

Q. AN. - 32

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Tema: Determinação de Elementos Traços Cobre e Estrôncio em Piroxenitos por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização electotérmica.**

AUTOR: MANHIÇA, ALMEIDA

Maputo, Dezembro de 2001

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**Tema: Determinação de Elementos Traços Cobre e Estrôncio em Piroxenitos por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização electrotérmica.**

Autor: Manhiça, Almeida

Supervisora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Kin, Fung Dai

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. .... 04-114
DATA 13.07.06
AQUISIÇÃO. Festa
COTA.....

Maputo, Dezembro de 2001

## Dedicatória

À memória de meu pai, à minha mãe, à minha esposa  
e aos meus irmãos.

## Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos à Prof<sup>a</sup> Doutora Fung Dai Kin pela supervisão cuidadosa, apoio, orientação, dedicação e pelo tempo dispendido, sem os quais, julgo que não teria sido possível a realização deste trabalho.

Quero expressar o meu especial agradecimento à Direcção Nacional de Geologia e ao Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências desta Universidade pelo apoio prestado na realização deste trabalho.

O meu especial agradecimento ao Departamento de Ciências Biológicas desta Faculdade, pelas facilidades que me concedeu na utilização do nicho para o ataque das amostras.

A todos os que directa ou indirectamente deram a sua contribuição para levar avante este trabalho.

Aos docentes, corpo técnico-administrativo e colegas do Departamento de Química, pelo tempo dedicado à minha formação.

**DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos 17 de Dezembro de 2001

O autor

Almeida Manhiça

(Almeida Manhiça)

**Glossário dos símbolos**

a	intersecção da linha de regressão
a	absorptividade
b	declive da linha de regressão
b	espessura da célula óptica
c	velocidade da luz
c	concentração
DNG	Direcção Nacional de Geologia
E	energia de radiação
EAA	espectrofotometria de absorção atómica
$E_f$	energia final
$E_i$	energia inicial
$h$	constante de Planck
$H_0$	hipótese nula
$I_0$	intensidade de luz emitida
$I_t$	intensidade de luz transmitida
LCO	lâmpada de cátodo oco
LD	limite de detecção
LDE	lâmpada de descarga sem eléctrodos
K	constante de Boltzman
$\lambda$	comprimento de onda
$\nu$	frequência de radiação
$\nu$	grau de liberdade
$\mu$	grandeza micro
$\mu$	valor certificado
R	coeficiente de correlação
RSD	desvio padrão relativo
s	desvio padrão
$s_a$	desvio padrão da intersecção
$s_b$	desvio padrão do declive
$s_{xy}$	desvio padrão dos resíduos
t	grandeza t de student
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
$\bar{x}$	valor médio das determinações
$x_i$	valores individuais das determinações

## Resumo

O presente trabalho sumariza os esforços do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane em introduzir métodos adequados para a análise de materiais geológicos.

Neste trabalho apresenta-se a optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Cu e Sr em amostras de piroxenitos por espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica usando o método de adição padrão.

As dez amostras analisadas foram seleccionadas dum grupo composto por vários tipos de rochas colhidas na província de Niassa, concretamente na região de Ngoo.

O estudo tem grande importância uma vez que os resultados alcançados servirão de base para a análise de piroxenitos e doutro tipo de materiais usando um equipamento semelhante recentemente adquirido na Direcção Nacional de Geologia onde o estudante finalista é trabalhador.

A optimização dos parâmetros instrumentais foi feita usando-se o material de referência SARM 5 e os resultados obtidos foram estatisticamente tratados através do teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido a um nível de confiança de 95%, tendo havido concordância entre os teores encontrados e os valores conhecidos.

Os teores encontrados nas amostras situam-se entre 5 e 84 $\mu$ g/g com limites de detecção entre 1.0 e 8.6 $\mu$ g/l para Cu. Para o Sr foram de 32 a 517 $\mu$ g/g com limites de detecção entre 1.2 e 12.4 $\mu$ g/l.

A exactidão do método foi controlada por comparação dos resultados obtidos com os valores conhecidos do material de referência SARM 5, tendo se concluído que ele apresenta boa exactidão. O erro relativo de determinação foi de 5.6% para o Cu e 9.4 para o Sr.

Duma maneira geral o método é muito preciso para a determinação de Cu. Os desvios-padrão relativos (%RSD) para a determinação deste elemento situaram-se entre 1.0 e 8.1.

Dum modo geral para a determinação de Sr o método apresenta baixa precisão, com %RSD entre 6.4 e 22.3 para dez amostras (incluindo o material de referência). Destas amostras, apenas três forneceram o %RSD inferior ao limite máximo (10.0) para determinações com precisão aceitável.

## Índice

1. Introdução.....	1
2. Objectivo do trabalho.....	2
3. Metodologia de trabalho.....	2
3.1 Pesquisa bibliográfica.....	2
3.2 Seleção das amostras.....	2
3.3 Parte experimental.....	3
3.4 tratamento dos resultados experimentais.....	3
4. Enquadramento geológico.....	3
4.1 Situação geográfica.....	3
4.2 Evolução geológica.....	4
4.3 Composição química dos piroxenitos.....	5
5. Espectrofotometria de absorção atômica.....	6
5.1 Introdução.....	6
5.2 Princípio básico do método.....	7
5.2.1 Mecanismo de absorção.....	7
5.2.2 Risca de ressonância.....	8
5.2.3 Lei de Lambert-Beer.....	8
5.3 Atomização.....	9
5.3.1 Atomização electrotérmica.....	9
5.4 Escolha do método - Chama ou forno de grafite.....	9
5.4.1 Chama.....	10
5.4.2 Forno de grafite.....	10
5.5 Sensibilidade, limite de detecção e massa característica.....	10
5.6 Interferências.....	12
5.6.1 Interferências químicas.....	12
5.6.1.1 Modificadores de matriz.....	12
5.6.2 Interferências físicas.....	13
5.6.3 Absorção da radiação do fundo.....	13
5.6.4 Efeito de memória.....	13
5.7 Aplicações de EAA.....	14
6. Aparelhagem.....	14
6.1 Tipos de Espectrofotómetros de absorção atômica.....	14
6.1.1 Instrumento de focalização simples.....	14
6.1.1.1 Funcionamento dum instrumento de focalização simples.....	15
6.1.2 Instrumento de focalização dupla.....	15
6.1.2.1 Funcionamento dum instrumento de focalização dupla.....	16
6.2 Tipos de lâmpadas usadas em EAA.....	16
6.2.1. Funcionamento dum LCO.....	16
6.2.2 Construção e Funcionamento dum LDE.....	17
6.3 Componentes para atomização com o forno de grafite.....	17
6.3.1. Tubos de grafite.....	17
6.3.2. Plataforma de L'vov.....	18
6.3.3. Posicionamento do tubo.....	18
6.3.4. Água de refrigeração.....	18
6.3.5. Gás inerte.....	18
6.3.6. Amostrador automático.....	18
7. Métodos de calibração.....	20
7.1 Método normal de calibração.....	20



7.2 Método de adição padrão.....	21
7.3 Leituras usando o método de adição padrão.....	21
7.3.1 Método “normal” de adição padrão.....	21
7.3.2 Método “directo” de adição padrão.....	21
8. Operações com o forno de grafite.....	21
8.1 Soluções das amostras.....	21
8.2 Injecção da amostra.....	22
8.2.3 Volume da amostra.....	22
8.3 Secagem da amostra.....	23
8.4 Calcinação da amostra.....	23
8.5 Atomização da amostra.....	24
8.5.1 Optimização do tempo e temperatura de atomização.....	24
8.6 Limpeza do tubo.....	24
9. Parte experimental.....	24
9.1 Amostragem.....	24
9.1.1 Material de referência.....	25
9.2 Reagentes e material.....	25
9.2.1 Reagentes.....	25
9.2.2 Material.....	25
9.3 Equipamento.....	26
9.4 Procedimento.....	26
9.4.1 Lavagem do material.....	26
9.5 Dissolução das amostras.....	26
9.6 Preparação das soluções padrão.....	27
9.7 Injecção das soluções no tubo de grafite.....	28
9.8 Alinhamento do tubo e do capilar.....	30
9.9 Optimização dos parâmetros instrumentais.....	30
9.9.1 Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Cu.....	31
9.9.2 Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Sr.....	32
9.10 Diluição das amostras.....	35
10. Apresentação dos resultados.....	36
10.1 Resultados das leituras.....	37
10.2 Cálculos dos teores de Cu e Sr nas amostras analisadas.....	39
10.3 Tratamento estatístico dos resultados.....	41
10.4 Discussão e interpretação dos resultados.....	44
10.4.1 Resultados de Cu.....	44
10.4.2 Resultados de Sr.....	45
11. Conclusões.....	46
12. Bibliografia.....	47

## 1. Introdução

As rochas são materiais geológicos de composição química muito variada dependendo da composição química do magma que as originou e das transformações que elas sofreram após a sua formação [ 5 ].

Para o conhecimento da composição química destes materiais é imprescindível a realização de análises químicas, que podem ser feitas mediante o uso de várias técnicas e equipamentos existentes para o efeito. Foi neste contexto que a Direcção Nacional de Geologia (DNG), tendo adquirido um espectrofotómetro de absorção atómica (EAA) com atomização electrotérmica ( forno de grafite) e sem técnicos à altura para operar com este aparelho, solicitou, com base na sua cooperação com o Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane (UEM) existente desde os anos oitenta na área de análise de materiais geológicos, a realização do presente trabalho de licenciatura pelo seu estudante-trabalhador finalista do curso de química.

Este trabalho integra-se no contexto geral dos esforços que o projecto de geoquímica analítica em curso no Departamento de Química da UEM tem empreendido no sentido de introduzir métodos adequados para a determinação de elementos em materiais geológicos.

Os piroxenitos analisados neste trabalho foram seleccionados dum grupo de 250 amostras diversas incluindo doleritos, xistos, sienitos, gabros, entre outras, colhidas na província de Niassa no ano de 1999 por uma brigada da DNG no âmbito dos trabalhos de prospecção e pesquisa com vista à avaliação do seu potencial mineiro, à elaboração do mapa geológico da zona e à sua exploração.

Neste trabalho pretende-se otimizar as condições de determinação de cobre e estrôncio em piroxenitos e determinar estes elementos em dez amostras pelo método de EAA com atomização electrotérmica. Para controlar a exactidão do método usou-se o material de referência SARM 5 adquirido na África do Sul cuja composição é apresentada na tabela 2.

## **2. Objectivo do trabalho**

Para o presente trabalho foram definidos os seguintes objectivos:

.Optimização das condições de determinação de Cu e Sr e dos parâmetros instrumentais em EAA.

.Determinação de Cu e Sr em piroxenitos por EAA com atomização electrotérmica empregando o método de adição padrão.

## **3. Metodologia de trabalho**

A metodologia seguida neste trabalho consistiu nas três etapas seguintes:

### **3.1 Pesquisa bibliográfica**

A pesquisa bibliográfica foi feita com base na recolha de informações com vista à familiarização com o método de EAA e sobretudo com a atomização electrotérmica. Consistiu também na consulta da composição química do tipo de amostras a serem analisadas, dos dados bibliográficos para a sua solubilização e do meio em que se devem encontrar as amostras para serem injectadas no tubo de grafite. A consulta fez-se através de livros, artigos científicos e relatórios não publicados.

### **3.2 Selecção das amostras**

A selecção teve como objectivo a realização do estudo num grupo de amostras de características semelhantes, porque a optimização das condições de determinação e dos parâmetros instrumentais é feita para amostras de matrizes comuns.

### **3.3 Parte experimental**

A parte experimental consistiu nas seguintes etapas:

- 1<sup>a</sup> Preparação das condições laboratoriais.
- 2<sup>a</sup> Preparação das amostras
- 3<sup>a</sup> Ataque das amostras e do material de referência.
- 4<sup>a</sup> Preparação das soluções padrão.
- 5<sup>a</sup> Optimização das condições de determinação e dos parâmetros instrumentais.
- 6<sup>a</sup> Leitura das absorvâncias das soluções pelo método de adição padrão.

### **3.4 Tratamento dos resultados experimentais**

No tratamento dos resultados experimentais seguiu-se a seguinte sequência:

- . Tratamento dos dados
- . Discussão dos resultados
- . Elaboração do relatório

## **4. Enquadramento geológico**

### **4.1 Situação geográfica**

Os piroxenitos aqui estudados são provenientes do distrito de Lago na província de Niassa, concretamente na região de Ngoo, numa faixa paralela ao lago Niassa (vide a fig.1) [21].

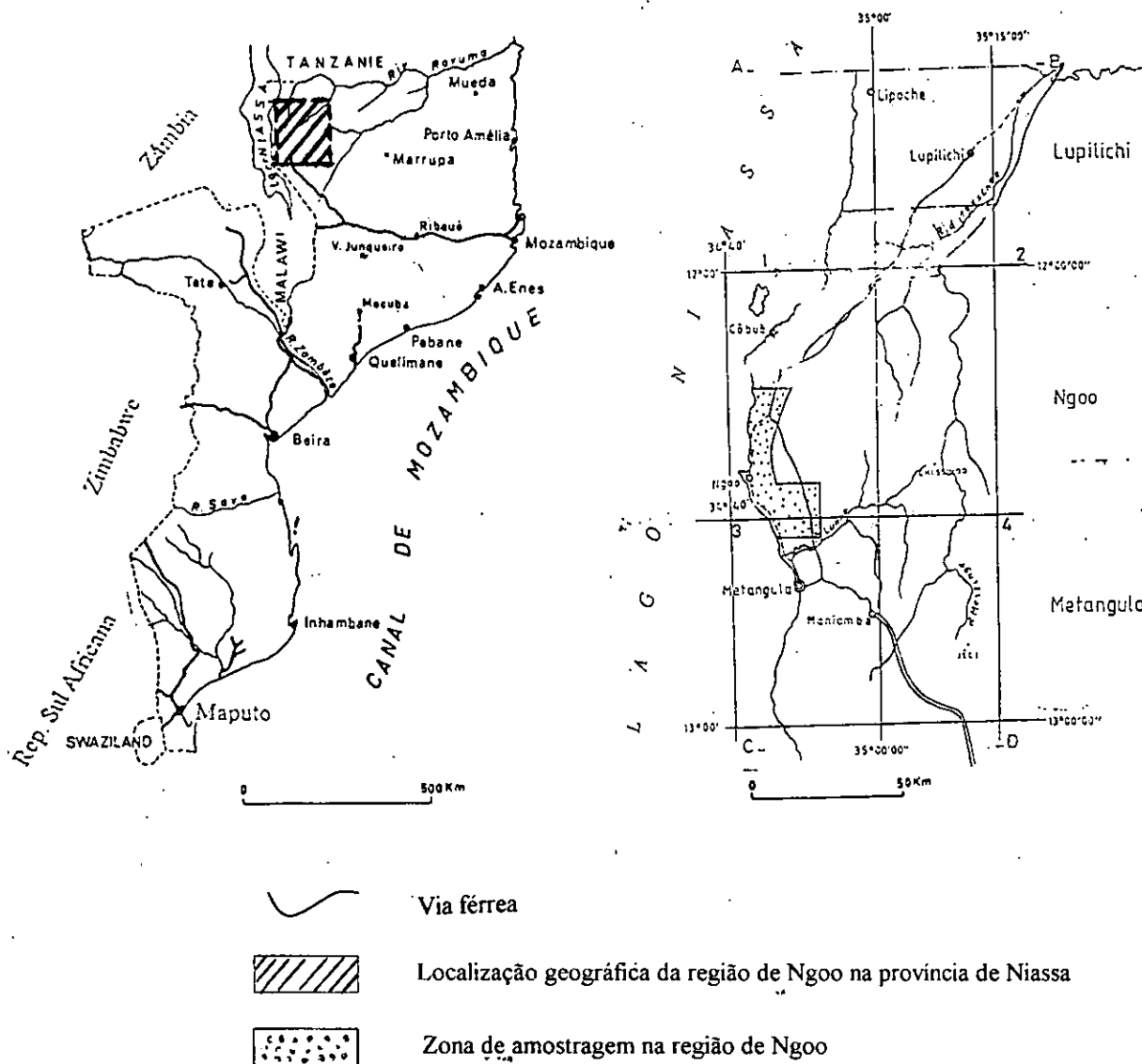


Figura 1 : localização geográfica das amostras estudadas

#### 4.2 Evolução geológica

A evolução geológica da área insere-se na geologia do cinturão de Moçambique "Mozambique belt", zona móvel de direcção preferencial N-S que se estende desde o Zambeze até ao deserto do Egipto.

No "Mozambique belt" diferenciam-se geológica e litologicamente 3 províncias : médio Zambeze, Niassa e Moçambique. Na província tectónica de Niassa foram identificadas três fases orogénicas denominadas pré, sin e pós- orogénicas.

