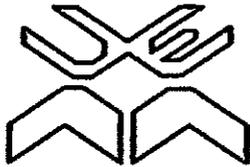


Q. AN. 06

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**



**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

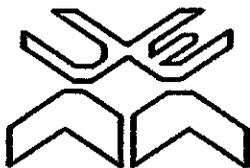
**Trabalho de Licenciatura**

**Tema: Determinação de elementos - traço Pb e Zn em rochas graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama**

Autor: Sérgio Ezequiel Goenha

Maputo, Agosto de 2006

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Tema: Determinação de elementos - traço Pb e Zn em rochas graníticas por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama**

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

Autor: Sérgio Ezequiel Goenha

U.E.M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 63-T.1
DATA 17.11.06
AQUISIÇÃO OFERTA
COTA

Maputo, Agosto de 2006



## DEDICATÓRIA

Dedico o meu Trabalho de Licenciatura aos meus pais, Ezequiel Goenha (falecido) e Cecília Magaia, aos meus filhos e à minha esposa.

**DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

O presente Trabalho de Licenciatura foi elaborado por mim, com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, Agosto de 2006

O autor

Sérgio Ezequiel Goenha  
(Sérgio Ezequiel Goenha)

### AGRADECIMENTOS

Às diversas entidades individuais e Institucionais que tornaram possível a efectivação deste trabalho, quero manifestar o meu reconhecimento:

Desejo expressar os meus profundos agradecimentos à minha supervisora, a **Profª Doutora Fung Daí Kin**, pela sua disposição permanente para a boa orientação e discussão dos resultados e todo o inevitável apoio prestado nas sucessivas etapas que foram determinantes para efectivação deste trabalho.

Ao dr. Estevão Sumburane, manifesto os meus agradecimentos pela disponibilização das amostras e sugestões que me fez.

Aos drs. Henrique Filimone e Moisés Mabui do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) pela ajuda na realização do trabalho experimental.

Ao dr. Paulino Muteto e à drª. Noor Jehan Gulamussen pelo encorajamento que sempre me deram.

Ao corpo docente do Departamento de Química e de Geologia, colegas e amigos e a todos que directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, vão os meus agradecimentos.

**Glossário dos símbolos**

A - Absorvância

$\bar{A}$  - Absorvância média

"AAR" - Reagente analítico analisado

"AAS" - Espectrofotômetro de absorção atômica

a - Absorptividade

b - Declive do gráfico de calibração

d - Espessura da célula óptica

c - Velocidade da luz

C - Concentração

°C - Graus Celsius

E - Energia de radiação

$\Delta E$  - Variação de energia

Er - Erro relativo

"FAAS" - Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

$E_0$  - Energia no estado fundamental

$E_1$  - Energia no estado excitado

h - Constante de Planck

$H_A$  - Hipótese alternativa

$H_0$  - Hipótese nula

$I_0$  - Intensidade da luz incidente

$I_1$  - Intensidade da luz transmitida

"ICP - MS" - Plasma indutivamente acoplado - Espectroscopia de massa

k - Constante de Boltzman

K - Temperatura em Kelvin

$K_D$  - Coeficiente de partilha

LCO - Lâmpada de cátodo oco

LD - Limite de detecção

m - Massa

$N_0$  - Número de átomos no estado fundamental

$N_1$  - Número de átomos no estado excitado

"RSD" - Desvio padrão relativo

s - Desvio padrão

S - Sensibilidade

S\*- Sensibilidade recíproca

$s_a$  - Desvio padrão da intersecção

$s_b$  - Desvio padrão do declive

$s_{y/x}$  - Desvio padrão dos resíduos

t - t de Student

TTG - "Série Tonalítica-Trondjemítica-Granodiorítica"

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\bar{x}$  - Média dos teores experimentais de uma amostra

v - Graus de liberdade

$\mu$  - Média das concentrações teóricas

### Resumo

- O presente trabalho pretende mostrar a possibilidade de determinação do Pb e Zn em 6 amostras de rochas graníticas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama ("FAAS").
- As amostras e o material de referência foram dissolvidos com a mistura ácida, H<sub>2</sub>O – HNO<sub>3</sub> – HClO<sub>4</sub> na proporção (0,5 : 1 : 2).
- A exactidão do método foi verificada através da análise dos materiais de referência, GA e GH, granitos fornecidos pela "USGS" (United States Geological Survey), dos Estados Unidos da América. De acordo com testes estatísticos os resultados obtidos e os recomendados dos materiais de referência foram concordantes.
- Os valores do erro relativo (Er) de determinação destes elementos foram de 8,2% e 4,0% para o Pb e de 2,4 e 1,2 para o Zn, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH.
- Fez-se a comparação dos valores de Pb e Zn obtidos pelos métodos "FAAS" (Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama) e "ICP – MS" (Plasma indutivamente acoplado – Espectroscopia de massa). Através do método de regressão linear constatou-se que os resultados obtidos nos dois métodos são concordantes a um nível de confiança de 95%.
- A precisão na determinação do Zn foi muito boa com a percentagem do desvio padrão relativo ("%RSD") variando de 0,27 a 0,74, 0,37 a 0,57 e 0,15 a 1,09, respectivamente, nos materiais de referência GA, GH e amostras.
- Na determinação de Pb a precisão foi também muito boa para os materiais de referência GA e GH, com a %RSD variando de 1,20 a 2,61 e de 1,21 a 1,94, respectivamente. Foi muito boa para 6 amostras e boa para as restantes com valores de %RSD variando de 1,76 a 8,51.

**Índice de Tabelas**

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físicas dos elementos Pb e Zn -----	05
<b>Tabela 2</b> - Teores médios na litosfera e nos granitos ( valor de clarke) -----	06
<b>Tabela 3</b> - Teores dos elementos em estudo analisados por "ICP – MS"-----	06
<b>Tabela 4</b> - Composição química dos elementos - traço dos materiais de referência, granitos GA e GH em $\mu\text{g/g}$ -----	06
<b>Tabela 5</b> - Dissolução das amostras -----	25
<b>Tabela 6</b> - Quadro – resumo da preparação de soluções – padrão de Pb e Zn -----	28
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros instrumentais usados na determinação dos elementos em estudo	28
<b>Tabela 8</b> - Teores obtidos para o Pb no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), sem uso da lâmpada de deutério -----	32
<b>Tabela 9</b> - Teores obtidos para o Zn no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), sem uso da lâmpada de deutério -----	32
<b>Tabela 10</b> - Teores obtidos para o Pb no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), com uso da lâmpada de deutério -----	33
<b>Tabela 11</b> - Teores obtidos para o Zn no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), com uso da lâmpada de deutério -----	33
<b>Tabela 12</b> - Teores obtidos para o Pb no material de referência GH, incluindo o erro relativo (Er), com uso da lâmpada de deutério -----	33
<b>Tabela 13</b> - Teores obtidos para o Zn no material de referência GH, incluindo o erro relativo (Er), com uso da lâmpada de deutério -----	34
<b>Tabela 14</b> - Teores obtidos para o Pb e Zn nos materiais de referência, usados para cálculos estatísticos -----	35
<b>Tabela 15</b> - Teores do Pb nas amostras -----	35
<b>Tabela 16</b> - Teores do Zn nas amostras -----	35
<b>Tabela 17</b> - Quadro resumo da comparação dos resultados obtidos com valores recomendados nos materiais de referência GA e GH -----	39
<b>Tabela 18</b> - Valores a considerar na comparação dos dois métodos "FAAS" e "ICP - MS" -----	39
<b>Tabela 19</b> - Dados estatísticos de calibração para o Pb e Zn -----	41
<b>Tabela 20</b> - Limites de confiança de "a" e de "b" -----	41
<b>Tabela 21</b> - Valores de " $s_{y/x}$ ", "b" e LD para os elementos analisados -----	42

Tabela 22 - Dados obtidos para a otimização dos parâmetros instrumentais na determinação de Pb .....	44
Tabela 23 - Dados obtidos para a otimização dos parâmetros instrumentais na determinação de Zn .....	44

### Índice de Figuras

Fig. 1 - Enquadramento geológico da área de Manica .....	03
Fig. 2 - Absorção e emissão da radiação .....	07
Fig. 3 - Esquema dum "AAS" com atomização por chama .....	09
fig. 4 - Representação esquemática de uma lâmpada de cátodo oco .....	11
Fig. 5 - Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" na determinação de Pb .....	40
Fig. 6 - Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" na determinação de Zn .....	40

**Índice de conteúdos**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
<b>2. OBJECTIVOS DO TRABALHO</b> .....	02
<b>3. METODOLOGIA DO TRABALHO</b> .....	02
3.1. Pesquisa bibliográfica .....	02
3.2. Trabalho experimental .....	02
3.3. Redacção do relatório .....	02
<b>4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE MANICA</b> .....	03
4.1. Magmatismo .....	04
4.2. Granitos estudados .....	05
4.2.1. Geoquímica dos elementos – traço .....	05
4.2.2. Propriedades físicas dos elementos em estudo .....	05
4.2.3. Teores dos elementos vestigiais .....	06
4.2.4. Composição química dos materiais de referência .....	06
<b>5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA</b> .....	07
5.1. Princípio do método .....	07
5.1.1. Transições espectrais .....	07
5.1.2. Distribuição da população atómica .....	08
5.1.3. Lei de Lambert – Beer .....	08
5.2. Aparelhagem .....	09
5.2.1. Espectrofotometria de absorção atómica com chama .....	09
5.2.2. Funcionamento de um espectrofotómetro .....	10
5.3. Componentes básicos de um “AAS” .....	10
5.3.1. Sistema de emissão .....	11
5.3.2. Sistema de absorção .....	11
5.3.3. Sistema de selecção .....	12
5.3.4. Sistema de detecção e registo .....	12
5.4. Processos de atomização .....	12
5.4.1. Nebulização .....	12
5.4.2. Evaporação da solução na chama .....	13
5.4.3. Fusão e vaporização .....	13
5.4.4. Dissociação térmica .....	14

5.4.5. Ionização .....	14
5.5. Tipos de chama usados em absorção atômica .....	15
5.6. Interferências .....	16
5.6.1. Interferências químicas .....	16
5.6.2. Interferências de ionização .....	17
5.6.3. Interferências físicas .....	17
5.6.4. Interferências de fundo .....	18
5.6.5. Interferências espectrais .....	18
5.7. Limitações em absorção atômica .....	19
5.7.1. Exactidão .....	19
5.7.2. Precisão .....	19
5.7.3. Sensibilidade (S) .....	20
5.7.4. Limite de detecção (LD) .....	20
5.7.5. Vantagens e desvantagens do método de "FAAS" .....	21
5.8. Método de calibração .....	21
5.8.1. Método de calibração normal .....	21
5.8.2. Método de adição – padrão .....	22
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
6.1. Reagentes, material e equipamento .....	23
6.1.1. Reagentes .....	23
6.1.2. Material .....	23
6.1.3. Equipamento .....	23
6.2. Procedimento .....	24
6.2.1. Lavagem do material .....	24
6.2.2. Dissolução das amostras e dos materiais de referência .....	24
6.2.3. Preparação das soluções – padrão .....	27
6.3. Parâmetros instrumentais .....	28
<b>7. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>30</b>
7.1. Tratamento estatístico dos resultados .....	30
7.2. Comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados no material de referência .....	36
7.3. Comparação dos resultados obtidos nas amostras por "FAAS" com os previamente obtidos por "ICP - MS" .....	39

<b>8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	43
8.1. Dissolução das amostras .....	43
8.2. Erro relativo, com e sem o uso da lâmpada de deutério .....	43
8.3. Optimização dos parâmetros instrumentais .....	43
8.4. Determinação de Pb .....	44
8.5. Determinação de Zn .....	45
8.6. Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" .....	45
<b>9. CONCLUSÕES</b> .....	46
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	47

### Lista de Anexos

#### Anexo 1 - Massas usadas na determinação de Pb e Zn

Tabela 1 - 1: Massas usadas para a determinação dos elementos em estudo

#### Anexo 2 - Condições experimentais para a determinação de Pb

Tabela 2 - 1: Absorvâncias obtidas para a determinação de Pb

Tabela 2 - 2: Resultados obtidos na determinação de Pb para os materiais de referência

Tabela 2 - 3: Resultados obtidos na determinação de Pb para as amostras

Figura 2.1: Curva de calibração para a determinação de Pb

#### Anexo 3 - Condições experimentais para a determinação de Zn

Tabela 3 - 1: Absorvâncias obtidas para a determinação de Zn

Tabela 3 - 2: Resultados obtidos na determinação de Zn para os materiais de referência

Tabela 3 - 3: Resultados obtidos na determinação de Zn para as amostras

Figura 3.1: Curva de calibração para a determinação de Zn

#### Anexo 4 - Dados estatísticos para a calibração, usando as equações de 1ª, 2ª e 3ª ordem

Tabela 4 - 1: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 1ª ordem

Tabela 4 - 2: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 2ª ordem

Tabela 4 - 3: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 3ª ordem

## 1. Introdução

A geoquímica tem sido aplicada em estudos petrológicos e petrogenéticos, na composição de minerais, na caracterização de processos de formação de rochas e jazigos.

Os granitos constituem uma família de rochas ígneas plutônicas. São formados por feldspatos alcalinos, quartzo e micas, como minerais principais, plagioclase (cálcica e sódica) e anfíbola (hornblenda), como minerais acessórios.

