

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTRATÉGIAS DE ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TRAÇO EM BIOMASSA E SEUS PRODUTOS DE PIRÓLISE POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

ALVARO TAVARES DUARTE

PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 2014.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ALVARO TAVARES DUARTE

**ESTRATÉGIAS DE ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO
DE ELEMENTOS TRAÇO EM BIOMASSA E SEUS PRODUTOS DE PIRÓLISE POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM
FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE**

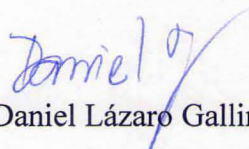
Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química

Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora

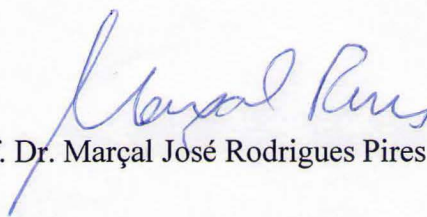
PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre julho de 2010 e setembro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

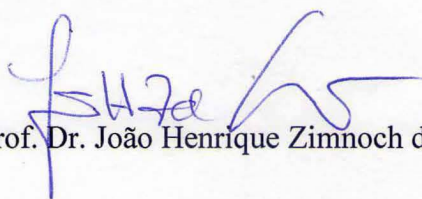
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges



Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos



Profa. Dra. Márcia Messias da Silva



Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale
Orientadora



Alvaro Tavares Duarte
Doutorando

*A minha mãe Vera Mara
por todo amor e incentivo e a
meu pai Admar (in memorian)
Dedico*

SINCEROS AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois se não fosse da vontade Dele eu não teria chegado até este momento.

À minha mãe, por todo o carinho, companheirismo, conselhos e incentivo demonstrado em toda a minha vida.

À Professora Maria Goreti, pela orientação, incentivo, confiança e paciência ao longo de todo este período.

Ao Professor Bernhard Welz, por todas as contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às Professoras Morgana Dessuy e Emilene Becker, por toda a ajuda ao longo de todos estes anos.

À amiga Aline Borges, por toda a parceria, incentivo e conselhos ao longo destes seis anos de convivência.

Aos colegas de laboratório: Alexandre, Ariane, Charles, Luiza e William por todo o apoio e momentos de descontração vividos ao longo deste período.

À professora Elina Caramão e a seus alunos, por todo o suporte durante a realização dos experimentos de pirólise.

A todos os amigos, por todo incentivo.

Aos professores e ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS, pela oportunidade.

A CAPES, pela bolsa fornecida por intermédio do PPGQ-UFRGS.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro através do Edital MCT/CNPq 14/2011 Universal, processo número 472221/2011-6.

A FAPERGS, pelo apoio financeiro através do Edital FAPERGS 04/2012 Programa Pesquisador Gaúcho – PqG, processo número 12/1246-5.

Ao Instituto Nacional de Energia e Ambiente/CIEnAm, pelo apoio financeiro concedido.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho.

Muito obrigado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. Duarte, A. T.; Vale., M. G. R.; Ambos, G. K.; Silva, B. S.; Lead determination in biomass by direct solid sampling high-resolution continuum source GF AAS. **7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications (IMA), 2011, Chania, Grécia.**

2. Duarte, A. T.; Ambos, G. K.; François, L. L.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; WELZ, B.; Determinação Sequencial de Cd e Cr em Biomassa por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite de Alta Resolução com Fonte Contínua Utilizando Amostragem Direta de Sólido. **5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica e 2º Congresso Uruguayo de Química Analítica, 2012, Montevideú, Uruguai.**

3. Duarte, A. T.; Ambos, G. K.; François, L. L.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Trace Elements in Biomass and Ash: Fast Sequential Determination of Cd and Cr Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sampling. **12 th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012, Foz do Iguaçu, Brazil.**

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; de Andrade, J. B.; Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta, 2013, 115, 55.**

DEMAIS TRABALHOS REALIZADOS NO PERÍODO

1. Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Determination of chromium and antimony in polymers from electrical and electronic equipment using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, 2013, 5, 6941.
2. Boschetti, W.; Borges, A. R.; Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; De Andrade, J. B.; Welz, B.; Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. **Analytical Methods**, 2014, 6, 4247.
3. Dessuy, M. B.; Duarte, A. T.; Huber, C. S.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Sequential determination of cadmium and chromium in tobacco using solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry**, 2012, Antwerp, Bélgica.
4. Boschetti, W.; Borges, Aline R.; Duarte, A. T.; Ortencio, L.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Determinação simultânea de molibdênio e níquel em amostras de vinho tinto brasileiro por HR-CS GF AAS. **17º Encontro Nacional de Química Analítica**, 2013, Belo Horizonte, Brasil.
5. Duarte, Alvaro T.; Huber, C. S.; François, L. L.; Dessuy, Morgana B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Determinação de chumbo em amostras de unhas utilizando GF AAS com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. **17º Encontro Nacional de Química Analítica**, 2013, Belo Horizonte, Brasil.
- 6.. Boschetti, W.; Borges, A. R.; Duarte, A. T.; Ortencio, L.; Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; A case study for the simultaneous determination of Mo and Ni by HR-CS GF AAS in solid and liquid samples. **European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 e XVth Czech-Slovak Spectroscopic Conference**, 2014, Praga, República Checa.

ÍNDICE

ÍNDICE	VII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIACÕES	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. BIOMASSA.....	4
3.2. PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSA EM ENERGIA.....	5
3.3. METAIS EM BIOMASSA, CINZAS DE BIOMASSA E BIO-ÓLEO.....	7
3.3.1. Biomassa e cinzas de biomassa.....	7
3.3.2. Bio-óleo.....	10
3.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS).....	14
3.5. ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS	18
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1. INSTRUMENTAÇÃO	19
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	22
4.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS.....	22
4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS SÓLIDAS.....	23
4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA OS TESTES DE RECUPERAÇÃO.....	24
4.6. PARÂMETROS DE MÉRITO.....	24

4.6.1. Curvas de Calibração	24
4.6.2. Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Massa Característica	25
4.7. ESTIMATIVA DA RETENÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO NOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO EM AMOSTRAS DE BIOMASSA E SUAS CINZAS	28
5.1.1. Desenvolvimento de método para determinação de chumbo em amostras de biomassa por SS-HR-CS GF AAS.....	28
5.1.2. Determinação de chumbo por SS-LS GF AAS.....	34
5.1.3. Desenvolvimento de método para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa por SS-HR-CS GF AAS.....	35
5.1.3.1 Considerações importantes.....	35
5.1.3.2. Otimização do programa de temperatura e modificador químico.....	36
5.1.4. Parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de biomassa e cinzas de biomassa	41
5.1.4.1. Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de biomassa	41
5.1.4.2. Parâmetros de mérito para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa	43
5.1.5. Verificação da exatidão dos métodos desenvolvidos.....	44
5.1.5.1. Verificação da exatidão do método para determinação de chumbo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa	45
5.1.5.2. Verificação da exatidão do método de determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa	45
5.1.5. Análise das amostras de biomassa e cinzas de biomassa.....	46
5.2. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO EM AMOSTRAS DE BIO- ÓLEO E ÁGUA DE PIRÓLISE.....	50
5.2.1. Desenvolvimento de método para determinação de chumbo em amostras de bio- óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS.....	50
5.2.1.1. Considerações importantes.....	50
5.2.1.2. Otimização do programa de temperatura	51

5.2.2. Desenvolvimento de método para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS.	55
5.2.2.1. Considerações importantes.....	55
5.2.2.2. Otimização do programa de temperatura	56
5.2.3. Parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de bio-óleo e água de pirólise	60
5.2.4. Verificação da exatidão para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de bio-óleo e água de pirólise	63
5.2.3. Análise das amostras de bio-óleo e água de pirólise.....	65
5.3. ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS NOS PRODUTOS DE PIRÓLISE.....	67
6. CONCLUSÕES.....	70
7. PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DESTE TRABALHO	72
8. REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estudo da correlação entre a massa de amostra inserida no tubo de grafite e valores de absorvância integrada, por HR-CS SS-GFAAS, $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at}}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 29
- Figura 2.** Curvas de pirólise para chumbo na (●) amostra de caroço de pêssigo, absorvância integrada normalizada para 1,0 mg, e (■) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 . $T_{\text{at}}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30
- Figura 3.** Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo em diferentes temperaturas de pirólise. (a) $T_{\text{pir}}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,3661\text{ s}$ e (b) $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,3292\text{ s}$, ambos em 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; (c) $T_{\text{pir}}= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,222 mg, $A_{\text{int}}= 0,0437\text{ s}$ e (d) $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,079 mg, $A_{\text{int}}= 0,2052\text{ s}$, ambos em amostra de caroço de pêssigo. $T_{\text{at}}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 31
- Figura 4.** Curvas de atomização para chumbo na (●) amostra de caroço de pêssigo, absorvância integrada normalizada para 1,0 mg, e (■) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 . $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 32
- Figura 5.** Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para (a) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{\text{int}}= 0,3550\text{ s}$ e (b) Pb em 0,792 mg de amostra de caroço de pêssigo, $A_{\text{int}}= 0,1190\text{ s}$. Ambos os espectros foram obtidos em $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at}}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 32
- Figura 8.** Variação do valor do sinal de absorvância integrada de Cd ($T_{\text{at}}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{\text{at}}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) com a quantidade de modificador químico, Pd/Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100, $T_{\text{pir}}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 25 pg de Cd (▼) e 6 ng de Cr (■) em solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinais de absorvância integrada para Cd (●) e Cr (▲), ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostra 37
- Figura 9.** Influência da temperatura de atomização de Cd no sinal de absorvância integrada de Cr. $T_{\text{pir}}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at.Cr}}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$. (●) sinal de absorvância integrada para Cr normalizado para 0,08 mg de palha de cana, (■) 6 ng de Cr em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 38
- Figura 10.** Curvas de pirólise para Cd ($T_{\text{at}}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{\text{at}}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$). (▲) 25 pg Cd e (▼) 6 ng Cr, ambos em 10 μL de solução em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinal de absorvância integrada para (■) Cd e (●) Cr, ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostra. 39
- Figura 11.** Curvas de atomização para Cd e Cr, $T_{\text{pir}}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. (■) 25 pg de Cd e (▲) 6 ng de Cr, ambos em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinais de absorvância integrada para (●) Cd e (▼) Cr, ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostras. 40

Figura 12. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) em amostra de palha de cana e solução padrão, $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Cd em 0,042 mg de palha de cana, $A_{int}= 0,2288\text{ s}$, (b) 25 pg Cd em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{int}= 0,2762\text{ s}$ (c) Cr em 0,072 mg de palha de cana, $A_{int}= 0,1107\text{ s}$ e (d) 6 ng Cr em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{int}= 0,2609\text{ s}$ 41

Figura 13. Perfis de absorção atômica para chumbo ($\lambda=217,001\text{ nm}$) em amostras de biomassa: (a) 0,146 mg de palha de cana, $A_{int}: 0,1999\text{ s}$; (b) 0,064 mg de cinza de palha de cana, $A_{int}: 0,1445\text{ s}$; (c) 0,223 mg de casca de arroz, $A_{int}: 0,2863\text{ s}$ e (d) 0,572 mg de cinza de casca de arroz, $A_{int}: 0,0703\text{ s}$. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$. (—) CP-1, (—) CP e (—) CP+1..... 48

Figura 14. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo nas amostras de água de pirólise ($T_{pir}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 9,458 mg, $A_{int}= 0,3294\text{ s}$, sem *delay* e (b) 10,439 mg, $A_{int}= 0,1743\text{ s}$, *delay* de 1,1 s; e de bio-óleo ($T_{pir}= 600\text{ }^{\circ}\text{C}$): (c) 10,483 mg, $A_{int}= 0,0915\text{ s}$, sem *delay* e (d) 13,306 mg, $A_{int}= 0,0683\text{ s}$, *delay* de 0,9 s. $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 51

Figura 15. Curvas de pirólise para chumbo: (●) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , (■) amostra de água de pirólise de caroço de pêssego e (▲) amostra de caroço de pêssego. Absorvância integrada normalizada para 10 mg para ambas as amostras e $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 52

Figura 16. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo em 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 : (a) $T_{pir}= 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{int}= 0,3198\text{ s}$ e (b) $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{int}= 0,2740\text{ s}$ e amostras de: água de pirólise: (c) $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,10,212 mg de amostra, $A_{int}= 0,1779$ e bio-óleo: (d) $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10,947 mg, $A_{int}= 0,0633\text{ s}$. $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 53

Figura 17. Curvas de atomização para chumbo: (●) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , (■) amostra de água de pirólise de caroço de pêssego e (▲) amostra de caroço de pêssego. Absorvância integrada normalizada para 10 mg para ambas as amostras e $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 54

Figura 18. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para (a) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{int}= 0,2830\text{ s}$, (b) Pb em 9,938 mg de água de pirólise, $A_{int}= 0,1664\text{ s}$ e (c) Pb em 9,394 mg de bio-óleo, $A_{int}= 0,0515$. Todos os espectros foram obtidos em $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 55

Figura 19. Influência da temperatura de atomização de Cd no sinal de absorvância integrada de Cr. $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at,Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$. (●) sinal de absorvância integrada para Cr normalizado para 5 mg de água de pirólise, (■) 0,1 ng de Cr em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 57

Figura 20. Curvas de pirólise para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$). (■) 20 pg Cd e (●) 0,1 ng Cr, ambos em 10 μL de solução em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinal de absorvância integrada para (▲) Cd e (▼) Cr, normalizados, respectivamente, para 4 e 5 mg de água de pirólise de casca de arroz. 58

Figura 21. Curvas de atomização para Cd e Cr, $T_{\text{pir}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$. (■) 20 pg de Cd e (▲) 0,1 ng de Cr, ambos em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; sinais de absorvância integrada para (●) Cd e (▼) Cr, normalizados, respectivamente, para 4 e 5 mg de água de pirólise de casca de arroz. 59

Figura 22. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para Cd ($T_{\text{at}}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{\text{at}}=2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) para (a) 20 pg Cd, $A_{\text{int}}=0,3276\text{ s}$ e (b) 0,1 ng Cr, ambos em 10 μL de solução padrão aquosa em 0,014 mol L⁻¹ HNO₃; e para (c) Cd, $A_{\text{int}}=0,2459\text{ s}$ e (d) Cr, $A_{\text{int}}=0,0409\text{ s}$, ambos em 3,988 mg de água de pirólise. $T_{\text{pir}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 60

LISTA DE TABELAS

- Tabela I.** Programa de aquecimento para determinação de chumbo por HR-CS GF AAS e LS GF AAS, utilizando análise direta de amostras..... 21
- Tabela II.** Programa de aquecimento para determinação sequencial de cádmio e cromo por HR-CS GF AAS, utilizando análise direta de amostras..... 21
- Tabela III.** Quantidades, aproximadas, de bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa obtidas por meio de processo de pirólise, utilizando 10 g de amostras de biomassa. 23
- Tabela IV.** Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de biomassa e suas cinzas, por SS-HR-CS GF AAS, usando calibração com soluções padrão aquosas. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 42
- Tabela V.** Parâmetros de mérito para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de biomassa e suas cinzas, por SS-HR-CS GF AAS e calibração com solução padrão aquosa. $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 43
- Tabela VI.** Resultados obtidos para determinação de chumbo nos CRMs, por SS-HR-CS GF AAS e soluções padrão para calibração. $T_{pir}= 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 45
- Tabela VII.** Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em CRMs, por SS-HR-CS GF AAS e soluções padrão para calibração. $T_{pir}: 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 46
- Tabela VIII.** Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa por SS-HR-CS GF AAS e usando soluções padrão aquosas para calibração. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 47
- Tabela IX.** Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de biomassa e suas cinzas por SS-HR-CS GF AAS e usando solução padrão aquosas para calibração. $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 49
- Tabela X.** Parâmetros de mérito para determinação de Pb em amostras de bio-óleo e água de pirólise, utilizando DS-HR-CS GF AAS e calibração com soluções padrão aquosas. $T_{pir}: 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}: 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 61
- Tabela XI.** Parâmetros de mérito para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de bio-óleo e água de pirólise, por DS-HR-CS GF AAS e calibração com solução padrão aquosa. $T_{pir}= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 62
- Tabela XII.** Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise 64