Da actividade pré-orogénica resultou a intrusão das rochas básicas e ultrabásicas e todas as estruturas desta orogénia foram mais tarde afectadas pelo tectonismo moçambicano, resultando em estruturas de cisalhamento, foliação, xistosidade, gnaissidade, epidotização, dobramento, fracturação e falhamento [11, 21].

### 4.3 Composição química dos piroxenitos

Os piroxenitos pertencem ao grupo de rochas básicas cuja composição a título de exemplo pode ser vista na tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química de piroxenitos da África do Sul (intervalo de valores) [2].

Elemento	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)
Teor	46.76 - 55.94	1.14 -3.20	0.56 -2.71	2.53 - 28.70	0.09 - 0.80	0.15 - 32.12	1.10 - 22.12	<0.01 - 0.41	<0.01 - 0.04	<0.01 - 0.4

Elemento	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	NiO (%)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)
Teor	<0.01- 0.07	0.11- 0.90	<0.01- 0.98	<0.04- 0.07	2 - 1844	63 - 458	43 - 96	2 - 400	28-665	25 -120

Elemento	Sc (ppm)	Sr (ppm)	La (ppm)	Ba (ppm)
Teor	19-208	17 - 40	180*	15 -22

\* valor determinado só numa amostra

**Tabela 2:** Composição química do piroxenito usado como material de referência SARM 5\*\*

Elemento	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)
Teor	51.10	4.18	0.87	10.87	0.22	25.33	2.66	0.37	0.09	0.26

Elemento	H <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	NiO (%)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)
Tcor	0.02	0.20	3.50	-	-	555	110	18	230	100

Elemento	Sc (ppm)	Sr (ppm)	La (ppm)	Ba (ppm)
Tcor	32	32	-	-

\*\*Fornecida pela SACCRM Certificate of Analysis, SA Bureau of Standards P/Bag X 191, Pretoria 0001 Republic of South Africa

## 5. Espectrofotometria de absorção atômica

### 5.1 Introdução

A espectrofotometria de absorção atômica estuda a absorção da energia radiante nas zonas de ultravioleta (UV) e do visível (VIS) por átomos neutros no estado gasoso [8]. Este método é largamente usado em geoquímica devido à sua rapidez, sensibilidade, simplicidade e selectividade; contudo, existem outros métodos analíticos para a determinação de elementos em materiais geológicos, nomeadamente:

- INAA ( Análises por indução e activação neutrónica)
- XRF (Fluorescência de raios-x)
- MS (Espectroscopia de massa)
- EE (Espectrografia de Emissão)
- ICP (Plasma indutivamente acoplado)
- ICP-MS (Plasma indutivamente acoplado a Espectroscopia de massa ) [7]

## 5.2 Princípio básico do método

### 5.2.1 Mecanismo de absorção

Se se fizer incidir sobre átomos neutros dum elemento, no estado de vapor atómico, radiação na zona do visível ou ultravioleta e com a frequência característica do elemento considerado, então os átomos neutros livres do elemento são capazes de absorver essa radiação. Os átomos excitados voltam ao estado inicial de energia, parcialmente, por emissão à mesma frequência. De facto, quando um tal vapor é irradiado por um feixe de energia apropriado, o átomo no estado fundamental absorve um fóton desta energia originando uma transição electrónica. Como cada átomo tem os seus níveis de energia bem definidos, somente podem ser absorvidos fótons de determinada frequência, ou comprimentos de onda. A absorção corresponde à transição do nível de energia  $E$  para o nível de energia  $E + hv$ .

O regresso do electrão do nível de energia superior para o nível de energia  $E$  é acompanhado de emissão de energia radiante.

$$\Delta E = E_i - E_f = hv \quad (1)$$

Onde  $v = c/\lambda$

$E_i$ : energia inicial

$E_f$ : energia final

$c$ : velocidade da luz no vácuo

$\lambda$ : comprimento da onda da radiação

$v$ : frequência da radiação

$h$ : constante de Planck [ 8 ]



### 5.2.2 Risca de ressonância

Em absorção atômica a transição que geralmente se considera corresponde à passagem do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia do átomo neutro[8].

### 5.2.3 Lei de Lambert-Beer

Em EAA o feixe de radiação passa através de átomos absorventes que se encontram num meio que actua como se fosse a célula absorvente, de espessura definida, em espectrofotometria molecular do visível e ultravioleta.

Admitindo que todos os átomos existentes no meio atômico absorvente estão na forma neutra e no estado fundamental e ainda que não há efeitos de dispersão, se um feixe de luz paralela  $I_0$  (de uma dada frequência) passa através de um percurso óptico  $b$ , o feixe emergente terá uma intensidade  $I_t$  (a essa frequência). A expressão geral da lei de Lambert-Beer é:

$$\text{Log } I_0 / I_t = abc \quad (2)$$

Onde:  $I_0$  : intensidade de luz emitida

$I_t$  : intensidade de luz transmitida

$a$  : absorptividade

$b$  : espessura da célula óptica

$c$  : concentração

Tendo em conta que  $a$  e  $b$  numa dada determinação são constantes e o aparelho mede a razão  $I_0 / I_t$  então facilmente determina-se a concentração  $c$ .

### 5.3 Atomização

Nas determinações por EAA as amostras são normalmente atomizadas pelo uso da chama ou pelo aquecimento electrotérmico; contudo, algumas análises pelo método de geração de hidretos dispensa o uso de fontes térmicas para se conseguir átomos livres no estado gasoso [1]

#### 5.3.1 Atomização electrotérmica

Quando se usa este tipo de atomização a amostra é previamente seca a temperaturas relativamente baixas (40-300°C) seguindo-se a calcinação a temperaturas relativamente elevadas (200-1400 °C); depois da calcinação é atomizada normalmente a temperaturas de entre 2000 a 3000 °C (para mais detalhes vide § 8.3 a 8.5). A atomização da amostra ocorre num período muito curto (milissegundos) e o tempo de residência dos átomos na célula óptica é de 1 segundo ou mais. A absorvância das partículas atomizadas é então determinada acima da região onde se realiza o aquecimento [20, 24].

Existem dois procedimentos a considerar para introdução da amostra quando a atomização é feita dentro do tubo de grafite:

- No caso da amostra líquida ela é injectada com auxílio de uma micropipeta ou capilar através do orifício do tubo.
- Quando a amostra é sólida, ela é colocada no centro do tubo com auxílio de uma pinça; neste caso o tubo pode não ter orifício [8].

A temperatura de atomização é variável dependendo do elemento a ser determinado. O tempo da subida da temperatura do estágio de calcinação à temperatura de atomização influencia muito a sensibilidade do método e varia com o elemento [6].

### 5.4 Escolha do método - Chama ou forno de grafite

A escolha do uso da chama ou de forno de grafite deve ser feita com base nos teores dos elementos na amostra e limites de detecção de cada método.

#### 5.4.1 Chama

A absorção atômica por chama é um método comum muito usado para as análises, providenciando uma excelente precisão e fácil manipulação. Contudo, o nebulizador apresenta uma eficiência de 10%, necessitando de volumes de amostras moderadamente elevados. O tempo de atomização é muito curto resultando em atomização numa fracção muito reduzida da amostra. Como consequência o limite de detecção é relativamente elevado em relação à atomização electotérmica.

#### 5.4.2 Forno de grafite

No forno de grafite podem ser tomados volumes pequenos de amostra (1 a 100 $\mu$ l). A área interna do tubo de grafite é tão pequena que cria uma densa população de átomos, aumentando a sensibilidade em 20-1000 vezes relativamente à da chama.

As vantagens do uso do forno de grafite incluem:

- alta sensibilidade
- uso de volumes pequenos de amostra
- elevada eficiência no uso da amostra (não há desperdício)
- baixo limite de detecção
- muitas amostras podem ser analisadas com pouco ou sem pré-tratamento[6].

### 5.5 Sensibilidade, limite de detecção e massa característica

A sensibilidade é o declive do gráfico de calibração. Como muitas vezes os gráficos apresentam curvatura, deve-se registar a zona de concentrações para a qual se considera a sensibilidade. Na prática o conceito de sensibilidade tem um valor limitado na comparação dos métodos, visto que depende das condições experimentais. O limite de detecção(LD) representa a quantidade mínima do anólito que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior

que o do branco. Uma definição alternativa para o LD é o valor mais baixo de concentração para o qual o intervalo de confiança não inclui o valor zero. O LD é ainda descrito como a concentração do anólito que dá um sinal igual ao do branco ( $y_b$ ) acrescido de 3 desvios-padrão do branco [16].

A sensibilidade dum elemento pode também ser determinada pela leitura da absorvância produzida por uma solução de concentração conhecida do elemento na zona da curva de calibração onde a curva é linear e resolvendo-se a equação [18]:

$$\text{conc. do padrão/absorvância medida} = \text{sensib.}(1\% \text{ absorção}) \quad (3)$$

A tabela 3 com fins comparativos indica os limites de detecção de alguns elementos em EAA (chama) e EAA (electrotérmica).

**Tabela 3:** Limites de detecção em (ng/ml)\* para alguns elementos seleccionados [24]

Elemento	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
EAA-chama	30	100	1	1	3	2	5	500	0.1
EAA-electr.	0.005	0.02	0.02	0.0001	0.01	0.002	0.005	0.1	0.00002

Elemento	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sn	V	Zn
EAA-chama	2	30	2	5	10	20	20	2
EAA-electr.	0.0002	0.005	0.0002	0.002	0.002	0.1	0.1	0.00005

\* nanograma/mililitro =  $10^{-3}$   $\mu\text{g/ml}$  ( $10^{-3}$  ppm)

Nas determinações com o forno de grafite, a medição da absorvância é feita depois da evaporação de todo o solvente da solução introduzida no tubo, encontrando-se o anólito na forma sólida. Por esta razão designa-se por massa característica à quantidade do metal que corresponde à absorvância de 0.0044. O volume da solução-padrão que corresponde à massa característica pode ser facilmente calculado tendo em conta que a sua concentração é conhecida.

## 5.6 Interferências

As interferências nas determinações com o forno de grafite podem ser de natureza física, espectral e química.

### 5.6.1 Interferências químicas

As interferências químicas ocorrem quando a população de átomos no estado fundamental que deveria ser gerada no forno de grafite é alterada como resultado das interferências causadas por outros componentes da matriz da amostra em análise; estas interferências devem-se fundamentalmente a duas grandes causas:

- Formação de compostos voláteis, perdendo-se o elemento em determinação a temperaturas relativamente baixas durante os estágios de secagem e da calcinação sem atingir a atomização.
- Formação de compostos voláteis na qual um ou mais compostos do elemento a determinar são formados. Neste caso pode formar-se mais de um pico de atomização.

A temperatura de atomização irá depender da natureza dos compostos químicos formados. Alguns elementos formam carbetos refractários (Ba, V, Mo, Ti) que só se decompõem a elevadas temperaturas de atomização. Estes elementos podem ser determinados com sucesso em tubos cobertos por grafite pirolítica. Os elementos Ta, W e Zr formam carbetos muito estáveis nos tubos "normal" e pirolítico e, por isso, não podem ser determinados.

As interferências químicas são controladas pelo uso de modificadores de matriz [20].

#### 5.6.1.1 Modificadores de matriz

Modificadores de matriz são substâncias que são adicionadas aos padrões e amostras em análise para eliminar as interferências químicas. Alguns elementos encontram-se sob formas químicas que se vaporizam antes ou depois da temperatura de atomização. Recomenda-se também o uso de modificadores de matriz para separação dos componentes da matriz que podem afectar a absorvância durante o estágio de atomização. Com o uso destas substâncias os componentes interferentes volatilizam-se durante o estágio de calcinação. Mesmo que se esteja a analisar uma

amostra que não necessita da remoção de nenhum componente da matriz, deve ser garantida a volatilização do anólito durante o estágio de atomização [17, 20].

### 5.6.2 Interferências físicas

As interferências físicas resultam do comportamento das amostras no tubo de grafite durante o estágio de secagem, das tensões superficiais, da viscosidade e do volume. A vaporização da amostra nas diferentes posições longitudinais pode afectar o sinal medido devido a dois factores:

- O tempo de residência dos átomos pode variar de acordo com a distância onde se encontram do centro do tubo porque os vaporizados perto da sua extremidade têm pequena distância a percorrer para escapar da célula óptica do que os vaporizados no centro deste.

- Existe um gradiente de temperatura ao longo dos tubos utilizados nos atomizadores electrotérmicos. As amostras de tensão superficial baixa expandem-se mais do que as de volumes equivalentes em soluções aquosas, por isso haverá uma diferença da população dos átomos volatilizados se as soluções forem de tensões superficiais diferentes [20].

### 5.6.3 Absorção da radiação do fundo

Esta interferência é causada pela absorção da radiação por moléculas de sais vaporizados na célula óptica ou por atenuação da radiação por certas partículas que forem volatilizadas na célula óptica durante a leitura do sinal.

### 5.6.4 Efeito de memória

Certos elementos não são completamente removidos durante o estágio da limpeza do tubo de grafite. Este fenómeno cria uma acumulação destes elementos interferindo nos sinais das leituras subsequentes com a tendência de obtenção de resultados mais elevados. Esta situação pode ser eliminada aumentando-se a temperatura ou o tempo de limpeza ou ambos simultaneamente [20].

O efeito de memória agrava-se quando o tubo de grafite em uso estiver relativamente gasto pois este material eleva o índice de acumulação dos resíduos da amostra devido ao aumento da

porosidade na sua superfície causado pelas queimas, permitindo a penetração do material analisado na superfície interna do tubo de grafite, cuja remoção é muito difícil.

Este fenómeno é reportado para elementos de difícil volatilização tais como Sr, V, Ti e Mo [20].

### **5.7 Aplicações de EAA**

A EAA é um método muito sensível que é aplicável à determinação de mais de 60 metais ou metalóides. Este método possui um campo vasto de aplicação podendo ser usado para análises em geoquímica, ar, água, agricultura, metalurgia, petroquímica, alimentos e materiais biológicos [18].

## **6. Aparelhagem**

Existem cinco componentes básicos em EAA:

1. Fonte de radiação que emite o espectro do elemento de interesse.
2. Uma célula para absorção (chama e forno de grafite).
3. Um monocromador para dispersão da luz.
4. Um detector que recebe e mede a intensidade da luz.
5. Um fotodetector que mostra as leituras antes do processamento pelos instrumentos electrónicos.

### **6.1 Tipos de Espectrofotómetros de absorção atómica**

Tendo em conta a construção destes equipamentos, existem dois instrumentos básicos de absorção atómica.

### 6.1.1 Instrumento de focalização simples

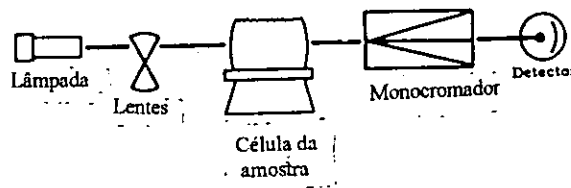


Figura 2: Esquema dum espectrofotómetro de focalização simples

#### 6.1.1.1 Funcionamento dum instrumento de focalização simples

A fonte luminosa, lâmpada de cátodo oco (LCO) ou de descarga sem eléctrodos (LDE), emite focalizando um espectro específico do elemento a analisar através da célula da amostra para o monocromador. A fonte de luz é modulada electrónicamente ou conduzida mecânicamente para se diferenciar da luz emitida na célula. O monocromador dispersa a luz e um feixe de luz de comprimento de onda específico é isolado passando para um detector e um tubo fotomultiplicador. Neste processo, produz-se uma corrente cuja intensidade depende da intensidade da luz processada pelos componentes electrónicos do instrumento. Estes medem a porção da atenuação da luz na célula da amostra e convertem estas leituras em concentração da amostra [18].

### 6.1.2 Instrumento de focalização dupla

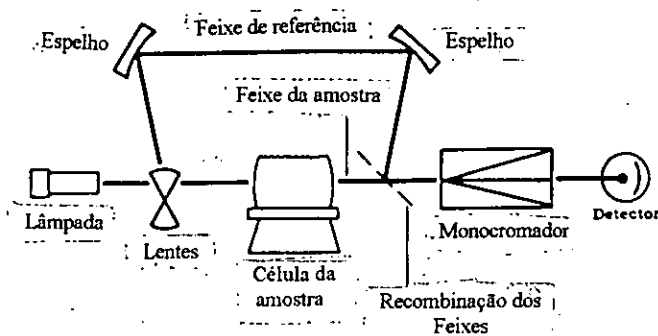


Figura 3: Esquema dum espectrofotómetro de focalização dupla



### 6.1.2.1 Funcionamento dum instrumento de focalização dupla

A luz proveniente duma fonte luminosa é dividida em duas partes, sendo uma focalizada através da célula da amostra e a outra através duma célula de referência sem passar pela amostra. Neste sistema o registador mede a razão entre as duas porções da luz. A luz recombinada passa para um detector e assim em diante tal como num instrumento de focalização simples. As flutuações da intensidade da luz não se verificam no registador e a linha de base é mais estável.