O zinco (Zn) e o Chumbo (Pb) são elementos - traço. São geralmente compatíveis em relação às fases que coexistem com líquidos de composição básica e intermédia o que leva a que a sua concentração em rochas félsicas seja normalmente muito baixa. Embora possam formar minerais próprios, estes elementos são predominantemente incorporados em minerais máficos e de cristalização relativamente precoce, como a olivina.

O presente trabalho pretende determinar os elementos Zn e Pb em rochas graníticas pelo método de "FAAS" (Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama). Os resultados obtidos foram posteriormente comparados com os determinados por "ICP - MS" (Plasma indutivamente acoplado - Espectroscopia de massa).

A exactidão do método foi verificada através dos materiais de referência GA e GH, fornecidos por United States Geological Survey dos Estados Unidos da América.

O método de "FAAS" é largamente usado em análises geoquímicas, devido à sua rapidez, sensibilidade, simplicidade e selectividade.

Foram seleccionadas 6 amostras de granitos, fornecidas pelo Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane e 2 materiais de referência.

## 2. Objectivos do trabalho

O presente trabalho tem como objectivos:

- Mostrar a possibilidade de solubilização de rochas graníticas, reduzindo as quantidades dos ácidos
- Optimização dos parâmetros instrumentais do "AAS"
- Determinação de Pb e Zn nos materiais de referência GA e GH
- Determinação dos elementos - traço em 6 amostras de rochas graníticas por "FAAS"
- Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS"

## 3. Metodologia do trabalho

### 3.1. Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu inicialmente na recolha de informações e estudo dos métodos de análise química de rochas graníticas, na consulta de revistas e relatórios de trabalhos ligados à análise química de rochas e consulta de manuais de instruções, operações dos instrumentos de absorção atómica.

### 3.2. Trabalho experimental

O trabalho experimental incluiu:

- ❖ O treino com o "AAS"
- ❖ Dissolução das amostras e dos materiais de referência
- ❖ Preparação das soluções - padrão de calibração
- ❖ Optimização dos parâmetros instrumentais do "AAS"
- ❖ Determinação dos teores dos elementos

### 3.3. Redacção do relatório

Consistiu na compilação de todo o trabalho, respeitando o regulamento dos Trabalhos de Licenciatura vigente na Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane.

#### 4. Enquadramento geológico da área de Manica

A região de Manica localiza-se no centro da República de Moçambique, na província de Manica junto à fronteira com o Zimbábue (fig.1). O cinturão de rochas verdes de Manica, também conhecido por grupo de Manica, representa o prolongamento do cratão Arcáico do Zimbábue dentro do território moçambicano onde ocupa uma área de cerca de 35 km de comprimento por 10 a 15 km de largura.

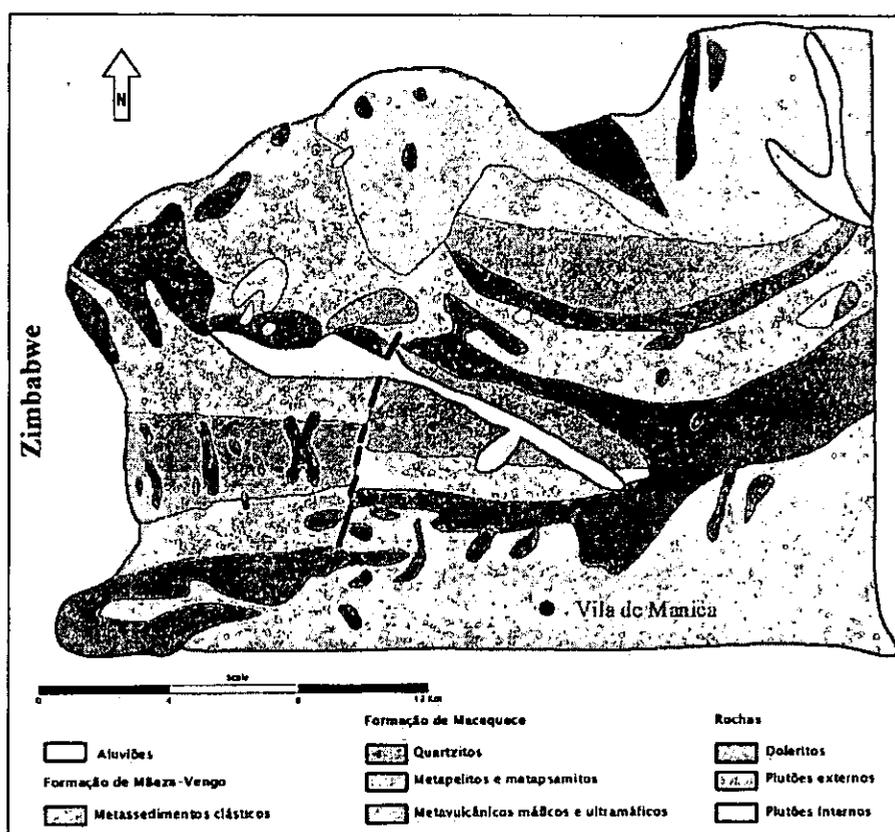


Fig. 1 – Enquadramento geológico da área de Manica. [28]

As rochas verdes que constituem o grupo de Manica têm sido agrupadas em duas unidades litoestratigráficas principais: a formação de Macequece e a formação de M'Beza-Vengo. Embora a idade absoluta destas sequências não seja conhecida, por analogia com as formações zimbabueanas, parece poder correlacionar-se a formação de Macequece com a Sebakviano-Bulawaiano (3,5 – 2,7 Ga) e a M'Beza-Vengo com o Shamvaiano (2,65 – 2,6 Ga).

Durante o Arcáico tardio e Proterozóico, as formações de Macequece e de M'Beza-Vengo sofreram vários fenômenos de intrusão por magmas ácidos e básicos. Os corpos ígneos intrusivos têm composição predominantemente granitóide e constituem um extenso complexo batolítico na bordadura do cinturão de rochas verdes (granitos externos) e diversos "stocks" no interior do cinturão (granitos internos).

A formação de Macequece é a unidade mais antiga do grupo de Manica e é composta por uma sequência alternada de rochas ígneas básicas-ultrabásicas e sedimentares metamorfizadas. As litologias ígneas estão representadas por komatitos basálticos e peridotitos com intercalações de rochas félsicas.

Por acção do metamorfismo, as rochas ígneas máficas e ultramáficas passam a talcoxistos, xistos tremolíticos, anfíbolíticos, serpentinitos, epidotitos e clorititos.

A formação de M'Beza-Vengo repousa em discordância sobre a formação de Macequece e é constituída por uma sequência metassedimentar de conglomerados grauvaques e pelitos com intercalações de metavulcanitos máficos e ultramáficos.

Na base da formação M'Beza-Vengo encontra-se uma unidade de conglomerados grosseiros à qual se seguem grauvaques, arcoses, arenitos, argilitos, quartzitos ferruginosos, quartzitos sericitosos, calcários, xistos negros, xistos argilosos e xistos granulares. As rochas verdes desta formação estão representadas por talcoxistos e ensteatitos. [1, 2]

#### 4.1. Magmatismo

Durante o Arcáico tardio e o Proterozóico, as formações de Macequece e de M'Beza-Vengo foram intensamente intruídas por granitóides e corpos ígneos básicos de natureza variada. Com base em critérios mineralógicos e geoquímicos os granitóides da região de Manica têm sido classificados em dois grandes grupos:

- \* A série Tonalítica – Trondjemítica – Granodiorítica ("TTG") e
- \* A série Granítica rica em potássio.

Os granitos da série "TTG" ocorrem como intrusões orientadas e ortognaissificadas, por vezes charnoquíticas com idade pós-Macequece e pré-Vengo. Apresentam composição predominantemente sódicas e caiem petrograficamente, nas designações de quartzodioritos, tonalitos, granodioritos e trondjemitos.

Os granitóides da série rica em potássio, também conhecidos por granitóides cratónicos gnaissificados, têm idades pós-Vengo e fazem parte da fácies remobilizada da margem moçambicana. Os termos dominantes nesta série são monzogranitos potássicos cuja instalação parece ter sido contemporânea com os diques básicos e ultrabásicos. [28]

## 4.2. Granitos estudados

### 4.2.1. Geoquímica dos elementos - traço

Os elementos - traço não formam minerais próprios. São frequentemente incorporados na estrutura dos minerais essenciais e acessórios em substituição dos elementos maiores. O seu comportamento durante o processo de fusão e cristalização pode ser descrito através de um parâmetro conhecido como coeficiente de partilha ( $K_D$ ), definido pela razão entre as concentrações do elemento no mineral e no líquido com o qual está em equilíbrio. De acordo com o  $K_D$  que apresentam, os elementos - traço são classificados como:

- Compatíveis (com  $K_D > 1$ ): quando os elementos - traço são preferencialmente incorporados nas fases sólidas que coexistem com o líquido;
- Incompatíveis (com  $K_D < 1$ ): quando os elementos - traço têm tendência a ficar retidos no líquido.

Comparativamente com os elementos maiores, os elementos - traço são mais sensíveis às diferentes etapas dos processos petrogenéticos bem como às variações do ambiente geodinâmico, o que os torna indicadores geoquímicos fundamentais no estudo dos fenómenos magmáticos. Com a aquisição de dados cada vez mais precisos sobre os coeficientes de partilha para os diferentes minerais, a utilização dos oligoelementos em petrologia ígnea tem vindo a tornar-se progressivamente mais importante.

Associações como as do caso dos filões contendo estanho e sulfuretos (Sn, S, Cu, Pb, Zn, Ag e Sb), podem ser um indicador da existência duma zonalidade à volta dum corpo granítico. [3, 4, 28]

### 4.2.2. Propriedades físicas dos elementos em estudo

A tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos elementos Pb e Zn.

Tabela 1 - Propriedades físicas do Pb e Zn. [7, 10, 14, 31]

Propriedade	Zn	Pb
Número atómico	30	82
Massa atómica (g/mol)	65.38	207.2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6.9	11.3
Raio atómico (Å)	1.33	1.75
Ponto de ebulição (°C)	1181	2024
Ponto de fusão (°C)	639	601
Calor de fusão (Kj/mol)	7.322	4.799
Calor de vaporização (Kj/mol)	115.30	177.70
Electronegatividade (Pauling)	1.66	1.55
Estado de oxidação	+2	+2, +4
Volume atómico (cm <sup>3</sup> /g)	9.2	18.17
Potencial de ionização (Volt)	9.394	7.416
Estrutura cristalina	Hexagonal	Cúbica

A tabela 2 apresenta os teores médios na litosfera e nos granitos.

**Tabela 2 - Teores médios na litosfera e nos granitos. [15]**

Nº atômico	Elemento	Valor médio na crusta	Granito (G - 1)	Diabase (W - 1)
30	Zn	70	45	87
82	Pb	30	48	7.8

#### 4.2.3. Teores dos elementos vestigiais

Na tabela 3 estão apresentados os teores dos elementos em estudo analisados por "ICP - MS".

**Tabela 3 - Teores de Pb e Zn determinados por "ICP - MS". [28]**

Amostra	MS - 08	MS - 12	MS - 19	MS - 23	MS - 25	MS - 30
Pb	26	21	20	12	14	20
Zn	12	38	38	33	52	44

#### 4.2.4. Composição química dos materiais de referência

Na tabela 4 apresenta-se a composição química dos elementos em estudo nos materiais de referência GA e GH.

**Tabela 4 - Composição química dos elementos - traço dos materiais de referência, granitos GA e GH em µg/g. [8]**

Elementos	Composição (µg/g)	
	GA	GH
Pb	30±3	45±4.4
Zn	80±10	55±5

63 T.L.

Autor

Sérgio Ezequiel Goerha

Obra

Trabalho de Licenciatura

Cota

DATA	RÚBRICA	N.º CARTÃO
01 02/07	Fredrica Timbe	
01 103/07	Fredrica Timbe	
02 108/07	Fredrica Timbe	
06 03/07	Cesstino Novelo	
09 08/07	Cesstino Novelo	
12 03/07	Cesstino Novelo	
16 03/07	Cesstino Novelo	
20 103/07	Janota	
21 102/07	Guambe, Maiseis R.	
26 103/07	Guambe, Maiseis R.	
30 03/07	Pascual Macuacua	
04 104/07	Guambe, Maiseis R.	
10 04/07	Guambe, Maiseis R.	
19 109/07	Mondlate, Jaime	
19 104/07	Guambe, Maiseis R.	
23 104/07	Langa, Otabando	
30 104/07	Guambe, Maiseis R.	
02 104/07	Guambe, Maiseis R.	
09 109/07	Langa, Otabando	
10 05/07	Guambe, Maiseis R.	
15 05/07	Inocência A. Paulo	
16 05/07	Guambe, Maiseis R.	
25 05/07	Guambe, Maiseis R.	
01 103/07	Mondlate, Jaime	
20 05/07	Novelo, Cesstino	

## 5. Espectrofotometria de absorção atômica

### 5.1. Princípio do método

O método de absorção atômica tem como princípio básico a absorção da radiação por átomos neutros do anólito no estado de vapor e fundamental.

