionado em 217,6 nm não permitia uma precisão boa para uma quantidade de amostra tolerável. Assim sendo, uma linha secundária com menor sensibilidade foi selecionada para o Sb em 212,739 nm. Dessa forma, uma massa maior de filtro de aproximadamente 0,2 mg pôde ser usada, possibilitando a análise.

A Figura 9 mostra o resultado de uma das análises.

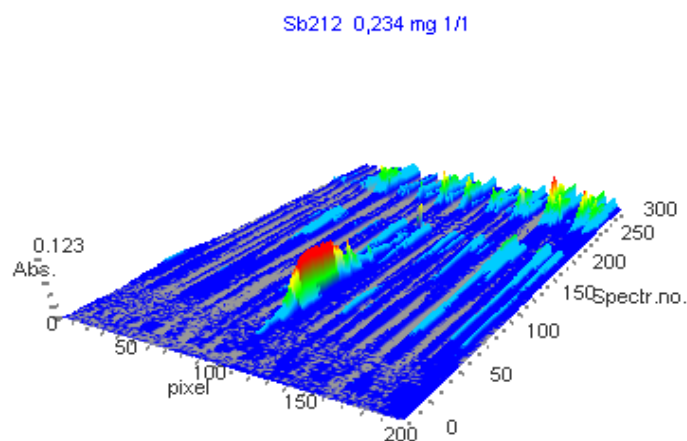


Figura 9. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o antimônio na amostra LDC-5 com o modificador permanente rutênio, nas vizinhanças da linha analítica de 212,739 nm, temperatura de pirólise 800 °C; temperatura de atomização 1900°C.

Notou-se, a partir do gráfico tridimensional, que o fundo era estruturado e que, de fato, não seria possível realizar as análises no LS GF AAS com corretor de fundo de lâmpada de deutério. Através de uma separação temporal do sinal e do fundo estruturado, é possível, portanto, realizar a avaliação do sinal propriamente dito.

Sabendo que a análise foi um sucesso, uma curva de calibração foi realizada e determinou-se a quantidade de antimônio. Os resultados estão presentes na Tabela 4. Os filtros S-36 e S-54 foram analisados da mesma forma, mas a concentração de Sb, foi abaixo do limite de quantificação.

Tabela 4. Resultados obtidos para a determinação de antimônio nos filtros de fibra de vidro, no APM e no ar atmosférico, usando análise direta de sólidos em HR-CS GF AAS e a calibração com padrão aquoso e Ru como modificador permanente.

Amostra	Sb no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Sb em APM / mg g^{-1}	Sb no ar / ng m^{-3}	RSD / %
LDC-5	238 ± 13	$6,5 \pm 0,5$	620 ± 40	6
S-36	< 50	< 1,34	< 120	-
S-54	< 50	< 1,34	< 120	-

O limite de detecção (LOD) foi calculado como sendo três vezes o desvio padrão do sinal (do padrão aquoso) obtido por 10 atomizações repetidas, dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação (LOQ) é baseado nas mesmas medidas, usando dez vezes o desvio padrão da leitura do branco (o filtro sem APM). Filtros não usados e que não contém material particulado atmosférico foram usados para determinar o LOD e LOQ.

Os resultados obtidos estão na Tabela 5. O LOD e LOQ foram calculados ambos, para Sb no material do filtro, baseado na introdução de 0,2 mg de filtro, e para o Sb no ar, baseado no intervalo de 24 horas, 1440 m³ de ar e 0,14 g de APM coletado no filtro.

Tabela 5. LOD e LOQ determinados para Sb no filtro e no ar. Os valores foram calculados para o Sb no filtro, baseado em uma massa de filtro de 0,2 mg e para o Sb no ar atmosférico, baseado em um volume de ar de 1440 m³.

Parâmetro	Sb no filtro	Sb no ar
LOD (3 σ)	15 $\mu\text{g g}^{-1}$	40 ng m^{-3}
LOQ (10 σ)	50 $\mu\text{g g}^{-1}$	120 ng m^{-3}

A exatidão do método proposto foi confirmada analisando o material certificado de referência (CRM) “City Waste Incineration Ash” (BCR176), “cinzas incineradas de cidade”, o qual foi considerado similar o suficiente às amostras de APM no filtro. Um valor de $430 \pm 18 \mu\text{g g}^{-1}$ foi encontrado, não sendo, portanto, diferente quando comparado ao valor certificado de $418 \pm 18 \mu\text{g g}^{-1}$, baseado em um nível de confiança do teste t-student de 95% ($t_{\text{calculado}} = 1,917$; $t_{\text{valor}} = 2,776$, $n = 5$).