## 6.2 Tipos de lâmpadas usadas em EAA

Em EAA pode-se usar dois tipos de lâmpadas:

- lâmpadas de cátodo oco (LCO) ou de descarga sem eléctrodos (LDE).

As LCO apresentam um excelente brilho e uma linha estável para a maior parte dos elementos. Contudo, para alguns elementos voláteis a intensidade de radiação é baixa e o tempo de vida das lâmpadas é muito curto que o das LDE. Estas são mais intensas que as LCO, oferecendo melhor precisão e limites de detecção mais baixos para alguns elementos. Uma LCO possui um tempo de vida limitado porque o processo de emissão de radiação remove alguns átomos do cátodo. As LCO podem ser avaliadas em multi ou unielemento [ 18 ].

### 6.2.1 Construção e Funcionamento duma LCO

Uma LCO é constituída por um cátodo e um ânodo selados com um vidro cilíndrico cheio dum gás inerte (néon ou argon).

O cátodo é de forma cilíndrica, construído parcial ou totalmente dum metal que produz o espectro desejado.

Para o seu funcionamento aplica-se um potencial eléctrico entre o ânodo e o cátodo e uma porção dos átomos do gás são ionizados. Os iões carregados positivamente colidem com o cátodo

carregado negativamente e ocorre a emissão da radiação pelo cátodo através do gás para o exterior da lâmpada. Existem LCO para a determinação de 64 elementos [ 18 ].

### 6.2.2 Construção e Funcionamento duma LDE

Uma pequena porção (cerca de 20mg) do sal ou do elemento ou uma combinação entre os dois é colocada no bolbo de quartzo com uma pequena quantidade dum gás inerte. Este bolbo é introduzido num cilindro de material cerâmico no qual é enrolado por um material resonante na forma helicoidal. Ao aplicar um campo eléctrico a energia ioniza o gás inerte e excita os átomos do metal dentro do bolbo, emitindo-se o seu espectro característico. Estas lâmpadas são restritas, existindo apenas para dezoito elementos (Al, Sb, As, Bi, Cs, Cd, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Ta, Sn, Ti e Zn) [ 18 ].

## 6.3 Componentes para atomização com o forno de grafite

### 6.3.1. Tubos de grafite

Existem dois tipos de tubo de grafite, um produzido por material espectralmente puro e de elevada densidade (tubo normal) e outro produzido pelo mesmo material mas coberto por uma camada fina de grafite pirolítica.

O tubo normal de grafite possui uma superfície relativamente áspera que permite a penetração de certos materiais e elementos na sua superfície interna que podem reagir com o tubo de grafite a elevadas temperaturas.

O tubo coberto por camada pirolítica apresenta uma superfície densa e não permite a penetração da amostra na sua superfície interna. Este tipo de tubo oferece elevada sensibilidade para elementos que formam carbetos refractários (Mo, B, U, V, Lantanídeos, entre outros) mas não tem muitas vantagens quando se analisa elementos facilmente volatilizados. O tempo de vida dum tubo de grafite é de 50 a 300 determinações dependendo do tempo e temperatura de

atomização e limpeza, fluxo de gás inerte e tipo de amostra. Os tubos novos devem ser aquecidos previamente para estarem condicionados às análises. O aquecimento inicial deve ser a 2600°C durante 60 segundos com o fluxo de gás e a seguir em períodos curtos de 5 segundos à mesma temperatura [17].

### **6.3.2. Plataforma de L'vov**

Consiste num material de grafite pirolítica que é colocada dentro do tubo de grafite. Este material atrasa a atomização da amostra até que o tubo de grafite e o gás inerte alcancem o equilíbrio térmico. Este componente é essencial para a estabilização da temperatura do forno e reduz consideravelmente as interferências. O uso desta plataforma garante longa duração do tubo de grafite porque a amostra não entra em contacto com as suas paredes [17].

### **6.3.3. Posicionamento do tubo**

Os tubos podem ser alinhados pelo fabricante (definitivamente) ou pelo analista. Nos equipamentos cujo alinhamento é feito pelo fabricante existe uma peça montada pelo produtor que auxilia o analista na colocação do tubo [17].

### **6.3.4. Água de refrigeração**

Esta água serve para arrefecer o tubo de grafite até à temperatura ambiente (aproximadamente) e garante elevada eficiência das análises. A temperatura óptima da água é de 20 a 40°C com um fluxo de 2,5 litros por minuto permitindo que 20 segundos depois de uma análise se possa realizar outra. A água não deve estar muito fria nem com o caudal rápido porque condensaria humidade nas janelas por onde passa o feixe da luz da lâmpada e causaria atenuação de radiação.

### 6.3.5. Gás inerte

O gás inerte tem duas funções primárias num forno de grafite:

- Proteger o tubo para não arder devido ao contacto entre o tubo quente com o ar atmosférico.
- Retirar (limpar) do tubo o material da amostra volatilizado durante os estágios de secagem, calcinação e de limpeza. Este gás circula no forno em duas correntes separadas, uma que protege a parte externa do tubo e a outra que circula na parte interna entrando pelas extremidades e saindo do orifício por onde se injecta a amostra.

### 6.3.6. Amostrador automático

A injeção automática da amostra no tubo de grafite, para além de eliminar os erros da pipetagem causados pela injeção manual, melhora consideravelmente os resultados analíticos. A razão deste erro é de a pipetagem manual dum quantidade muito pequena de amostra (microlitros) para um compartimento escuro com pequena abertura ser crítica e depender da perícia de cada operador. Para além do volume pipetado, a posição onde caem as gotas no tubo influencia a precisão dos resultados.

As gotas da solução podem cair no tubo de grafite tal como ilustra a figura 4, ou podem subir pelas paredes externas do capilar sem cair no tubo de grafite.

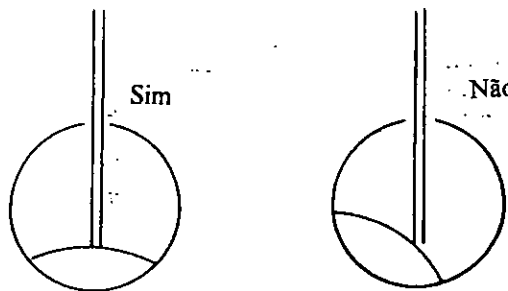


Figura 4 : queda da gota no tubo de grafite

## 7. Métodos de calibração

Nas determinações com o forno de grafite normalmente aplica-se dois métodos para a calibração do instrumento: método normal de calibração e o método de adição padrão.

### 7.1 Método normal de calibração

Neste método calibra-se o instrumento usando-se uma série de soluções de concentração conhecida do elemento a determinar, depois de acertar o zero do instrumento com a solução em branco. Após a calibração lê-se as amostras interpolando-se o resultado na curva de calibração obtida. Recomenda-se o uso deste método quando se pretende determinar elementos em amostras de matrizes simples ou quando a composição da amostra é conhecida. Pode ser usado para determinar elementos em amostras de matrizes complexas quando os resultados pretendidos não forem de muita exactidão [20].

### 7.2 Método de adição padrão

Este método fornece melhores resultados quando se determina elementos em amostras de matrizes complexas ou quando se trabalha num ambiente de interferências. Neste método usam-se duas ou mais alíquotas da amostra. Uma alíquota é diluída até ao volume pretendido. À segunda adiciona-se uma quantidade conhecida do anólito a determinar e dilui-se ao mesmo volume que o da primeira alíquota. Similarmente pode-se formar outras soluções com quantidades crescentes do anólito adicionado.

### 7.3 Leituras usando o método de adição padrão

Existem dois procedimentos de leitura quando se usa o método de adição padrão [17].

### 7.3.1 Método "normal" de adição padrão

Calibra-se o zero do instrumento com o branco e realiza-se a leitura das soluções por ordem crescente das adições do anólito e a seguir traça-se a curva de calibração. A intersecção da recta com o eixo das abcissas dá a concentração do elemento a determinar na solução (deve-se considerar o valor absoluto).

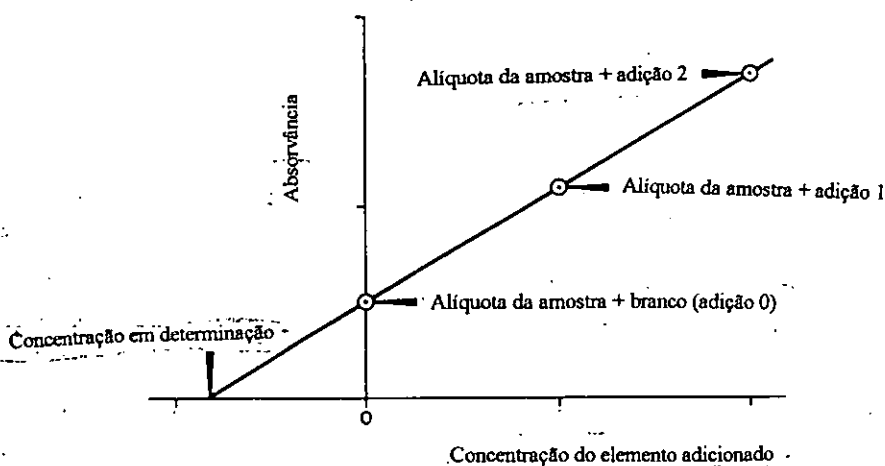


Figura 5 : curva de calibração pelo método "normal" de adição padrão

### 7.3.2 Método "directo" de adição padrão

Realiza-se a calibração acertando-se o zero do instrumento com a solução da amostra sem adição do anólito. A seguir lê-se uma solução com anólito adicionado e por fim realiza-se a leitura do branco. O valor absoluto da leitura do branco corresponde à concentração da solução em determinação [17].

## 8. Operações com o forno de grafite

### 8.1 Soluções das amostras

As soluções devem ser guardadas em meio nítrico e em materiais plásticos e nunca em recipientes de vidro para garantir a sua estabilidade [20].

## 8.2 Injecção da amostra

A injecção da amostra no tubo de grafite pode ser feita de duas maneiras: injecção manual e automática. Em relação às temperaturas pode-se injectar a frio ou a quente. As soluções aquosas são normalmente injectadas a frio (temperatura ambiente). Quando se usa solventes orgânicos com tensão superficial baixa há tendência de a solução espalhar-se dentro do tubo. Esta situação é evitada com a injecção a quente pois o solvente sofre uma rápida evaporação. A temperatura de injecção a quente deve ser escolhida com experiências muito cuidadosas porque, se for demasiado alta, o solvente irá ferver e salpicar os sólidos dissolvidos dentro do tubo. As experiências da escolha desta temperatura devem iniciar a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do solvente.

As injecções de soluções podem ser feitas depois duma mistura prévia "pré-mistura" das soluções ou mistura automática (quando a mistura for feita pela micropipeta automática).

Para injecções manuais, a mistura das soluções deve ser feita previamente enquanto para as injecções automáticas, para além da pré-mistura ela pode ser feita automaticamente pela micropipeta automática e, neste caso irá aspirar as soluções com a seguinte sequência: branco, modificador da matriz, padrões e por fim a amostra. Esta sequência permite que haja uma boa mistura entre a amostra, padrões, modificador da matriz e o branco. O branco é o último a ser injectado para se misturar intimamente com as restantes soluções e deve limpar o capilar permitindo que todos os componentes da mistura sejam introduzidos no tubo de grafite [20].

### 8.2.3 Volume da amostra

O volume da amostra pode variar de 1 a 100 $\mu$ l se a atomização for no tubo de grafite. Para o equipamento usado neste trabalho recomenda-se o volume máximo de 70 $\mu$ l e o óptimo de 30 $\mu$ l.

Ao operar com a plataforma de L'vov, recomenda-se o volume de 20 $\mu$ l [20].

### 8.3 Secagem da amostra

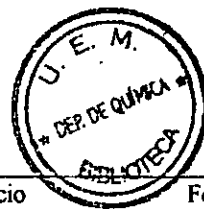
Para a secagem da amostra deve-se escolher o tempo e a temperatura adequados para o efeito. Estes parâmetros dependem da natureza e do volume da amostra. Geralmente, a temperatura é ajustada imediatamente abaixo do ponto de ebulição do solvente. Se a temperatura for muito elevada a amostra irá salpicar, resultando em perdas pelas extremidades do tubo ou para as janelas da célula do atomizador. O mesmo efeito pode ocorrer durante a calcinação se o tempo de secagem não for suficiente.

O programa de secagem de amostras contendo dois ou mais solventes deve ser ajustado tendo em consideração os diferentes pontos de ebulição dos solventes. A primeira temperatura da secagem deve ser programada para remover o solvente mais volátil. A seguir deve-se aumentar a temperatura para remoção do solvente menos volátil [20].

### 8.4 Calcinação da amostra

A calcinação da amostra é usada para remoção dos componentes da matriz antes do estágio da atomização. Enquanto as amostras simples podem dispensar ou necessitar de pouca calcinação antes da atomização, as amostras de matrizes complexas necessitam duma selecção cuidadosa dos parâmetros do tempo e da temperatura de calcinação. Estes parâmetros são optimizados para remoção máxima da matriz da amostra com a mínima perda do elemento a determinar. Tal como na secagem, o atomizador pode ser programado a várias temperaturas de calcinação dependendo da complexidade da amostra. O procedimento recomendado para a selecção da temperatura óptima de calcinação é variar esta temperatura, medindo o sinal obtido durante a atomização. A máxima temperatura da calcinação é obtida aumentando-se a temperatura deste estágio e lendo o sinal durante a atomização com o corrector da radiação de fundo ligado e será a que indicar o maior sinal durante a atomização [20].





6

X

### 8.5 Atomização da amostra

A temperatura da atomização da amostra varia com o elemento e de acordo com a matriz, podendo-se seleccionar temperaturas diferentes para a determinação dum mesmo elemento em amostras de matrizes diferentes. A temperatura seleccionada para atomização deve ser muito elevada para garantir a completa volatilização da amostra em poucos segundos. Deve-se escolher a temperatura mais baixa com máxima sensibilidade. Geralmente prefere-se um aquecimento rápido e uma temperatura baixa e não um aquecimento lento e elevada temperatura de atomização porque temperaturas muito elevadas desgastam o tubo com muita rapidez [20].

#### 8.5.1 Optimização do tempo e temperatura de atomização

A optimização deve ser levada a cabo para anólitos de compostos bem definidos e matrizes constantes. A temperatura de atomização deve ser escolhida usando-se um volume conveniente da solução do material de referência contendo uma concentração suficiente que fornece uma absorvância de 0.2 a 0.5. Deve-se realizar uma série de experiências com a observação do sinal obtido, o tempo e a temperatura de atomização [17].

### 8.6 Limpeza do tubo

Esta operação serve para eliminar os resíduos da amostra no tubo de grafite. Neste estágio normalmente o tubo é aquecido a temperaturas mais elevadas que a de atomização fazendo circular o gás inerte com um fluxo elevado. Pode ser efectuada à temperatura de atomização desde que garanta uma limpeza eficiente [20].

## 9. Parte experimental

### 9.1 Amostragem

As amostras de piroxenitos foram fornecidas pela DNG após trituração e redução até uma granulometria de 0.045mm no Departamento de Geologia da UEM. A sua selecção baseou-se

nas análises petrográficas realizadas pela DNG com o objectivo de se realizar um estudo num grupo de amostras de matriz semelhante.

### 9.1.1 Material de referência

O material de referência utilizado para a optimização das condições analíticas foi o SARM 5 (piroxenito) adquirido na África do Sul e fornecido por duas instituições: DNG e UEM.

## 9.2 Reagentes e material

### 9.2.1 Reagentes

- HF 48% (pro analysis, SMM)
- HNO<sub>3</sub> 55% (AAR, SMM)
- HClO<sub>4</sub> 70% (AAR, SMM)
- Soluções padrão 1000 ppm de Cu e Sr (SMM para EAA)
- Água tridestilada

### 9.2.2 Material

- Excicadores
- Copos de teflon
- Provetas
- Balões volumétricos de vidro
- Balões de polietileno
- Frascos volumétricos de polietileno
- Copos de precipitação
- Vidros de relógio
- Pipetas
- Micropipetas ( "Socorex" )
- Varetas plásticas e de vidro

### 9.3 Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica (Varian Spectr AA- 10/20 )
- Forno de grafite ("GTA- 96 Graphite Atomizer")
- Impressora
- Placa eléctrica
- Balança analítica ( precisão: 0.0001 gr)
- Estufa
- Mantas eléctricas

### 9.4 Procedimento

#### 9.4.1 Lavagem do material

Todo o material foi cuidadosamente lavado em cinco estágios:

1º Com água da torneira e detergente líquido

2º Com água destilada

3º Mergulhado em HCl 20% durante dois dias

4º Mergulhado em HNO<sub>3</sub> 20% durante dois dias

5º Mergulhado em água tridestilada até instantes antes do seu uso [20], sendo previamente seco a 65°C.