Tabela XIII. Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para cádmio em amostras de bio-óleo e água de pirólise	64
Tabela XIV. Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise	64
Tabela XV. Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS e usando soluções padrão aquosas para calibração. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$	65
Tabela XVI. Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS, usando solução padrão aquosas para calibração. $T_{pir}= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$	66
Tabela XVII. Estimativa da distribuição relativa de chumbo nos produtos de pirólise, em relação ao conteúdo de chumbo na amostra de biomassa	68
Tabela XVIII. Estimativa da distribuição relativa de cromo nos produtos de pirólise, em relação ao conteúdo de cromo na amostra de biomassa.....	68
Tabela XIX. Estimativa da retenção de cádmio nas amostras de cinzas de biomassa.....	69

LISTA DE ABREVIACOES

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês “ <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (do inglês “ <i>charge coupled device</i> ”)
CRM	Material de referência certificado (do inglês “ <i>Certified Reference Material</i> ”)
CS	Fonte contínua (do inglês “ <i>Continuum Source</i> ”)
CS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (do inglês “ <i>Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
DS	Análise direta de amostras (do inglês “ <i>Direct Sampling</i> ”)
DS-HR-CS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com análise direta de amostras (do inglês “ <i>Direct Sampling High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês “ <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
FAES	Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (do inglês “ <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i> ”)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês “ <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês “ <i>High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
HR-CS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (do inglês “ <i>High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês “ <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> ”)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês “ <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> ”)

LOD	Limite de detecção (do inglês “ <i>Limit of Detection</i> ”)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês “ <i>Limit of Quantification</i> ”)
LS	Fonte de linha (do inglês “ <i>Line Source</i> ”)
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês “ <i>Line Source Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
SS	Análise direta de sólidos (do inglês “ <i>Solid Sampling</i> ”)
SS-LS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e análise direta de sólidos (do inglês “ <i>Solid Sampling Line Source Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)
SS-HR-CS GF AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite com análise direta de sólidos (do inglês “ <i>Solid Sampling High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ”)

RESUMO

No presente trabalho foi investigada a viabilidade da aplicação da técnica de análise direta (com mínimo preparo de amostra) por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (DS-HR-CS GF AAS). Métodos foram desenvolvidos para a determinação de chumbo, cádmio e cromo em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa (obtidos através de processo de pirólise). As determinações foram realizadas sem adição de modificador químico e utilizando calibração com soluções padrão aquosas. A determinação de cádmio e cromo foi realizada de maneira sequencial, ou seja, feita somente uma pesagem de amostra para determinação dos dois elementos, que possibilita trabalhar com uma menor quantidade de amostra e aumenta a velocidade analítica do método. Os métodos desenvolvidos se mostraram sensíveis, exatos, precisos e aplicáveis à rotina, com exceção do método desenvolvido para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de bio-óleo, que apresentou limitações para determinação de cádmio. Após a determinação desses metais nas amostras analisadas, foi realizado um balanço de massas e estimado que a maior parte de chumbo e cromo presente na biomassa é eliminada para o ambiente durante o processo de pirólise, ficando uma parte significativa retida nas cinzas.

ABSTRACT

In this work was investigated the feasibility of applying the technique of direct analysis (with a minimum sample preparation) by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS DS-GF AAS). Methods have been developed for the determination of lead, cadmium and chromium in biomass, bio-oil, the aqueous phase of the pyrolysis, and biomass ashes (obtained by the pyrolysis process). All measurements were performed without chemical modifier and using aqueous standard solutions for calibration. The determination of cadmium and chromium was performed in a sequential mode, determining both elements from the same sample aliquot, which allows working with a small quantity of sample and increases the speed of the analytical method. The developed methods were sensitive, accurate and applicable to routine, with the exception of the method for sequential determination of cadmium and chromium in bio-oil, which presented limitations for the determination of cadmium. After determination of these metals in the samples, a mass balance was performed and estimated that most of the lead and chromium present in the biomass were emitted to the environment during the pyrolysis process, with a significant portion retained in the ashes.

1. INTRODUÇÃO

A relação entre energia e o meio ambiente está cada vez mais entrelaçada. Diante deste contexto, um dos problemas de maior impacto na vida do homem moderno é a busca do equilíbrio entre a utilização das fontes de energia e melhores padrões de vida. As fontes de energia podem ser divididas em três categorias: combustíveis fósseis, fontes nucleares e fontes renováveis. Os impactos ambientais negativos, como a elevada emissão de dióxido de carbono para a atmosfera causada pelo elevado consumo de combustíveis fósseis, fontes não renováveis de energia, têm levado os órgãos governamentais a pensar em fontes alternativas de geração de energia. Um dos recursos que tem despertado grande interesse da comunidade científica é a biomassa, uma fonte energética renovável^{1,2}.

Biomassa pode ser definida como a quantidade total de matéria orgânica não fossilizada e biodegradável (originada a partir de micro-organismos, plantas e animais) suscetível de ser transformada em energia. O termo biomassa, no contexto de fonte de energia, inclui resíduos urbanos, industriais, florestais, agrícolas e animais, sendo esta uma alternativa para a obtenção de energia em relação aos produtos derivados de petróleo, principalmente por ser uma fonte de energia renovável, isto é, não ocorre a possibilidade de esgotamento das mesmas. Além disso, no caso de biomassas provenientes de plantas, há a vantagem de não ocorrer um aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, pois a planta, durante seu processo de desenvolvimento, captura o CO₂, resultando em um saldo zero na produção de carbono antropogênico^{2,3}.

Atualmente, vários processos de conversão de biomassa em combustíveis são encontrados, sendo destacados os processos de combustão direta e o de pirólise. A combustão direta é um processo que consiste na queima direta da biomassa para a produção de energia ou aquecimento, tanto para indústrias como para residências. Já o processo de pirólise é caracterizado pela degradação térmica da biomassa para obtenção de um biocombustível. No processo de pirólise a biomassa é submetida a altas temperaturas, na ausência de um agente oxidante, com uma taxa de aquecimento que pode atingir 100 °C min⁻¹, com a intenção de produzir o bio-óleo que será utilizado para geração de energia ou obtenção de produtos químicos. Durante o processo de pirólise também é produzida uma fase aquosa, chamada de água de pirólise⁴⁻⁶.

O aproveitamento energético de biomassa é considerado uma forma ambientalmente segura de fornecer energia, especialmente para os sistemas de aquecimento urbano.

Entretanto, os processos de combustão direta ou pirólise da biomassa produzem um subproduto sólido, as cinzas, que deve ser considerado. Essas cinzas contêm nutrientes como cálcio, potássio e fósforo, que podem ser reciclados para florestas ou solos agrícolas, portanto, fechando não apenas o ciclo de carbono, mas também os fluxos de recursos materiais minerais desde que feito de uma forma sustentável. Entretanto, o problema é que, além de nutrientes, as cinzas também podem conter metais tóxicos⁷.

Este material inorgânico existe como parte da estrutura orgânica dos combustíveis e está normalmente associado aos grupos funcionais contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio⁸. Por outro lado, material inorgânico, alheio à estrutura dos combustíveis, pode, também, ser adicionado à biomassa durante a fase de colheita, manuseio e processamento do combustível⁹. Assim, durante a queima da biomassa, parte do conteúdo inorgânico é volatilizado, calcinado, oxidado e/ou sulfatado, de modo que a utilização de biomassa para a produção de energia pode levar a emissões atmosféricas e produzir resíduos sólidos que contenham altas concentrações de metais e outros elementos da matéria prima original, os quais podem ser danosos a saúde humana e ao meio-ambiente¹⁰.

Atualmente, existem poucas informações sobre a concentração e mobilidade de metais nos processos de queima da biomassa. Para que tais informações tenham credibilidade e possam ser úteis é importante que sejam baseados em dados corretos, assim, há a necessidade de se desenvolver métodos analíticos rápidos, seguros e confiáveis, tanto para a caracterização quanto para o monitoramento da qualidade da biomassa, bem como dos produtos gerados a partir dos processos de combustão direta e pirólise da biomassa.

Neste contexto, no presente trabalho serão discutidos o desenvolvimento de métodos para determinação de metais em amostras de biomassa, cinzas de biomassa, bio-óleo e água de pirólise (obtidos através do processo de pirólise) por meio de análise direta das amostras (DS, do inglês "*direct sampling*") por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF-AAS, do inglês "*high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*").

2. OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a determinação acurada, sensível e rotineira de chumbo, cádmio e cromo, em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa (obtidos através do processo de pirólise). Para tanto, será utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR-CS GF AAS). Com a finalidade de simplificar o método desenvolvido, o foco principal será o emprego de análise direta das amostras e o uso de soluções padrão aquosas para calibração.

O objetivo traçado deverá ser atingido através das seguintes metas:

1. Desenvolvimento de método para determinação direta de chumbo em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa;
2. Estudo da viabilidade da determinação direta e sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa.
3. Investigar a possibilidade do uso de padrões aquosos para a calibração;
4. Otimizar os métodos desenvolvidos via HR-CS GF AAS e estabelecer os parâmetros analíticos;
5. Após a otimização dos métodos, os mesmos serão aplicados para determinação de metais em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa;
6. Avaliação, através de um balanço de massas, da distribuição de chumbo, cádmio e cromo, presentes na biomassa e nos produtos obtidos através do processo de pirólise (bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. BIOMASSA

A biomassa é uma matriz complexa, composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, e, em menor quantidade, de taninos, ácidos graxos, resinas e sais inorgânicos¹¹. É considerada uma fonte de energia renovável de alto potencial para contribuir com as necessidades futuras de energia. Este tipo de fonte de energia pode ser transformada em energia térmica e biocombustível por meio de processos termoquímicos, tais como pirólise e combustão direta¹².

As fontes de biomassa podem ser subdivididas em três categorias¹³:

- *Resíduos*: que inclui os resíduos de produção e processamento agrícolas, de serrarias, de madeira urbana, orgânicos urbanos, etc.;
- *Produtos florestais*: que abrange árvores, arbustos, serragem, casca de árvores, etc., provenientes do desmatamento florestal;
- *Colheitas de energia*: onde estão as colheitas destinadas somente para obtenção de fontes de biomassa para produção de energia, como, por exemplo, colheitas de curta rotação.

A utilização de colheitas de energia é uma alternativa um tanto polêmica, pois leva a uma complexa discussão relacionada à competição entre a utilização de terras para o cultivo de fontes de biomassa para produção de biocombustíveis e para o cultivo de alimentos^{14, 15}. Neste contexto, a utilização de resíduos agrícolas e industriais é uma excelente alternativa, pois, além de não competir com o cultivo de alimentos, é, também, uma escolha ambientalmente amigável, visto que alguns resíduos agrícolas e industriais podem levar a riscos ambientais devido ao lento processo de biodegradação desses materiais¹¹. Além disso, a utilização de resíduos agrícolas e industriais como fontes de biomassa para produção de energia apresenta vantagens econômicas, visto que em alguns casos esses resíduos são produzidos em quantidades significativas e podem ser obtidos a baixos custos¹⁶.

Como exemplo de resíduo industrial, pode-se citar o caroço de pêssego que provem da indústria de alimentos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o pêssego é cultivado principalmente no estado do Rio Grande do Sul, onde em 2010

foram produzidos aproximadamente 133 mil toneladas de pêsego, o que representou cerca de 60% da produção em todo o Brasil^{11,17}.

A casca de arroz é um resíduo industrial proveniente das indústrias de produção de arroz, chegando a atingir 23% do subproduto total da produção de arroz. No Brasil, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), no ano de 2013 foram produzidos aproximadamente 12 milhões de toneladas de arroz, sendo o estado do Rio Grande do Sul detentor de 66% desta produção¹⁸. Entretanto, a casca de arroz apresenta um grande problema ambiental na sua disposição final devido a sua constituição altamente fenólica, que faz com que este resíduo permaneça inalterado por longos períodos de tempo. Apesar da casca de arroz poder ser utilizada em setores da construção civil para produção de aglomerados, adsorventes, substratos e cimento, grande parte deste resíduo ainda é descartado em aterros¹¹.

Outro produto agrícola largamente produzido no Brasil é a cana de açúcar, somente em 2013 foram produzidas cerca de 658 milhões de toneladas¹⁹. A cana de açúcar tem como resíduo a palha de cana. Entretanto, durante a colheita manual da cana de açúcar (ainda largamente utilizada), a palha de cana é queimada e produz um material particulado e gases tóxicos que são eliminados para o meio ambiente. Como alternativa a este processo de colheita há a colheita mecânica da cana de açúcar que deixa intacta a palha da cana, que poderá ser utilizada em processos controlados para geração de energia²⁰.

3.2. PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSA EM ENERGIA

A biomassa pode ser convertida em energia por meio de vários processos termoquímicos. A escolha do processo a ser empregado irá depender do tipo e quantidade da biomassa disponível, do tipo de energia desejada, de normas ambientais, condições econômicas, dentre outros fatores¹³. Estes processos podem ser classificados em duas categorias. A primeira categoria envolve a utilização direta da biomassa como combustível, da qual faz parte o processo de combustão direta. Na segunda categoria temos os processos que transformam a biomassa em outros produtos energéticos úteis antes de sua utilização como fonte de energia. Nesta categoria incluem-se os processos de gaseificação e pirólise²¹.

Na combustão direta a biomassa é queimada na presença de ar para ser convertida diretamente em calor ou na cogeração de energia mecânica, elétrica, etc.. Em princípio, é

possível queimar qualquer tipo de biomassa, mas na prática a combustão direta é realizada somente com biomassas que possuam um teor de umidade inferior a 50%²².

A gaseificação é um processo de conversão da biomassa em uma mistura de gases combustíveis por meio da oxidação da biomassa a temperaturas elevadas, na faixa de 800 - 900 °C. Estes gases combustíveis podem ser queimados diretamente ou utilizados como combustíveis em motores e turbinas a gás^{13, 22}.

A pirólise é um processo de decomposição da biomassa na ausência de oxigênio, no qual são empregadas temperaturas que variam de 350 °C à 700 °C. Neste processo a biomassa é rapidamente aquecida e convertida, em sua maioria, em vapores condensáveis que dão origem, após resfriamento e condensação, a um produto líquido. Além disso, são produzidos, também, produtos sólidos (cinzas) e gasosos. A proporção dos produtos formados depende do tipo de biomassa utilizada e das condições de operação do processo de pirólise. Pirólises lentas, as quais empregam taxas de aquecimento inferiores a 20 °C min⁻¹, produzem uma maior quantidade de cinzas. Já os processos de pirólise que empregam altas taxas de aquecimento (que podem atingir até 100 °C min⁻¹), conhecidos como pirólises rápidas, favorecem a formação de bio-óleo^{13, 23, 24}.