#### 5.1.1. Transições espectrais

A transição entre o nível de energia  $E_0$  (estado fundamental), e o estado de energia  $E_1$  (estado excitado de mais baixa energia) num átomo, está representada na figura 2:

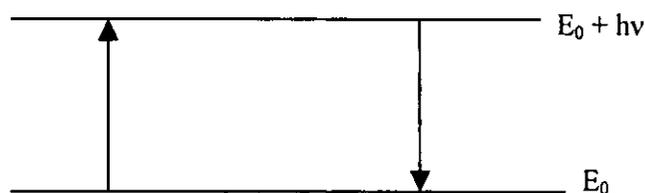


Fig. 2 - Absorção e emissão da radiação

Esta transição é produzida como resultado da absorção de energia radiante correspondente a uma dada frequência. O regresso do electrão do nível de energia superior para o nível inferior é acompanhado de emissão de energia radiante. A quantidade de energia absorvida é determinada pela equação

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde:

$c$  – a velocidade da luz;

$\lambda$  – o comprimento de onda e

$h$  – a constante de Planck.

A radiação de um comprimento de onda exacto deve ser usada para excitar os átomos de um elemento específico. A radiação correspondente à transição do estado fundamental ao estado excitado de mais baixa energia, chama-se linha de ressonância, que é caracterizada por uma força de oscilação elevada (número médio de electrões por átomo que pode ser excitado) e uma maior sensibilidade.

A espectrofotometria de absorção atômica consiste, fundamentalmente, na absorção de uma fracção da radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco do elemento, pelos átomos livres do elemento a dosear no estado fundamental, produzidos por dissociação térmica. [8]

### 5.1.2. Distribuição da população atômica

A relação entre a população de átomos existentes em dois estados de energia em equilíbrio térmico a uma dada temperatura, pode ser determinada pela Lei de "Boltzman"

$$N_1/N_0 = (p_1/p_0) \exp(-\Delta E / KT) \quad (2)$$

Onde:

$N_1$  – número de átomos no estado excitado;

$N_0$  – número de átomos no estado fundamental;

$p_1/p_0$  – razão entre os pesos estatísticos dos estados excitado e fundamental;

$K$  – constante de "Boltzman" e

$T$  – Temperatura em "Kelvin".

A relação  $N_1/N_0$  depende da variação da energia  $\Delta E$  e da temperatura  $T$ . Às temperaturas da chama, a razão  $N_1/N_0$  é extremamente pequena. [12]

### 5.1.3. Lei de Lambert – Beer

A absorvância ( $A$ ) é dada pela expressão matemática da lei de "Lambert-Beer"

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = a C d \quad (3)$$

Onde:

$I_0$  – Intensidade do feixe da luz incidente;

$I_1$  – Intensidade do feixe da luz transmitida;

$C$  – concentração de átomos na chama;

$d$  – percurso óptico da radiação na chama ou comprimento da trajectória absorvente;

$a$  – absorptividade.

A equação (3) mostra que a absorvância é directamente proporcional à concentração do elemento na solução. A baixa concentração, existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração, mas a concentração elevada, a relação não é linear e pode afectar os resultados. [11, 12]

## 5.2. Aparelhagem

### 5.2.1. Espectrofotometria de absorção atômica com chama

A figura 3 representa o esquema dum espectrofótometro de absorção atômica com atomização por chama. [8, 21, 28]

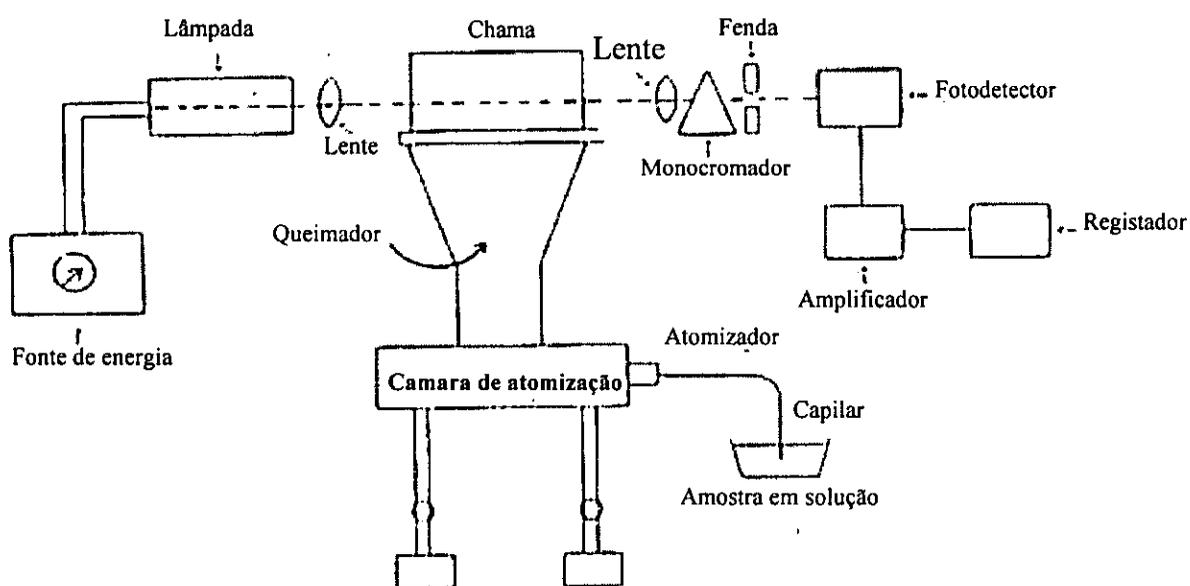


Fig. 3. Esquema dum "AAS" com atomização por chama. [8]

### 5.2.2. Funcionamento de um espectrofotómetro

A fonte luminosa, lâmpada de cátodo oco (LCO) ou de descarga sem eléctrodo, emite focalizando um espectro específico do elemento a analisar através da célula da amostra. A fonte da luz é modulada electronicamente ou conduzida mecanicamente 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.

O fotodetector detecta os fotões e converte-os num sinal eléctrico que é amplificado, medido e apresentado em unidades de absorção ou de concentração, se o aparelho assim estiver calibrado. [24, 30]

### 5.3. Componentes básicos de um "AAS"

Os componentes básicos de um espectrofotómetro de absorção atómica são:

- 1 - Sistema de emissão – consiste basicamente numa fonte de radiação que emite um espectro do elemento a analisar;
- 2 - Sistema de absorção – dispositivo envolvido na produção de átomos neutros por dissociação térmica das moléculas;
- 3 - Sistema de selecção – (filtros, monocromadores, prismas, fendas), refere-se somente ao equipamento para selecção espectral;
- 4 - Sistema de detecção e registo – (fotodetector, amplificador e registador), elementos electrónicos para a conversão dos fotões da luz num sinal eléctrico que pode ser amplificado e medido. [8]

### 5.3.1. Sistema de emissão

O sistema de emissão consiste basicamente numa fonte de radiação que emite um espectro que contém várias linhas espectrais de elevada intensidade e de estreita largura da banda do elemento em estudo.

A fonte de radiação usada em absorção atómica é a lâmpada de cátodo oco, é usada para um elemento ou para multielementos.

A figura 4 representa o esquema duma lâmpada de cátodo oco

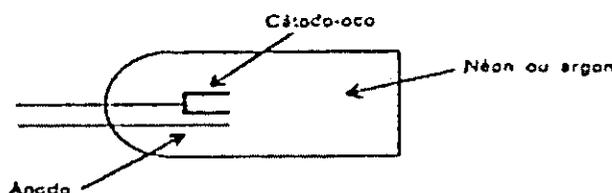


Fig. 4 – Representação esquemática de uma lâmpada de cátodo oco. [8]

Uma lâmpada de cátodo oco apresenta um excelente brilho e uma linha estável para a maior parte dos elementos. Contudo, para alguns elementos voláteis a intensidade da radiação é baixa e o tempo de vida das lâmpadas é muito curto comparando com as lâmpadas de descarga sem eléctrodo. Uma LCO possui um tempo de vida limitado porque o processo de emissão da radiação remove alguns átomos do cátodo.

Os componentes activos na lâmpada de cátodo oco são o cátodo (feito do material em estudo) e o ânodo, sendo o interior cheio do gás néon ou argon.

A intensidade da corrente eléctrica usada varia entre 5 – 100 mA e pode ser optimizada. As lâmpadas de cátodo oco necessitam de aquecimento, 15 – 30 minutos, para se estabilizarem. O tempo de vida é geralmente de 2.000 horas. [8, 24]

### 5.3.2. Sistema de absorção

O principal componente deste sistema de absorção é o vapor atómico que vai absorver parte da energia emitida pela fonte.

O sistema de absorção consiste na chama, no queimador, no nebulizador, capilares, reguladores e manómetros para o controlo da pressão dos gases e chaminé. [8]

### 5.3.3. Sistema de selecção

O sistema de selecção é o componente usado essencialmente para a selecção e direccionamento do espectro e é constituído pelo equipamento para selecção espectral (filtros, monocromadores, prismas, fendas).

O monocromador é uma rede de difracção, utilizada para isolar a risca de ressonância. [6, 8]

### 5.3.4. Sistema de detecção e registo

Consiste em componentes para fotodeteccção (fotodetectores não multiplicadores e fotomultiplicadores) e inclui todos os acessórios para alimentar o fotomultiplicador que gera um sinal que pode ser exibido de um modo digital ou em unidades de absorvância. As unidades de absorvância podem ser convertidas em unidades de concentraçao. [8, 11, 20]

## 5.4. Processos de atomizaçao

De um modo geral, no processo de produçao de átomos livres, temos a considerar: [8]

1. Nebulizador
2. Evaporaçao da soluçao na chama
3. Fusão e vaporizaçao
4. Ionizaçao

### 5.4.1. Nebulizaçao

Quase todos os espectrofotómetros de chama baseiam-se na nebulizaçao pneumática da amostra líquida; o aerossol é, assim, enviado em corrente constante, para a chama, onde se realiza a atomizaçao. O líquido é arrastado ao longo de um capilar, devido à diferenca de pressão gerada pela corrente gasosa a alta velocidade. O aerossol final é constituído por gotículas de diferentes dimensões. As gotas de diâmetro superior a 20 µm são rejeitadas e drenadas, e as restantes misturam-se com os gases da chama. [8]

#### 5.4.2. Evaporação da solução na chama

A evaporação do solvente na chama é um processo rápido onde se obtém partículas sólidas. A eficiência na evaporação do solvente depende de quatro factores:

- O tamanho das gotas – a evaporação é rápida na presença de gotas pequenas e uniformes;
- A natureza química do solvente – solventes voláteis evaporam mais rapidamente;
- A temperatura da chama – a velocidade de evaporação do solvente é tanto maior quanto maior for a temperatura da chama e
- A velocidade de aspiração da solução amostra. [5, 7]

#### 5.4.3. Fusão e vaporização

Após a evaporação da solução as partículas sólidas são calcinadas e posteriormente são fundidas e vaporizadas (ou volatilizadas). Durante a calcinação do sólido, as propriedades físico – químicas alteram-se devido à presença de elementos contaminantes e dos gases da chama.

A evaporação e fusão são processos rápidos devido ao facto de o ponto de ebulição do solvente e ponto de fusão do sólido serem muito mais baixos do que a temperatura da chama. A fase mais demorada é a vaporização ou volatilização do sólido.

Muitas das causas de interferências químicas ocorrem durante esta fase. [5, 7]

#### 5.4.4. Dissociação térmica

Em absorção atômica por chama geralmente é a chama que fornece a energia necessária para a dissociação das moléculas. Se a energia fornecida for suficiente, as moléculas dissociam-se em átomos livres.

O processo de dissociação pode ser representado por uma equação hipotética de equilíbrio.



caracterizado por uma constante de equilíbrio  $K_d$

$$K_d = P_M P_A / P_{MA} \quad (5)$$

Quando a pressão parcial de MA aumenta (vaporização) a dissociação é desfavorecida.

Entretanto, o equilíbrio da reacção (4) pode ser alterado por três factores que afectam a concentração de átomos do metal na chama:

- O anião com o qual o átomo do metal está associado;
- A temperatura da chama;
- A composição dos produtos de combustão, reacções secundárias e ionização. [6, 19]

#### 5.4.5. Ionização

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a ionização de átomos livres num vapor atômico pode considerar-se um mecanismo de dissociação de um átomo M num ião positivo e num electrão: [8]



Elementos que possuem um potencial de ionização baixo, são susceptíveis de se ionizarem, pelo que se deve adicionar um elemento com baixo potencial de ionização (Na ou K, por exemplo), que serve de tampão, deslocando o equilíbrio da reacção de ionização no sentido de átomos neutros.

### 5.5. Tipos de chama usados em absorção atômica

As chamas mais vulgarmente usadas em absorção atômica são: ar/acetileno (2300 °C) e óxido nitroso/acetileno (2750 °C).

No entanto, para a maioria dos elementos a chama ar/acetileno tem uma temperatura aproximada à da sua atomização; só em alguns casos ocorre a ionização (metais alcalinos e alcalino - terrosos). A chama é completamente transparente numa larga gama espectral, além de que a sua emissão é baixa.

Normalmente esta chama é usada com os gases numa relação próxima da estequiometria, ou fracamente oxidante, podendo, no entanto, usar-se a razão combustível – comburente noutras gamas, o que aumenta a sua aplicabilidade.

A combinação de gases ar/acetileno não é suficientemente quente para dissociar a maioria dos compostos formados nas chamas.

Um problema adicional é o dos elementos refractários que formam rapidamente óxidos estáveis.