#### 9.5 Dissolução das amostras

As soluções foram preparadas em duplicado pesando-se com precisão 300mg das amostras e do material de referência em copos de teflon depois de secagem a 105°C durante duas horas. A seguir foram humedecidas com água tridestilada e juntou-se 6ml da mistura ácida H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> conc. na proporção 1:4:5. Depois da agitação juntou-se 10ml de HF

concentrado e foram evaporadas numa placa eléctrica até à secura. Repetiu-se a evaporação com a mesma quantidade dos ácidos deixando-se os resíduos húmidos porque os resíduos secos de cor castanha dissolvem-se com dificuldade [ 15 ].

As amostras que apresentaram turvação após a dissolução sofreram repetição do ataque com a mistura ácida. Assim, repetiu-se a dissolução das amostras 165 e 222.

O material húmido foi quantitativamente transferido para balões de vidro (100ml) após dissolução com 1ml de HNO<sub>3</sub> e diluição com aproximadamente 20ml de água tridestilada lavando-se seguidamente os copos com água tridestilada e transferindo as águas de lavagem para a solução até ultrapassar um pouco metade do volume do balão. Fez-se a digestão das soluções obtidas em banho-maria nas mantas eléctricas durante uma hora. Depois de arrefecimento à temperatura ambiente completou-se o volume com água tridestilada e foram transferidas para frascos ou balões de polietileno até à leitura [20].

**Tabela 4:** Massas das amostras em grama tomadas para dissolução

Amostra	075IS99	083IS99	134IS99	165IS99	176IS99	178IS99
A	0.3017	0.2998	0.3011	0.2998	0.3019	0.3006
B	0.3003	0.3080	0.3109	0.3000	0.3017	0.3037

Amostra	185IS99	210IS99	213IS99	222IS99	SARM5 <sup>DNG</sup>	SARM <sup>UEM</sup>
A	0.3082	0.3066	0.3044	0.3036	0.3012	0.3062
B	0.3030	0.3026	0.2998	0.3037	0.3054	0.3013

DNG- Amostra fornecida pela DNG

UEM- Amostra fornecida pelo Departamento de Geologia da UEM

A e B São réplicas

### 9.6 Preparação das soluções padrão

As soluções-padrão foram preparadas a partir das soluções 1000 ppm de Cu e Sr fornecidas pelo fabricante (vide parágrafo 9.2.1).

### 9.7 Injeccão das soluções no tubo de grafite

Todas as soluções foram injectadas usando-se o amostrador automático, com uma diluição automática de 30/8 para determinação de Cu e de 30/2 para o Sr.

Nas tabelas 5, 6, 7 e 8 estão apresentados os volumes da amostra, da solução em branco e do padrão adicionado, a concentração do padrão adicionado na mistura final após diluição automática. É de salientar que o volume e a concentração do padrão foram mantidos constantes para o Cu e variados para o Sr devido à redução da sensibilidade do tubo.

**Tabela 5: Volumes e padrões para leitura de Cu**

	Volumes ( $\mu\text{l}$ )			Volume final ou total ( $\mu\text{l}$ )	Concentração final do padrão após adição (ppb)
	Amostra	Branco	Padrão (100 ppb)		
Branco	0	30	0	30	0
Adição 0	8	22	0	30	0
Adição 1	8	19	3	30	10*
Adição 2	8	16	6	30	20
Adição 3	8	13	9	30	30
Duplicado**	8	22	0	30	0

Exemplo do cálculo da Concentração final do padrão após adição:  $* 3 \times 100 / 30 = 10$

\*\* Uma das réplicas foi usada para construir a curva de calibração e a outra foi lida simplesmente como amostra

**Tabela 6: Volumes e padrões para leitura de Sr na amostra SARM 5**

	Volumes ( $\mu\text{l}$ )			Volume final ou total ( $\mu\text{l}$ )	Concentração final do padrão após adição (ppb)
	Amostra	Branco	Padrão (50 ppb)		
Branco	0	30	0	30	0
Adição 0	2	28	0	30	0
Adição 1	2	27	1	30	1,67*
Adição 2	2	26	2	30	3,33
Adição 3	2	25	3	30	5,00
Duplicado**	2	28	0	30	0

Exemplo do cálculo da Concentração final do padrão após adição:  $* 1 \times 50 / 30 = 1,67$

\*\* Uma das réplicas foi usada para construir a curva de calibração e a outra foi lida simplesmente como amostra

**Tabela 7: Volumes e Padrões para leitura de Sr nas amostras 075, 134, 176, 178, 185, 210 e 213**

	Volumes ( $\mu\text{l}$ )			Volume final ou total ( $\mu\text{l}$ )	Concentração final do padrão após adição (ppb)
	Amostra	Branco	Padrão (200ppb)		
Branco	0	30	0	30	0
Adição 0	2	28	0	30	0
Adição 1	2	27	1	30	6,67*
Adição 2	2	26	2	30	13,33
Adição 3	2	25	3	30	20,00
Duplicado**	2	28	0	30	0

Exemplo do cálculo da Concentração final do padrão após adição:  $* 1 \times 200 / 30 = 6,67$

\*\* Uma das réplicas foi usada para construir a curva de calibração e a outra foi lida simplesmente como amostra

**Tabela 8: Volumes e Padrões para leitura de Sr nas amostras 083, 165 e 222**

	Volumes ( $\mu\text{l}$ )			Volume final ou total ( $\mu\text{l}$ )	Concentração final do padrão após adição (ppb)
	Amostra	Branco	Padrão (200ppb)		
Branco	0	30	0	30	0
Adição 0	2	28	0	30	0
Adição 1	2	26	2	30	13,33*
Adição 2	2	24	4	30	26,67
Adição 3	2	22	6	30	40,00
Duplicado**	2	28	0	30	0

Exemplo do cálculo da Concentração final do padrão após adição:  $* 2 \times 200 / 30 = 13,33$

\*\* Uma das réplicas foi usada para construir a curva de calibração e a outra foi lida simplesmente como amostra

### 9.8 Alinhamento do tubo e do capilar

Consistiu em colocar o tubo de grafite na célula de absorção, alinhando-o com o feixe de radiação e variar as posições horizontal e vertical do capilar observando a maneira como caía a gota. Este processo foi repetido muitas vezes até a gota cair da melhor maneira.

Se a altura do capilar estiver mal ajustada a solução em vez de cair no tubo de grafite pode subir pelas paredes externas do capilar sem cair no tubo ou gotejar espalhando-se dentro do tubo e nas paredes das janelas da célula de absorção.

A má posição horizontal do capilar faz com que a gota da solução caia de lado e durante a atomização os átomos no estado gasoso não se encontrem na zona onde deve ocorrer a absorção.

A solução deve cair no tubo de grafite tal como ilustra a figura 4.

Depois do alinhamento realizou-se a leitura do sinal analisando-se a reprodutibilidade dos resultados.

### 9.9 Optimização dos parâmetros instrumentais

Os parâmetros instrumentais foram fixados para a determinação de cada elemento tendo em conta as condições indicadas pelo manual de instruções do equipamento utilizado. As condições de operação do forno foram alteradas até se conseguir resultados concordantes com os valores certificados do material de referência.

### 9.9.1 Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Cu

**Tabela 9:** Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Cu

Corrente da lâmpada: 4mA					
Corrector da radiação de fundo: desligado					
Comprimento de onda( $\lambda$ ): 327.4nm					
Fenda: 0.5nm					
Sinal medido: altura do pico					
<b>Condições de operação do forno</b>					
Passo nº	Temperatura(°C)	Tempo(seg)	Fluxo de gás l/min	Tipo de gás	Comando de leitura
1	85	5	3.0	Árgon	Não
2	95	40	3.0	Árgon	Não
3	120	10	3.0	Árgon	Não
4	800	5	3.0	Árgon	Não
5	800	1	3.0	Árgon	Não
6	800	2	0	Árgon	Não
7	2300	1.1	0	Árgon	Sim
8	2300	2	0	Árgon	Sim
9	2300	2	3.0	Árgon	Não

- Passos 1, 2 e 3: secagem da amostra;

- Passos 4, 5 e 6 : Calcinação da amostra;

- Passos 7 e 8 : Leitura do sinal

- Passo 9: limpeza do tubo

Na optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Cu apenas se testou os parâmetros da tabela 9 e se obteve o teor de 24 ppm para o material de referência fornecido pela DNG (em embalagem quase a esgotar), e 19 ppm para o fornecido pelo Departamento de Geologia da UEM (em embalagem selada). Face aos resultados, desprezou-se o material fornecido pela DNG por se pensar que poderia ter sido contaminado durante os outros trabalhos laboratoriais.

Na optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Sr usou-se o material fornecido pelo Departamento de Geologia da UEM.



### 9.9.2 Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Sr

Tabela 10: Parâmetros instrumentais fixados para a determinação de Sr

Corrente da lâmpada: 10ma					
Corrector da radiação de fundo: ligado					
Comprimento de onda( $\lambda$ ): 460.7nm					
Fenda: 0.5Rnm					
Sinal medido: área do pico					
<b>Condições de operação do forno</b>					
Passo nº	Temperatura(°C)	Tempo(seg)	Fluxo de gás l/min	Tipo de gás	Comando de leitura
1	85	5	3.0	Árgon	Não
2	95	40	3.0	Árgon	Não
3	120	10	3.0	Árgon	Não
4	1000	5	3.0	Árgon	Não
5	1000	1	3.0	Árgon	Não
6	1000	2	0	Árgon	Não
7	2700	1.3	0	Árgon	Sim
8	2700	2	0	Árgon	Sim
9	2700	2	3.0	Árgon	Não

- Passos 1, 2 e 3: secagem da amostra;
- Passos 4, 5 e 6 : Calcinação da amostra;
- Passos 7 e 8 : Leitura do sinal
- Passo 9: limpeza do tubo

Na optimização dos parâmetros instrumentais para determinação de Sr testou-se inicialmente os parâmetros apresentados na tabela 11 tendo-se obtido o teor de 46 ppm.

A seguir foram testados os parâmetros apresentados na tabela 12, e se obteve o teor de 44 ppm.

Foi necessária a substituição do tubo de grafite devido à redução do sinal. Com este abaixamento do sinal e devido ao efeito de memória a calibração automática com o instrumento era impossível por a absorvância da adição 0 ser superior à da adição 1.

Depois da mudança do tubo de grafite o sinal foi muito elevado (superior ao valor máximo recomendado para as análises em EEA) e foi necessário diminuir a concentração do padrão e do volume da amostra. Com o tubo novo foram testados os parâmetros da tabela 11 e obteve-se o teor de 19 ppm tendo sido desprezado por se pensar que houve erro na preparação do padrão. Preparou-se outro padrão e foram testadas mais uma vez as condições da tabela 11 e obteve-se 44 ppm

Foram depois testados os parâmetros apresentados na tabela 13 e obteve-se o teor de 44 ppm.

Constatou-se que com o aumento do número de queimas foi necessário aumentar a concentração do padrão e testou-se mais uma vez os parâmetros da tabela 11 e obteve-se o resultado de 46 ppm.

Finalmente foram testados os parâmetros da tabela 10 e obteve-se o teor de 29 ppm. Os parâmetros da tabela 10 foram consideradas ótimas depois do teste- t de comparação de um valor experimental com um valor conhecido (vide § 10.3).

**Tabela 11:** Optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Sr

Corrente da lâmpada: 10ma					
Corrector da radiação de fundo: desligado					
Comprimento de onda( $\lambda$ ): 460.7nm					
Fenda: 0.5Rnm					
Sinal medido: área do pico					
Condições de operação do forno					
Passo nº	Temperatura(°C)	Tempo(seg)	Fluxo de gás l/min	Tipo de gás	Comando de leitura
1	85	5	3.0	Árgon	Não
2	95	40	3.0	Árgon	Não
3	120	10	3.0	Árgon	Não
4	1000	5	3.0	Árgon	Não
5	1000	1	3.0	Árgon	Não
6	1000	2	0	Árgon	Não
7	2700	1.3	0	Árgon	Sim
8	2700	2	0	Árgon	Sim
9	2700	2	3.0	Árgon	Não

- Passos 1, 2 e 3: secagem da amostra;

- Passos 4, 5 e 6 : Calcinação da amostra;
- Passos 7 e 8 : Leitura do sinal
- Passo 9: limpeza do tubo

**Tabela 12: Optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Sr**

Corrente da lâmpada: 10ma					
Corrector da radiação de fundo: <b>desligado</b>					
Comprimento de onda( $\lambda$ ): 460.7nm					
Fenda: 0.5Rnm					
Sinal medido: área do pico					
<b>Condições de operação do forno</b>					
Passo nº	Temperatura(°C)	Tempo(seg)	Fluxo de gás l/min	Tipo de gás	Comando de leitura
1	85	5	3.0	Árgon	Não
2	95	40	3.0	Árgon	Não
3	120	10	3.0	Árgon	Não
4	1000	5	3.0	Árgon	Não
5	1000	5	3.0	Árgon	Não
6	1000	2	0	Árgon	Não
7	2700	1.3	0	Árgon	Sim
8	2700	5	0	Árgon	Sim
9	2700	5	3.0	Árgon	Não

- Passos 1, 2 e 3: secagem da amostra;
- Passos 4, 5 e 6 : Calcinação da amostra;
- Passos 7 e 8 : Leitura do sinal
- Passo 9: limpeza do tubo

**Tabela 13:** Optimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de Sr

Corrente da lâmpada: 10ma					
Corrector da radiação de fundo: <b>desligado</b>					
Comprimento de onda( $\lambda$ ): 460.7nm					
Fenda: 0.5Rnm					
Sinal medido: área do pico					
<b>Condições de operação do forno</b>					
Passo nº	Temperatura(°C)	Tempo(seg)	Fluxo de gás l/min	Tipo de gás	Comando de leitura
1	85	5	3.0	Árgon	Não
2	95	40	3.0	Árgon	Não
3	120	10	3.0	Árgon	Não
4	<b>650</b>	5	3.0	Árgon	Não
5	<b>650</b>	1	3.0	Árgon	Não
6	<b>650</b>	2	0	Árgon	Não
7	2700	1.3	0	Árgon	Sim
8	2700	2	0	Árgon	Sim
9	2700	2	3.0	Árgon	Não

- Passos 1, 2 e 3: secagem da amostra;
- Passos 4, 5 e 6 : Calcinação da amostra;
- Passos 7 e 8 : Leitura do sinal
- Passo 9: limpeza do tubo

### 9.10 Diluição das amostras

Para a determinação de Cu apenas se fez a pré-diluição da amostra 210IS99 com um factor de 10 vezes e, todas as soluções tiveram uma diluição automática de 30/8.

Para a determinação de Sr realizou-se a pré-diluição das amostras 083IS99 e 210IS99 com um factor de 25/10 e, todas as soluções tiveram uma diluição automática de 30/2.

## 10 Apresentação dos resultados

Na determinação de Cu traçou-se uma curva de calibração para cada amostra e foi lido o seu duplicado usando-se a mesma calibração. As concentrações foram dadas automaticamente pelo aparelho (método A), após observação das curvas de calibração no computador e confirmação da sua linearidade.

Para a determinação de Sr não foi possível a obtenção automática das concentrações pelo aparelho devido ao efeito de memória. Para obtenção automática das concentrações pelo aparelho ele realiza as leituras introduzindo as soluções no tubo de grafite com a seguinte sequência: branco, adição 1, adição 2, adição 3 e finalmente a adição 0 apenas com um comando de leitura. Com o efeito de memória, neste procedimento o tubo de grafite acumula quantidades de anólito que influenciam o sinal da adição 0, resultando num valor igual ou superior ao da adição 1 e o aparelho interrompe automaticamente as leituras após a leitura da adição 0 sem dar resultado da concentração a determinar.

Por esta razão as leituras foram "manuais" e, para a obtenção dos valores das concentrações, foram traçados gráficos de calibração com o computador (anexo III) e determinados os resultados (valores de x) por extrapolação para  $y=0$  (valores absolutos). Este procedimento foi designado método B.

As leituras "automáticas" e "manuais" fazem parte do programa do computador do espectrofotômetro e o analista tem a liberdade de escolher o método que desejar.