5.2.2. Cobre

Os primeiros passos foram as curvas de pirólise e atomização com o comprimento de onda selecionado em 324,754 nm. A Figura 10 ilustra o gráfico obtido na otimização.

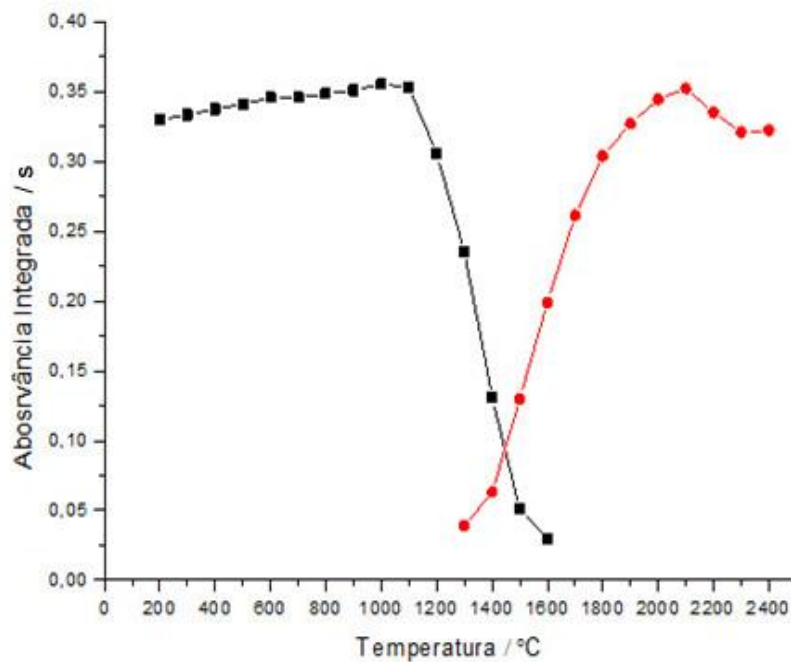


Figura 10. Curvas de pirólise e atomização obtidas por HR-CS AAS para padrões aquosos de cobre, com temperatura de atomização de 2100 °C para a otimização da pirólise e de 1100 °C para a otimização da atomização.

Partindo da temperatura otimizada de 1100 °C para a pirólise, 2100 °C para a atomização e de uma quantidade de amostra ao redor de 0,2 mg de filtro, a análise foi um sucesso, não necessitando assim a utilização de modificador químico. A Figura 11 mostra o resultado de uma das análises.

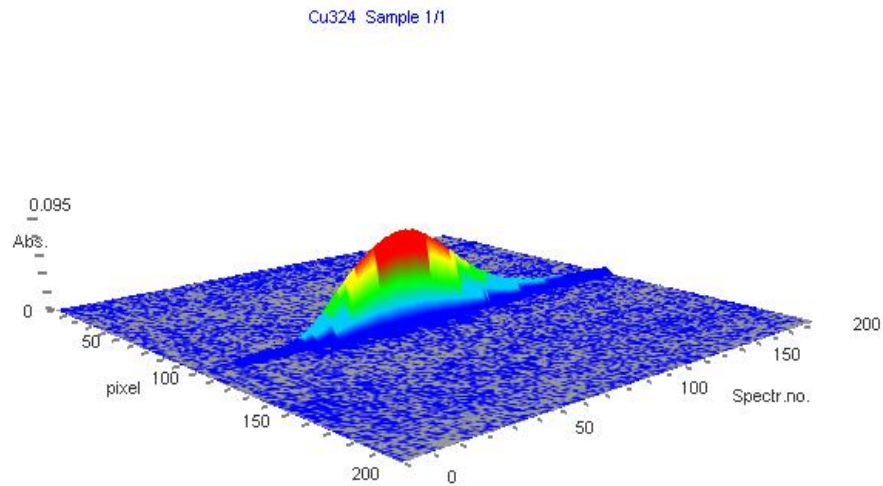


Figura 11. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cobre na amostra S-36 sem a utilização de modificador, nas vizinhanças da linha analítica de 324,754 nm; temperatura de pirólise 1100 °C; temperatura de atomização 2100 °C.