A reacção principal para a chama ar/acetileno é:



A chama mais quente, a de óxido nitroso/acetileno é vantajosa para o caso de elementos que formam compostos refractários ou cuja volatilização é inibida por outras espécies presentes na amostra nebulizada.

Esta chama que, geralmente se usa com um ligeiro excesso de combustível (chama redutora) permite a determinação de cerca de 30 elementos que não se conseguem analisar numa chama ar/acetileno, em boas condições, por se formarem óxidos estáveis.

A reacção que ocorre na chama é a seguinte:



Com a correcta selecção dos parâmetros da chama, as interferências desaparecem ou são largamente reduzidas. [8, 12, 24]

## 5.6. Interferências

No método de absorção atômica as determinações são feitas fazendo-se comparações com padrões, daí que qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções de referência pode conduzir a uma interferência.

Dependendo das suas causas, as interferências podem ser químicas, de ionização, físicas, de fundo e espectrais. Os vários tipos de interferências, as razões do seu aparecimento e as possibilidades de sua eliminação, são apresentados nos itens 7.1 a 7.5. [8, 24, 30]

### 5.6.1. Interferências químicas

Do ponto de vista puramente teórico, uma interferência química é produzida pela formação de qualquer composto que evita, pelo menos parcialmente, a atomização dum dado elemento. Influencia de uma forma positiva ou negativa o número total de átomos livres formados na chama.

Em princípio pode considerar-se duas razões principais para a ocorrência das interferências químicas:

- ✓ A conversão da amostra em átomos não ser quantitativa, devido às dificuldades em fundir e vaporizar o composto;
- ✓ As moléculas não serem completamente dissociadas, ou os átomos livres reagirem espontaneamente com outros átomos ou radicais.

As interferências químicas na chama são principalmente provocadas pela formação de óxidos e hidróxidos, ou ocasionalmente, por carbetos e nitrilos. Por vezes, na chama aparecem interações de alguns elementos com outros devido à formação de óxidos duplos.

Além das interferências químicas provocadas pela chama ou pelo método de atomização em geral, há as que são provenientes das espécies presentes na solução matriz e que podem influenciar a atomização das espécies em estudo, em relação a uma solução de referência.

Há dois factores que têm grande importância nas interferências químicas, como o tamanho das gotas do aerossol e a velocidade de queima na chama. Além destes dois factores, há outros também importantes, como sejam a temperatura da chama que, se for muito baixa, não decompõe em quantidades apreciáveis as moléculas em átomos neutros, e a vizinhança química que, se não for apropriada, pode deslocar o equilíbrio entre os átomos e as moléculas para a formação destas últimas.

Muitas interferências químicas podem ser eliminadas aumentando a temperatura da chama ou alterando a vizinhança química dos átomos. Se estes métodos não são práticos ou desejáveis, estas interferências podem ser eliminadas quimicamente ou por adição da espécie interferente às soluções – padrão, ou formando uma ligação química do anião interferente com um outro catião adicionado em excesso à solução amostra, ou ainda protegendo o catião a determinar, por complexação. [8, 29, 30]

### 5.6.2. Interferências de ionização

Trata-se de um tipo especial de interferências químicas em que se dá a ionização de uma dada percentagem de átomos na chama.

Elementos com potencial de ionização inferior a 5,5 eV, são quase completamente ionizados numa chama de óxido nitroso/acetileno, conseqüentemente, há uma diminuição do número de átomos neutros disponíveis que podem absorver radiação ao comprimento de onda seleccionado.

Uma maneira de evitar esta interferência de ionização é baixar a temperatura da chama, que poderá, no entanto, aumentar as interferências químicas. Pode também adicionar-se ao elemento em estudo uma substância mais facilmente ionizável, céσιο ou potássio, para evitar esta interferência, o que faz aumentar a pressão parcial dos electrões, deslocando o equilíbrio para a formação dos átomos neutros. [8, 29, 30]

### 5.6.3. Interferências físicas

Várias propriedades físicas da solução afectam o valor da absorvância medida, em especial, a pressão de vapor e a tensão superficial que influenciam o tamanho das gotas. A adição de sais e ácidos pode impedir a evaporação do solvente. Gotas maiores resultam numa diminuição da quantidade de aerossol que atinge o queimador, uma vez que se depositam mais facilmente nas paredes da câmara de condensação.

De igual modo, todos os factores que provoquem um aumento da tensão superficial da solução contribuem para a produção de partículas nebulizadas mais pequenas, o que faz aumentar o caudal de aspiração. É essencial que a viscosidade dos padrões se aproxime, tanto quanto possível, do valor para a solução amostra.

Em princípio, as interferências físicas podem ser eliminadas diluindo a amostra ou transferindo a matriz da amostra para os padrões, o que nem sempre é possível. Também se pode usar o método de adição padrão. As substâncias orgânicas, de um modo geral, são capazes de aumentar o valor da absorvância. [8]

#### 5.6.4. Interferências de fundo

Há duas razões fundamentais para este tipo de interferência: a dispersão da luz por partículas sólidas na chama e a verdadeira absorção por moléculas ou radicais provenientes principalmente da matriz da amostra. Este tipo de interferência provoca um aumento do sinal, portanto da absorvância.

O melhor modo de evitar as interferências de absorção molecular seria aumentar a temperatura da chama, evitando assim a formação de moléculas interferentes o que, no entanto, nem sempre é um método prático. Outro método de evitar este tipo de interferências é usar um espectrofotômetro de duplo feixe, com duas lâmpadas, a de cátodo oco e uma de fonte contínua, como a de deutério em que a radiação da primeira lâmpada e a de fonte contínua passam alternadamente através da chama ou câmara de grafite. [8]

#### 5.6.5. Interferências espectrais

Este tipo de interferências é praticamente impossível em absorção atômica, devido à modulação do feixe emitido pela lâmpada de cátodo oco e ao facto de o amplificador estar sintonizado para aquela modulação de frequência. Contudo, pode verificar-se se se usar lâmpadas de multielementos com combinações não muito apropriadas, de modo que se o monocromador do aparelho em questão não for adequado para separar a risca seleccionada do elemento em estudo, de riscas mais próximas de outros elementos presentes, incidem no detector simultaneamente várias riscas que não se conseguem separar.

Outra probabilidade de interferências espectrais é a sobreposição parcial de riscas de absorção, pois embora a largura a meia altura daquelas riscas seja de 0,003 – 0,006 nm, por vezes os flancos estendem-se numa zona bastante grande de comprimento de onda. [8]

## 5.7. Limitações em absorção atômica

### 5.7.1. Exactidão

A exactidão é determinada pela proximidade dos valores achados experimentalmente com os valores designados como teóricos ou certificados, ou ainda, comparando os valores determinados experimentalmente com os encontrados por métodos independentes de vários laboratórios certificados.

Como o método de absorção atômica é um método comparativo, a qualidade dos padrões tem uma influência considerável na exactidão devendo utilizar-se na sua preparação, metais muito puros.

Em geral, pode-se conseguir uma elevada exactidão em análises por absorção atômica, se não tivermos problemas de interferência causadas pela elevada concentração dos elementos que acompanham a solução em estudo. [8]

### 5.7.2. Precisão

Para controlar a reprodutibilidade em absorção atômica é necessário controlar todos os parâmetros instrumentais sujeitos a variabilidade: altura do queimador, largura da fenda, velocidade de aspiração, comprimento de onda, intensidade da corrente, fluxo do combustível e comburente.

Para se atingir uma boa precisão é preciso que o aparelho apresente reprodutibilidade nos seguintes aspectos.

- Boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;
- Reprodutibilidade de resultados de uma sessão de trabalho para outra. [8]

### 5.7.3. Sensibilidade (S)

A sensibilidade é a relação entre a absorvância (A) e a concentração (C) de um elemento e é descrita pela curva de calibração. Em qualquer ponto da curva a sensibilidade é descrita segundo a equação:

$$S = \frac{dA}{dC} \quad (9)$$

A sensibilidade depende geralmente da concentração do elemento presente. Quando a curva de calibração obedece à Lei de Lambert-Beer, a sensibilidade é independente da concentração do elemento. A sensibilidade recíproca  $S^*$  é definida como:

$$S^* = \frac{dC}{dA} \quad (10)$$

que corresponde à concentração do elemento (em  $\mu\text{g} / \text{ml}$ ) que dá uma absorvância de 0.0044 (1% absorção). [8, 14, 19]

### 5.7.4. Limite de detecção (LD)

Limite de detecção é a concentração do elemento que dá um sinal igual ao sinal do branco, mais três desvios padrão do branco, numa série de 10 determinações. [8, 15, 32]

$$LD = \frac{(3s_{y/x})}{b} \quad (11)$$

Onde:

b – declive do gráfico de calibração

LD – limite de detecção

$s_{y/x}$  – desvio padrão dos resíduos

### 5.7.5. Vantagens e desvantagens do método de "FAAS"

As vantagens e desvantagens para o método de absorção atômica são: [8, 30]

#### Vantagens

- Fácil aplicação experimental
- Boa sensibilidade
- Específico, selectivo, rápido
- Relativamente barato

#### Desvantagens

- Destrutivo
- Exige volume apreciável
- Exige boa optimização dos parâmetros

### 5.8. Método de calibração

Na espectrofotometria de absorção atômica são usadas duas técnicas de calibração, ou seja, a calibração normal e a adição - padrão. O método de adição padrão apresenta desvantagens pelo facto de cada curva ser válida na determinação de um elemento para uma única amostra e exige quantidades razoáveis de amostra. [8]

#### 5.8.1. Método de calibração normal

O método de calibração normal é o mais prático, pode ser usado na determinação de um dado elemento em várias amostras e exige-se no mínimo 10 ml de solução. Esta técnica é usada quando a matriz da amostra é conhecida.

As soluções - padrão (geralmente três a cinco), assim como o branco são preparadas para estabelecer uma curva que cobre o intervalo de concentração do elemento em estudo. A curva de calibração é obtida mediante a leitura das soluções - padrão e a concentração da amostra é determinada por interpolação. A curva obtida pode ser linear ou parcialmente encurvada. [8, 16, 24]

## 6. Parte experimental

### 6.1. Reagentes, material e equipamento

#### 6.1.1. Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes

Ácido nítrico concentrado,  $\text{HNO}_3$  a 55% AAR da SMM Chemicals;

Ácido perclórico concentrado,  $\text{HClO}_4$  a 70% AAR da SMM Chemicals;

Ácido fluorídrico concentrado, HF a 48% Pro analysi, da MERCK;

Solução-padrão de Zinco a 1000 ppm de Zn em 2% de HCl de Ventron Division da Alfa Products;

Solução-padrão de Chumbo a 1000 ppm de Pb em 1N de  $\text{HNO}_3$  da SMM Instruments (PTY) LTD.

#### 6.1.2. Material

- Copos de Teflon de 100 ml
- Balões volumétricos de 25, 50, 100, 250 e 500 ml
- Frascos de polietileno
- Pipetas graduadas de 1, 2, 5 e 10 ml
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 e 10 ml
- Micropipetas de 1000, 500, 100 e 50  $\mu\text{l}$

#### 6.1.3. Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica “Shimadzu” da Kyoto Japan, modelo AA – 6800, atomização por chama.
- Balança analítica com a precisão de 0,0001g, modelo XE – 100
- Placa de aquecimento
- Estufa

## 6.2. Procedimento

### 6.2.1. Lavagem do material

O material usado neste trabalho seguiu o seguinte tratamento:

- ❖ Lavagem usando água da torneira com detergente
- ❖ Lavagem com água destilada e secagem na estufa

### 6.2.2. Dissolução das amostras e dos materiais de referência

O primeiro passo na análise consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado com vista à preparação da solução para a determinação espectrofotométrica. A maneira de dissolução da amostra para posterior análise depende da natureza da amostra e do método a ser usado na determinação do constituinte desejado.

Na escolha do método, é preciso dar particular atenção aos seguintes aspectos:

- o método escolhido deve assegurar a completa dissolução da amostra;
- o método deve ser eficiente e, na medida do possível, simples e rápido;
- o método não deve atacar o recipiente em que a amostra será tratada;
- o método não deve causar qualquer perda do constituinte interessado;
- o método não deve envolver a introdução da espécie a determinar, bem como de qualquer substância interferente, a menos que possa ser facilmente removida;
- o método não deve introduzir uma quantidade excessiva de sais, ainda que relativamente inertes.

Existem numerosos métodos para a decomposição de diferentes materiais e a subsequente preparação da solução para análise.

- ❖ Dissolução em ácidos minerais ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HCl}$ )
- ❖ Fusão ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )

O ataque com ácidos apresenta, muitas vezes, a vantagem de permitir a eliminação relativamente fácil do excesso do reagente mediante a volatilização. Além disso, o tratamento com ácidos costuma apresentar menos perigo de contaminação proveniente da dissolução do recipiente usado na operação do que nos processos à base de fusões.

Os diversos tipos de fusões são muito eficientes, mas quase sempre implicam a introdução de quantidades consideráveis de substâncias estranhas na solução.

A eficiência dos diferentes tipos de fusões deve-se à elevada temperatura a que se processa o ataque (400 a 1100 °C). A principal desvantagem encontrada nos vários tipos de fusões é a quantidade relativamente grande do fundente requerido, frequentemente dez vezes maior do que o peso da amostra a decompor. Assim, é uma possível fonte de contaminação, a menos que seja excessivamente puro. [10, 18]

No presente trabalho, a dissolução das amostras e dos materiais de referência foi feita usando o ataque com a mistura ácida.