Nas leituras "manuais" o espectrofotômetro realiza apenas uma leitura em cada comando. Nesta leitura o analista escolhe a sequência das leituras e, para determinação do Sr leu-se o branco, as amostras, adição 0, adição 1, adição 2 e finalmente a adição 3.

As amostras foram agrupadas tendo em conta os sinais das absorvâncias da adição 0 e para os grupos formados usou-se uma solução para traçar a curva de calibração e as restantes foram lidas como amostras.

Para a construção da curva de calibração não foi feita a subtração do valor da absorvância do branco porque esta leitura está também sujeita a erros. Com a subtração deste valor o método não dá a estimativa correcta dos erros acidentais no gráfico de calibração [16].

### 10.1 Resultados das leituras

Nas tabelas 14 e 15 apresentam-se as absorvâncias (valores médios) para a calibração e leitura das amostras e na tabela 16 as concentrações dos elementos em determinação nas soluções finais obtidas no tubo de grafite depois da mistura automática do branco, padrão e amostra.

**Tabela 14:** Valores de absorvâncias (valores médios) para determinação de Cu

Amostra	Absorvâncias					Amostra A	Amostra B
	Branco	Adição0	Adição1	Adição2	Adição3		
SARM5	0.010	0.108	0.193	0.253	0.320	0.108	0.106
075	0.003	0.071	0.112	0.141	0.186	0.071	0.082
083	0.009	0.174	0.231	0.284	0.329	0.174	0.161
134	0.009	0.166	0.215	0.262	0.321	0.166	0.178
165	0.035	0.244	0.280	0.321	0.352	0.244	0.234
176	-0.018	0.283	0.330	0.360	0.435	0.283	0.301
178	0.007	0.020	0.070	0.130	0.183	0.020	0.019
185	-0.010	0.262	0.304	0.345	0.377	0.262	0.250
210	0.000	0.034	0.091	0.150	0.203	0.034	0.031
213	0.004	0.050	0.093	0.140	0.197	0.050	0.047
222	-0.002	0.034	0.066	0.106	0.153	0.034	0.032

A e B são as réplicas

Calibrou-se com as soluções-amostra A e as soluções-amostra B foram lidas apenas como amostras

Tabela 15 : Valores de absorvâncias (valores médios) para determinação de Sr

Amostra	Absorvâncias					Amostra A	Amostra B
	Branco	Adição0	Adição1	Adição2	Adição3		
SARM5	0.015	0.208	0.224	0.305	0.357	0.208	0.202
075	-0.013	0.203	0.353	0.515	0.693	0.182	0.151
083	0.010	0.225	0.267	0.320	0.415	0.201	0.205
134	-0.011	0.203	0.221	0.303	0.449	0.240	0.186
165	0.009	0.272	0.343	0.419	0.496	0.323	0.272
176	0.010	0.086	0.152	0.222	0.302	0.089	0.078
178	0.010	0.086	0.152	0.222	0.302	0.019	0.003
185	-0.013	0.203	0.353	0.515	0.693	0.186	0.281
210	0.016	0.112	0.143	0.158	0.222	0.104	0.113
213	-0.013	0.203	0.353	0.515	0.693	0.212	0.202
222	-0.005	0.064	0.141	0.241	0.310	0.060	0.065

A e B são as réplicas

Calibrou-se com as soluções-amostra A e as soluções-amostra B foram lidas apenas como amostras

Tabela 16: Concentração dos elementos em  $\mu\text{g/l}$  na solução injectada no tubo de grafite.

Amostra		Conc. de Cu	Conc. de Sr
		( $\mu\text{g/l}$ )	( $\mu\text{g/l}$ )
		*	**
SARM 5	A	16.3	6.2
	B	15.2	5.8
075	A	19.2	6.8
	B	22.0	6.0
083	A	34.2	44.9
	B	31.1	38.7
134	A	32.1	13.3
	B	34.8	12.1
165	A	66.7	46.8
	B	63.9	69.1
176	A	57.4	7.5
	B	66.1	7.2

178	A	3.8	2.5
	B	3.6	3.1
185	A	70.3	8.0
	B	67.1	11.8
210	A	6.1	20.5
	B	5.4	20.4
213	A	9.6	8.1
	B	9.7	8.0
222	A	7.2	9.7
	B	7.9	9.8

A e B são as réplicas

\*método A - valores fornecidos directamente pelo aparelho.

\*método B - valores obtidos depois de traçar as curvas de calibração com o computador.

Nota sob as curvas de calibração de Cu: após observação das curvas no computador e confirmação da sua linearidade leu-se directamente os valores das concentrações.

## 10.2 Cálculos dos teores de Cu e Sr nas amostras analisadas

Os teores de Cu e Sr nas amostras analisadas foram calculados com base na seguinte fórmula matemática:

$$\text{teor (ppm)} = C.V.f/m.1000 \quad (4)$$

Onde: C= concentração do elemento na solução final após diluição em  $\mu\text{g/l}$

V= volume da solução-mãe preparada em mililitros

f= factor de diluição

m= massa da amostra em gramas

O factor de diluição corresponde à razão do volume final preparado ou obtido em relação à alíquota pipetada. Por exemplo nas injecções para determinação de Cu aspirou-se  $8\mu\text{l}$  da amostra para um volume final de  $30\mu\text{l}$ . O factor de diluição para este caso é de  $30/8$ . Para as amostras com uma diluição prévia em que se pipetou  $10\text{ml}$  da solução-mãe para um volume de  $100\text{ml}$  e



desta última solução se aspirou 8µl para um volume final de 30µl, o factor de diluição é igual à multiplicação dos dois factores de diluição e , portanto será  $100/10 \times 30/8$ .

Os valores apresentados na tabela 17 correspondem aos teores calculados com base nas concentrações médias obtidas em três leituras para cada réplica.

Tabela 17 : Teores de Cu e Sr nas amostras analisadas.

Amostra		Cu (µg/g)	Sr (µg/g)
		*	**
SARM 5	A	20	29
	B	18	30
075	A	24	34
	B	26	30
083	A	43	562
	B	38	471
134	A	40	64
	B	43	60
165	A	83	234
	B	80	345
176	A	71	37
	B	77	36
178	A	5	-
	B	4	-
185	A	86	39
	B	84	58
210	A	75	252
	B	67	253
213	A	12	40
	B	12	40
222	A	9	48
	B	10	48

A e B são as réplicas

\*método A - valores calculados a partir das concentrações fornecidas directamente pelo aparelho.

**\*\*método B** - valores calculados a partir das concentrações obtidas depois de traçar a curva de calibração com o computador.

- valor rejeitado devido ao elevado %RSD

### 10.3 Tratamento estatístico dos resultados.

Para o cálculo dos dados estatísticos considerou-se apenas o erro da leitura das absorvâncias, desprezando-se os da amostragem, preparação de soluções, pipetagem e outros, tendo em conta que todo o trabalho foi feito com muito cuidado.

Os dados do desvio padrão  $s$  e do desvio padrão relativo %RSD foram calculados com base nas seguintes fórmulas:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$\%RSD = s \cdot 100 / \bar{x} \quad (6)$$

sendo:  $x_i$  - valores das absorvâncias

$\bar{x}$  - absorvância média

$n$  - número de leituras do sinal por amostra

De salientar que os valores de %RSD para a determinação de Cu foram fornecidos pelo aparelho.

**Tabela 18:** Desvio padrão relativo (%RSD) das absorvâncias das amostras

Amostra	Cu	Sr
Sarm 5	2.9	4.2
075	1.0	22.3
083	2.0	13.7
134	5.2	19.6
165	7.7	9.9
176	6.8	17.2
178	7.5	346.8
185	4.4	10.5
210	8.0	14.9

213	3.1	9.8
222	8.1	22.6

**Tabela 19 :** Comparação dos resultados experimentais de Cu e Sr obtidos no material de referência com os valores certificados

Amostra	Cu			Sr		
	Valor exp (média)	Certificado	Erro (%)	Valor exp (média)	Certificado	Erro (%)
SARM 5 <sup>UEM</sup>	19 (19.48±0.04)*	18	5.6	30 (29.51±0.01)*	32	6.3

\* Resultados incluindo o limite do intervalo de confiança

Determinou-se os limites de confiança para os valores experimentais usando a fórmula 7 e o desvio padrão  $s$  calculado com base nas médias das absorvâncias das réplicas A e B.

Para se verificar se os valores experimentais são ou não significativamente diferentes dos certificados, realizou-se o teste  $t$  em que se compara o  $t$  crítico ( $t_{crit}$ ) a um nível de confiança de 95% com o  $t$  calculado ( $t_{cal}$ ). O valor de  $t_{cal}$  é determinado com base na fórmula 8 e  $t_{crit}$  é um dado tabelado. O erro experimental (Erro (%)) foi calculado com base na fórmula 9.

$$\text{Lim. Conf. : } \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

$$t_{cal} = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (8)$$

$$\text{Erro (\%)} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \cdot 100\% \quad (9)$$

onde:  $\bar{x}$  : média do valor experimental

$t$  :  $t$  de student

$\mu$  : valor certificado

$n$  :  $n^{\circ}$  de determinações

$s$  : desvio padrão

verificação da hipótese nula  $H_0: \mu = 18$  ou  $\mu = 32$

dados tabelados :

para Cu:  $t_{cal} = 1.00$

para Sr:  $t_{cal} = 7.00$

para os dois casos :  $t_{crit} (P=0.05, 2T, v=1) = 12.71$

onde: P : probabilidade

2T: teste bilateral

v: número de graus de liberdade

$$t_{cal} < t_{crit}$$

Conclusão : não se pode rejeitar a hipótese nula. Os dados dizem que não há diferença significativa entre os resultados experimentais e teóricos.

Os dados referentes à intersecção a, declive b, coeficiente de correlação R, desvio padrão da intersecção  $s_a$ , desvio padrão do declive  $s_b$ , desvio padrão dos resíduos  $s_{xy}$ , e o limite de detecção LD foram calculados tendo em conta que cada amostra possui a respectiva curva de calibração (vide anexo III). Para o efeito usou-se a função estatística "linest" para o cálculo de a, b,  $s_a$ ,  $s_b$ , R, e  $s_{xy}$ . "Linest" é uma função matemática introduzida no programa excel do computador a partir da qual se calcula alguns dados estatísticos.

O limite de detecção foi calculado com base na seguinte fórmula:

$$LD = 3 \cdot s_{xy}/b \quad (10)$$

Nas tabelas 20 e 21 estão indicados os dados referentes a a, b,  $s_a$ ,  $s_b$ , R, e  $s_{xy}$  e LD.

Tabela 20 : Dados estatísticos da determinação de Cu

Amostra	a	b	$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	$s_{xy}$	R	LD ( $\mu\text{g/l}$ )
SARM 5	0.115	0.00696	0.115 $\pm$ 0.007	0.00696 $\pm$ 0.0004	0.00813	0.9973	3.5
075	0.071	0.00374	0.071 $\pm$ 0.004	0.00374 $\pm$ 0.0002	0.00465	0.9970	3.7
083	0.177	0.00518	0.177 $\pm$ 0.004	0.00518 $\pm$ 0.0002	0.00429	0.9986	2.5
134	0.164	0.00512	0.164 $\pm$ 0.003	0.00512 $\pm$ 0.0002	0.00417	0.9987	2.4
165	0.245	0.00365	0.245 $\pm$ 0.002	0.00365 $\pm$ 0.0001	0.00296	0.9987	2.4
176	0.279	0.00486	0.272 $\pm$ 0.01	0.00486 $\pm$ 0.0006	0.01393	0.9840	8.6
178	0.018	0.00549	0.018 $\pm$ 0.002	0.00549 $\pm$ 0.0001	0.00289	0.9994	1.6
185	0.264	0.00386	0.264 $\pm$ 0.003	0.00386 $\pm$ 0.0002	0.00375	0.9981	2.9
210	0.035	0.00566	0.035 $\pm$ 0.002	0.00566 $\pm$ 0.0001	0.00190	0.9998	1.0
213	0.047	0.00488	0.047 $\pm$ 0.004	0.00488 $\pm$ 0.0002	0.00504	0.9979	3.1
222	0.030	0.00397	0.030 $\pm$ 0.004	0.00397 $\pm$ 0.0002	0.00531	0.9964	4.0

Tabela 21 : Dados estatísticos da determinação de Sr

Amostra	a	b	$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	$s_{x/y}$	R	LD ( $\mu\text{g/l}$ )
SARM 5	0.194	0.03169	$0.194 \pm 0.008$	$0.03169 \pm 0.00527$	0.01964	0.9734	1.9
075	0.196	0.02448	$0.196 \pm 0.008$	$0.02448 \pm 0.00067$	0.00992	0.9926	1.2
083	0.213	0.00467	$0.213 \pm 0.016$	$0.00467 \pm 0.00065$	0.01937	0.9812	12.4
134	0.171	0.01230	$0.171 \pm 0.038$	$0.01230 \pm 0.00304$	0.04526	0.9441	11.0
165	0.270	0.00561	$0.270 \pm 0.002$	$0.00561 \pm 0.00007$	0.00221	0.9998	1.2
176	0.083	0.01077	$0.083 \pm 0.004$	$0.01077 \pm 0.00034$	0.00504	0.9991	1.4
178	0.083	0.01077	$0.083 \pm 0.004$	$0.01077 \pm 0.00034$	0.00504	0.9991	1.4
185	0.196	0.02448	$0.197 \pm 0.008$	$0.02448 \pm 0.00067$	0.00992	0.9926	1.2
210	0.107	0.00518	$0.107 \pm 0.013$	$0.00518 \pm 0.00104$	0.01554	0.9708	9.0
213	0.196	0.02448	$0.196 \pm 0.008$	$0.02448 \pm 0.00067$	0.00992	0.9926	1.2
222	0.063	0.00629	$0.063 \pm 0.008$	$0.00629 \pm 0.00030$	0.00898	0.9977	4.3

#### 10.4 Discussão e interpretação dos resultados.

##### 10.4.1 Determinação de Cu

De acordo com o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido, o valor encontrado não difere significativamente do certificado. O  $t_{\text{obs}}$  é menor que  $t_{\text{crit}}$  a 1 grau de liberdade e a um nível de confiança de 95%.

A partir dos dados do desvio padrão relativo (%RSD) (tabela 18) das absorvâncias das amostras a precisão foi boa.

Os limites de detecção encontrados são inferiores às concentrações determinadas para todas as amostras o que significa que as concentrações de Cu em todas soluções são determináveis pelo método.

Com base no teste t (anexo II) usado para saber se as curvas de calibração poderiam passar pela origem dos eixos contrariando os princípios do método de adição padrão verificou-se que o teor do anólito nas alíquotas das soluções de amostras usadas para traçar os gráficos de calibração foi suficiente para produzir um sinal significativamente diferente de zero, intersectando o eixo das ordenadas acima de zero tal como o método recomenda.

Depois da mudança do tubo de grafite durante a optimização dos parâmetros instrumentais para determinação de Sr verificou-se uma grande subida dos valores das absorvâncias. Para verificar se estas absorvâncias correspondiam à realidade ou o espectrofotómetro não estava a operar bem, realizou-se a leitura da adição 0 do Cu e observou-se que o sinal deste elemento era também muito elevado relativamente ao obtido anteriormente quando se estava a determinar este elemento antes da substituição do tubo de grafite. Com este teste concluiu-se que para os dois elementos era necessário diluir as soluções das amostras e do padrão para que os valores das absorvâncias da adição 0 se situassem entre 0.2 e 0.8, zona óptima das determinações analíticas por EAA. Com base no mesmo teste, concluiu-se também que o desgaste do tubo de grafite tem grande influência na sensibilidade do método, fornecendo absorvâncias elevadas quando as análises forem realizadas com o uso de tubos de grafite relativamente novos e absorvâncias baixas quando os tubos estiverem relativamente gastos. Contudo, a precisão dos resultados sofre pouca influência na determinação de Cu, mas é muito influenciada na determinação de Sr.

#### 10.4.2 Resultados de Sr

De acordo com o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido, o valor encontrado não difere significativamente do certificado. O  $t_{crit}$  é menor que  $t_{obs}$  a 1 grau de liberdade e a um nível de confiança de 95%.

A partir dos dados do desvio padrão relativo (%RSD) (tabela 18) da leitura das absorvâncias das amostras dum modo geral a precisão foi baixa para a determinação deste elemento. Os mesmos dados mostram uma precisão anómala para a determinação da amostra 178, tendo sido

desprezados os seus resultados. Este erro pode ter sido originado pela má queda da gota não controlada no tubo de grafite, provocando uma grande variação da absorvância.