O produto líquido, obtido através de processos de pirólises, é uma complexa mistura de centenas de compostos orgânicos, constituída principalmente por alcoóis, cetonas, ésteres, aldeídos, fenóis e oligômeros derivados da lignina²⁵. Geralmente este produto líquido é composto por duas fases, uma fase não aquosa, chamada de bio-óleo, composta por moléculas de alto peso molecular e uma fase aquosa, chamada de água de pirólise, que consiste de moléculas de baixo peso molecular²⁶. Esta fase aquosa é proveniente da umidade presente na biomassa e produtos de reações que ocorrem durante o processo de pirólise²⁷.

Ainda que o bio-óleo seja indicado como um substituto para óleos combustíveis ou diesel em aplicações como a queima em fornos e caldeiras para produção de calor ou energia²⁸, ele não pode ser comparado aos combustíveis fósseis no que tange a motores de combustão para transportes. Isto se deve ao menor poder calorífico apresentado pelo bio-óleo (19 MJ kg⁻¹) em comparação aos combustíveis fósseis (40 MJ kg⁻¹)²⁵. Um dos principais fatores que levam a este menor poder calorífico é a presença de muitos produtos oxigenados no bio-óleo²⁵. Entretanto, o bio-óleo pode ter seu poder calorífico melhorado e tornar-se comparável aos combustíveis fósseis, quando submetido a processos de melhoramento como hidrogenação e desoxigenação²⁷.

Outra aplicação para o bio-óleo, que se estende também à água de pirólise, é a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado para a indústria de alimentos, de fármacos e cosméticos¹¹.

3.3. METAIS EM BIOMASSA, CINZAS DE BIOMASSA E BIO-ÓLEO

3.3.1. Biomassa e cinzas de biomassa

Existem poucas informações sobre a concentração de metais em amostras de biomassa e suas cinzas. Há estudos que relatam que concentrações máximas de As (243 mg kg⁻¹), Ba (0,37%), Cd (657 mg kg⁻¹), Cr (0,17%), Cu (0,24%), Hg (7,3 mg kg⁻¹), Mn (4,7%), Mo (114 mg kg⁻¹), Pb (5,0%), Sb (264 mg kg⁻¹) e Zn (16,4%) foram detectados em algumas cinzas da biomassa (resíduos florestais e industriais), especialmente em filtros para cinzas²⁹⁻³¹. Esses valores são muito maiores do que aqueles reportados para as cinzas de carvão^{32, 33}. Além disso, tais constituintes presentes em cinzas de biomassa tendem a ocorrer em compostos muito mais móveis e perigosos do que em cinzas de carvão, devido a possibilidade de estarem na forma de cloretos e/ou sulfetos^{34, 35}.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura reportam que a determinação de metais em biomassa e suas cinzas geralmente é realizada através de métodos envolvendo algum tipo de decomposição da amostra com uma mistura de ácidos fortes, devido a complexidade da matriz e natureza refratária dos resíduos, seguida de análise por técnicas de espectrometria óptica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”)^{36, 37}, espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês “*Atomic Absorption Spectrometry*”)^{38, 39} e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”)^{36, 40, 41}.

Richaud *et al.*³⁶ reportaram a comparação do conteúdo de Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb entre amostras de carvão e biomassa (resíduos florestais, bétula prateada e *miscanthus*), antes e após incineração em alta (1000 °C) e baixa (150 °C) temperaturas. Para a determinação desses elementos traço, foram utilizados processos de decomposição em meio ácido, seguidos de análise por ICP OES e ICP-MS. A concentração dos elementos traço foi maior nas amostras de carvão, com exceção dos elementos Mn, Cu, e Zn, os quais foram encontrados em maiores concentrações nas amostras de biomassa. Os

valores encontrados para as amostras de biomassa foram: V (0,20 - 0,60 mg kg⁻¹), Cr (1,30 - 7,40 mg kg⁻¹), Mn (26,70 - 367,00 mg kg⁻¹), Co (0,06 - 0,20 mg kg⁻¹), Ni (1,30 - 7,60 mg kg⁻¹), Cu (2,00 - 110,00 mg kg⁻¹), Zn (11,20 - 79,20 mg kg⁻¹), Ga (0,02 - 0,14 mg kg⁻¹), As (0,13 - 0,24 mg kg⁻¹), Mo (0,15 - 0,70 mg kg⁻¹), Cd (0,13 - 0,23 mg kg⁻¹), Sb (0,02 - 0,06 mg kg⁻¹), Ba (7,40 - 52,80 mg kg⁻¹), Hg (0,01 - 0,08 mg kg⁻¹) e Pb (0,50 - 2,25 mg kg⁻¹).

Bakisgan *et al.*³⁷ analisaram três amostras de cinzas de biomassa (palha de trigo, casca de avelã e bagaço de azeitona) com o objetivo de determinar o conteúdo de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb. As amostras foram submetidas a um processo de decomposição em meio ácido assistido por micro-ondas; seguido de análise por ICP OES. Os principais constituintes da amostra de cinza de palha de trigo foram P (10 - 11 g kg⁻¹) e Mg (6,5 - 7,5 g kg⁻¹), já a amostra de casca de avelã apresentou uma maior concentração de Mg (6 - 11 g kg⁻¹) que P (4 - 7 g kg⁻¹); enquanto que a amostra de bagaço de azeitona apresentou, como maior constituinte o Fe (10 - 15 g kg⁻¹), seguido por P (8 - 10 g kg⁻¹) e Mg (7,5 - 8 g kg⁻¹). Os demais elementos apresentaram baixas concentrações nas três amostras, sendo para cinza de palha de trigo: Co (0,5 - 1 mg kg⁻¹), Cr (1 - 23 mg kg⁻¹), Cu (26 - 32 mg kg⁻¹), Ni (20 - 55 mg kg⁻¹), Pb (4 - 8 mg kg⁻¹) e Zn (8 - 65 mg kg⁻¹); cinza de casca de avelã: Co (1 - 6 mg kg⁻¹), Cr (5 - 12 mg kg⁻¹), Cu (57 - 92 mg kg⁻¹), Ni (6 - 18 mg kg⁻¹), Pb (0 - 3 mg kg⁻¹) e Zn (18 - 133 mg kg⁻¹); e para bagaço de azeitona: Co (2 - 8 mg kg⁻¹), Cr (8 - 50 mg kg⁻¹), Cu (55 - 127 mg kg⁻¹), Ni (18 - 44 mg kg⁻¹), Pb (2 - 9 mg kg⁻¹) e Zn (53 - 168 mg kg⁻¹).

Hasan *et al.*³⁸ realizaram a decomposição com uma mistura de HNO₃ e H₂O₂ em tubo aberto à 180 °C como tratamento de amostra. Utilizando AAS, os autores determinaram chumbo, cádmio, ferro, potássio e cálcio em cinzas de biomassa depositadas em fornos de cozinha em Bangladesh a partir da queima de dois tipos de biomassa: casca de arroz e uma mistura de biomassa (palha, bambu, folhas e plantas). As médias das concentrações encontradas para as cinzas de casca de arroz foram: Pb (95,6 mg kg⁻¹), Fe (11520 mg kg⁻¹), Cd (8,33 mg kg⁻¹), Ca (1635 mg kg⁻¹), K (17,1 mg kg⁻¹) e Mg (443,1 mg Kg⁻¹); enquanto que para a mistura de biomassa as concentrações de metais encontrados foram iguais a: Pb (125,2 mg kg⁻¹), Fe (12360 mg kg⁻¹), Cd (12 mg kg⁻¹), Ca (1648 mg kg⁻¹), K (21,5 mg kg⁻¹) e Mg (534,2 mg kg⁻¹). A mistura de biomassa apresentou cerca de 31% de chumbo, 44% de cádmio, 26% de potássio e 21% de magnésio a mais que a casca de arroz.

Singh *et al.*³⁹ determinaram a concentração de 39 elementos (As, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ta, Th, U, V, Zn, Zr, Sc, Y, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, e Yb) em amostras de cinzas de carvão, linhito e de biomassa (talos de mostarda). As amostras foram decompostas utilizando-se uma mistura ácida HF, HNO₃ e HClO₄, à 200 °C. O resíduo restante desta decomposição foi dissolvido em HNO₃ (50%) e posteriormente analisado por ICP-MS. Para os elementos medidos, foram encontradas concentrações na faixa de: linhito (0,2 – 391 mg kg⁻¹), carvão (0,3 – 377 mg kg⁻¹) e biomassa (<0,1 – 376 mg kg⁻¹). Sendo as concentrações de Sc, V, Cr, Co, Ni, As, Hf e Pb significativamente maiores na amostra de cinza de linhito, enquanto que as concentrações Sc, Se, Mn, Zn, Rb, Cs, B, Pb, Th, e U foram mais elevadas na amostra de cinza de carvão, diferente da amostra de cinza de biomassa que apresentou maiores concentrações para Mo, Cu, Zn, Rb, Sr, e Ba.

Viana *et al.*⁴⁰ determinaram, em cinzas de quatro tipos de arbustos provenientes de regiões da Espanha e de Portugal, o conteúdo de elementos majoritários (Si, Al, Ti, Fe, Na, K, Ca, Mg e P), utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS – do inglês “*Flame Atomic Absorption Spectrometry*”), e minoritários (As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Zn, e Ni), por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS – do inglês “*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”). As amostras foram decompostas utilizando-se uma mistura de HNO₃ (65%), H₂O₂ (30%) e HF (40%). Foi encontrado que as cinzas de arbustos eram constituídas principalmente por Si (17 – 33%), P (13 – 19%), Na (8 – 12%), K (15 – 18%), Ca (8 – 18%) e Mg (9 – 22%). Para os constituintes minoritários foram encontradas concentrações na faixa de As (3 – 5 mg kg⁻¹), Cd (3 – 4 mg kg⁻¹), Pb (5 - 14 mg kg⁻¹), Co (3 – 10 mg kg⁻¹), Cu (100 – 740 mg kg⁻¹), Cr (20 – 128 mg kg⁻¹), Zn (690 – 3212 mg kg⁻¹) e Ni (2 – 3 mg kg⁻¹). Estas concentrações foram comparadas com os limites previstos pela legislação de Portugal e Espanha para lodo de estação de tratamento de água destinados à aplicação em solos agrícolas; todos os elementos estudados se mantiveram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação: Cd (20 mg kg⁻¹), Pb (750 mg kg⁻¹), Cu (1000 mg kg⁻¹), Cr (1000 mg kg⁻¹), Zn (4000 mg kg⁻¹) e Ni (300 mg kg⁻¹).

Li *et al.*⁴¹ determinaram Cd, Cr, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Co, As, Ba, Fe, Ti, e Ni em amostras de cinza de biomassa coletadas a partir três diferentes pontos de caldeiras (fundo da caldeira, ventilação e filtros de cinza) utilizadas em uma estação de energia a base de queima de biomassa na China. Como biomassa, foram utilizados resíduos florestais (casca e galhos de árvores) e agrícolas (palha, casca de arroz e talos de algodão). As amostras de cinzas foram

decompostas, em micro-ondas, utilizando-se uma mistura de HNO₃, HCl e HF e posteriormente analisadas por ICP-MS. Foram encontradas concentrações na faixa de: Cd (1 - 2 mg kg⁻¹), Cr (25 - 128 mg kg⁻¹), Hg (5 - 14 µg kg⁻¹), Pb, (23 - 36 mg kg⁻¹), Cu (13 - 32 mg kg⁻¹), Zn (62 - 252 mg kg⁻¹), Mn (5 - 7 g kg⁻¹), Co (6 - 11 mg kg⁻¹), As (5 - 26 mg kg⁻¹), Ba (206 - 671 mg kg⁻¹), Fe (2 - 8 g kg⁻¹), Ti (160 - 982 mg kg⁻¹) e Ni (25 - 68 mg kg⁻¹).

Deve-se ressaltar que os procedimentos de decomposição de amostras, citados acima, normalmente são morosos, aumentam o risco de contaminação e podem adicionar erros sistemáticos à análise devido à incompleta extração do analito^{42, 43}, além de comprometer também os limites de detecção. A técnica de GF AAS é uma boa alternativa para a determinação de elementos traço, por ser uma das mais sensíveis com limites de detecção na faixa de µg kg⁻¹ a ng kg⁻¹ e ser extremamente tolerante com matrizes complexas⁴⁴, o que facilita o emprego de análise direta de amostras sólidas (SS, do inglês “*solid sampling*”), dispensando, assim, qualquer processo de decomposição de amostra.

3.3.2. Bio-óleo

Em relação aos metais presentes na biomassa, alguns merecem uma atenção especial (principalmente potássio, sódio, cálcio e magnésio), pois podem causar uma influência negativa na produção do bio-óleo gerado por meio de processos de pirólise. Os problemas mais relatados na literatura são: a redução no rendimento de bio-óleo e favorecimento da produção de cinzas, desestabilização do bio-óleo formado, além de causar a corrosão dos reatores de pirólises⁴⁵⁻⁵⁰.

Apesar dos relatos na literatura sobre a influência destes metais na geração do bio-óleo, foi encontrado somente um único artigo que relata a distribuição de metais no bio-óleo e cinzas produzidos durante processo de pirólise¹².

Jendoubi, *et al.*¹² relataram a distribuição de potássio, cálcio, sódio e magnésio no bio-óleo e cinzas produzidos após processos de pirólise em biomassas de palha de trigo e madeira de faia. Frações das amostras de biomassa, bio-óleo e cinzas foram submetidas a processos de calcinação seguidos de mineralização com HCl e HF, após estes processos seguiu-se a análise por ICP OES. Para as amostras de palha de trigo foram encontradas as seguintes concentrações: K (13870 ± 30 mg kg⁻¹), Ca (3240 ± 10 mg kg⁻¹), Mg (880 ± 60 mg kg⁻¹) e Na (148 ± 3 mg kg⁻¹). Para as amostras de madeira de faia as

concentrações encontradas foram: K ($1080 \pm 190 \text{ mg kg}^{-1}$), Ca ($2160 \pm 460 \text{ mg kg}^{-1}$), Mg ($396 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$) e Na ($74 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$). Em relação as frações de bio-óleo de palha de trigo analisadas, as maiores concentrações encontradas foram: K ($9,7 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), Ca ($23,6 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$), Na ($7,0 \pm 6,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e Mg ($2,7 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$); para as frações de bio-óleo produzidos com madeira de faia, as maiores concentrações foram: K (234 mg kg^{-1}), Ca ($74,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Na (18 mg kg^{-1}) e Mg ($14,5 \text{ mg kg}^{-1}$). No caso das cinzas obtidas com palha de trigo, as maiores concentrações encontradas foram: K ($8500 \pm 520 \text{ mg kg}^{-1}$), Ca ($12300 \pm 680 \text{ mg kg}^{-1}$), Na ($350 \pm 25 \text{ mg kg}^{-1}$) e Mg ($2650 \pm 120 \text{ mg kg}^{-1}$); para as cinzas obtidas com madeira de faia foram encontradas as seguintes concentrações: K ($49400 \pm 3000 \text{ mg kg}^{-1}$), Ca ($13300 \pm 720 \text{ mg kg}^{-1}$), Na (368 mg kg^{-1}) e Mg ($3870 \pm 180 \text{ mg kg}^{-1}$). Segundo os autores, os dados obtidos indicam que a maior parte (mais que 99%) dos elementos estudados contidos nas amostras de biomassa analisadas permanecem retidos nas cinzas após o processo de pirólise.

Embora não haja muitas informações na literatura sobre a determinação de metais em bio-óleo, pode-se encontrar um grande número de trabalhos publicados sobre a determinação de metais em óleos vegetais e biodiesel, que podem ser consideradas matrizes semelhantes aos bio-óleos, apesar da maior quantidade de produtos oxigenados presentes no bio-óleo.