A tabela 5 apresenta o estudo conduzido no sentido de investigar a possibilidade de diminuir a quantidade de ácidos gastos na dissolução de uma amostra de granito a partir da proporção (1 : 4 : 5) em (H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub>), usada em trabalhos anteriores. [27]

Nos casos estudados, o uso de 1,0 ml da mistura (0,5 : 1 : 2) resultou em um número maior de evaporações do que com 2,0 ml. A condição indicada na última fila da tabela foi escolhida por reduzir mais a quantidade dos ácidos gastos.

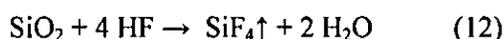
Tabela 5 - Dissolução das amostras

Massa (g)	Proporção (H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub> :HClO <sub>4</sub> )	V mistura ácida (ml)	V HF (ml)	V HNO <sub>3</sub> (ml)	V final	Nº de evaporações
0.1000	1 : 4 : 5	2	3.0	0.3	100	2
0.1000	0.5 : 1 : 3	1	3.0	0.3	100	> 3
0.1000	0.5 : 1 : 3	2	3.0	0.3	100	3
0.1000	0.5 : 1 : 2	1	3.0	0.3	100	> 3
0.1000	0.5 : 1 : 2	2	3.0	0.3	100	3

V - Volume

A dissolução das amostras e dos materiais de referência seguiu a seguinte ordem de solubilização:

1. Pesar cerca de 0.5000gr de cada amostra de granitos, para um copo de teflon, usando o papel de alumínio numa balança analítica;
2. Transferir a amostra para um cadinho de Teflon e humedecer com água destilada;
3. Adicionar 5.0 ml da mistura ácida, H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub> na proporção (0.5 : 1 : 2), depois tratar a amostra com 4.0 ml de HF concentrado a 48 % com a finalidade de eliminar o silício em forma de SiF<sub>4</sub> durante a evaporação, cuja equação ilustrativa é a seguinte:



4. Usando a placa de aquecimento e dentro do nicho, aquecer a mistura com evaporação até à secura (até cessar a libertação dos vapores brancos de ácidos);
5. Repetir as operações 3 e 4;
6. Juntar ao residuo 0.8 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado para a decomposição da matéria orgânica e inorgânica e para descorar a solução – amostra;
7. Dissolver em água destilada lavando várias vezes o cadinho para um balão volumétrico de 50 ml e no fim guardar em frascos de polietileno.

Os materiais de referência GA e GH foram também preparados usando o mesmo procedimento.

Cada amostra e material de referência foi preparado em duplicado.

#### Mistura ácida

Toma-se 10 ml de água destilada, adiciona-se 20 ml de ácido nítrico concentrado e agita-se muito bem. Junta-se cuidadosamente a esta mistura, 40 ml do ácido perclórico concentrado e agita-se novamente. Guarda-se em frasco de polietileno.

### 6.2.3. Preparação das soluções - padrão

#### Preparação da solução intermediária de 100 ppm de Pb

$$C_i = 1000 \text{ ppm}$$

$$V_i = ?$$

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i} = \frac{100 \times 25}{1000} = 2.5 \text{ ml}$$

$$C_f = 100 \text{ ppm}$$

$$V_f = 25.0 \text{ ml}$$

Onde:

$C_i$  = concentração inicial

$C_f$  = concentração final

$V_i$  = volume inicial

$V_f$  = volume final

Pipetar 2.5 ml da solução "stock" de 1000 ppm de Pb para um balão volumétrico de 25 ml e perfazer o volume com água destilada.

Fez-se o mesmo procedimento para a solução intermediária de Zn.

#### Soluções - padrão de Pb

Padrão com 0,2 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 0,2 \text{ ppm} \times 50.0 \text{ ml}$	$V = 0,10 \text{ ml}$
Padrão com 0,5 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 0,5 \text{ ppm} \times 50.0 \text{ ml}$	$V = 0,25 \text{ ml}$
Padrão com 1,0 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 1,0 \text{ ppm} \times 50.0 \text{ ml}$	$V = 0,50 \text{ ml}$

Neste caso, pipetam-se 0,10, 0,25 e 0,50 ml para três balões volumétricos de 50 ml e obtém-se respectivamente 0,2; 0,5 e 1,0 ppm de Pb.

**Soluções - padrão de Zn**

Padrão com 0,2 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 0,2 \text{ ppm} \times 50,0 \text{ ml}$	$V = 0,10 \text{ ml}$
Padrão com 0,5 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 0,5 \text{ ppm} \times 50,0 \text{ ml}$	$V = 0,25 \text{ ml}$
Padrão com 1,0 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 1,0 \text{ ppm} \times 50,0 \text{ ml}$	$V = 0,50 \text{ ml}$
Padrão com 1,5 ppm de concentração	$100 \text{ ppm} \times V = 1,5 \text{ ppm} \times 50,0 \text{ ml}$	$V = 0,75 \text{ ml}$

Neste caso, pipetam – se 0,10; 0,25; 0,50 e 0,75 ml para quatro balões volumétricos de 50 ml e obtém-se respectivamente 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5 ppm de Zn.

✓ **Tabela 6 – Quadro – resumo da preparação de soluções – padrão de Pb e Zn**

Padrão	Concentração (ppm)	V (ml) HNO <sub>3</sub> 55%	Volume total da solução
0.2 ppm de Pb	0.2	0.8	50.0
0.5 ppm de Pb	0.5	0.8	50.0
1.0 ppm de Pb	1.0	0.8	50.0
0.2 ppm de Zn	0.2	0.8	50.0
0.5 ppm de Zn	0.5	0.8	50.0
1.0 ppm de Zn	1.0	0.8	50.0
1.5 ppm de Zn	1.5	0.8	50.0

V - volume

**6.3. Parâmetros instrumentais**

A tabela 7 apresenta os parâmetros instrumentais para a determinação de Pb e Zn, usados neste trabalho com a chama ar/acetileno. Das condições básicas [21] fez-se a alteração do fluxo de ar de 10 para 8 l/min para a determinação do Zn. Na determinação do Pb alterou-se a altura do queimador de 7 para 10 mm.

**Tabela 7 - Parâmetros instrumentais usados na determinação dos elementos em estudo. [20, 23]**

Parâmetro	Elemento	
	Zn	Pb
Comprimento de onda (nm)	213,58	216.74
Corrente da lâmpada (mA)	8	12
Intervalo de trabalho (ppm)	0.01 – 2.00	0.1 – 30
Largura da fenda (mm)	0.5	0.5
Fluxo de ar (l/min)	8	10
Fluxo de acetileno (l/min)	2	2
Altura do queimador (mm)	7	10
Volume de aspiração (l/min)	6	6
Tempo de aspiração (seg)	10	10

Para a escolha do intervalo de trabalho é necessário prever a concentração aproximada do elemento a determinar. Pesou-se 0.5000 gramas da amostra que foi dissolvida num volume de 50 mililitros.

**Material de referência GA** – o valor certificado é de 30  $\mu\text{g/g}$  para o Pb e 80  $\mu\text{g/g}$  para Zn. [9]

0.5 g da amostra contém 15  $\mu\text{g}$  de Pb e 40  $\mu\text{g}$  de Zn. As concentrações dos dois elementos em 50 ml serão:

15 $\mu\text{g}/50\text{ml}$  = 0.3 ppm de Pb na solução

40 $\mu\text{g}/50\text{ml}$  = 0.8 ppm de Zn na solução

**Material de referência GH** – o valor certificado é de 45  $\mu\text{g/g}$  para o Pb e 55  $\mu\text{g/g}$  para o Zn. [9]

De modo análogo para o material de referência GH obteve-se:

Pb = 0.45 ppm de Pb na solução

Zn = 0.55 ppm de Zn na solução

Tendo em conta os dados acabados de referir escolheu-se o intervalo de 0.2 a 1.0 ppm para preparação de padrões na determinação de Pb e de 0.2 a 1.5 ppm na determinação de Zn.

## 7. Apresentação dos resultados

### 7.1. Tratamento estatístico dos resultados

A concentração de cada elemento determinou-se por interpolação na respectiva curva de calibração e o teor em  $\mu\text{g/g}$  foi deduzido através da fórmula 11:

$$\mu\text{g/g} = \frac{\mu\text{g/ml} \times V}{m} \quad (13)$$

Onde:

$\mu\text{g/g}$  - concentração do elemento na solução amostra

V - volume da solução em mililitros

m - massa da amostra em gramas

As figuras 1 e 2 representam os gráficos de curvas de calibração normal para os elementos em estudo nas diferentes condições analíticas (intervalo de trabalho, concentração dos padrões e nas amostras e o meio em que as soluções se encontram) e instrumentais (comprimento de onda, corrente da lâmpada, largura da fenda, fluxo de combustível – comburente e altura do queimador).

O pacote informático instalado no computador do instrumento dá diferentes opções da curva de calibração. Estas opções representam funções matemáticas que ajustam os dados experimentais à melhor curva que permite estabelecer a relação existente entre a absorvância e a concentração. São elas:

Equação de 1ª ordem:  $Y = ax + b$

Equação de 2ª ordem:  $Y = ax + bx^2$  (14)

Equação de 3ª ordem:  $Y = ax + bx^2 + cx^3$

Durante a construção dos gráficos, o melhor ajuste para o elemento Zn correspondeu à equação de 1ª ordem, pois comparando os resultados obtidos com os recomendados do material de referência o erro relativo foi de 2,4% (para a de 2ª ordem o erro relativo foi de 3,7% e para a de 3ª ordem o erro relativo foi de 5,0%).

Para o elemento Pb usou-se a equação de 2ª ordem, com o erro relativo de 8,2% (para a de 1ª ordem o erro relativo foi de 8,7% e para a de 3ª ordem o erro relativo foi de 13,7%).

Estas condições podem ser confirmadas pelos gráficos de calibração das figuras 2.1 e 3.1 dos anexos 2 e 3 que mostram respectivamente, uma curva para o Pb e uma recta para o Zn.

O erro relativo foi calculado pela fórmula 13:

$$Er = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (15)$$

O desvio padrão relativo é obtido pela fórmula 14:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (16)$$

#### Desvio padrão

O cálculo do desvio padrão é feito segundo a fórmula 15:

$$s = \bar{x} * s_R \quad (17)$$

$s_R$  é o desvio padrão resultante das duas réplicas e calculado a partir do somatório dos quadrados dos valores de "RSD" das duas réplicas. [14, 18]

#### O intervalo de confiança

Como o valor verdadeiro não pode ser exactamente determinado, há necessidade de se usar em seu lugar um valor que possa ser aceite, com indicação do intervalo de confiança que irá incluir o valor verdadeiro.

Os limites de confiança para os valores experimentais foram calculados pela fórmula 16:

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

Onde:

$\bar{x}$  – média das concentrações

t – t de student que é um valor tabelado

s – desvio padrão das concentrações

n – número de réplicas

As tabelas 8 e 9 apresentam os teores obtidos para o Pb e Zn no material de referência GA, incluindo o erro relativo, sem o uso da lâmpada de deutério. Estes resultados apresentam um valor da "%Er" muito elevado comparativamente com os obtidos com o uso da lâmpada de deutério, conforme as tabelas 9 e 10.

Uso da lâmpada de deutério – usa-se um espectrofotômetro de duplo feixe, com duas lâmpadas, a de cátodo oco e uma de fonte contínua, como a de deutério em que a radiação da primeira lâmpada e a da fonte contínua passam alternadamente através da chama com o objectivo de evitar as interferências de absorção molecular. [8]

**Tabela 8** – Teores obtidos para o Pb no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), sem o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GA (1)	60.43	2.7524	$30 \pm 3$	56.5
1ª ordem	GA (2)	67.76	2.6032	$30 \pm 3$	
2ª ordem	GA (1)	51.29	2.7524	$30 \pm 3$	35.4
2ª ordem	GA (2)	59.61	2.6032	$30 \pm 3$	
3ª ordem	GA (1)	53.87	2.7524	$30 \pm 3$	44.5
3ª ordem	GA (2)	64.43	2.6032	$30 \pm 3$	

GA (1), GA (2) – réplicas

**Tabela 9** – Teores obtidos para o Zn no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), sem o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GA (1)	106.25	0.3147	$80 \pm 10$	23.2
1ª ordem	GA (2)	104.04	0.5205	$80 \pm 10$	
2ª ordem	GA (1)	105.73	0.3147	$80 \pm 10$	22.5
2ª ordem	GA (2)	103.48	0.5205	$80 \pm 10$	
3ª ordem	GA (1)	103.78	0.3147	$80 \pm 10$	20.3
3ª ordem	GA (2)	101.59	0.5205	$80 \pm 10$	

GA (1), GA (2) – réplicas

**Tabela 10** – Teores obtidos para o Pb no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), com o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GA (1)	40.21	2.6072	$30 \pm 3$	8.7
1ª ordem	GA (2)	38.90	1.1956	$30 \pm 3$	
2ª ordem	GA (1)	<b>28.96</b>	<b>2.6072</b>	<b><math>30 \pm 3</math></b>	8.2
2ª ordem	GA (2)	<b>27.88</b>	<b>1.1956</b>	<b><math>30 \pm 3</math></b>	
3ª ordem	GA (1)	23.73	2.6072	$30 \pm 3$	13.7
3ª ordem	GA (2)	21.56	1.1956	$30 \pm 3$	

GA (1), GA (2) – réplicas

**Tabela 11** – Teores obtidos para o Zn no material de referência GA, incluindo o erro relativo (Er), com o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GA (1)	<b>84.00</b>	<b>0.2566</b>	<b><math>80 \pm 10</math></b>	2.4
1ª ordem	GA (2)	<b>80.17</b>	<b>0.7411</b>	<b><math>80 \pm 10</math></b>	
2ª ordem	GA (1)	82.92	0.2566	$80 \pm 10$	3.7
2ª ordem	GA (2)	79.04	0.7411	$80 \pm 10$	
3ª ordem	GA (1)	81.64	0.2566	$80 \pm 10$	5.0
3ª ordem	GA (2)	78.07	0.7411	$80 \pm 10$	

GA (1), GA (2) – réplicas

Nas tabelas 12 e 13 estão apresentados os resultados de Pb e Zn obtidos experimentalmente para o material de referência GH. Nas mesmas tabelas são apresentados o tipo de função usado, o erro relativo (Er) e o desvio padrão relativo. Os resultados a considerar para os testes estatísticos foram os da equação de 2ª ordem para o Pb e de 1ª ordem para o Zn, por estes apresentarem a "%Er" mais baixa.