Os limites de detecção encontrados ( tabela 21) são inferiores às concentrações determinadas para todas as amostras (tabela 16). A concentração de Sr determinada na amostra 134 é muito próxima do limite de detecção obtido para a mesma amostra. Isto deve-se à baixa precisão com que foi determinada esta amostra tal como se pode ver na curva de calibração (anexo III). Ao longo das análises verificou-se a redução da sensibilidade do tubo de grafite e foi necessário aumentar a concentração do padrão para se conseguir valores crescentes das absorvâncias à medida que decorriam as análises. Verificou-se também o agravamento do efeito de memória (vide § 5.6.4, 10) devido ao elevado número de queimas do tubo de grafite feitas durante a optimização dos parâmetros instrumentais para determinação de Sr (cerca de 150 queimas).

Com base no teste t (anexo II) usado para saber se as curvas de calibração poderiam passar pela origem verificou-se que, análogamente ao observado para o Cu, o teor do anólito nas alíquotas das soluções de amostras usadas para os gráficos de calibração foi suficiente para produzir um sinal significativamente diferente de zero.

## 11. Conclusões

Os objectivos preconizados neste trabalho foram alcançados.

A determinação de Cu pode ser feita com o emprego do método automático de leituras mesmo que o tubo de grafite esteja gasto (apenas baixa a sensibilidade); o método apresenta uma grande precisão e exactidão para determinação deste elemento apesar do desgaste do tubo durante as queimas ocorridas na optimização dos parâmetros instrumentais para determinação deste elemento.

A determinação do Sr é possível por leitura automática (vide § 10) quando se está em presença dum tubo relativamente novo. Com o desgaste deste material e devido ao efeito de memória (vide § 5.6.4, 10) só foi possível a sua determinação empregando-se a leitura "manual" (vide § 10). A precisão na determinação deste elemento não foi boa devido ao efeito de memória; ela melhora quando se usa um tubo de grafite novo.

O método apresenta boa exactidão para a determinação de ambos os elementos. Ela não é afectada com o desgaste do tubo de grafite e o erro da determinação foi de 5.6% para o Cu e de 6.3% para o Sr.

O uso dum tubo de grafite gasto tem grande influência na sensibilidade e precisão do método para além do efeito da memória para a determinação do Sr. Para o Cu afecta muito a sensibilidade, mas muito pouco a sua precisão.

A exactidão da determinação dos dois elementos não é afectada com o desgaste do tubo de grafite.

## 12. Bibliografia

1. AA Hydride System HG 3000, EH 3000 & MC 3000 Operation and Service Manual, GBC Scientific Equipment Pty Ltd, may, 1995, Australia, pp 1.
2. Atkins, F. B., Pyroxenes of the bushveld intrusion, *Journal of Petrology*, 10(1969), nº2, 230-231.
3. Barredo, F., B.; Vasallo, P. A.; Diez, L., P., Determination of low amount of strontium in geological material by flameless atomic absorption spectrometry, *Chemical Geology*, 23(1978), 171-178.
4. Bettinelli, M., Determination of trace metals in siliceous standard reference materials by electrothermal atomic absorption spectrometry after lithium tetraborate fusion, *Analitica Chimica Acta*, 148(1983), 193-201.



5. Bird, D. K.; Krauskopf, K. B., Introduction to Geochemistry, 3<sup>rd</sup> edition, Mc Graw-Hill International Editions, 1995, pp 327-349.
6. Chapple, G.; Athanasopoulos, N., System 2000/3000 Graphite Furnace Methods Manual, GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Australia, 1991, pp 5-9.
7. Gill, R., Modern Analytical Geochemistry, An introduction to quantitative chemical analysis techniques for Earth, Environmental and materials scientists, 1977, pp 41-200.
8. Gonçalves, M.L., Métodos instrumentais para análise de soluções, 3<sup>a</sup> edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996, pp 99-125.
9. Jeffery, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C., Vogel, Análise química quantitativa, 5<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro, 1992, pp 9.
10. Katz, A., The determination of rubidium and strontium in silicates by flameless atomic absorption spectrometry, Chemical Geology, 16(1975), 171-178.
11. Kin, F.D., Contribuição para o estudo geoquímico do pegmatito de Nb-Ta de Muiane e caracterização geoquímica de granitos da província tectónica de Moçambique. Tese de dissertação. Academia de minas de Freiberg, RDA, 1987, pp 5.
12. Kin, F.D., Manual de estatística aplicada à química analítica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, 1996, pp 35-48.
13. Lagas, P., Determination of Beryllium, Barium, Vanadium and some other elements in water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, Analitica Chimica Acta, 98(1978), 261-268.
14. Luecke, W., Anionic matrix interference on alkali elements in atomic absorption spectrometry - its significance to silicate analysis, Chemical Geology, 98(1992), 323.
15. Manhique, A.J., Análise de espectros de lepidolites obtidos por fluorescência de raios X usando a radiação do sincrotrão, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 1977, pp 19, 20.
16. Miller, J.C.; Miller, J.N., Statistics for analytical chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, Ellis Horwood limited, England, 1989, pp 33-77.
17. Perkin Elmer, Analytical techniques for graphite furnace atomic absorption spectrometry, January, 1984, pp 4-1, 4-6, 4-10, 5-8, 5-20.

18. Perkin Elmer 3100., Manual for flame atomic absorption spectrometry , 1984, pp1.3, 1.4, 2.6.
19. Person, J.A.; French, W.; Cedergren, A., Determination of aluminium in low-alloy and stainless by flameless atomic absorption spectrometry, *Analitica Chimica Acta*, 89(1977), 119-126.
20. Rother, E. Varian, Analytical methods for graphite tube atomizers, September, 1988, pp1-4, 11-15, 23-25, 65-91, 129.
21. Saranga, I.S., Levantamento geológico e geoquímico das regiões de N'goo e Cóbue, distrito de Lago, Província de Niassa, relatório preliminar, 1999-2000, vol.I, pp 3, 21, 38.
22. Schramel, P., Determination of eight metals in the international biological standards by flameless atomic absorption spectrometry, *Analitica Chimica Acta*, 67(1973), 69-77.
23. Segar, D.A.;Gonzalez,J.G., Evaluation of flameless atomic absorption with a heated graphite atomizer for the direct determination of trace transition metals in sea water, *Analitica Chimica Acta*, 58(1972), 7-14.
24. Skoog, D.A.; West,D.M.; Holler,F.J., Fundamentals of analytical chemistry, 5<sup>th</sup> edition, Saunders College Publishing International Edition, pp 568, 570.
25. Skoog, D.A.; West,D.M., Principles of Instrumental Analysis, 2<sup>nd</sup> edition, Saunders College Philadelphia, 1980, pp 319-325.
26. Skoog, D.A.; Leary,J.J., Principles of instrumental analysis, 4<sup>th</sup> edition, Saunders College Publishing, 1992, pp 223.
27. Sumburane, E.I., Determinação de elementos maiores em rochas graníticas, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Geologia, UEM, Maputo, 1996, pp 5.
28. Tan, Y.; Marshall, W.D.; Blais, J.S., Slurry preparation high-pressure homogenization for cadmium, cooper and lead determination in cervine liver and kidney by electrothermal atomic absorption spectrometry , *Analyst*, April, 121(1996), 483-488.
29. Vinãs, P.; Campilo, N.; Garcia, I.G., Córdoba, M.H., Slurry-electrothermal atomic absorption spectrometric methods for determination of cooper, lead, zinc, iron and chromium in sweets and chewings gum after partial dry ashing, *Analyst*, June, 119(1994), 1119-1123.
30. Wasserburgh, G.J.; Wen, T.; Aronson, J., Strontium contamination in mineral analysis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28(1964), 407-410.

## Anexo I

## Tabelas das absorvâncias individuais das amostras

Tabela 1: Valores de absorvâncias da leitura de Cu

Amostra		absorvâncias		
		1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura
SARM 5	A	0.109	0.106	0.108
	B	0.109	0.104	0.104
075	A	0.071	0.071	0.070
	B	0.082	0.082	0.082
083	A	0.175	0.176	0.172
	B	0.164	0.160	0.159
134	A	0.171	0.156	0.176
	B	0.179	0.178	0.178
165	A	0.253	0.222	0.256
	B	0.235	0.231	0.235
176	A	0.278	0.300	0.270
	B	0.311	0.304	0.287
178	A	0.021	0.020	0.019
	B	0.017	0.019	0.018
185	A	0.267	0.256	0.262
	B	0.256	0.245	0.249
210	A	0.036	0.033	0.033
	B	0.033	0.029	0.030
213	A	0.051	0.049	0.051
	B	0.047	0.047	0.048
222	A	0.035	0.032	0.034
	B	0.029	0.034	0.032

A e B são réplicas

Tabela 2 Valores de absorvâncias da leitura de Sr

Amostra		absorvâncias		
		1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura
SARM 5	A	0.215	0.203	0.205
	B	0.201	0.208	0.197
075	A	0.158	0.213	0.175
	B	0.136	0.138	0.179
083	A	0.223	0.193	0.187
	B	0.226	0.186	0.203
134	A	0.268	0.261	0.192
	B	0.202	0.187	0.169
165	A	0.342	0.291	0.336
	B	0.287	0.264	0.264
176	A	0.097	0.094	0.075
	B	0.075	0.087	0.071
178	A	0.015	0.027	0.016
	B	0.015	0.03	-0.008
185	A	0.182	0.172	0.204
	B	0.293	0.263	0.289
210	A	0.097	0.103	0.113
	B	0.130	0.106	0.104
213	A	0.198	0.235	0.205
	B	0.202	0.208	0.195
222	A	0.055	0.074	0.050
	B	0.060	0.065	0.070

A e B são réplicas

## Anexo II

Tabelas dos dados usados no teste t da verificação  
Da origem das curvas de calibração**Tabela 3:** Parâmetros estatísticos relativos à intersecção da curva de calibração para determinação de Cu

Amostra	a	s <sub>a</sub>	t <sub>obs</sub>	t <sub>crit</sub>
SARM 5	0.1141	0.0068	16.76	2.57
075	0.0714	0.0039	18.31	2.57
083	0.1768	0.0036	49.24	2.57
134	0.1642	0.0035	46.41	2.57
165	0.2445	0.0025	98.65	2.57
176	0.2716	0.0146	18.54	2.57
178	0.0184	0.0024	7.62	2.57
185	0.2641	0.0031	84.08	2.57
210	0.0346	0.0016	21.63	2.57
213	0.0468	0.0042	11.10	2.57
222	0.0302	0.0044	6.86	2.57

a – intersecção

s<sub>a</sub> - desvio padrão da intersecçãot<sub>obs</sub> - valor calculado de tt<sub>crit</sub> –valor crítico de ts<sub>a</sub> = a/s<sub>a</sub>**Tabela 4:** Parâmetros estatísticos relativos à intersecção da curva de calibração para determinação de Sr

Amostra	a	s <sub>a</sub>	t <sub>obs</sub>	t <sub>crit</sub>
SARM 5	0.1943	0.0164	11.85	2.57
075	0.1969	0.0083	23.72	2.57
083	0.2133	0.0162	13.17	2.57
134	0.1710	0.0379	4.51	2.57
165	0.2703	0.0018	154.61	2.57
176	0.0828	0.0042	19.71	2.57
178	0.0828	0.0042	19.71	2.57
185	0.1969	0.0083	23.72	2.57
210	0.1070	0.0130	8.23	2.57
213	0.1969	0.0083	23.72	2.57
222	0.0703	0.0081	8.68	2.57

a – intersecção

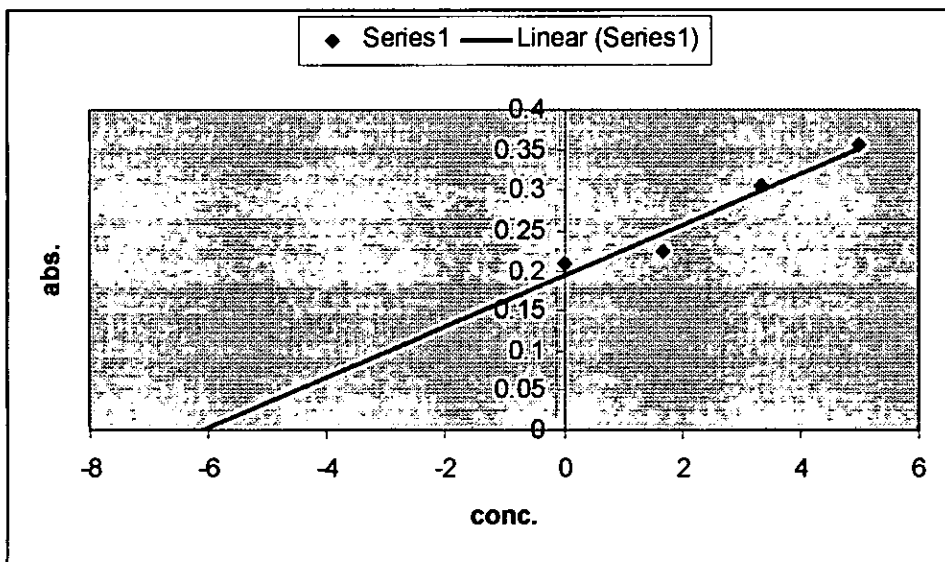
s<sub>a</sub> - desvio padrão da intersecçãot<sub>obs</sub> - valor calculado de tt<sub>crit</sub> –valor crítico de ts<sub>a</sub> = a/s<sub>a</sub>

### Anexo III

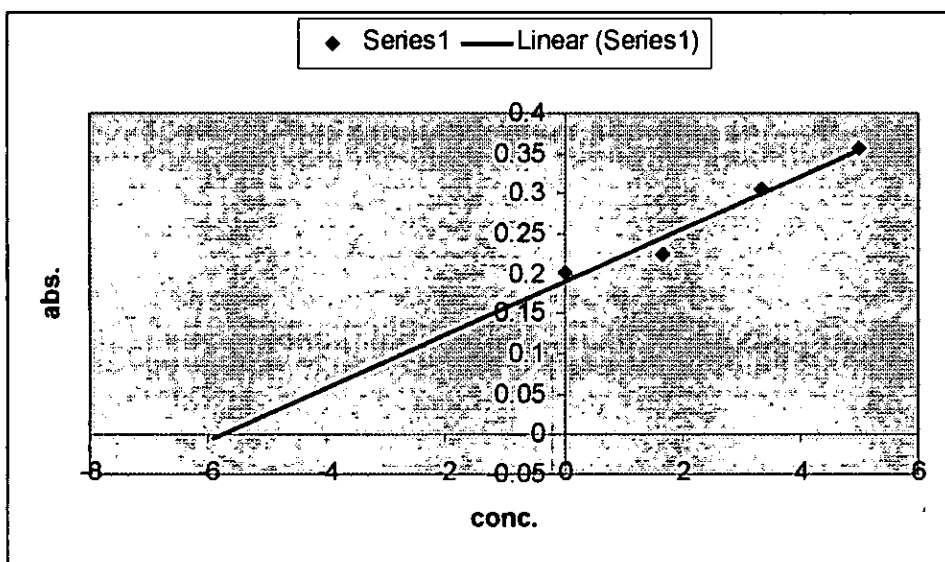
#### Curvas de calibração para determinação de Sr.