Uma curva de calibração foi realizada e determinou-se a quantidade de cobre. Os filtros S-36 e S-54 foram divididos em oito partes para testar a homogeneidade. Os resultados estão presentes nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de cobre no filtro S-36, no APM e no ar atmosférico, usando análise direta de sólidos em HR-CS GF AAS e a calibração com padrão aquoso.

Amostra S-36	Cu no filtro $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu em APM mg g^{-1}	Cu no ar ng m^{-3}	RSD %
1	60,1 ± 12	0,31 ± 0,03	0,51 ± 0,03	5
2	63,4 ± 11	0,32 ± 0,04	0,53 ± 0,08	4
3	62,3 ± 13	0,32 ± 0,03	0,52 ± 0,05	5
4	60,7 ± 12	0,31 ± 0,02	0,51 ± 0,05	4
5	60,3 ± 14	0,31 ± 0,05	0,51 ± 0,06	6
6	67,0 ± 10	0,34 ± 0,02	0,56 ± 0,06	8
7	63,6 ± 11	0,33 ± 0,03	0,54 ± 0,07	5
8	62,1 ± 10	0,32 ± 0,03	0,53 ± 0,06	4

Tabela 7. Resultados obtidos para a determinação de cobre no filtro S-54, no APM e no ar atmosférico, usando análise direta de sólidos em HR-CS GF AAS e a calibração com padrão aquoso.

Amostra S-54	Cu no filtro $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu em APM mg g^{-1}	Cu no ar $\mu\text{g m}^{-3}$	RSD %
1	30,1 ± 12	0,15 ± 0,03	0,25 ± 0,08	6
2	33,5 ± 10	0,16 ± 0,03	0,28 ± 0,09	5
3	32,2 ± 13	0,16 ± 0,05	0,27 ± 0,03	5
4	30,1 ± 12	0,15 ± 0,03	0,25 ± 0,08	6
5	30,2 ± 13	0,15 ± 0,03	0,25 ± 0,08	6
6	37,3 ± 11	0,18 ± 0,06	0,31 ± 0,06	8
7	33,6 ± 10	0,16 ± 0,04	0,27 ± 0,08	7
8	32,1 ± 9	0,16 ± 0,02	0,26 ± 0,06	5

Os resultados obtidos para LOD e LOQ estão na Tabela 8. O LOD e LOQ foram ambos calculados, para Cu no material do filtro, baseado na introdução de 0,2 mg de filtro, e para o Cu no ar, baseado no intervalo de 23 horas, 1377,5 m³ de ar e 0,3163 mg de APM coletado no filtro S-36 e no intervalo de 23 horas, 1439,9 m³ de ar e 0,0619 mg de APM coletado no filtro S-54.

Tabela 8. LOD e LOQ foram determinados usando o filtro em branco sem APM. Valores foram calculados para o Cu no filtro, baseado em uma massa de filtro de 0,2 mg e para o Cu no ar atmosférico, baseado em um volume de ar de 1377,5 m³ para o filtro S-36 e 1439,9 m³ de ar para o filtro S-54.

Parâmetro	Cu no filtro	Cu no ar
LOD (3 σ)	15 $\mu\text{g g}^{-1}$	50 ng m^{-3}
LOQ (10 σ)	50 $\mu\text{g g}^{-1}$	130 ng m^{-3}

A exatidão do método proposto foi confirmada analisando o material certificado de referência (CRM) “City Waste Incineration Ash” (BCR 176R), “cinzas incineradas de cidade”, o qual foi considerado similar o suficiente às amostras de APM no filtro. Para realizar essa confirmação, foi necessário escolher uma linha analítica menos sensível do cobre (327,396 nm) e realizar uma nova curva de calibração. Um valor de $960 \pm 70 \text{ mg kg}^{-1}$ foi encontrado, o qual não é diferente quando comparado ao valor certificado de $1050 \pm 70 \text{ mg kg}^{-1}$, baseado em um nível de confiança do teste t-student de 95% ($t_{\text{calculado}} = 1,928$; $t_{\text{valor}} = 2,776$).