Os trabalhos reportados na literatura relatam a determinação de metais em óleos vegetais e biodiesel utilizando decomposição de amostras em meio ácido, solubilização em solvente adequado, emulsão ou microemulsão como métodos de preparo de amostras seguida de análise por técnicas como ICP OES^{51, 52}, AAS⁵³⁻⁵⁷, ICP-MS^{58, 59} e espectrometria de emissão atômica com chama (F AES, do inglês “flame atomic emission spectrometry”)⁶⁰.

A seguir são citados alguns trabalhos onde foram investigadas a determinação de metais em biodiesel e óleos vegetais.

Um método utilizando ICP OES foi desenvolvido por Souza, *et al.*⁵¹ para a determinação multielementar de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Mn em amostras de óleos de oliva e soja. Para o preparo de amostra foi utilizada uma solução de água e propanol para estabilização dos óleos, o que proporcionou uma eficiente estratégia de introdução de amostra e facilitou o procedimento analítico, permitindo a utilização de padrões aquosos para calibração. Foram obtidos limites de detecção na faixa de ng g^{-1} para todos elementos analisados. Testes de recuperação foram empregados para verificar a exatidão do método proposto e os resultados situaram-se na faixa de 91,3 - 105,5%. O método proposto foi considerado sensível e apropriado para a aplicação proposta.

Reyes, *et al.*⁵³ empregaram a estratégia de análise direta de amostras para determinação de Cu (2,82 - 3,63 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Ni (3,17 - 4,53 $\mu\text{g g}^{-1}$) em óleos vegetais (soja e milho) por GF AAS, utilizando calibração com padrões aquosos. Foram encontrados limites de detecção iguais a 0,001 e 0,002 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e Ni, respectivamente. O método proposto pelos autores foi comparado com dois procedimentos de decomposição: EPA 3031, que consiste em decomposição em frasco aberto utilizando ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido hidrocloreídrico e permanganato de potássio, seguido de mineralização com HNO_3 0,2% v/v, e EPA 3051, que consiste na decomposição com ácido nítrico assistida por micro-ondas. O método proposto foi concordante com os procedimentos comparativos.

Jesus *et al.*⁵⁴ determinaram Na e K em amostras de biodiesel por F AAS, utilizando microemulsão como preparo de amostra. Para o preparo da microemulsão foi utilizado a amostra de biodiesel juntamente com n-pentanol, Triton x-100 e água, foi investigada a estabilização da microemulsão e foi observado que a mesma era estável por até três dias. Foram encontrados limites de detecção iguais a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Na e K, respectivamente. A exatidão do método foi verificada por ensaios de recuperação e foram encontrados resultados na faixa entre 95% e 115% para biodiesel. Foram encontradas concentrações na faixa entre $<0,2$ e $10,2 \pm 2,6$ $\mu\text{g g}^{-1}$ para K e entre $0,4 \pm 0,03$ e $36,2 \pm 0,4$ $\mu\text{g g}^{-1}$ para Na.

Amais *et al.*⁵⁸ determinaram Cd ($< 0,08 - 0,25$ $\mu\text{g L}^{-1}$), Co (5,9-6,1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($< 5,1$ $\mu\text{g L}^{-1}$), Mn ($< 0,75 - 1,23$ $\mu\text{g L}^{-1}$), Ni (< 19 $\mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($< 0,15 - 0,4$ $\mu\text{g L}^{-1}$), Ti (145 - 180 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($< 4,2 - 184$ $\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de biodiesel provenientes de diversas fontes (palmeira africana, soja e mamona). Foi utilizado Triton x-100, HNO_3 20% v/v e n-propanol para o preparo de microemulsões e análise por ICP-MS. A exatidão do método foi verificada por meio de ensaios de recuperação, que variaram de 76,5% a 116,2%. O método desenvolvido foi considerado adequado para introdução direta de amostras de biodiesel em ICP-MS.

Lyra *et al.*⁵⁵ desenvolveram um método para determinação de Na (1,18 - 1,51 $\mu\text{g g}^{-1}$), K (0,13 - 2,24 $\mu\text{g g}^{-1}$), Ca (0,10 - 5,34 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Mg (0,06 - 0,52 $\mu\text{g g}^{-1}$) em amostras de biodiesel por F AAS, utilizando microemulsão sem a presença de surfactante como preparo de amostra. Para o preparo da microemulsão foram utilizados o biodiesel, propanol, ácido nítrico concentrado e uma solução aquosa constituída de ácido nítrico 0,2% e um supressor de ionização. Padrões organometálicos foram utilizados para calibração e foram obtidos limites de detecção iguais a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,004 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Na,

K, Ca e Mg, respectivamente. Os resultados encontrados pelo método proposto foram comparados com o método de referência estabelecido pela norma da ABNT NBR 15556:2008, os resultados encontrados foram concordantes entre si. O método proposto se mostrou uma boa alternativa para a determinação dos elementos estudados em amostras de biodiesel.

Um método para determinação de Ca e Mg em amostras de biodiesel utilizando microemulsão água em óleo como preparo de amostra e análise por F AAS foi proposto por Jesus, *et al.*⁵⁶. Nestas condições, os analitos eram estáveis por até cinco dias. Para calibração foi utilizados padrões aquosos em microemulsão. Os limites de detecção encontrados com o método proposto foram iguais a 0,04 e 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ca e Mg, respectivamente. Para verificar a exatidão do método proposto foram utilizados ensaios de recuperação e comparação com método padrão brasileiro ABNT NBR 15556. Os resultados encontrados foram concordantes com os resultados apresentados pelo método padrão brasileiro, sendo que os limites de detecção apresentados pelo método proposto pelos autores foram melhores que os obtidos com o método padrão. Os ensaios de recuperação apresentaram resultados na faixa entre 92% e 117%. Foram obtidas concentrações na faixa entre $<0,1$ e $5,6 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ca e entre $<0,02$ e $8,0 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ para Mg nas amostras analisadas.

Lobo *et al.*⁵⁷, propuseram um método rápido, simples e de baixo custo para determinação de Ni e Cd em amostras de biodiesel (obtidos de soja, gordura animal, algodão e girassol) utilizando GF AAS e empregando tungstênio como modificador permanente. Microemulsão foi utilizada como preparo de amostra, na qual foram misturados biodiesel, triton x-100 e ácido nítrico 1%. Para calibração foram utilizados padrões aquosos e obtidos limites de detecção iguais a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ni e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd. Testes de recuperação foram utilizados para verificar a exatidão do método proposto, e os resultados obtidos variaram de 93 - 108% para Ni e 98 - 116% para Cd. O método proposto foi considerado adequado para aplicações de rotina e as amostras analisadas apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para Ni e na faixa de 0,2 - 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd.

Barros *et al.*⁶⁰ desenvolveram um método para determinação de Na e K em amostras de biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama (FAES - do inglês "*flame atomic emission spectrometry*"), utilizando a dissolução das amostras em etanol como único passo de preparo de amostra. Foi usada uma proporção de 1:10 m/v para as soluções de biodiesel/etanol, e os valores dos limites de detecção encontrados foram iguais a 2,16 e 2 mg kg^{-1} para Na e K, respectivamente. A exatidão do método proposto pelos autores foi

avaliada por testes de recuperação que apresentaram resultados em uma faixa de 91 - 108%. O método foi considerado simples, rápido e de baixo custo. As amostras analisadas apresentaram uma faixa de concentração de 1,23 - 4,38 mg kg⁻¹ de Na e 2,51 - 4,81 mg kg⁻¹ de K.

3.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA (HR-CS AAS)

Uma das técnicas mais utilizadas para determinação de elementos em baixas concentrações é a AAS, sendo considerada uma técnica bem sucedida em análises de amostras líquidas, sólidas, em suspensão e até mesmo gasosas, podendo ser associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação⁶¹. A técnica utiliza, basicamente, o princípio de que átomos livres gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral, sendo a quantificação dos analitos baseada na lei de Lambert-Beer⁶².

Na metade do século XIX, foram desenvolvidos os primeiros equipamentos para medidas de absorção atômica. Estes equipamentos utilizavam uma fonte de radiação contínua, pois esta era a única fonte de radiação disponível na época. Entretanto, devido à baixa resolução dos monocromadores da época, era muito difícil detectar uma pequena redução na intensidade de emissão em um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso^{63, 64}. Por isso, a emissão ótica era a técnica preferida naquela época. Em 1952, Alan Walsh chegou à conclusão que fontes de linhas (LS, do inglês "*Line Source*"), com linhas mais estreitas possíveis, seriam necessárias para medidas em AAS, uma vez que seria mandatório alcançar uma resolução de aproximadamente dois picômetros para se utilizar uma fonte contínua como fonte de radiação. Entretanto, nem o melhor monocromador da época poderia alcançar tal resolução. Desde então, os espectrômetros de absorção atômica com fontes de linha (LS AAS) são utilizados até hoje com todas as suas vantagens e desvantagens^{62,64, 65}.

Como vantagens da LS AAS, pode-se citar: *i)* o desenho relativamente simples e barato do equipamento, *ii)* a alta seletividade e especificidade devidas ao uso da fonte de linha, *iii)* reduzidas interferências espectrais por sobreposição de linhas e *iv)* a tolerância relativamente alta a diferentes tipos de matrizes, quando empregado forno de grafite como atomizador. A grande desvantagem desta técnica provém também da utilização de uma fonte

de linha, a qual fornece uma informação espectral restrita, não havendo informações da vizinhança da linha analítica de interesse⁶².

Mesmo com o estabelecimento da LS AAS, a ideia de utilizar uma fonte contínua (CS, do inglês “*Continuum Source*”) como fonte de radiação para medidas de absorção atômica nunca foi esquecida. No entanto, a utilização de uma fonte de radiação contínua exigiu uma remodelação completa dos espectrômetros convencionais. Harnly⁶⁶ trabalhou com CS AAS por mais de duas décadas e, em 1999, chegou a escrever que “*agora a CS AAS estava superando a LS AAS*”. Porém, seu trabalho não foi adiante, pois ele utilizava componentes comerciais que não eram otimizados para um equipamento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS, do inglês “*High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*”).

O primeiro instrumento de HR-CS AAS foi descrito pelo grupo de Becker-Ross em 1996, cuja configuração é a que mais se aproxima da utilizada atualmente⁶⁷.

Atualmente, um espectrômetro de alta resolução para AAS consiste em uma lâmpada de arco-curto de xenônio de alta intensidade, um monocromador duplo de alta resolução e um detector de carga acoplada (CCD - do inglês “*charge-couple device*”) com 588 *pixels*, sendo que cada *pixel* atua como um detector independente. Entretanto, somente 200 *pixels* são utilizados com propósitos analíticos, o restante dos *pixels* é utilizado para monitoramento e ajustes de componentes internos do equipamento. O monocromador duplo de alta resolução consiste em um prisma pré-dispersante e uma grade *echelle*, ambos em arranjo *Littrow*⁶⁸.

A HR-CS AAS apresenta significantes melhorias quando comparada a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha, sendo as principais vantagens resumidas como⁶⁹:

- i) Melhoria na estabilidade do sinal. O detector de carga acoplada permite monitorar simultaneamente 200 *pixels*, cada um consistindo em um comprimento de onda, habilitando, assim, uma eficiente correção de eventos espectrais indesejáveis, como por exemplo, oscilações no ruído da lâmpada. Isso, juntamente com a elevada intensidade de radiação da lâmpada de Xe (o que melhora a razão sinal/ruído), torna possível a obtenção de melhores limites de detecção;
- ii) Maior potencial para correção de fundo. A HR-CS AAS permite monitorar a vizinhança espectral das linhas analíticas, possibilitando, assim, detectar possíveis interferências em tempo real, corrigindo também rápidas mudanças contínuas na absorção de fundo. Esse monitoramento é realizado simultaneamente com a linha de absorção atômica. No caso de interferências que não podem ser resolvidas no tempo (por otimização do

programa de temperatura combinado com o uso de modificadores químicos), a técnica ainda oferece uma correção matemática através do emprego de algoritmo de mínimos quadrados, no qual é possível gerar um espectro de referência do fundo e subtraí-lo do espectro de interesse;

- iii) Expansão da escala linear da faixa de trabalho. É possível diminuir a sensibilidade e então expandir a faixa de trabalho medindo-se a absorvância das asas da linha de absorção.

Outra grande vantagem apresentada pela HR-CS AAS é a possibilidade de realizar análises multielementares. Na literatura, são reportadas três situações em que se pode realizar este tipo de análise por HR-CS GF AAS: *i)* os analitos apresentam volatilidades semelhantes e possuem linhas atômicas próximas, dentro de um mesmo intervalo espectral coberto pelo detector CCD. Neste caso, a análise é considerada como simultânea, ou seja, dois ou mais analitos são atomizados juntos e o valor de absorvância dos mesmos é registrado simultaneamente⁷⁰⁻⁷²; *ii)* os elementos de interesse possuem linhas analíticas próximas o suficiente para aparecerem dentro de um mesmo intervalo espectral, como no caso anterior, porém têm volatilidades completamente diferentes. Neste caso, pode-se utilizar duas etapas de atomização, desta forma a determinação será realizada na temperatura otimizada de atomização para cada elemento. Apesar de, neste caso, se ter uma sequência de duas etapas de atomização, este tipo de análise pode ser considerado como simultâneo, pois não há a necessidade de se trocar a linha analítica⁷³⁻⁷⁵; *iii)* os analitos apresentam volatilidades diferentes e linhas analíticas distantes, ou seja, não há a possibilidade delas aparecerem dentro do mesmo intervalo espectral. Nesta situação, os elementos são determinados de maneira sequencial, empregando condições otimizadas para cada um independentemente, porém há a necessidade de troca da linha analítica entre os dois ciclos de atomização⁷⁶.

Para se realizar determinações multielementares por HR-CS GF AAS há a necessidade de se seguir alguns critérios. Na determinação simultânea, por exemplo, a sensibilidade das linhas analíticas empregadas deve ser compatível com as concentrações dos analitos presentes na amostra de interesse. Já nas situações em que há diferença entre as volatilidades dos analitos, deve-se ter em mente que a temperatura da etapa de pirólise será determinada pela estabilidade do analito mais volátil. Além disso, deve-se cumprir a condição compromisso de que o analito menos volátil seja estável o suficiente para que não haja perdas do mesmo durante a etapa de atomização no elemento mais volátil^{73, 76}.

A seguir serão apresentados alguns exemplos de determinações multielementares por HR-CS GF AAS.

A determinação simultânea de cobalto e vanádio em amostras de petróleo foi realizada por Dittert *et al.*⁷⁰. Neste trabalho, foram utilizadas linhas alternativas para vanádio (240,674 nm e 240,789 nm), as quais estão presentes na vizinhança da linha analítica mais sensível para cobalto (240,725 nm). Foi utilizado somente uma etapa de atomização (2650 °C), análise direta das amostras e calibração com padrões aquosos. Os autores obtiveram limites de detecção iguais a 8 µg kg⁻¹ e 1,2 mg kg⁻¹ para cobalto e vanádio (240,674 nm), respectivamente. A exatidão do método proposto foi verificada e confirmada utilizando-se materiais de referência certificados.

Recentemente, Resano *et al.*⁷², monitorando o intervalo espectral entre 283,168 nm e 283,481 nm, determinaram quatro elementos (Co, Fe, Ni e Pb) em amostras de nanotubos de carbono. Foi utilizada somente uma etapa de atomização (2500 °C), análise direta e calibração utilizando soluções padrão. Os valores dos limites de detecção reportados foram: 23 pg, 6 ng, 65 ng e 86 ng para Pb, Fe, Ni e Co, respectivamente. As concentrações destes elementos, obtidas por análise direta, foram concordantes com os valores obtidos por ICP OES (Co, Fe e Ni) e ICP-MS (Pb). Ressalta-se que para as análises por ICP OES e ICP-MS foram realizadas após as amostras terem sido decompostas em meio ácido com o auxílio de micro-ondas.