Nestas curvas as concentrações são em ng/ml (ppb).  
As especificações por baixo de cada gráfico indicam a amostra, a réplica e o elemento.  
Exemplo: SARM A Sr

SARM : amostra  
A : réplica  
Sr : elemento

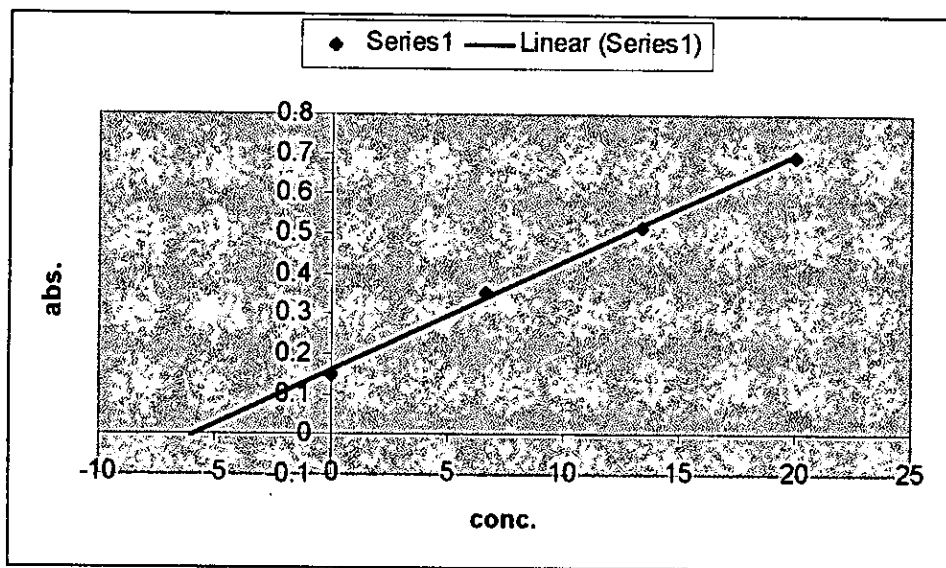
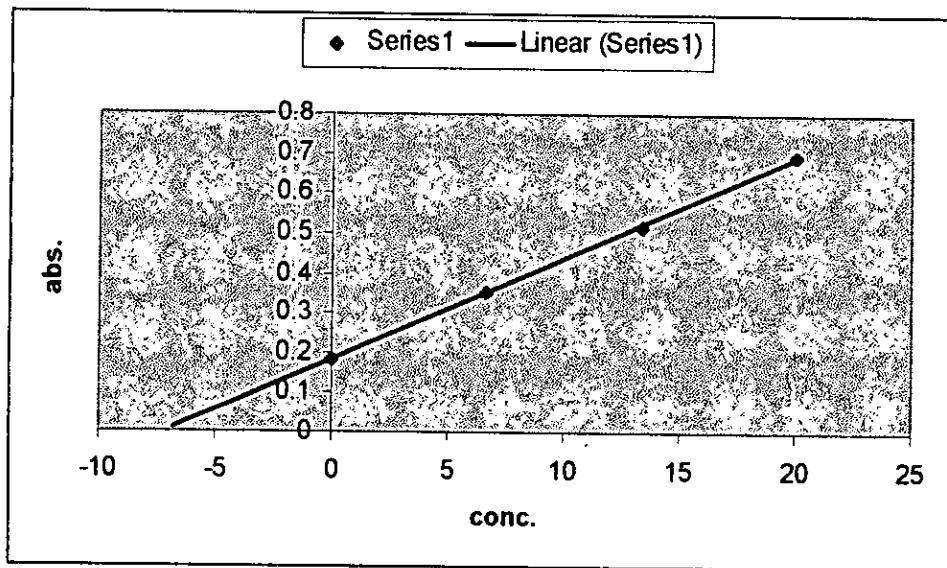


SARM A Sr



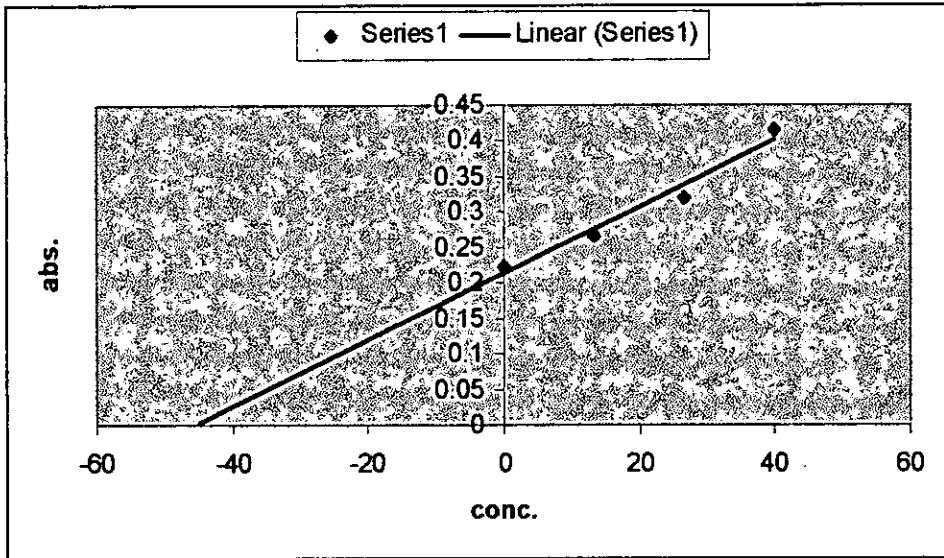
SARM B Sr

075 A Sr

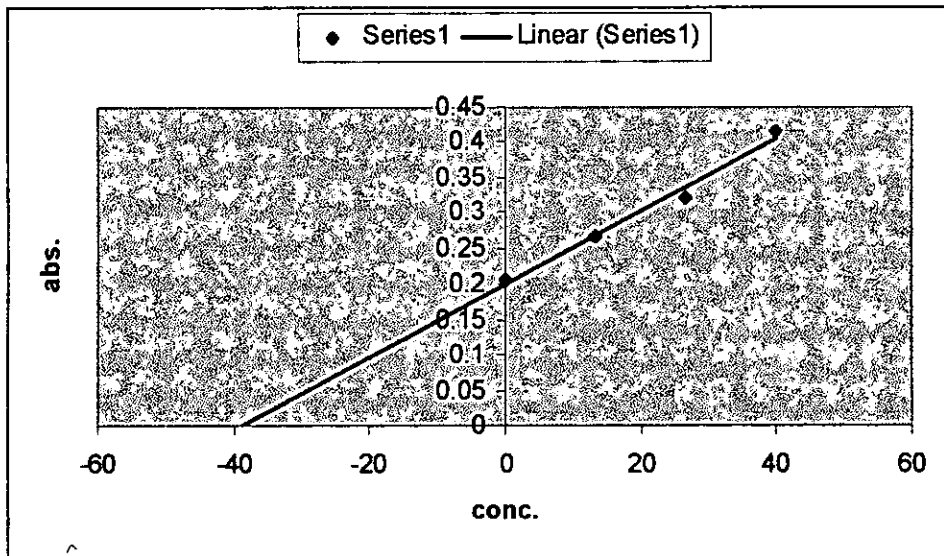


075 B Sr





083 A Sr



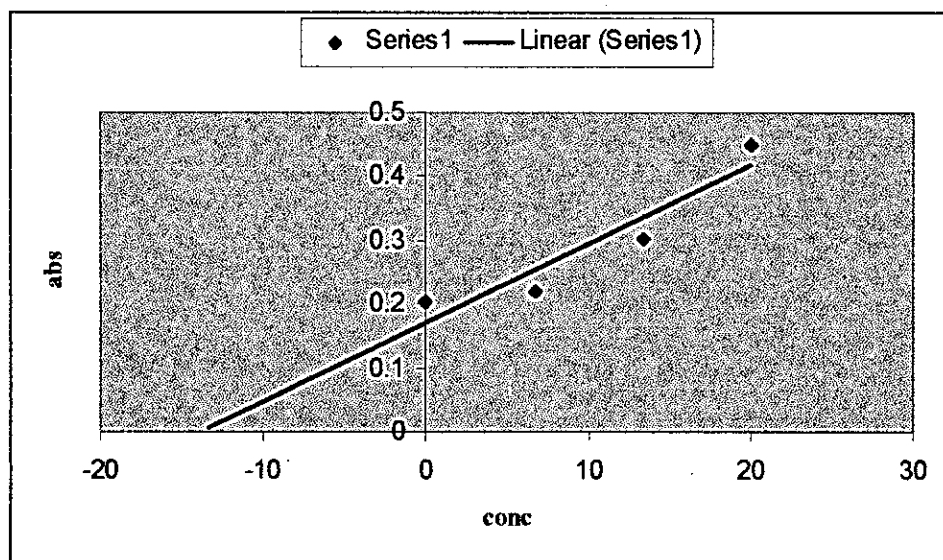
083 B Sr

## Anexo IV

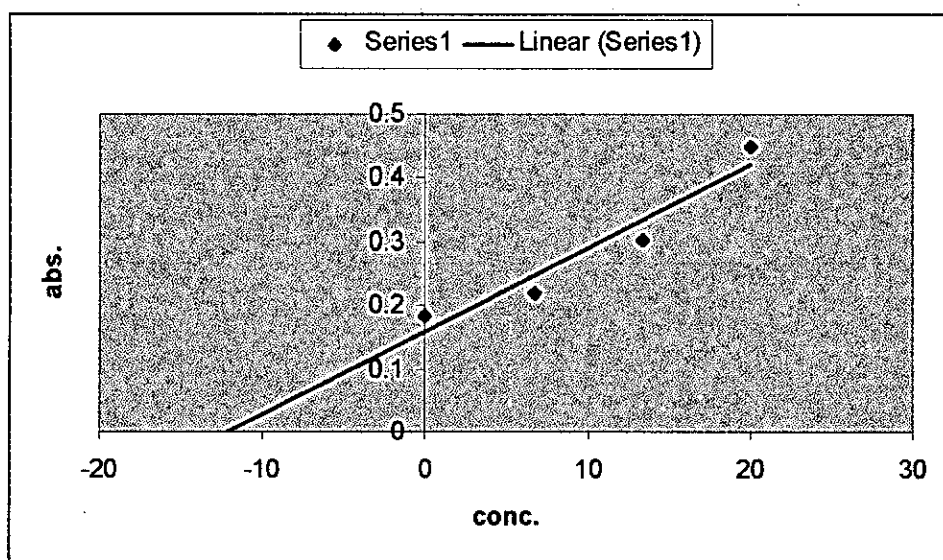
### Curvas de calibração para determinação de Sr.

Nestas curvas as concentrações são em ng/ml (ppb).  
As especificações por baixo de cada gráfico indicam a amostra, a réplica e o elemento.  
Exemplo: SARM A Sr

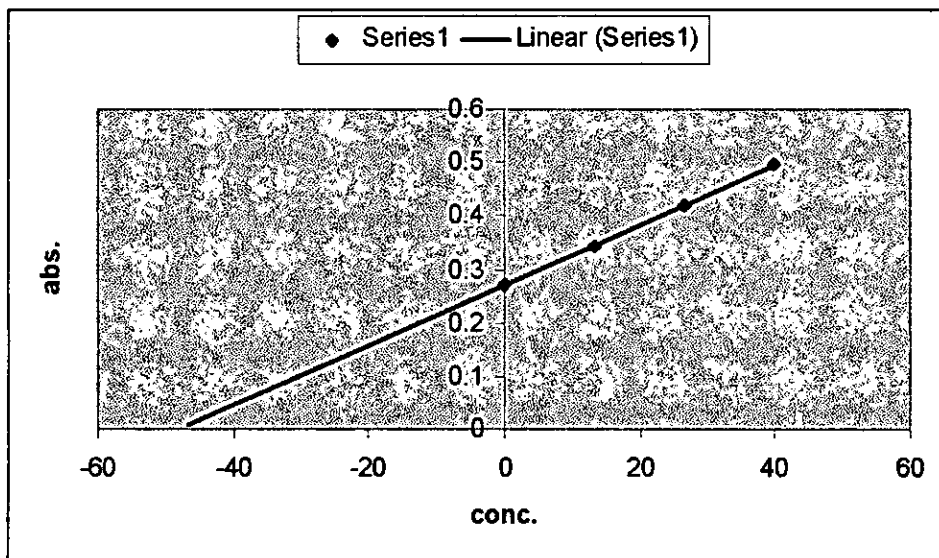
SARM5 : amostra  
A : réplica  
Sr : elemento