**Tabela 12** – Teores obtidos para o Pb no material de referência GH, incluindo o erro relativo (Er), com o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GH (1)	56.93	1.2112	$45 \pm 4.4$	10.1
1ª ordem	GH (2)	55.61	1.9397	$45 \pm 4.4$	
2ª ordem	GH (1)	<b>43.22</b>	<b>1.2112</b>	<b><math>45 \pm 4.4</math></b>	4.0
2ª ordem	GH (2)	<b>41.93</b>	<b>1.9397</b>	<b><math>45 \pm 4.4</math></b>	
3ª ordem	GH (1)	40.08	1.2112	$45 \pm 4.4$	4.7
3ª ordem	GH (2)	38.04	1.9397	$45 \pm 4.4$	

GH (1), GH (2) – réplicas

Tabela 13 – Teores obtidos para o Zn no material de referência GH, incluindo o erro relativo (Er), com o uso da lâmpada de deutério. [9]

Tipo de função	Material de referência	Teor ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )	Er (%)
1ª ordem	GH (1)	55.91	0.5659	55 $\pm$ 5	1.2
1ª ordem	GH (2)	55.78	0.3744	55 $\pm$ 5	
2ª ordem	GH (1)	54.72	0.5659	55 $\pm$ 5	2.6
2ª ordem	GH (2)	54.60	0.3744	55 $\pm$ 5	
3ª ordem	GH (1)	55.73	0.5659	55 $\pm$ 5	1.5
3ª ordem	GH (2)	55.61	0.3744	55 $\pm$ 5	

GH (1), GH (2) – réplicas

### Exemplo de cálculo do intervalo de confiança e do erro relativo

Fez-se o cálculo para o Pb no material de referência GA

#### 1ª réplica

Conc = 0,2906  $\mu\text{g/ml}$  (obtida do aparelho)

m = 0,5017g

V = 50 ml

%RSD = 2,6072

$\mu = 30 \pm 3$

$$\text{Conc}(\mu\text{g/g}) = \frac{0.2906 \times 50}{0.5017} = 28.96 \mu\text{g/g}$$

$$\text{Conc}(\mu\text{g/g}) = \frac{0.2803 \times 50}{0.5027} = 27.88 \mu\text{g/g}$$

$$S_1 = \frac{\%RSD \times \bar{x}}{100\%} = 0.74 \quad S_2 = \frac{\%RSD \times \bar{x}}{100\%} = 0.34$$

$$s = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} = 0,81$$

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = 28.42 \pm 7.28 \quad t_{crit} = t(p = 0.05; 2T; \nu = 1) = 12.71$$

s – é o desvio padrão resultante

#### 2ª réplica

Conc = 0,2803  $\mu\text{g/ml}$  (obtida do aparelho)

m = 0,5027g

V = 50 ml

%RSD = 1,1956

$\mu = 30 \pm 3$

$$\bar{x} = 28.42$$

segundo o mesmo procedimento fez-se o cálculo para o Pb no material de referência GH e para o Zn nos dois materiais de referência GA e GH, conforme se indica na tabela 14.

Tabela 14 – Teores obtidos para o Pb e Zn nos materiais de referência, usados para cálculos estatísticos. [9]

Material de referência	Elemento	Teor 1 (µg/g)	Teor 2 (µg/g)	Média $\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$ (µg/g)	Valor recomendado (µg/g)	Erro relativo, Er (%)
GA	Pb	28.96	27.88	28.42±7.28	30±3	8.2
GA	Zn	84.00	80.17	82.08±5.78	80±10	2.4
GH	Pb	43.22	41.93	43.57±8.99	45±4.4	4.0
GH	Zn	55.91	55.78	55.85±3.44	55±5	1.2

Teor 1 e Teor 2 – réplicas

As tabelas 15 e 16 apresentam os teores dos elementos Pb e Zn nas amostras com indicação do intervalo de confiança da média.

Tabela 15 – Teores do Pb nas amostras.

Amostra	Teor 1 (µg/g)	Teor 2 (µg/g)	Média $\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$ (µg/g)
MS – 08	25.43	30.41	27.92±16.72
MS – 12	21.49	22.93	22.21±18.96
MS – 19	19.14	19.33	19.23±9.44
MS – 23	10.62	11.37	11.00±8.60
MS – 25	17.28	15.06	16.17±11.08
MS – 30	19.03	20.54	19.79±14.03

Teor 1 e Teor 2 – réplicas

Tabela 16 – Teores do Zn nas amostras.

Amostra	Teor 1 (µg/g)	Teor 2 (µg/g)	Média $\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$ (µg/g)
MS – 08	12.55	13.76	13.66±1.44
MS – 12	44.8	36.18	45.53±2.70
MS – 19	40.91	41.08	40.99±3.24
MS – 23	37.39	37.35	37.37±2.16
MS – 25	53.90	57.65	55.77±4.58
MS – 30	43.21	37.97	40.59±4.67

Teor 1 e Teor 2 – réplicas

## 7.2. Comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados nos materiais de referência.

Aplicou-se o teste-t de comparação de valores experimentais com os recomendados nos materiais de referência GA e GH. Neste caso aplica-se um teste de significância onde estamos a testar a veracidade de uma hipótese denominada hipótese nula  $H_0$ . Como o próprio nome indica, ela é formulada no sentido de que não existe diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado. Se  $t_{cal} < t_{crit}$ , aceita-se a hipótese nula  $H_0$ , e se  $t_{cal} > t_{crit}$ , rejeita-se  $H_0$ , aceitando-se então a hipótese alternativa  $H_A$ , o que significaria haver diferenças significativas.

Neste caso, comparou-se o  $t_{cal}$  e o  $t_{crit}$  que é um valor tabelado. A um nível de confiança de 95%  $t_{crit} = 12,71$ . Os valores de  $t_{cal}$  foram iguais a 2,76 e 2,02 para o Pb e de 4,60 e 3,16 para o Zn, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH.

O valor de  $t_{cal}$  foi obtido segundo a fórmula 17:

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s / \sqrt{n}} \quad (19)$$

Onde:

$t_{cal}$  - t calculado

$\bar{x}$  - teor médio

$\mu$  - valor recomendado

s - desvio padrão das concentrações

n - número de réplicas

Apresenta-se em seguida os cálculos para a comparação dos teores obtidos com valores recomendados nos materiais de referência GA e GH.

$$t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=1) = 12.71$$

**Cálculo para o Pb no material de referência GA**

Réplica	teor	$\bar{x} = 28.42 \mu\text{g/g}$	$\mu = 30 \mu\text{g/g}$
1	28.96 $\mu\text{g/g}$	$s = 0.81$	
2	27.88 $\mu\text{g/g}$	$n = 2$	

$$t_{cal} = \frac{|28.42 - 30.00|}{0.81/\sqrt{2}}$$

$$= 2.76$$

$$t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=1) = 12.71$$

como  $t_{cal} < t_{crit}$  aceita-se  $H_0$ , isto é, com um nível de confiança de 95%, a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente.

**Cálculo para o Pb no material de referência GH**

Réplica	teor	$\bar{x} = 43.57 \mu\text{g/g}$	$\mu = 45 \mu\text{g/g}$
1	44.22 $\mu\text{g/g}$	$s = 1.00$	
2	44.92 $\mu\text{g/g}$	$n = 2$	

$$t_{cal} = \frac{|43.57 - 45.00|}{1.00/\sqrt{2}}$$

$$= 2.02$$

$$t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=1) = 12.71$$

como  $t_{cal} < t_{crit}$  aceita-se  $H_0$ , isto é, com um nível de confiança de 95%, a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente.

**Cálculo para o Zn no material de referência GA**

Réplica	teor	$\bar{x} = 82.08 \mu\text{g/g}$	$\mu = 80 \mu\text{g/g}$
1	84.00 $\mu\text{g/g}$	$s = 0.64$	
2	80.17 $\mu\text{g/g}$	$n = 2$	

$$t_{cal} = \frac{|82.08 - 80.00|}{0.64 / \sqrt{2}}$$

$$= 4.60$$

$$t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=1) = 12.71$$

como  $t_{cal} < t_{crit}$  aceita-se  $H_0$ , isto é, com um nível de confiança de 95%, a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente.

**Cálculo para o Zn no material de referência GH**

Réplica	teor	$\bar{x} = 55.85 \mu\text{g/g}$	$\mu = 55 \mu\text{g/g}$
1	55.91 $\mu\text{g/g}$	$s = 0.38$	
2	55.78 $\mu\text{g/g}$	$n = 2$	

$$t_{cal} = \frac{|55.85 - 55.00|}{0.38 / \sqrt{2}}$$

$$= 3.16$$

$$t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=1) = 12.71$$

como  $t_{cal} < t_{crit}$  aceita-se  $H_0$ , isto é, com um nível de confiança de 95%, a média obtida experimentalmente e o valor recomendado não diferem significativamente.

A tabela 17 apresenta o resumo dos dados calculados e tabelados usados na comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados nos materiais de referência.

**Tabela 17** – Quadro resumo da comparação dos resultados obtidos com valores recomendados nos materiais de referência GA e GH.

Elemento	Referência	$t_{cal}$	$t_{crit}$	v
Pb	GA	2.76	12.71	1
Pb	GH	2.02	12.71	1
Zn	GA	4.60	12.71	1
Zn	GH	3.16	12.71	1

v – graus de liberdade

### 7.3. Comparação dos resultados obtidos nas amostras por "FAAS" com os previamente obtidos por "ICP - MS".

A tabela 18 apresenta os valores considerados na comparação dos dois métodos "FAAS" e "ICP - MS" [28] para as 6 amostras analisadas, usando a regressão linear, onde o método "ICP - MS" é tomado como base de comparação, enquanto que o "FAAS" é o método a comparar.

**Tabela 18** – Valores a considerar na comparação dos dois métodos "FAAS" e "ICP - MS"

"ICP - MS"			"FAAS"	
Amostra	Pb	Zn	Pb	Zn
MS - 08	26.00	12.00	27.92	13.66
MS - 12	21.00	38.00	22.21	45.53
MS - 19	20.00	38.00	19.23	41.00
MS - 23	12.00	33.00	11.00	37.40
MS - 25	14.00	52.00	16.17	55.78
MS - 30	20.00	44.00	19.79	40.59

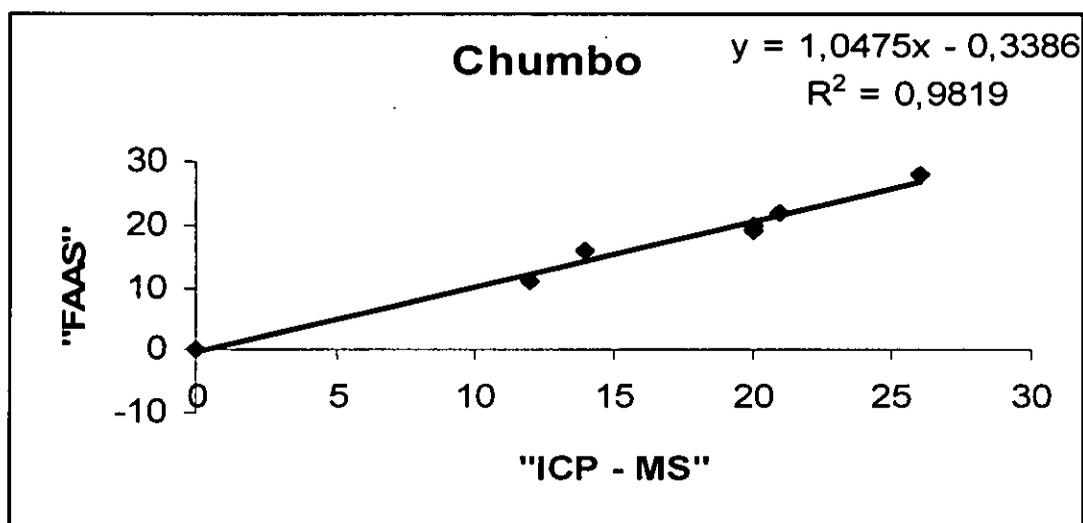


Fig. 5 - Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" na determinação de Pb