Vignola *et al.*⁷⁵ determinaram cádmio e ferro em amostras de lodo de esgoto. Neste trabalho foram utilizadas a linha analítica principal para cádmio (228,802 nm) e uma linha analítica alternativa para ferro (228,725 nm), bem como duas etapas de atomização, uma a 1300 °C, para Cd, e outra a 2300 °C, para Fe. Foi empregada análise direta por suspensão e calibração utilizando soluções padrão aquosas, A exatidão do método foi verificada e confirmada pela utilização de materiais de referência certificados, para ambos os elementos. Os limites de detecção obtidos pelo método proposto foram iguais a 0,03 µg g⁻¹ para Cd e 90 µg g⁻¹ para Fe.

Em relação à determinação de modo sequencial por HR-CS GF AAS, há somente um artigo na literatura relatado por Resano *et al.*⁷⁶, o qual informa a possibilidade deste tipo de análise. Assim, o método proposto no presente trabalho para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa pode ser considerado como pioneiro neste ramo da AAS.

3.5. ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS

Atualmente, há uma motivação na busca por procedimentos de análise que reduzam ou eliminem o pré-tratamento das amostras, visto que processos de digestão podem consumir muito tempo e adicionar erros sistemáticos à análise devido a aumentarem os riscos de contaminação e/ou a incompleta extração do analito, além de comprometerem os limites de detecção⁶³.

Uma alternativa viável para minimizar e, até mesmo, eliminar os problemas gerados pela etapa de pré-tratamento da amostra é utilizar a técnica de análise direta de sólidos, de modo a simplificar o procedimento analítico. A aplicação dessa alternativa reduz o tempo de análise e os prováveis riscos de contaminação, pois envolve uma menor quantidade de reagentes e menor exposição ao analista. As vantagens do emprego da análise direta de sólidos, em relação aos processos de abertura de amostra podem ser assim resumidas⁷⁷:

- i. O risco de contaminação é consideravelmente reduzido, bem como o risco de perda do analito;
- ii. Como as amostras não são diluídas, o poder de detecção do procedimento analítico aumenta;
- iii. Os resultados são obtidos rapidamente, reduzindo o tempo de análise;
- iv. Apenas uma pequena quantidade de amostra é necessária;
- v. O uso de reagentes corrosivos e perigosos é evitado, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

Como principal desvantagem da análise direta de sólidos, pode-se citar a falta de micro homogeneidade apresentada pelas amostras sólidas, o que tende a diminuir a precisão do método. Entretanto, esta dificuldade por ser minimizada pela redução do tamanho das partículas através de um processo de moagem das amostras⁷⁷.

A técnica de análise direta de amostras sólidas, aliada à GF AAS, é uma excelente alternativa para a determinação de elementos traço como chumbo, cádmio e cromo em uma ampla variedade de matrizes, o que pode ser visto por diversos trabalhos que reportam a determinação destes elementos em amostras como: carvão, polímeros, amostras biológicas, plantas medicinais, cabelo, cimento, solos, dentre outras^{74, 78-89}. Salienta-se que ainda não foi reportado o uso de HR-CS GF AAS para determinação de metais em biomassa, bio-óleo e cinzas de biomassa.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INSTRUMENTAÇÃO

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), o qual possui dois tipos de atomizadores em diferentes compartimentos, chama e forno de grafite aquecido transversalmente. Entretanto, somente o atomizador de forno de grafite foi utilizado neste trabalho. Este espectrômetro é equipado com um monocromador duplo de alta resolução e uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade, operando em modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua e cobre uma faixa espectral entre 185 e 900 nm. O espectrômetro foi controlado por um computador pessoal com processador “AMD Athlon II 64”, 2,4 GHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Analytik Jena AG.

Para determinação de chumbo foram empregadas as linhas analíticas em 217,001 nm (100% de sensibilidade relativa) e 283,306 nm (42% de sensibilidade relativa). Para a avaliação do sinal analítico, foi considerada a absorvância do volume de pico selecionado (PVSA, do inglês “*peak volume selected absorbance*”)⁹⁰, ou seja, o somatório da absorvância integrada de três pixels do centro da linha (*pixel* central (CP) mais cada um dos seus *pixels* adjacentes, CP \pm 1). Neste caso o volume de pixel corresponde a 3,6 pm para linha analítica em 217,001 nm e 4,8 pm para linha analítica em 283,306 nm.

Nos experimentos para determinação sequencial de cádmio e cromo foram utilizadas linhas analíticas em 228,802 nm (100% de sensibilidade relativa) para cádmio, 357,869 nm (100% de sensibilidade relativa) e 428,972 nm (25% de sensibilidade relativa) para cromo. Para avaliação do sinal analítico foi utilizado a absorvância integrada de (CP \pm 1) para cádmio e CP ou (CP \pm 1) para cromo. Isto corresponde a um intervalo espectral de 3,6 pm (CP \pm 1) para o cádmio, 2,0 pm (CP) ou 6,0 pm (CP \pm 1) para o cromo.

No caso da determinação de chumbo, também foi utilizado, com o objetivo de comparação de sensibilidade e poder de detecção, um espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha, modelo Zeenit 650P (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Este espectrômetro é equipado com um forno de grafite com aquecimento transversal como atomizador e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, empregando um campo magnético de 0,8 T. Foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de chumbo (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) como fonte de

radiação, operando com uma corrente de 4,0 mA. Foi utilizada a linha analítica em 283,3 nm, com uma fenda espectral de 0,8 nm.

Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos (Analytik Jena, Part N°. 407-A81.303) e plataformas (Analytik Jena, Part N°. 407-152.023) de grafite para amostras sólidas, ambos recobertos piroliticamente. Uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) foi utilizada para pesagem das amostras diretamente sobre as plataformas de grafite. A massa de amostra foi automaticamente transmitida para o computador do instrumento para calcular a absorvância normalizada após cada medida. Uma pinça pré-ajustada, a qual faz parte de um acessório de amostragem sólida manual, modelo SSA 6 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), foi utilizada para inserir as plataformas no atomizador.

Os programas de aquecimento do forno de grafite para a determinação de chumbo e determinação sequencial de cádmio e cromo são apresentados nas Tabelas I e II, respectivamente.

Argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de purga, com uma vazão de 2,0 L min⁻¹ durante todas as etapas, exceto durante a etapa de atomização, quando a vazão de gás argônio foi interrompida para a determinação de chumbo e cádmio. Para a determinação de cromo, a vazão de gás argônio foi mantida a 0,1 L min⁻¹ durante a etapa de atomização com o intuito de reduzir a sensibilidade, devido ao elevado conteúdo de cromo presente nas amostras de biomassa.

Tabela I. Programa de aquecimento para determinação de chumbo por HR-CS GF AAS e LS GF AAS, utilizando análise direta de amostras.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Patamar / s	Vazão de gás Ar / L min ⁻¹
Secagem 1	90	5	10	2
Secagem 2	110	10	10	2
Secagem 3	150	10	20	2
Secagem 4 ^a	250	10	30	2
Pirólise	800	150	30 ^b /45 ^{c, d}	2
Atomização	2200	3000	3	Zero
Limpeza	2400	1000	4	2

Etapa usada somente nos experimentos para: ^a Bio-óleo e água de pirólise por HR-CS GF AAS; ^b Biomassa e suas cinzas por HR-CS GF AAS; ^c Biomassa e suas cinzas por LS GF AAS; ^d Bio-óleo e água de pirólise por HR-CS GF AAS.

Tabela II. Programa de aquecimento para determinação sequencial de cádmio e cromo por HR-CS GF AAS, utilizando análise direta de amostras.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Patamar / s	Vazão de gás Ar / L min ⁻¹
Secagem 1	90	5	10	2
Secagem 2	110	10	10	2
Secagem 3	150	10	20	2
Secagem 4 ^a	250	10	30	2
Pirólise	400	100	30 ^b /45 ^a	2
Atomização ^c	1500	3000	6	zero
Mudança do comprimento de onda para linha de Cr				
Pirólise*	1500	1000	1	Zero
Atomização ^d	2600	3000	6	0,1 ^b /zero ^a
Limpeza	2600	0	8	2

Etapa usada somente nos experimentos para: ^a Bio-óleo e água de pirólise; ^b Biomassa e suas cinzas; ^c Etapa de atomização para Cd; ^d Etapa de atomização para Cr.

* Esta segunda etapa de pirólise não é realmente necessária do ponto de vista científico, porém o *software* do equipamento exige que haja esta segunda etapa de pirólise para a execução do programa de aquecimento.

4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Reagentes de grau analítico foram utilizados para o preparo de todas as soluções, assim como água destilada e deionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm, obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). O ácido nítrico (Merck, Alemanha), utilizado para preparar as soluções padrão aquosas, foi previamente purificado por um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador *sub-boiling* com tubo de quartzo (Kürner Analysetechnik, Rosenheim, Alemanha). Todos os frascos e vidrarias foram mantidos em banho de ácido nítrico 1,4 mol L⁻¹ por 24 h e enxaguados três vezes com água destilada e deionizada antes de serem utilizados. As soluções padrão aquosas de trabalho foram preparadas por uma série de diluições de soluções padrão estoque de chumbo, cádmio e cromo (1000 mg L⁻¹ em 0,014 mol L⁻¹ de ácido nítrico), ambas da Specsol (Brasil). Padrões estoque de chumbo e cromo organometálicos (1000 mg kg⁻¹), ambos da Conostan (USA), foram adequadamente diluídos em óleo mineral da High Purity Standard (USA) e utilizados para realização dos testes de adição e recuperação.

4.3. AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

As amostras de biomassa investigadas neste trabalho foram obtidas a partir de resíduos agrícolas: palha de cana de açúcar, casca de arroz e caroço de pêsego. Estas matrizes foram escolhidas como amostras de biomassa por causa da sua viabilidade econômica, visto que são resíduos da indústria local.

As alíquotas de bio-óleo e água de pirólise e as cinzas das amostras de biomassa foram obtidas por um processo de pirólise rápida, no qual as amostras de biomassa foram pirolisadas a 700 °C durante 10 minutos em uma atmosfera inerte de nitrogênio, conforme descrito por Moraes *et al.*⁹¹. Para este processo foi utilizado um forno vertical contendo um reator de quartzo desenvolvido pelo grupo de pesquisa coordenado pela professora Elina Caramão do Instituto de Química - UFRGS, o qual foi descrito em Moraes *et al.*¹¹. A Tabela III mostra as quantidades, aproximadas, de bio-óleo, água de pirólise e cinza de biomassa, obtidas pelo processo de pirólise, para cada 10 g de biomassa utilizada.

Os materiais de referência certificados (CRM, do inglês “*certified reference material*”), NCS ZC 73012 Tea (China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing,

China) e CRM Sand-A (High-Purity Standards, Charleston, USA), foram utilizados para verificar a exatidão dos métodos desenvolvidos.

Tabela III. Quantidades, aproximadas, de bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa obtidas por meio de processo de pirólise, utilizando 10 g de amostras de biomassa.

Biomassa	Bio-óleo	Água de pirólise	Cinza de biomassa	Perda de massa
Caroço de pêssego	1,2 g	3,9 g	2,0 g	29%
Palha de cana	1,4 g	0,8 g	2,5 g	53%
Casca de arroz	0,6 g	2,4 g	2,0 g	50%

4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS SÓLIDAS

As amostras de biomassa, suas cinzas e os CRMs foram moídos em um micro moinho modelo A-11 Basic (IKA, Werke, Alemanha). É importante ressaltar que a amostra de caroço de pêssego necessitou ser fragmentada em pedaços de aproximadamente 1 cm antes da etapa de moagem. Já as amostras de palha de cana de açúcar, casca de arroz, as cinzas e os CRMs foram inseridas diretamente no moinho. Foi inserida uma quantidade de amostras de modo a preencher 50% do volume do recipiente para as amostras. Foram executados ciclos de moagem de 20 s. A cada três ciclos de moagem foi necessário empregar um tempo de 10 minutos de espera, necessário para o resfriamento do motor do moinho. Em seguida, as amostras foram secas a 65 ± 5 °C durante 3 h em estufa. Após resfriadas à temperatura ambiente em dessecador, as amostras foram peneiradas em uma malha de poliéster de 45 μ m e mantidas em frascos plásticos fechados até o momento da medida.

A massa de amostra, pesada diretamente sobre a plataforma de grafite e introduzida dentro do tubo de grafite, variou entre 0,050 e 1,500 mg para determinação de chumbo e entre 0,080 e 0,150 mg para determinação sequencial de cádmio e cromo. Como a massa de amostra pesada varia de uma medida para outra, a absorvância integrada obtida em cada medida foi normalizada para uma massa de amostra apropriada para comparação.

Já as amostras de bio-óleo e água de pirólise não necessitaram de nenhum tratamento. Estas foram pesadas diretamente na plataforma de grafite com o auxílio de uma micropipeta. As massas de amostra utilizadas variaram entre 5 e 10 mg para determinação de chumbo e cromo em bio-óleo, entre 5 e 10 mg para determinação de chumbo em água de pirólise e entre

3,5 e 5 mg para determinação sequencial de cádmio e cromo em água de pirólise. Novamente, a absorvância integrada para cada medida foi normalizada para uma massa apropriada para comparação.

4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA OS TESTES DE RECUPERAÇÃO

Experimentos de adição e recuperação com padrões orgânicos e inorgânicos foram realizados com o intuito de investigar potenciais efeitos de matriz. Para realização destes testes, foram adicionadas concentrações conhecidas de chumbo, cádmio e cromo nas amostras (em duplicata) de bio-óleo e água de pirólise, ambas de caroço de pêssego.

Na amostra de água de pirólise foram adicionadas soluções padrão aquosas de chumbo, cádmio e cromo, de modo a se obter concentrações adicionadas iguais a $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ de chumbo, $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ de cádmio e $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ de cromo. Já na amostra de bio-óleo foram adicionados padrões organometálicos de chumbo e cromo diluídos em óleo mineral, de modo a se obter concentrações adicionadas iguais a $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, para ambos os elementos. Após a adição dos padrões, as amostras de bio-óleo e água de pirólise, acondicionadas em frascos fechados, foram submetidas a banho de ultrassom aquecido à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos para completa homogeneização, levadas a temperatura ambiente e, em seguida, realizadas as medidas. Foram utilizadas massas de amostras em torno de 10 mg para a determinação de chumbo e cromo em bio-óleo, 10 mg para a determinação de chumbo em água de pirólise e 4 mg para a determinação sequencial de cádmio e cromo em água de pirólise. A absorvância integrada para cada medida foi normalizada para uma massa apropriada para comparação.

4.6. PARÂMETROS DE MÉRITO

4.6.1. Curvas de Calibração

A área do pico dos sinais transientes de absorção atômica (absorvância integrada) foi sempre empregada para a avaliação do sinal analítico. Após todas as condições do programa de temperatura terem sido otimizadas, as mesmas foram utilizadas na construção das curvas de calibração, as quais foram construídas a partir de medidas, em triplicata, das absorvâncias integradas.

Para determinação de chumbo em amostras de biomassa e suas cinzas foram construídas duas curvas de calibração utilizando-se um branco e cinco soluções padrão aquosas: uma para a linha analítica em 283,306 nm, na qual foram empregadas soluções na faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, correspondendo à massas de 0,1 a 1,0 ng de Pb, e outra para a linha analítica em 217,001 nm, na qual foram empregadas soluções na faixa de concentração de 5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, correspondendo a massas de 0,05 a 0,5 ng de Pb, a curva de calibração para a linha em 217,001 nm também foi utilizada para determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise.