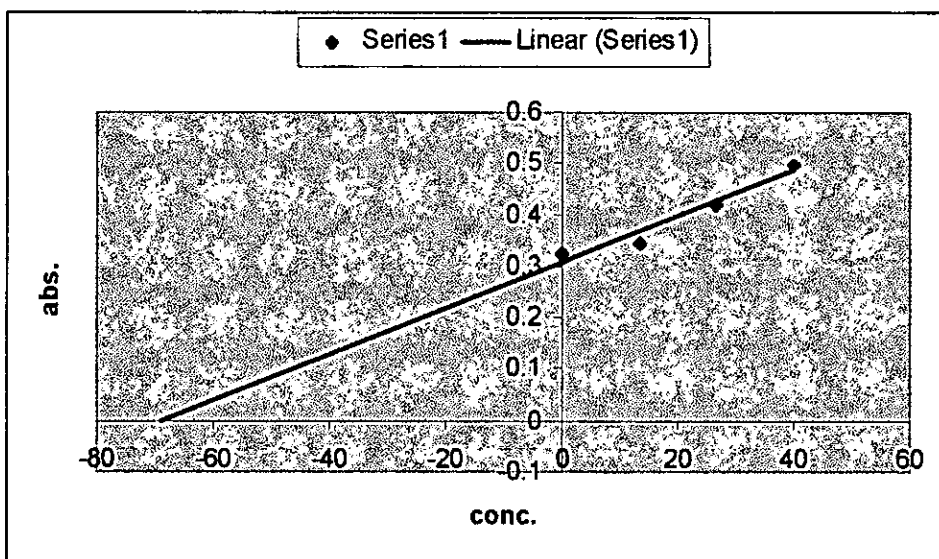
134 A Sr



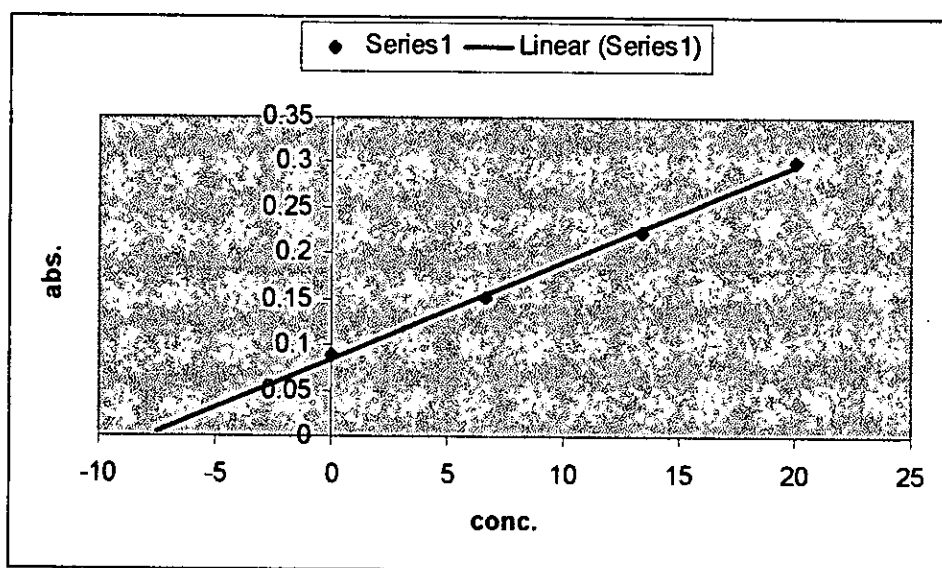
134 B Sr



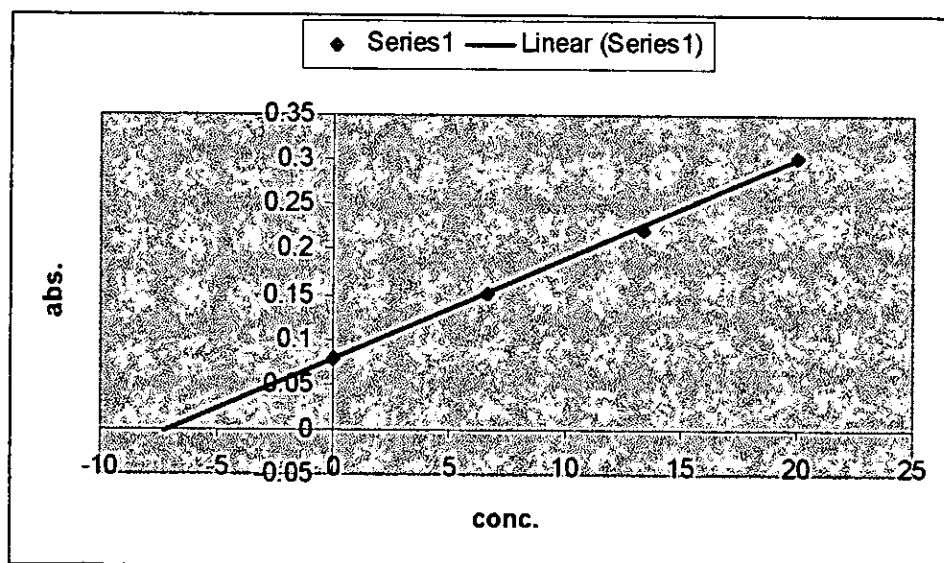
165 A Sr



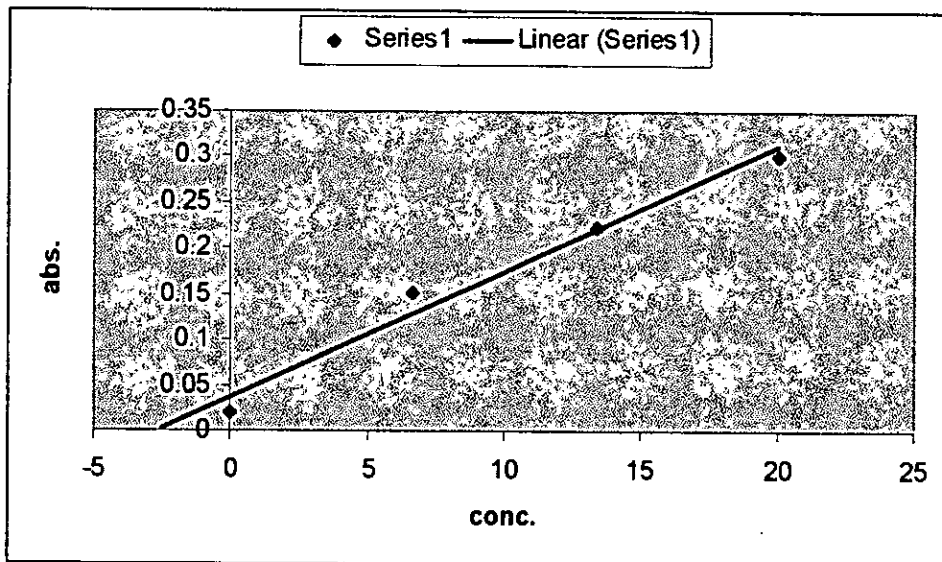
165 B Sr



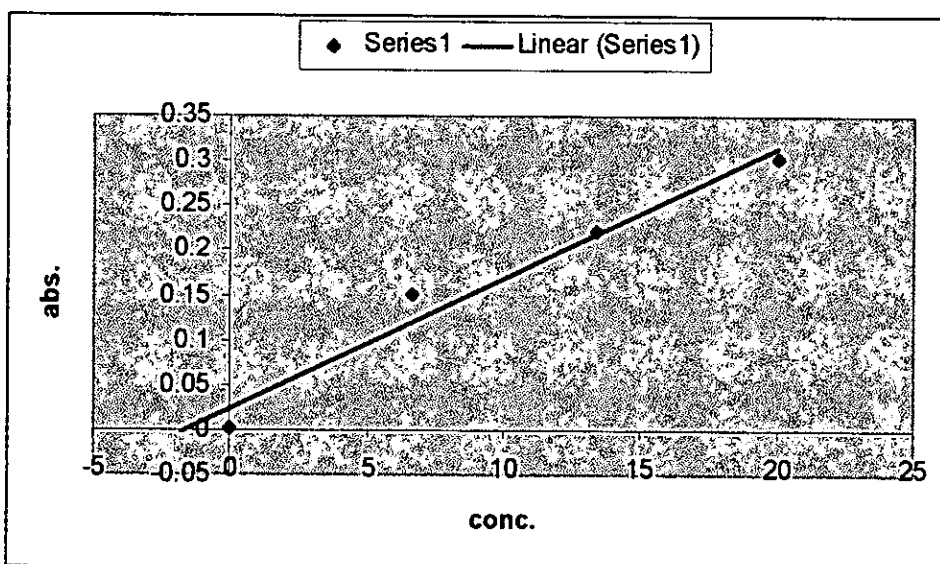
176 A Sr



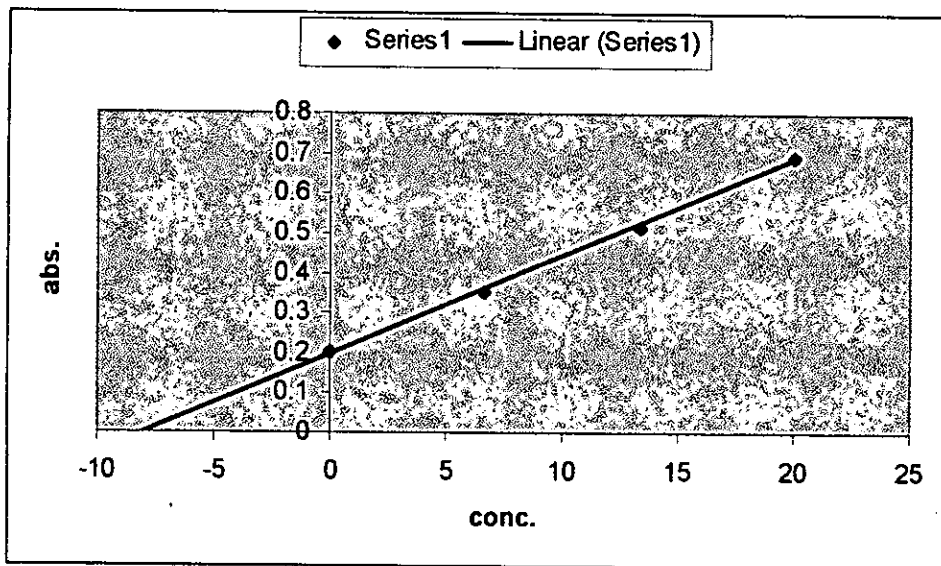
176 B Sr



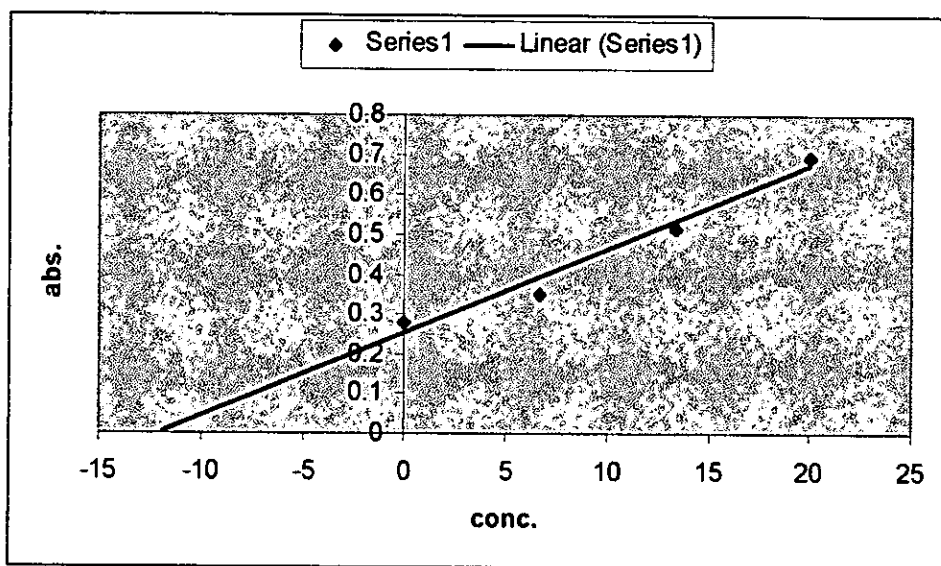
178 A Sr



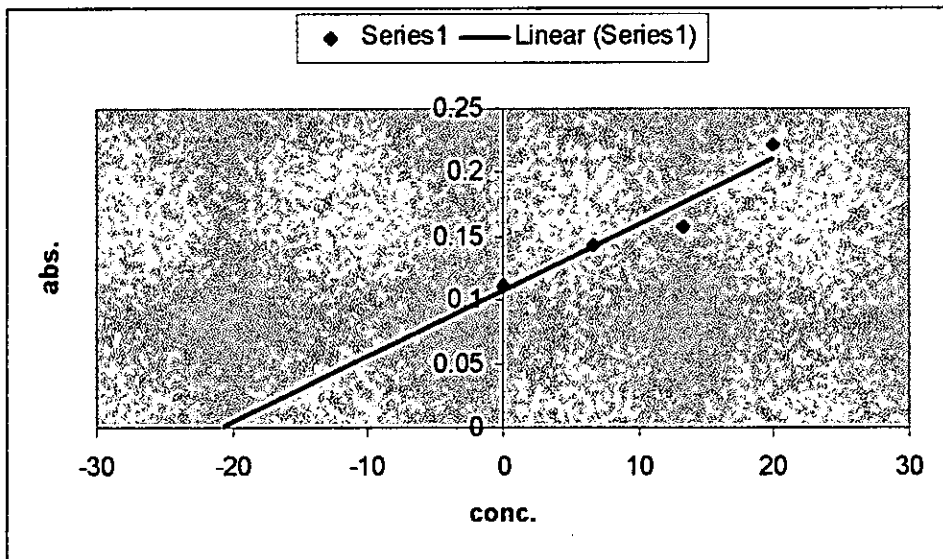
178 B Sr



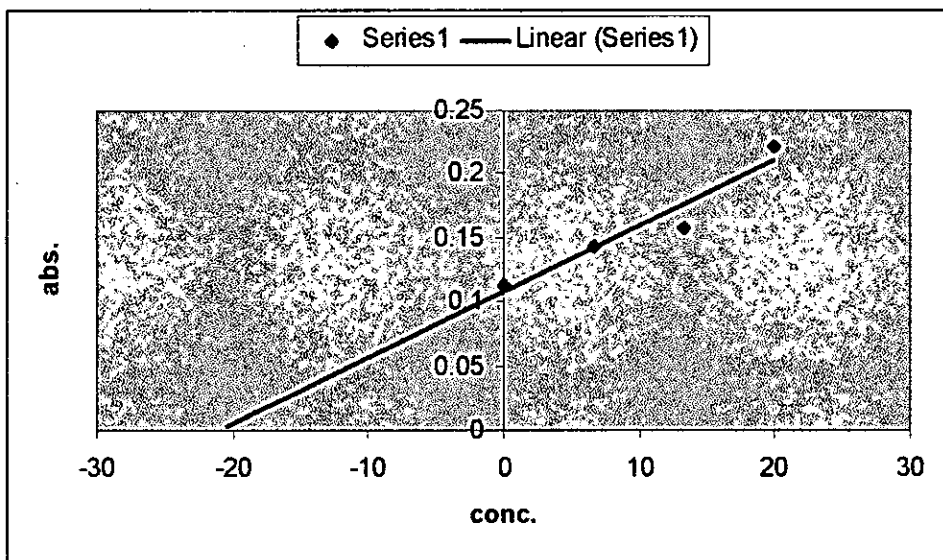
185 A Sr



185 B Sr

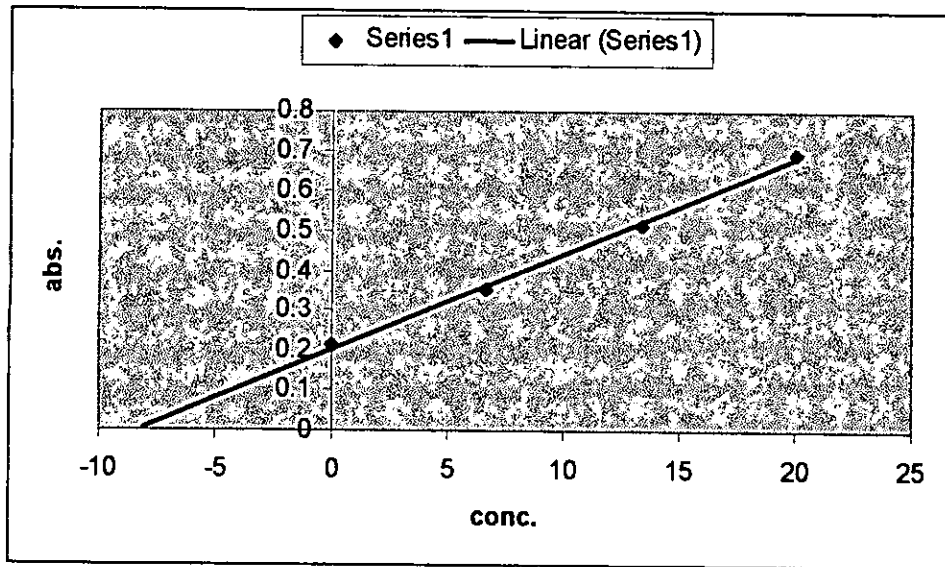


210 A Sr

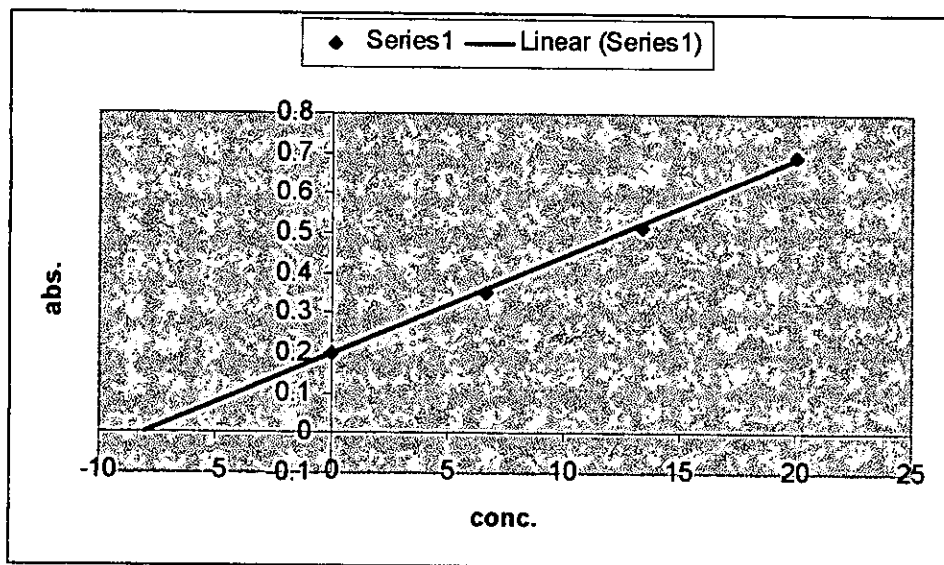


210 A Sr

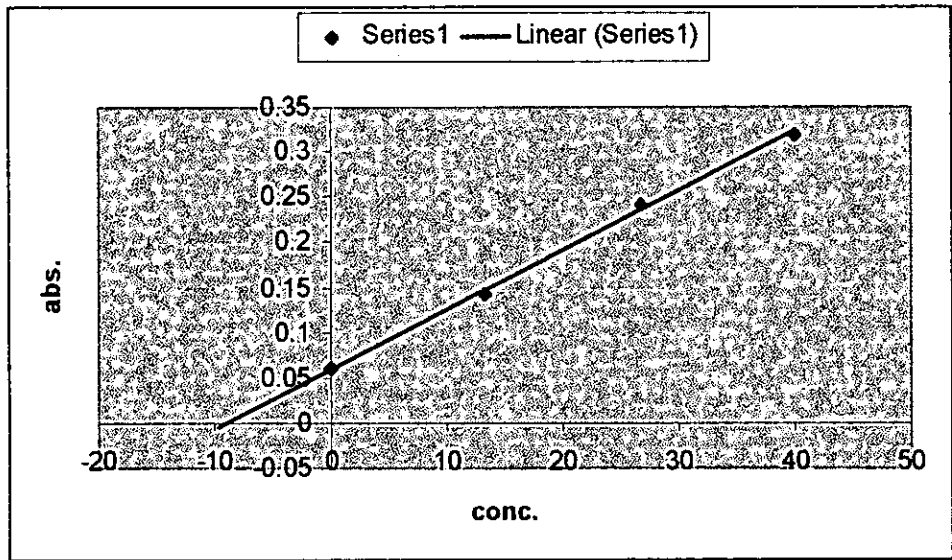




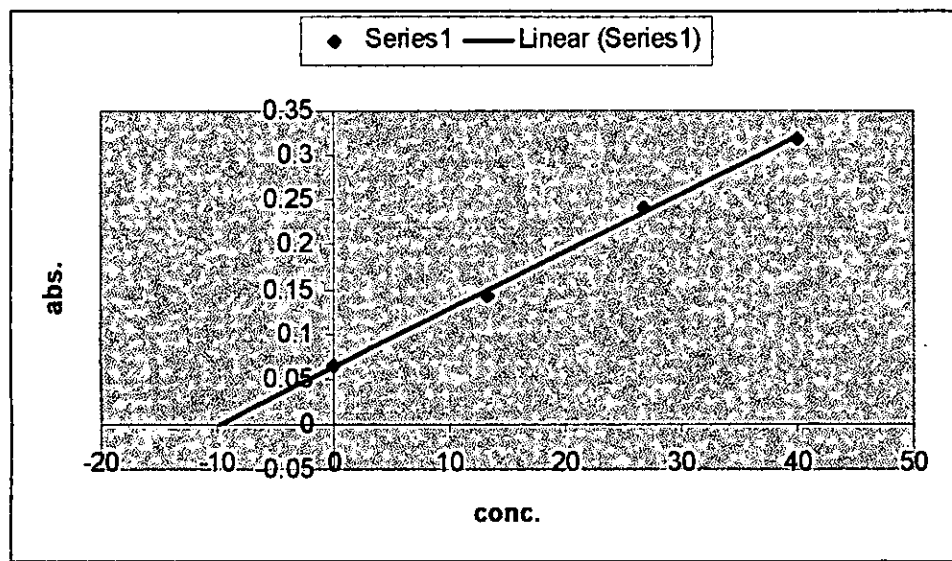
213 A Sr



213 B Sr



222 A Sr



222 B Sr