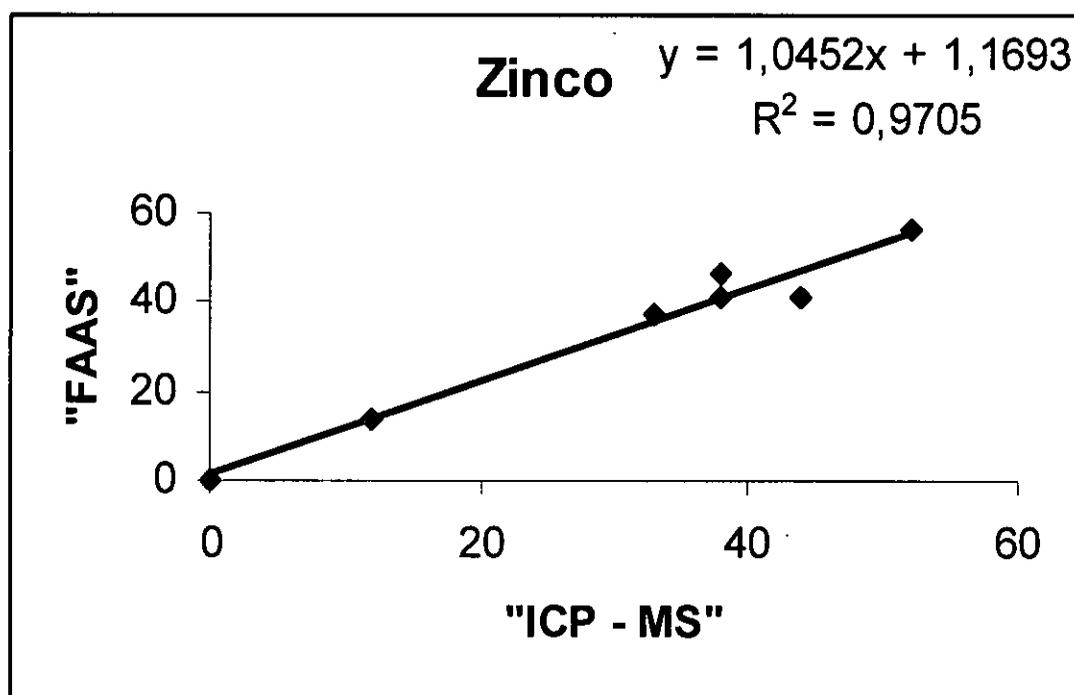


Fig. 6 - Comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" na determinação de Zn

As figuras 5 e 6 mostram a comparação dos resultados obtidos por "FAAS" e "ICP - MS" na determinação de Pb e Zn. Delas pode-se concluir que os pontos estão próximos da linha de regressão e o valor de "r" é próximo de 1, o que significa haver uma boa correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos.

**Dados estatísticos de calibração para o Pb e Zn**

A partir da função estatística "LINEST" na aplicação "Excel" tirou-se os valores de "a", "b", "s<sub>a</sub>", "s<sub>b</sub>", "r<sup>2</sup>" e "s<sub>y/x</sub>" para estabelecer os limites de confiança de "a" e de "b" e testar se "a" inclui o valor zero e se "b" inclui o valor um. Neste caso, foram usadas as equações 18 e 19.

**Tabela 19 – Dados estatísticos de calibração para o Pb e Zn**

Elemento	a	b	s <sub>a</sub>	s <sub>b</sub>	r <sup>2</sup>	s <sub>y/x</sub>
Pb	-1.13996	1.089909	2.508108	0.129317	0.946691	1.467811
Zn	2.890323	0.98824	5.129265	0.134231	0.932552	4.055549

$$a \pm t s_a \quad (20)$$

$$b \pm t s_b \quad (21)$$

A tabela 19 apresenta os limites de confiança de "a" e de "b".

t – crítico será:  $t_{crit} = t(p=0.05, 2T, v=5) = 2.57$

Conclui-se que para o elemento Pb e Zn, os limites de confiança de "a" e de "b" incluem o valor zero e um respectivamente, indicando não haver desvios significativos na determinação destes elementos pelos dois métodos.

**Tabela 20 – Limites de confiança de "a" e de "b"**

Elemento	a ± t s <sub>a</sub>	B ± t s <sub>b</sub>	t <sub>crit</sub>	v
Pb	- 1.14±6.45	1.09±0.3	2.57	5
Zn	2.89±13.18	0.99±0.34	2.57	5

t<sub>crit</sub> - t crítico (valor tabelado)

v - n° de graus de liberdade

A tabela 21 apresenta o resumo dos dados usados para cálculo do limite de detecção a partir da fórmula (9). Conforme se vê da tabela 17, as concentrações em ( $\mu\text{g/g}$ ) variam de 11 a 28 para o Pb e de 14 a 56 para o Zn.

**Tabela 21** – Valores de " $s_{y/x}$ ", "b" e LD para os elementos analisados

Elemento	$s_{y/x}$	b	LD ( $\mu\text{g/g}$ )
Pb	1.467811	1.089909	0.3559
Zn	4.055549	0.98824	12.31

$s_{y/x}$  – desvio padrão dos resíduos

b - declive

LD – limite de detecção

## 8. Discussão dos resultados

### 8.1. Dissolução das amostras

Fez-se um estudo (tabela 4) com o objectivo de diminuir a quantidade de ácidos gastos na dissolução de uma amostra de granito, alterando-se a proporção da mistura ácida a partir de (1 : 4 : 5) em (H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub>), usada em trabalhos anteriores. Foram estudados quatro casos em que a proporção foi alterada para (0,5 : 1 : 3) e (0,5 : 1 : 2) e o volume da mistura ácida de 1 ml e 2 ml.

Adicionando-se 1 ml resultou em um número maior de evaporações do que com 2 ml.

Foi escolhida a proporção (0,5 : 1 : 2) por reduzir mais a quantidade dos ácidos gastos.

### 8.2. Erro relativo, com e sem o uso da lâmpada de deutério

As determinações de Pb e Zn podem ser feitas com e sem uso da lâmpada de deutério, com o objectivo de diminuir as interferências de absorção molecular e espectrais. [8]

Analizando as determinações destes elementos no material de referência GA, verificou-se que o erro relativo é mais acentuado quando não se usa a lâmpada de deutério (tabelas 7 e 8) e menos acentuado com o uso da lâmpada de deutério (9 e 10).

Na determinação do Pb o erro relativo variou de 35.4% a 56.5% e de 8.2% a 13.7%, respectivamente, sem e com o uso da lâmpada de deutério.

Na determinação do Zn o erro relativo variou de 20.3% a 23.2% e de 2.4% a 5.0%, respectivamente, sem e com o uso da lâmpada de deutério.

### 8.3. Optimização dos parâmetros instrumentais do "AAS"

Os parâmetros instrumentais apresentados na tabela 7 são fixados determinando-se os dois elementos no material de referência até se obter resultados não significativamente diferentes dos constantes no certificado do material de referência.

Com as condições básicas [20] os resultados obtidos na determinação do Pb foram significativamente diferentes do valor certificado [9]. Fez-se a alteração da altura do queimador de 7 mm (valor básico) para 6 mm. O valor da concentração passou de 57.69 µg/g para 64.10 µg/g, isto é, valor muito superior à anterior. Alterou-se a altura para 8, 9 e 10 mm, tendo-se obtido melhores resultados a 10 mm. Destas alturas obteve-se 49.13 µg/g, 37.56 µg/g e 28.42 µg/g, respectivamente.

Neste caso o teor de 28.42  $\mu\text{g/g}$  não difere significativamente do valor certificado, conforme se pode ver na tabela 22.

**Tabela 22** – Dados obtidos para a optimização dos parâmetros instrumentais na determinação de Pb. [9]

Altura do queimador H (mm)	$\bar{x}(\mu\text{g} / \text{g})$	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )
6	64.10	30 $\pm$ 3
7 – valor básico	57.69	30 $\pm$ 3
8	49.13	30 $\pm$ 3
9	37.56	30 $\pm$ 3
10	28.42	30 $\pm$ 3

Na determinação do elemento Zn usando as condições básicas [20] o teor obtido foi de 105.15  $\mu\text{g/g}$ , valor significativamente diferente do valor recomendado no material de referência GA, de acordo com testes estatísticos a um nível de confiança de 95%. Fez-se a alteração do fluxo de ar de 10 l/min a 8 l/min, obtendo-se neste caso 82.08  $\mu\text{g/g}$ , valor não significativamente diferente do valor recomendado no material de referência GA, conforme se pode ver na tabela 22.

**Tabela 23** – Dados obtidos para a optimização dos parâmetros instrumentais na determinação de Zn. [9]

Fluxo de ar (l/min)	$\bar{x}(\mu\text{g} / \text{g})$	Valor recomendado ( $\mu\text{g/g}$ )
10 – valor básico	105.15	80 $\pm$ 10
8	82.08	80 $\pm$ 10

#### 8.4. Determinação de Pb

Apesar de as absorvâncias serem muito baixas conforme se mostra no anexo 2 pelo facto das concentrações do elemento nas soluções de análise serem muito baixas (próximas do limite de detecção), mesmo assim os resultados obtidos em termos de precisão e exactidão foram muito bons.

Depois de seleccionadas as melhores condições para a determinação do Pb procedeu-se à leitura dos materiais de referência e com os resultados obtidos fez-se o teste-t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido.

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido nos materiais de referência não difere significativamente do valor certificado. Portanto, considera-se que para as condições analíticas e instrumentais usadas o método é válido na determinação do Pb.

A precisão na determinação do Pb foi muito boa para os materiais de referência GA e GH com “%RSD” de 1.20 e 2.61 e de 1.21 e 1.94, respectivamente. Foi boa para as amostras com valores de “%RSD” variando de 1.76 a 8.51.

A exactidão do método foi boa na determinação de Pb com valores de erro relativo iguais a 8.2% e 4.0%, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH.

### 8.5. Determinação de Zn

Depois de seleccionadas as melhores condições para a determinação do Zn procedeu-se à leitura dos materiais de referência e com os resultados obtidos fez-se o teste-t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido.

A um nível de confiança de 95% verificou-se que o valor obtido nos materiais de referência não difere significativamente do valor certificado. Portanto, considera-se que para as condições analíticas e instrumentais usadas o método é válido na determinação do Zn.

A precisão na determinação do Zn foi muito boa com percentagem do desvio padrão relativo “%RSD” de 0.27 a 0.74 e de 0.37 a 0.57, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH. Foi também muito boa para as amostras com valores de “%RSD” variando de 1.15 a 1.09.

A exactidão do método foi boa na determinação de Zn com valores de erro relativo iguais a 2.4% e 1.2%, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH.

### 8.6. Comparação dos resultados obtidos por “FAAS” e “ICP – MS”

Na comparação de dois métodos analíticos através da regressão linear o coeficiente “r” é usado para ver se há ou não boa correlação linear entre os valores obtidos pelos dois métodos.

Havendo uma boa correlação linear ( $r \sim 1$ ) estabelecem-se os limites de confiança de “a” e de “b” para testar se o intervalo de confiança de “a” inclui o valor zero e se o de “b” inclui o valor um.

A um nível de confiança de 95%, conclui-se que para os teores obtidos para o elemento Pb e Zn, os limites de confiança de “a” e de “b” incluem, respectivamente, os valores zero e um, o que indica não haver desvios significativos na determinação destes elementos pelos dois métodos.

## 9. Conclusões

Da análise dos resultados obtidos pode-se concluir o seguinte:

- Para a determinação dos elementos em rochas graníticas, pode-se usar a dissolução usando a mistura ácida ( $H_2O : HNO_3 : HClO_4$ ) na proporção (0.5 : 1 : 2).
- Na determinação de Pb e Zn por "FAAS" usando a chama ar/acetileno tem-se melhores resultados com o uso da lâmpada de deutério.
- Para controlar a exactidão do método fez-se a comparação dos valores obtidos experimentalmente pelo método "FAAS" e os valores recomendados para os materiais de referência GA e GH. Os valores obtidos mostraram-se concordantes com os recomendados.
- Os valores de erro relativo de determinação dos elementos foram de 8.2% e 4.0% para o Pb e de 2.4% e 1.2% para o Zn, respectivamente, nos materiais de referência GA e GH.
- A precisão para a determinação dos elementos – traço nas amostras foi muito boa na determinação de Zn, com "%RSD" variando de 1.15 a 1.09. Foi muito boa na determinação do Pb para 6 amostras e boa para as restantes com valores de "%RSD" variando de 1,76 a 8,51.
- Os teores de Pb e Zn nas amostras analisadas por "FAAS" são comparados com valores previamente obtidos por "ICP – MS" usando a regressão linear, tendo-se verificado que a um nível de confiança de 95%, não há diferenças significativas entre os teores obtidos pelos dois métodos.