Para a determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa e suas cinzas foram utilizados um branco e seis soluções padrão aquosas para construção das curvas de calibração. Para o cádmio foram empregados padrões com concentração de 0,5 a 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (5 a 60 pg de Cd), sem emprego de fluxo de gás na etapa de atomização. Já para o Cr, foram feitas duas curvas de calibração, uma sem emprego de fluxo de gás argônio na etapa de atomização e usando a linha analítica principal em 357,869 nm, com concentrações na faixa de 2,5 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (25 a 300 pg de Cr) e outra com um fluxo de gás argônio de 0,1 L min^{-1} na etapa de atomização do cromo e usando a linha analítica em 428,972 nm, com concentrações mais elevadas de analito: 100 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 a 6 ng de Cr). Foi necessário construir duas curvas de calibração para cromo devido à diferença da quantidade deste elemento presente nas amostras e nos materiais de referência certificados.

Para determinação de cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise também foram utilizados um branco e seis soluções padrão aquosas para construção das curvas de calibração. Para o cádmio foram empregadas soluções com concentração de 0,2 a 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (2 a 40 pg de Cd) e para o cromo foram utilizadas soluções com concentração de 2,5 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (25 a 250 pg de Cr).

4.6.2. Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Massa Característica

O limite de detecção (LOD, do inglês "*Limit of Detection*") é a quantidade mínima detectável, com uma dada certeza analítica. É uma medida da concentração ou massa do analito que, quando excedida, permite o reconhecimento, com uma dada certeza estatística, que a quantidade de analito na amostra é maior que a do branco da mesma⁹². O limite de detecção é, normalmente, determinado através da Equação 1:

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad \text{Equação 1}$$

onde σ é o desvio padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva de calibração, também conhecido como sensibilidade⁹².

O limite de quantificação (LOQ, do inglês “*Limit of Quantification*”) pode ser definido como a menor massa ou concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente, com um risco de erro inferior a 5%⁹². O limite de quantificação é calculado pela Equação 2:

$$LOQ = \frac{10\sigma}{S} \quad \text{Equação 2}$$

onde σ é o desvio padrão das medidas do branco e S , como mencionado acima, é o coeficiente angular da curva de calibração⁹².

As medidas do branco utilizadas para os cálculos do LOD e LOQ para os métodos desenvolvidos para análise das amostras sólidas (biomassa e cinzas de biomassa) foram realizadas de acordo com a técnica de “resposta de massa zero”⁹³, ou seja, introduzindo repetidamente a plataforma vazia no atomizador e rodando um ciclo completo de atomização. Já para os métodos desenvolvidos para análise dos produtos líquidos de pirólise (bio-óleo e água de pirólise), foi utilizada uma matriz de óleo mineral para se realizar as medidas do branco para os cálculos de LOD e LOQ.

A massa característica, m_0 , é definida como a massa de analito necessária para produzir um sinal de absorvância integrada de 0,0044 s⁶³. A m_0 foi calculada por regra de três, utilizando um dos padrões da curva de calibração.

4.7. ESTIMATIVA DA RETENÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO NOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

As estimativas da retenção de chumbo, cádmio e cromo nas amostras de cinza de biomassa foram calculadas utilizando-se as equações 3.

$$\text{Retenção nas cinzas (\%)} = \frac{\left(C_{cin} \cdot \frac{m_{cin}}{m_{bm}}\right)}{C_{bm}} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde C_{cin} é a concentração de analito nas cinzas de biomassa, m_{cin} é a massa de cinzas obtida após o processo de pirólise (indicado na Tabela III), m_{bm} é a massa de biomassa utilizada no processo de pirólise e C_{bm} é a concentração de analito na biomassa.

Já a estimativa da retenção de chumbo e cromo nas amostras de bio-óleo e água de pirólise foram calculadas utilizando-se as equações 4 e 5.

$$\text{Retenção no bio-óleo(\%)} = \frac{\left(C_{bo} \cdot \frac{m_{bo}}{m_{bm}}\right)}{C_{bm}} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde C_{bo} é a concentração de analito no bio-óleo, m_{bo} é a massa de bio-óleo obtida após o processo de pirólise (indicado na Tabela III), m_{bm} é a massa de biomassa utilizada no processo de pirólise e C_{bm} é a concentração de analito na biomassa.

$$\text{Retenção na água de pirólise (\%)} = \frac{\left(C_{ap} \cdot \frac{m_{ap}}{m_{bm}}\right)}{C_{bm}} * 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde C_{ap} é a concentração de analito na água de pirólise, m_{ap} é a massa de água de pirólise obtida após o processo de pirólise (indicado na Tabela III), m_{bm} é a massa de biomassa utilizada no processo de pirólise e C_{bm} é a concentração de analito na biomassa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO EM AMOSTRAS DE BIOMASSA E SUAS CINZAS

5.1.1. Desenvolvimento de método para determinação de chumbo em amostras de biomassa por SS-HR-CS GF AAS.

A determinação de chumbo em amostras de biomassa foi investigada sem a adição de modificador químico, utilizando uma amostra de caroço de pêsego e uma solução padrão de chumbo para a otimização do método desenvolvido. A massa de amostra de caroço de pêsego foi normalizada para 1,0 mg em todos os experimentos. Para escolha da linha analítica foram investigados os comprimentos de onda em 217,001 nm (100% de sensibilidade relativa) e 283,306 nm (42% de sensibilidade relativa), entretanto, como a linha analítica em 283,306 nm apresentou menor risco de interferências espectrais esta linha analítica foi escolhida para a otimização do método desenvolvido.

Em um primeiro momento foi realizado um estudo de modo a observar se a quantidade de amostra introduzida no tubo de grafite influenciava o resultado das medidas. Para isso foram realizadas medidas utilizando diferentes massas de caroço de pêsego, cobrindo uma faixa entre 0,08 mg e 3,9 mg de amostra. Na Figura 1 é apresentada a correlação entre os valores de absorvância integrada em relação à massa de amostra utilizada. Como se pode notar, na Figura 1, há uma relação linear entre as massas de amostra utilizada os valores de absorvância integrada observados ($R^2 = 0,9961$). Desta forma pôde-se demonstrar que massas de amostras até 3,9 mg não interferiram nas medidas realizadas, ou seja, mesmo com a grande quantidade de matriz presente na plataforma de grafite não houve uma influência negativa de modo haver perda da linearidade das medidas devido a uma possível estabilização térmica do analito causada pela matriz. Não foram avaliadas massas acima de 3,9 mg pois excediam a capacidade da plataforma.

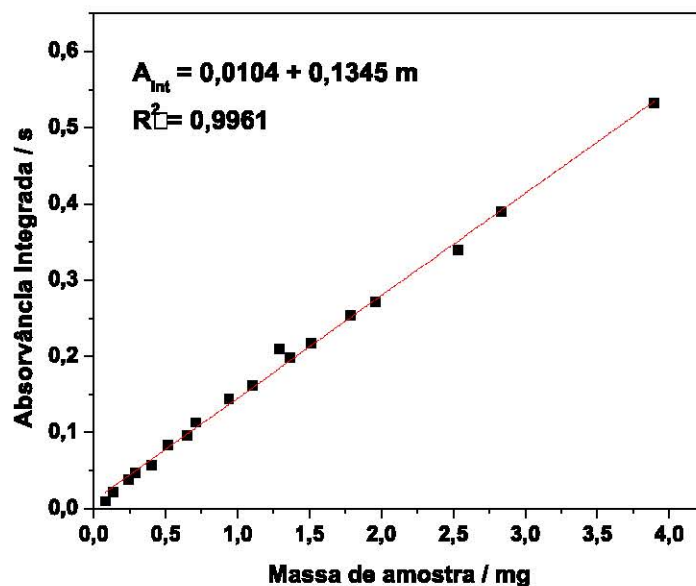


Figura 1. Estudo da correlação entre a massa de amostra inserida no tubo de grafite e valores de absorvância integrada para Pb, por SS-HR-CS GF AAS, $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As curvas de pirólise para solução padrão de chumbo e para amostra de caroço de pêsego estão apresentadas na Figura 2. Como se pode observar, para solução padrão os maiores valores de absorvância integrada são obtidos utilizando-se as temperaturas de pirólise de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de um patamar entre as temperaturas de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorrendo uma queda nos valores de absorvância integrada em temperaturas acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que indica perdas do analito a partir desta temperatura durante a etapa de pirólise.

Os maiores valores de absorvância integrada apresentado pela solução padrão nas temperaturas de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ são devidos à maior largura de base e à assimetria apresentada pelo sinal analítico nestas temperaturas, o que pode ser observado na Figura 3a. Já para a amostra de caroço de pêsego há um patamar bem estabelecido entre as temperaturas de pirólise de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, entretanto, em temperaturas igual ou inferior a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ não há a completa eliminação da matriz, o que pode ser comprovado através da presença de fundo gerado devido ao espalhamento de luz causado pela formação de “fumaça” (ou seja, volatilização da matriz) nos primeiros segundos de atomização apresentados nos sinais analíticos nesta temperatura, o que pode ser observado na Figura 3c. Com base nestes dados, foi escolhida a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ como temperatura otimizada de pirólise.

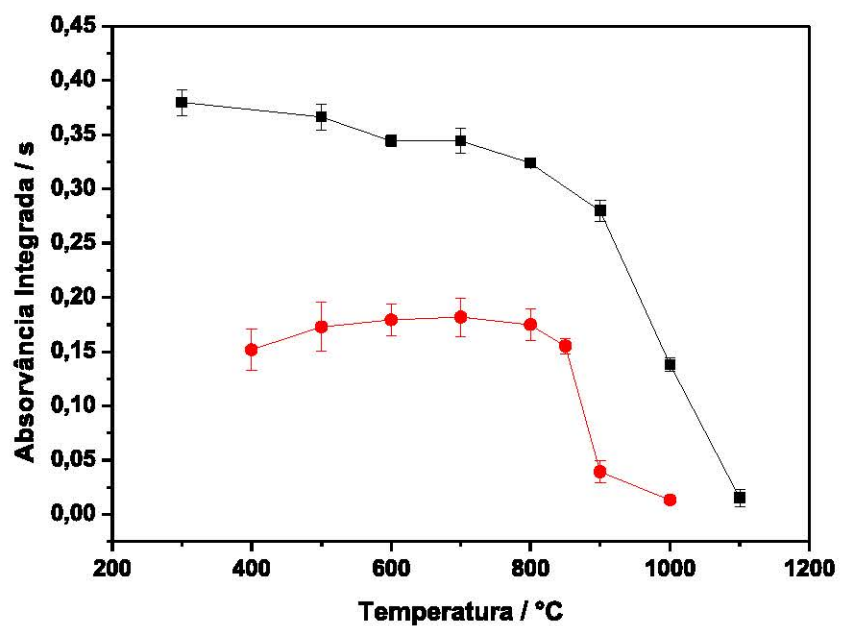


Figura 2. Curvas de pirólise para chumbo na (●) amostra de caroço de pêsseso, absorvância integrada normalizada para 1,0 mg, e (■) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 . $T_{\text{at}}=2100$ °C.

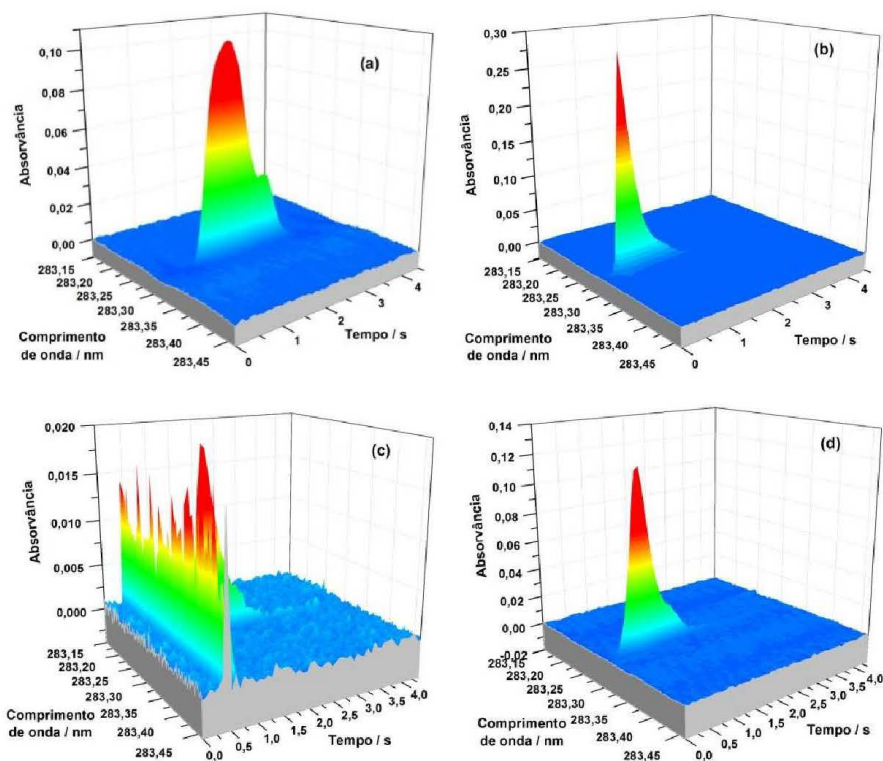


Figura 3. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo em diferentes temperaturas de pirólise. **(a)** $T_{\text{pir}}= 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,3661\text{ s}$ e **(b)** $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,3292\text{ s}$, ambos em $0,5\text{ ng}$ de Pb em $10\text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão em $0,014\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$; **(c)** $T_{\text{pir}}= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,222\text{ mg}$, $A_{\text{int}}= 0,0437\text{ s}$ e **(d)** $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1,079\text{ mg}$, $A_{\text{int}}= 0,2052\text{ s}$, ambos em amostra de caroço de pêssego. $T_{\text{at}}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após estabelecida a temperatura de pirólise em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, partiu-se para a otimização da temperatura de atomização. As curvas de atomização para amostra de caroço de pêssego e solução padrão de chumbo estão apresentadas na Figura 4, na qual se pode observar que há um patamar entre as temperaturas de atomização de $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para ambos, solução padrão e amostra de caroço de pêssego. Assim, por proporcionar o melhor perfil de absorção atômica para os sinais de chumbo, tanto na solução padrão como na amostra de caroço de pêssego, como pode ser visto pelos espectros apresentados na Figura 5, foi escolhida a temperatura de $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ como a temperatura otimizada de atomização

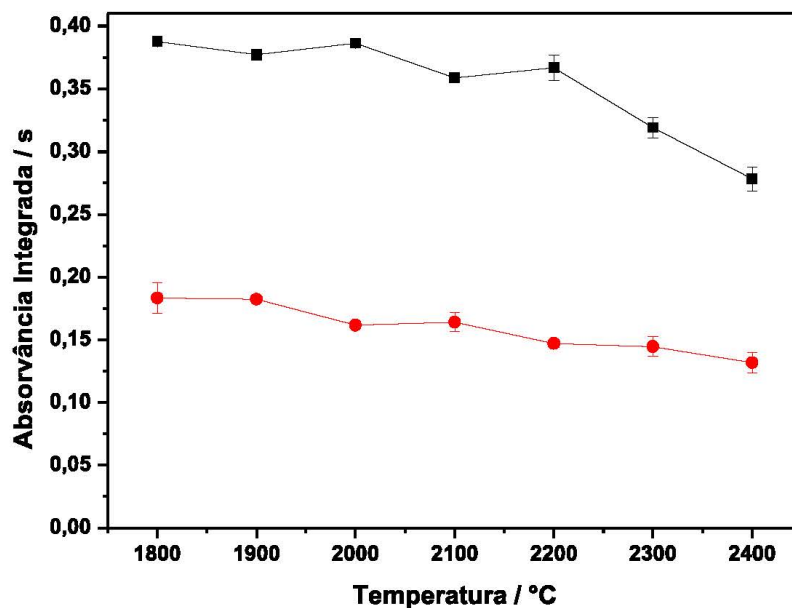


Figura 4. Curvas de atomização para chumbo na (●) amostra de caroço de pêsego, absorvância integrada normalizada para 1,0 mg, e (■) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 . $T_{\text{pir}} = 800$ °C.