6. CONCLUSÃO

A técnica de HR-CS AAS possibilitou o desenvolvimento de um método seguro, simples e confiável para a determinação da concentração total de antimônio e cobre em material particulado atmosférico. O antimônio, ao contrário do cobre, necessitou do uso de modificador químico para que sua análise pudesse ser realizada. Os filtros analisados não podem ser correlacionados à quantidade exata de cobre e antimônio presentes no trânsito, pois a quantidade de amostras foi pequena (muito mais amostras seriam necessárias para este propósito). Com os dados obtidos, percebe-se que o antimônio está presente em grande quantidade no filtro LDC-5 ($238 \pm 13 \mu\text{g g}^{-1}$). Dados fornecidos pela OSHA dos Estados Unidos da América consideram uma exposição limite de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ para Sb e seus compostos no ar de local de trabalho por 8 horas diárias, 40 horas semanais. Comparando com a quantidade de Sb encontrada no ar pelo filtro LDC-5, obteve-se 620 ng m^{-3} . Apesar de não estar na faixa limite, a quantidade encontrada pode afetar a saúde da população local. Já nos filtros S-54 e S-36 não foi possível detectar a presença de antimônio. A quantidade que poderia ter sido encontrada está abaixo do LOQ determinado. O cobre foi detectado nos filtros S-54 ($30 \pm 12 \text{ ng g}^{-1}$) e S-36 ($60 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$), porém em quantidades toleráveis. O filtro LDC-5 foi escolhido apenas para analisar antimônio. Uma análise de cobre poderia ter sido feita, mas análises preliminares indicaram uma alta quantidade de cobre que necessitaria o desenvolvimento de uma nova metodologia partindo de uma linha menos sensível – diferente da utilizada nas análises dos filtros S-54 e S-36.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SMICHOWSKI, P.; GÓMEZ, D.; FRAZZOLI, C.; CAROLI, S. Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter. **Applied Spectroscopy Reviews**, n. 43, p. 1-25, 2008.
2. MACHADO, P. A. L. **Direito Ambiental Brasileiro**. 10ª ed. São Paulo: Editora Malheiros, 2002, p. 492.
3. PACYNA, J.M.; PACYNA, E.G.; **Environ. Rev.**, 9, 269, 2001.
4. WECKWERTH, G. **Atmos Environ**, 35, 5525, 2001.
5. Voutsas, D.; Sâmara C.; Kouimtzis, Th.; Ochsenkühn, K. **Atmos. Environ.**, 36, 4453, 2002.
6. GERWIGA H., BITTNERB H., GdCH FG Umweltchemie und Ökotoxikologie Jahrestagung, **Quo vadis Umweltforschung**, n. 4, Halle (Saale), 2006.
7. BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n. 18, p 58-67, 2005.
8. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed., Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
9. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
10. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Analytical Chemistry: An Introduction**. 3ª ed. Philadelphia: Saunders College, 1990.
11. SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace, **Atom. Spectrosc.**, v.2, p. 137-145, 1981.
12. TSLAVEV, D.L.; Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 55, p. 473-490, 2000.
13. VOLYNSKY, A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 59, 1799-1821, 2004.
14. SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 41, p. 1157-1271, 1986.

15. WELZ, B.; VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, v. 389, p. 2085-2095, 2007.
16. DURNBERGER, R.; ESSER, P.; JANSSEN, A. **Fresenius J. Anal. Chem.** 327/3-4, 343-346, 1987.
17. LOW P.S.; G.J. Hsu, **Fresenius J. Anal. Chem.** 337/3, 299-305, 1990.
18. TITTARELLI, P.; C. BIFFI, in: MINOIA, C.; CAROLI, S. (Editors), **Appl. Zeeman Graphite Furnace Atom. Absorption Spectrom. Chem. Lab. Toxicol.**, Pergamon Press, Oxford, 79-94, 1992.
19. SCHLEMMER, G.; WELZ, B. **Fresenius J. Anal. Chem.** 328/4-5, 405-409, 1987.
20. LOW. P.S.; HSU, G.J. **Fresenius J. Anal. Chem.** 337/3, 299-305, 1990.
21. MOURA, M.J.M.P.; VASCONCELOS, M.T.S.D., Machado, A.A.S.C. **J. Anal. At. Spectrom.** 2, 451-454, 1987.
22. HEITMANN, U.; SCHÜTZ, M.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochimica Acta Part B**, 51, p.1095-1105, 1996.
23. WELZ B.; BECKER-ROSS H.; FLOREK S.; HEITMANN U.; VALE M.G.R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – What can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 14, p.220-229, 2003.
24. WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, **Weinheim: Wiley, VCH**, 2005.
25. CASTILHO, I.N.B., ARAUJO, R.G.O., WELZ, B., VALE, M.G.R., SMICHOWSKI, P., FERREIRA, S.L.C., BECKER-ROSS, H. Determination of Traffic-Related Trace Metals in Airborne Particulate Matter Using Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **6th International Conference – Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications**, Athens, Greece, 2009.