**Bibliografia**

- [1] AFONSO, R. S., *A geologia de Moçambique*. Notícia explicativa da Carta Geológica de Moçambique, 1/2000000. Dir. Ser. Geol. Minas, Maputo, 2ª ed. (1978), 157 p
- [2] AFONSO, R. S., MARQUES, J. M. e FERRARA, A., *A Evolução Geológica de Moçambique*, Inst. Invest. Cient. Tropical, Dir. Nac. Geol. Maputo, Lisboa (1998), 95 p
- [3] ARTHUR, H. B., *Geochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Library of Congress Cataloging in Publication data, Upper Saddle River, New Jersey, (1979), pp 426 - 427
- [4] BIRD, D. K. e KRAUSKOPF, K. B., *Introduction to Geochemistry*, 3<sup>rd</sup> ed., Mc Graw – Hill International Editions, New York, (1995), pp 327 – 349
- [5] CANTLE, J. E., *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Atomic Absorption Spectrometry, vol. 5, New York, (1982), pp 15 - 21
- [6] BRANCO, J. S. C., Determinação de elementos-traço em rochas graníticas por espectrofotometria de absorção atômica (“AAS”), Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, (2001), pp 10 – 12
- [7] FURMAN, N. H., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6<sup>th</sup> ed., vol. 1, D. Van Nostrand Company, INC. New York, (1962), pp 714 - 735
- [8] GONÇALVES, M. L. S., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Análise Quantitativa, 2ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1996), pp 60 – 61 e 96 – 130
- [9] GOVINDARAJU, K., *Working Values With Confidence Limits For Twenty-Six CRPG, ANRT and IWG-GIT*, Geostandards Newsletter vol. 19, Special Issue, (1995), pp 1 - 32
- [10] GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A., *Chemistry of the elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Press PLC., Oxford, (1998), pp 977 - 994

- [11] JEFFERY, P. G. e HUTCHISON, D., *Chemical Methods of Rocks Analysis*, vol. 36, 3<sup>th</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, (1981), pp 18 – 27, 213 – 219 e 363 – 367
- [12] JEFFERY, G. H., BASSETT, J., MENDAHAM, J. e DENNEY, R. C., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Longman Group UK, London, (1989), pp 779 - 782
- [13] KIN, F. D., *Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, (1996), pp 14 - 57
- [14] KLEIN, C. e HURLBUT, Jr., *MANUAL OF MINERALOGY*, (after JAMES d. DAMA), 21<sup>th</sup> ed., revised, John Wiley & Sons, INC. (1993), pp 222 - 223
- [15] KOLTHOFF, I. M. e ELVING, P. J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part – II, Analytical Chemistry of the Elements, vol. 6, John Wiley & Sons, INC. London, (1964), pp 186 - 406
- [16] LOON, J. C., *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*, Academic Press, INC. Florida, (1980), pp 91 - 105
- [17] MILLER, J. C. e MILLER, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 3<sup>th</sup> ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall, London, (1988), 271 pp
- [18] MUTETO, P. V., *Determinação de Cálcio e Magnésio em Granitos por "AAS" com Atomização por Chama*, Tese de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maringá, (2003), pp 16 - 19
- [19] PINTA, M., *Spectrométrie D' Absorption Atomique*, Applications à L'analyse Chimique, Tome I, Masson S. A. Paris, (1971), pp 21 – 36
- [20] SHIMADZU, C., *Instruction Manual AA – 6800 series*, Analytical Instruments Division, Kyoto Japan, (2000), pp 4.1 – 6.27
- [21] ROBIN, G., *Modern Analytical Geochemistry*, An Introduction to Quantitative Chemical Analysis for Earth, Environment and Materials Scientists, Addison Wiley Longman, London, (1997), p 67

- [22] ROTHERY, E. (Ed), *Operation Manual*. Varian Australia Pty Ltd, (1991), 129 p
- [23] ROTHERY, E. (Ed), *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers*, Varian Australia Ltd, (1998), 193 p
- [24] SKOOG, D. A., WEST D. M. e HOLLER F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed. Saunders College Publishing International Edition, New York, (1988), pp 554 – 567, 692 - 694
- [25] SKOOG, D. A. e LEARY, J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4<sup>th</sup> ed. Saunders College Publishing, New York, (1998), pp 201 - 223
- [26] SLAVIN, W., *Atomic Absorption Spectroscopy*, Chemical Analysis, vol. 25, Interscience Publishers, New York, (1968), pp 78 - 178
- [27] SUMBURANE, E., *Determinação de Elementos Maiores em Rochas Graníticas*, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Geologia, UEM, Maputo, (1996), pp 5 –14 e 24 – 37
- [28] SUMBURANE, E. I., *Caracterização Petrográfica e Geoquímica dos Granitos de Manica*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, (2004), pp 18 – 20, 85
- [29] THOMAS, P. E. e PICKERING, W. F., *Role of Solution Equilibrium in Atomic Absorption Spectroscopy*, Talanta, (1971), pp 127 - 136
- [30] VOGEL, A., *Análise Química Quantitativa*, 5ª edição, Editora Guanabara Koogan S. A., Londres, (1992), pp 629 – 632
- [31] WEAST, R. C. e SELBY, M. S., *Handbook of Chemistry and Physics*, 46<sup>th</sup> ed., Chemical Rubber, Ohio (1966), pp B – 185, B – 238
- [32] WELZ, B., *Absorption Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup>ed., Verlag Chemie, New York, (1976), pp 17 - 116

## **Anexos**

**Anexo 1: Massas usadas na determinação de Pb e Zn.****Tabela 1 - 1: Massas usadas para a determinação dos elementos em estudo**

Amostra	Massa 1 (g)	Massa 2 (g)
GA	0.5017	0.5027
GH	0.5016	0.5023
MS - 08	0.5014	0.5006
MS - 12	0.5005	0.5022
MS - 19	0.5021	0.5016
MS - 23	0.5010	0.5029
MS - 25	0.5024	0.5028
MS - 30	0.5012	0.5021

**Anexo 2: Condições experimentais para a determinação de Pb.****Tabela 2 - 1: Absorvâncias obtidas para a determinação de Pb.**

Amostra	Concentração(ppm)	Absorvância ( $\bar{A}$ )	%RSD
Padrão 1	0.2	0.0036	5.9755
Padrão 2	0.5	0.0092	4.6116
Padrão 3	1.0	0.0152	3.6772

 $\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

**Tabela 2 - 2: Resultados obtidos na determinação de Pb para os materiais de referência.**

Amostra	Teor 1 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 2 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 3 ( $\mu\text{g/g}$ )	Absorvância ( $\bar{A}$ )	%RSD
GA	40.21	28.96	23.73	0.0065	2.6072
GA	38.90	2788	21.56	0.0063	1.1956
GH	56.93	43.22	40.08	0.0092	1.2112
GH	55.61	41.92	38.04	0.0090	1.9397

 $\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

Teor 1, 2, 3 - concentrações a partir das equações de 1ª, 2ª e 3ª ordem

Tabela 2 - 3: Resultados obtidos na determinação de Pb para as amostras.

Amostra	Teor 1 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 2 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 3 ( $\mu\text{g/g}$ )	Absorvância ( $\bar{A}$ )	%RSD
MS - 08	35.91	25.43	21.95	0.0061	3.0823
MS - 08	42.46	30.41	28.18	0.0062	5.8952
MS - 12	31.01	21.49	18.08	0.0050	4.2996
MS - 12	32.76	22.93	19.43	0.0053	8.5052
MS - 19	27.82	19.14	15.80	0.0045	4.6604
MS - 19	22.29	19.23	18.02	0.0049	2.8113
MS - 23	15.34	10.62	9.19	0.0024	5.9963
MS - 23	20.71	11.37	9.92	0.0040	6.2986
MS - 25	25.33	17.28	14.08	0.0041	7.3912
MS - 25	27.24	15.06	12.91	0.0045	1.7563
MS - 30	26.92	19.03	15.87	0.0045	4.6077
MS - 30	29.68	20.54	17.11	0.0048	6.4092

$\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

Teor 1, 2, 3 - concentrações a partir das equações de 1ª, 2ª e 3ª ordem

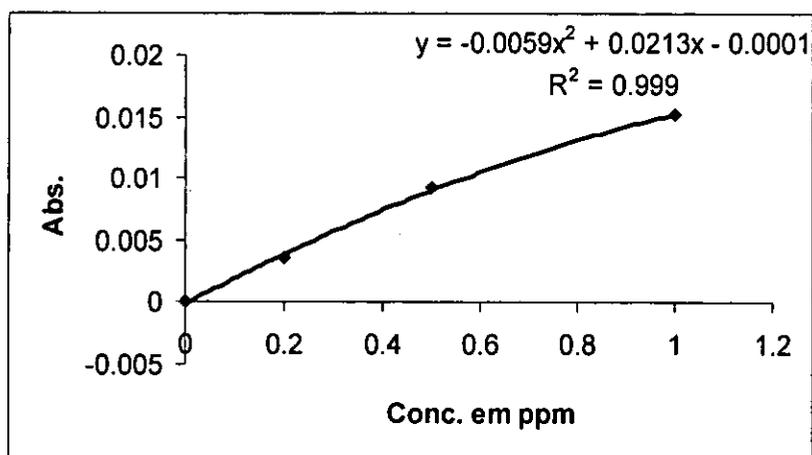


Fig. 2.1 - Curva de calibração para a determinação de Pb

**Anexo 3: Condições experimentais para a determinação de Zn.****Tabela 3 - 1: Absorvâncias obtidas para a determinação de Zn.**

Amostra	Concentração(ppm)	Absorvância( $\bar{A}$ )	%RSD
Branco	0.0	0.0023	4.3478
Padrão 1	0.2	0.0388	2.7878
Padrão 2	0.5	0.0932	0.5907
Padrão 3	1.0	0.1999	0.4909
Padrão 4	1.5	0.2849	0.3648

 $\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

**Tabela 3 - 2: Resultados obtidos na determinação de Zn para os materiais de referência.**

Amostra	Teor 1 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 2 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 3 ( $\mu\text{g/g}$ )	Absorvância ( $\bar{A}$ )	%RSD
GA	84.00	82.92	81.64	0.1623	0.2566
GA	80.17	79.04	78.07	0.1552	0.7411
GH	55.91	54.72	55.73	0.1080	0.5659
GH	55.78	54.60	55.61	0.1079	0.3744

 $\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

Teor 1, 2, 3 - concentrações a partir das equações de 1ª, 2ª e 3ª ordem

**Tabela 3 - 3: Resultados obtidos na determinação de Zn para as amostras.**

Amostra	Teor 1 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 2 ( $\mu\text{g/g}$ )	Teor 3 ( $\mu\text{g/g}$ )	Absorvância( $\bar{A}$ )	%RSD
MS - 08	13.55	12.47	14.24	0.0239	0.9021
MS - 08	13.76	12.68	14.45	0.0243	0.7895
MS - 12	44.88	43.79	45.49	0.0865	0.2406
MS - 12	46.18	45.07	46.69	0.0893	0.6235
MS - 19	40.91	39.70	40.34	0.0876	0.8604
MS - 19	41.08	39.92	41.27	0.0886	0.1549
MS - 23	37.39	36.13	36.31	0.0765	0.1938
MS - 23	37.35	36.15	36.27	0.0764	0.6101
MS - 25	53.90	53.37	50.97	0.1082	0.8167
MS - 25	57.65	57.01	54.26	0.1079	0.4035
MS - 30	43.21	41.51	42.19	0.0861	1.0945
MS - 30	37.97	38.00	35.42	0.0767	0.6751

 $\bar{A}$  - Absorvância média

%RSD - desvio padrão relativo

Teor 1, 2, 3 - concentrações a partir das equações de 1ª, 2ª e 3ª ordem

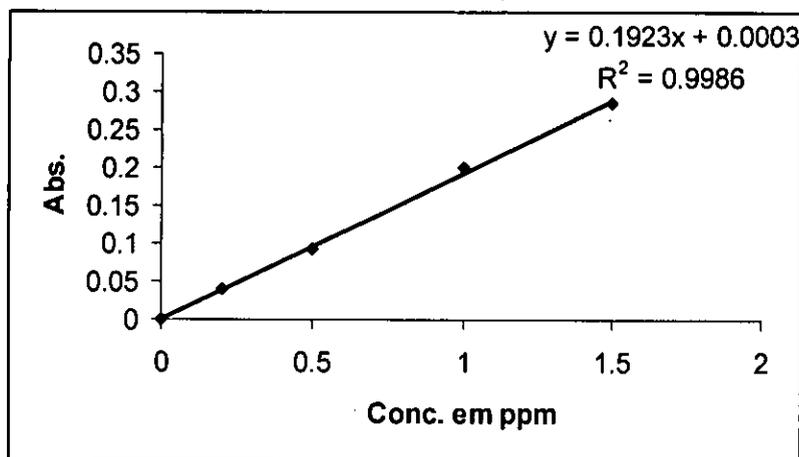


Fig. 3.1 – Curva de calibração para a determinação de Zn

**Anexo 4: Dados estatísticos para a calibração, usando as equações de 1ª, 2ª 3ª ordem.**

**Tabela 4 - 1: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 1ª ordem.**

Elemento	$a \pm t s_a$	$b \pm t s_b$	LD
Pb	4.45±15.18	1.26±0.78	8.25
Zn	2.89±13.18	0.99±0.34	12.31

LD – limite de detecção

**Tabela 4 -2: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 2ª ordem.**

Elemento	$a \pm t s_a$	$b \pm t s_b$	LD
Pb	- 1.14±6.45	1.09±0.33	0.3559
Zn	1.48±19.91	1.01±0.34	0.3905

LD – limite de detecção

**Tabela 4 - 3: Dados estatísticos para a calibração, usando a equação de 3ª ordem.**

Elemento	$a \pm t s_a$	$b \pm t s_b$	LD
Pb	- 2.09±5.82	0.99±0.30	3.98
Zn	5.09±15.11	0.91±0.40	14.66

LD – limite de detecção