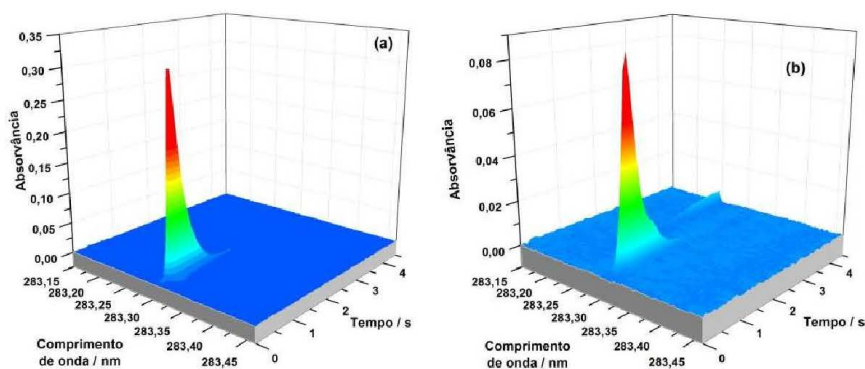


Figura 5. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para (a) 0,5 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{\text{int}} = 0,3550$ s e (b) Pb em 0,792 mg de amostra de caroço de pêsego, $A_{\text{int}} = 0,1190$ s. Ambos os espectros foram obtidos em $T_{\text{pir}} = 800$ °C e $T_{\text{at}} = 2200$ °C.

Deve-se ressaltar que mesmo utilizando a temperatura de pirólise otimizada de 800 °C observou-se que as amostras de palha de cana, casca de arroz e suas cinzas apresentaram a formação de um fundo estruturado não identificado em seus espectros, conforme mostrado na Figura 6. Entretanto estas estruturas não estão presentes nos *pixels* utilizados para análise,

deste modo não afetam os resultados das medidas, o que pode ser comprovado pelos perfis de absorção atômica apresentados na Figura 7.

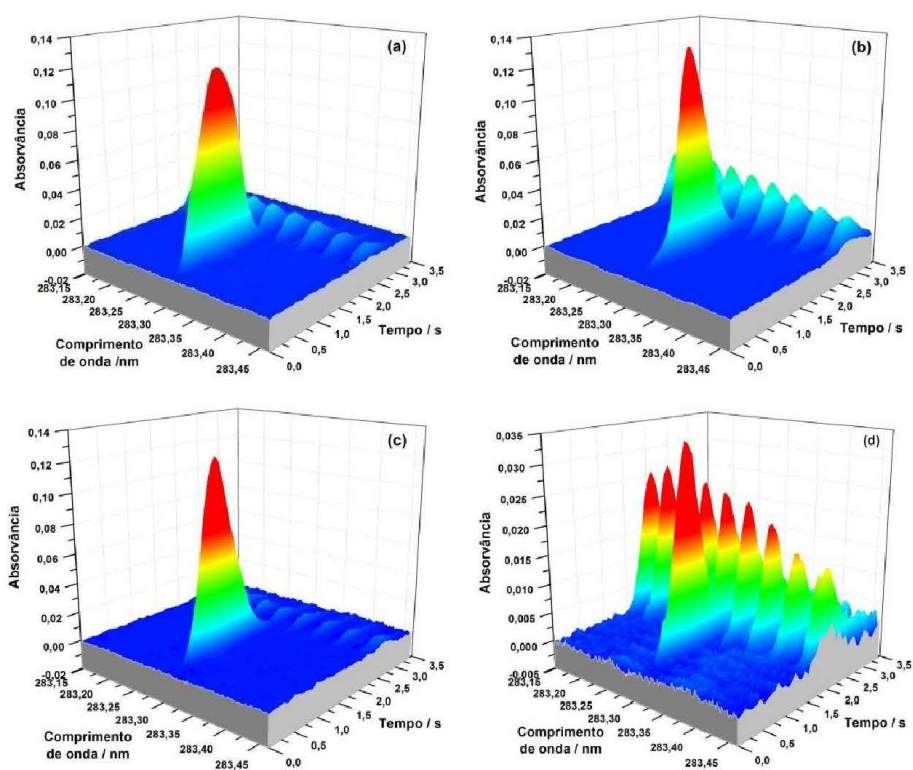


Figura 6. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo em amostras de biomassa: **(a)** 0,248 mg de palha de cana, $A_{int}= 0,3185$ s; **(b)** 0,240 mg de cinza de palha de cana, $A_{int}= 0,2812$ s; **(c)** 0,350 mg de casca de arroz, $A_{int}= 0,2722$ s e **(d)** 0,967 mg de cinza de casca de arroz, $A_{int}= 0,0666$ s. $T_{pir}= 800$ °C, $T_{at}= 2200$ °C.

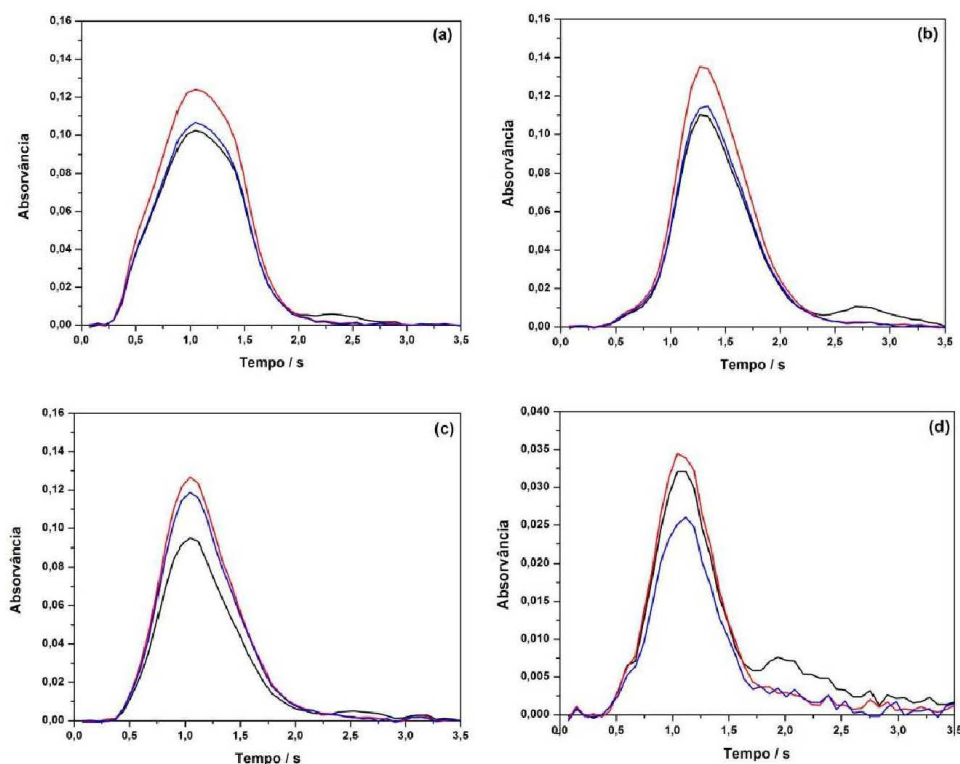


Figura 7. Perfis de absorção atômica para chumbo em amostras de biomassa: **(a)** 0,248 mg de palha de cana, $A_{\text{int}}= 0,3185$ s; **(b)** 0,240 mg de cinza de palha de cana, $A_{\text{int}}= 0,2812$ s; **(c)** 0,350 mg de casca de arroz, $A_{\text{int}}= 0,2722$ s e **(d)** 0,967 mg de cinza de casca de arroz, $A_{\text{int}}= 0,0666$ s. $T_{\text{pir}}= 800$ °C, $T_{\text{at}}= 2200$ °C. (---) CP-1, (—) CP e (—) CP+1.

5.1.2. Determinação de chumbo por SS-LS GF AAS

As condições experimentais otimizadas para determinação de chumbo por SS-HR-CS GF AAS foram aplicadas à técnica de SS-LS GF AAS. Entretanto não foi possível realizar as medidas de chumbo nas amostras de biomassa e suas cinzas por LS GF AAS porque ocorreram erros de *drift* durante as análises. Segundo Welz⁶³, o erro de *drift* ocorre quando não é possível corrigir o valor da linha base durante a medida. Uma das causas possíveis deste erro é a volatilização de concomitantes durante a medida de correção da linha base⁶³, no caso em questão acredita-se que erro de *drift* seja devido à presença de material particulado que não foi completamente eliminado durante a etapa de pirólise, o que causou um espalhamento de luz durante a correção da linha de base.

Em um primeiro momento acreditou-se que o tempo de 30 s empregado da etapa de pirólise não foi suficiente para a eliminação de toda a matriz, dessa forma tentou-se aumentar esse tempo para 45 s na tentativa de eliminar todo material particulado volatilizado durante a

etapa de pirólise, porém os erros de *drift* continuaram a ocorrer. Pode ser que com tempos maiores que 45 s para a etapa de pirólise fosse possível eliminar completamente a matriz da amostra, possibilitando, assim, a análise de chumbo em amostras de biomassa e suas cinzas por LS SS-GF AAS. Entretanto, não foram avaliados tempos superiores a 45 s, pois isto poderia diminuir muito a vida útil do tubo de grafite. Desta forma, a quantificação de chumbo nas amostras de biomassa e suas cinzas foi realizada somente por SS-HR-CS GF AAS.

5.1.3. Desenvolvimento de método para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa por SS-HR-CS GF AAS

5.1.3.1 Considerações importantes

Primeiramente, é importante explicar que para se realizar a medida sequencial uma alíquota da amostra é pesada e transferida para o atomizador, no qual será submetida à primeira parte do programa de aquecimento, descrito na Tabela II. Neste primeiro momento é feita a medida para cádmio. Após, a plataforma de grafite é mantida dentro do atomizador enquanto há o resfriamento do tubo de grafite e a troca do comprimento de onda para que seja feita a medida de cromo. Neste ponto a amostra é submetida à segunda parte do programa de aquecimento. Este tipo de procedimento foi feito com um equipamento que utiliza o sistema manual para introdução de amostras sólidas. No caso de equipamentos com amostrador automático o procedimento pode ser diferente.

Uma amostra de palha de cana e uma solução padrão de cádmio e cromo foram utilizadas em todos os experimentos de otimização do método de determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa.

Como as amostras investigadas continham baixos teores de cádmio e elevados teores de cromo e como estava sendo realizado análise direta de sólidos, foi necessário utilizar a linha analítica principal em 228,802 nm para avaliação do sinal analítico e o somatório de 3 pixels ($CP \pm 1$) para a determinação de cádmio. Já para as medidas de cromo, usou-se a linha em 428,972 nm, que é cerca de 4 vezes menos sensível que a principal. Ressalta-se aqui que, em se tratando de HR-CS AAS, este fato não acarreta prejuízo na razão sinal/ruído⁶⁸.

Entretanto, somente o emprego de uma linha menos sensível para cromo não diminuiu o suficiente a sensibilidade para que fosse possível realizar as medidas de cromo sem que estas extrapolassem a linearidade. Assim, foi empregado também uma vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$

de gás Ar durante a etapa de atomização e utilizado somente um pixel (CP) para avaliar o sinal analítico, o que possibilitou diminuir suficientemente a sensibilidade para realizar as medidas dentro da faixa linear de trabalho.

5.1.3.2. Otimização do programa de temperatura e modificador químico

Na determinação de cádmio, devido à volatilidade bem conhecida deste elemento, normalmente se utiliza modificador químico para estabilizar termicamente o cádmio e evitar perdas deste elemento na etapa de pirólise. Entretanto, o cromo é considerado um elemento refratário e não necessita o emprego de modificador químico na sua determinação. Assim, foram realizados testes de quantidade de modificador químico para averiguar sua influência em relação aos sinais de absorvância de ambos os elementos. Nestes testes foram utilizados diferentes volumes de uma solução de $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ Pd} + 0,3 \text{ g L}^{-1} \text{ Mg} + 0,05\% \text{ (v/v) Triton X-100}$. Esta mistura foi escolhida porque já havia sido usada com sucesso em trabalhos anteriores do grupo^{85, 94}.

O efeito deste modificador no sinal de absorvância integrada do cádmio e cromo está apresentado na Figura 8. Em ambas, solução padrão e amostra de palha de cana, este efeito é pouco significativo nos valores de absorvância integrada para cádmio. Entretanto, pode-se observar que o aumento na massa de modificador tem uma influência negativa importante no sinal de absorvância integrada do cromo nas soluções padrão, este aumento vem acompanhado de um alargamento significativo e presença de cauda no perfil de absorvância. No caso das amostras de biomassa esta influência foi pouco pronunciada, provavelmente devido a um efeito de estabilização da matriz. Assim, a ideia de utilizar modificador foi abandonada, pois acredita-se que o modificador estava conferindo uma maior estabilidade térmica para o cromo na solução padrão, fazendo com que este elemento não fosse completamente atomizado, o que causaria um erro na medida. Desta forma, foi considerado sempre trabalhar com valores baixos de temperatura de pirólise.

Entretanto, utilizando temperaturas baixas de pirólise foi possível utilizar no máximo 0,150 mg de amostra, pois com massas maiores de amostra não era possível a completa eliminação da matriz, o que gerava problemas de fundo na determinação de cádmio.

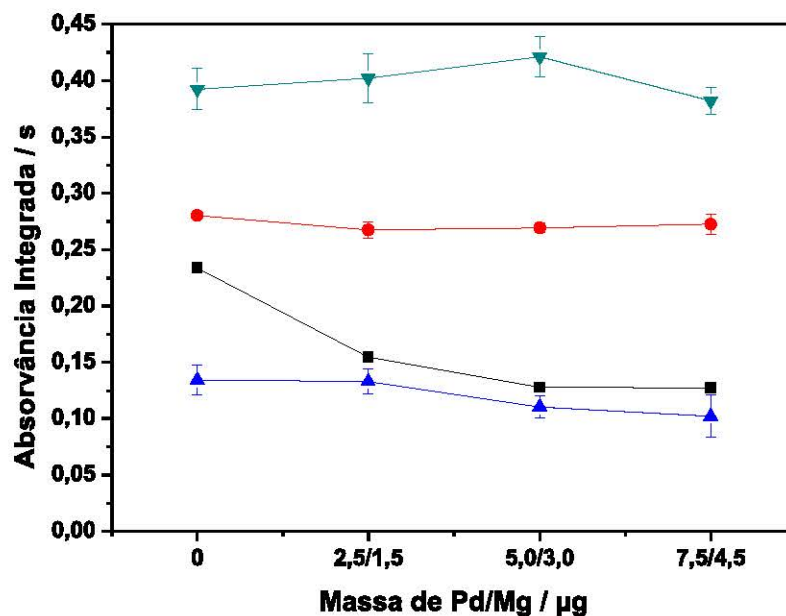


Figura 8. Variação do valor do sinal de absorvância integrada de Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) com a quantidade de modificador químico, Pd/Mg em 0,05% (v/v) de Triton X-100, $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 25 pg de Cd (\blacktriangledown) e 6 ng de Cr (\blacksquare) em solução padrão em $0,014\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 ; sinais de absorvância integrada para Cd (\bullet) e Cr (\blacktriangle), ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostra.

Como a etapa de atomização para cádmio pode ser considerada como uma “segunda” etapa de pirólise para cromo, foi investigada, e está apresentada na Figura 9, a influência da temperatura de atomização de cádmio no sinal de absorvância integrada de cromo. Através da Figura 9 pode-se notar, tanto para solução padrão como para amostra de palha de cana, que não há influência significativa da temperatura de atomização de cádmio no sinal de absorvância integrada de cromo. Deste modo, foi utilizado $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ como temperatura de atomização para cádmio na investigação da temperatura de pirólise, apresentada na Figura 10.

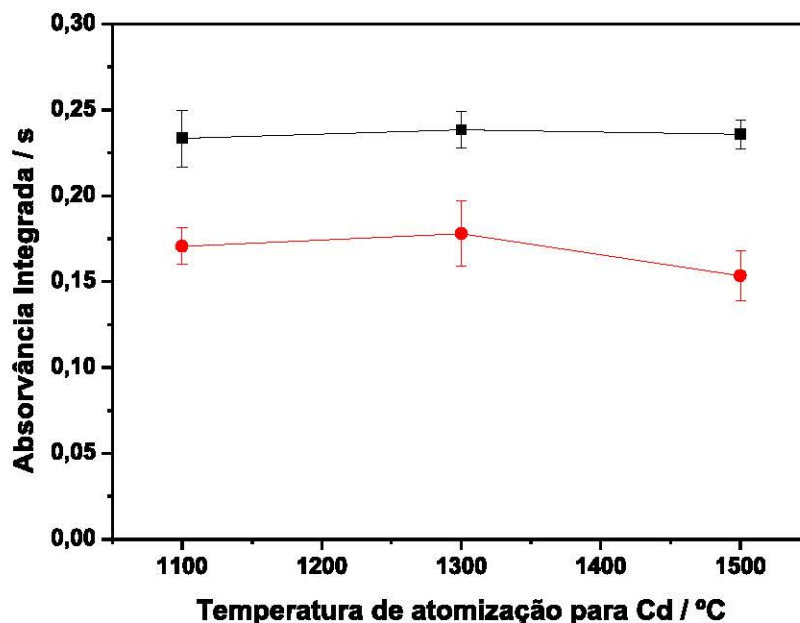


Figura 9. Influência da temperatura de atomização de Cd no sinal de absorvância integrada de Cr. $T_{\text{pir}} = 400 \text{ °C}$ e $T_{\text{at.Cr}} = 2600 \text{ °C}$. (●) sinal de absorvância integrada para Cr normalizado para 0,08 mg de palha de cana, (■) 6 ng de Cr em 10 μL de solução padrão em $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 .

Na Figura 10, são mostradas as curvas de pirólise para cádmio e cromo em soluções padrão e em uma amostra de palha de cana sem o uso de modificador químico. O cádmio, conforme esperado, em solução padrão e na amostra sólida, manteve-se termicamente estável até 400 °C , enquanto o cromo permaneceu estável até cerca de 1500 °C . Como a temperatura de pirólise será a mesma para os dois analitos e será definida pela estabilidade térmica do elemento mais volátil, neste caso o cádmio, a temperatura de 400 °C foi escolhida e, assim, confirmada como temperatura de pirólise. A curva de pirólise para cromo foi interrompida em 1500 °C porque não há necessidade de se avaliar a estabilidade térmica deste elemento para temperaturas superiores, pois em nenhuma etapa anterior à atomização para cromo a amostra ou solução padrão serão submetidas a temperaturas superiores a 1500 °C .

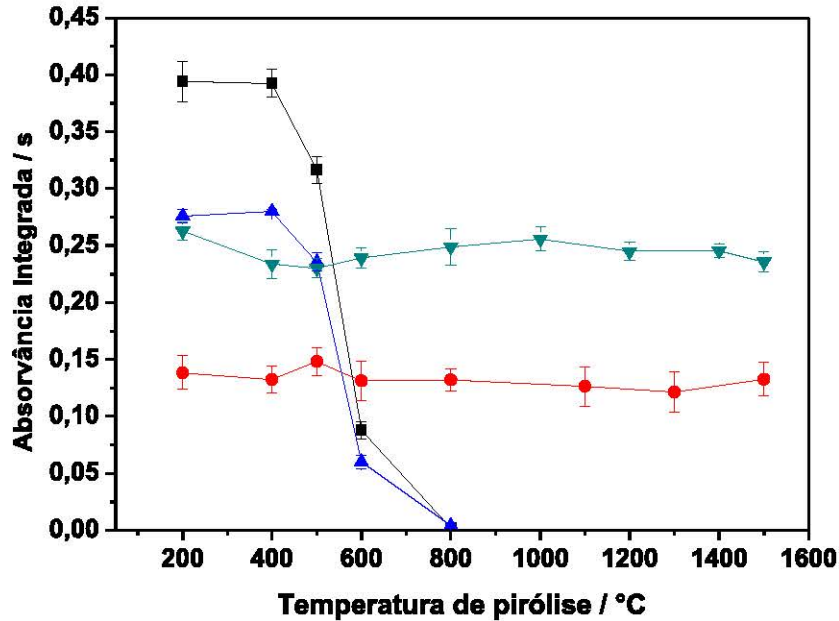


Figura 10. Curvas de pirólise para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$). (\blacktriangle) 25 pg Cd e (\blacktriangledown) 6 ng Cr, ambos em 10 μL de solução em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinal de absorvância integrada para (\blacksquare) Cd e (\bullet) Cr, ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostra.

Na Figura 11, estão apresentadas as curvas de atomização para cádmio e cromo, em solução padrão e amostra de palha de cana. Avaliando as curvas para cádmio, pode-se notar que, tanto para amostra de palha de cana como para a solução padrão, o cádmio é eficientemente atomizado a partir de 1100 $^{\circ}\text{C}$. Já entre as temperaturas de 1300 $^{\circ}\text{C}$ e 1500 $^{\circ}\text{C}$ há a formação de um patamar com uma pequena perda na sensibilidade. Apesar de 1100 $^{\circ}\text{C}$ fornecer o maior valor de absorvância integrada, o perfil de absorvância para a solução padrão não é simétrico, apresentando uma cauda. O cromo basicamente exibe um patamar entre 2400 $^{\circ}\text{C}$ e 2600 $^{\circ}\text{C}$.

Levando-se em consideração a o perfil dos picos dos analitos na condição de uma temperatura de pirólise de 400 $^{\circ}\text{C}$, foram definidas as temperaturas otimizadas de atomização de 1500 $^{\circ}\text{C}$ e 2600 $^{\circ}\text{C}$ para cádmio e cromo, respectivamente. Estes perfis são apresentados na Figura 12. Esta figura mostra, também, que mesmo trabalhando a uma baixa temperatura de pirólise, 400 $^{\circ}\text{C}$, com uma matriz como biomassa, o fundo contínuo, que seria inevitável para estes casos, está perfeitamente corrigido, e não se observa qualquer fundo estruturado. No caso do cromo, a etapa de atomização do cádmio atua como uma segunda etapa de pirólise que remove eficientemente a matriz.

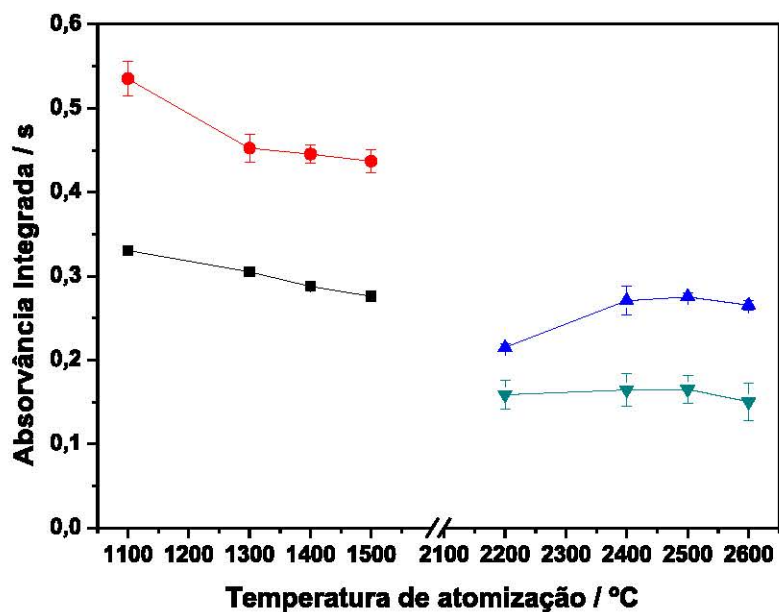


Figura 11. Curvas de atomização para Cd e Cr, $T_{\text{pir}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) 25 pg de Cd e (▲) 6 ng de Cr, ambos em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinais de absorvância integrada para (●) Cd e (▼) Cr, ambos em palha de cana e normalizados para 0,08 mg de amostra.

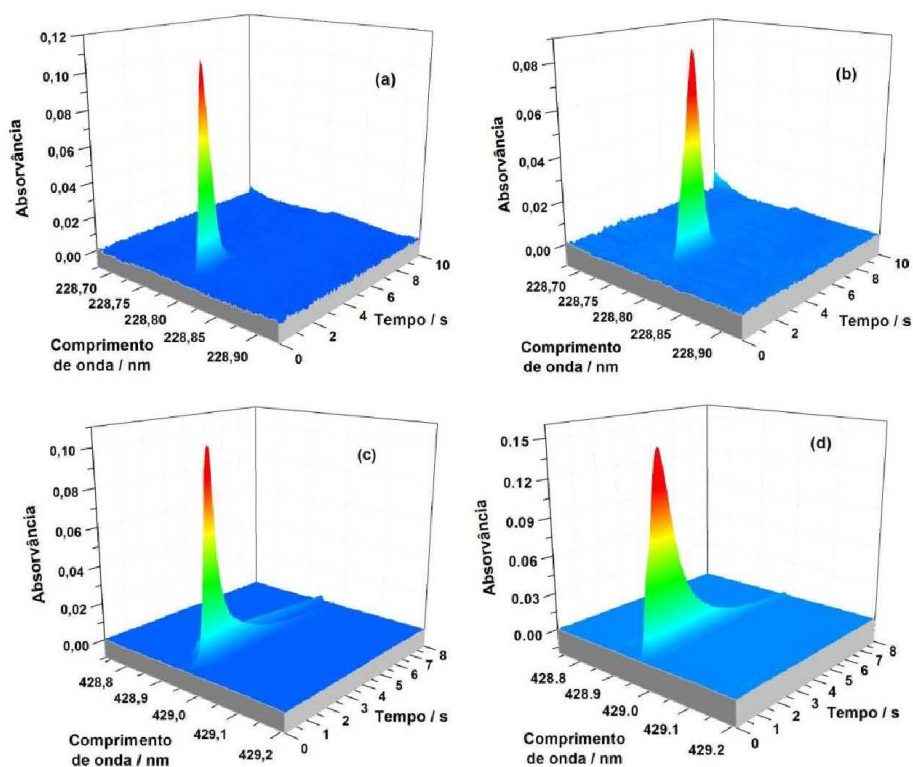


Figura 12. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) em amostra de palha de cana e solução padrão, $T_{pir}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. **(a)** Cd em 0,042 mg de palha de cana, $A_{int}= 0,2288\text{ s}$, **(b)** 25 pg Cd em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{int}= 0,2762\text{ s}$ **(c)** Cr em 0,072 mg de palha de cana, $A_{int}= 0,1107\text{ s}$ e **(d)** 6 ng Cr em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{int}= 0,2609\text{ s}$.

5.1.4. Parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de biomassa e cinzas de biomassa

5.1.4.1. Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de biomassa

Após a otimização das condições experimentais, seção 5.1.1., foram determinados os parâmetros de mérito do método desenvolvido, os quais estão resumidos na Tabela IV. Foram comparados os parâmetros obtidos com as duas principais linhas analíticas para chumbo (217,001 nm e 283,306 nm) utilizando a técnica de SS-HR-CS GF AAS.

Tabela IV. Parâmetros de mérito para determinação de chumbo em amostras de biomassa e suas cinzas, por SS-HR-CS GF AAS, usando calibração com soluções padrão aquosas. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

<i>Parâmetros</i>	$\lambda = 217,001\text{ nm}$	$\lambda = 283,306\text{ nm}$
LOD* ($\text{pg} / \mu\text{g kg}^{-1}$)	6 / 4	9 / 6
LOQ* ($\text{pg} / \mu\text{g kg}^{-1}$)	18 / 12	29 / 19
m_o (pg)	4	7
Equação da reta	$A_{int}= 0,0038 + 1,0652m$ (ng)	$A_{int}= 0,0056 + 0,5699m$ (ng)
Coefficiente de determinação	0,9919	0,9978
Faixa de trabalho (ng)	0,05 - 0,5	0,05 - 1,0

*valores calculados para 1,5 mg de amostra.

Como pode ser observado na Tabela IV, os melhores parâmetros de mérito foram obtidos pela técnica de HR-CS GF AAS com o comprimento de onda principal em 217,001 nm, sendo os valores de sensibilidade, LOD, LOQ e m_o cerca de 1,8 vezes melhores que quando comparados aos obtidos com a linha analítica em 283,306 nm, comportamento. Comportamento, este, muito próximo ao esperado, visto que a literatura reporta que a linha analítica em 217,001 nm apresenta aproximadamente o dobro de sensibilidade que a linha analítica em 283,306 nm⁶⁸.

Os parâmetros de méritos obtidos para determinação de chumbo (Tabela IV) estão em concordância com os valores reportados pela literatura (0,4 a 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$) para determinações de chumbo utilizando análise direta de amostras sólidas por GF AAS com fonte de linha ou fonte contínua⁷⁸⁻⁸².

Utilizando a técnica de SS-HR-CS GF AAS, Rêgo *et al.*⁷⁸ determinaram chumbo em amostras de plantas medicinais. Neste trabalho foi empregado uma solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico, linha analítica em 283,306 nm e soluções padrão para calibração. Os autores obtiveram um LOD igual a 7 pg e a massa característica igual a 12,7 pg, valores os quais são concordantes com os encontrados no presente trabalho (LOD = 9 pg e $m_o = 7,0$ pg), quando comparados com o mesmo comprimento de onda.

Utilizando SS-HR-CS GF AAS e a linha analítica em 217,001 nm, Borges *et al.*⁷⁹ determinaram chumbo em amostras de carvão. Estes autores obtiveram, baseado no principio de massa zero⁹⁵, um LOD igual a 8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (relacionado a 1 mg de amostra) e massa característica igual a 5 pg. Desta forma, levando em consideração os valores obtidos com a

linha analítica em 217,001 nm e recalculando, para fins de comparação, o LOD para 1 mg (LOD = 5,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$), os parâmetros de mérito obtidos pelo presente trabalho foram relativamente melhores que os encontrados por esses autores.

5.1.4.2. Parâmetros de mérito para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa

Na Tabela V estão apresentados os parâmetros de mérito obtidos para o método desenvolvido para quantificação de Cd e Cr em amostras de biomassa e suas cinzas.

Deve-se ressaltar que os parâmetros de mérito apresentados para o comprimento de onda principal de cromo ($\lambda = 357,869$ nm), foram utilizados somente para determinação deste elemento no CRM ZC 73012 Tea. Para o restante das amostras e o CRM Sand-A foram usados os parâmetros de mérito para uma linha alternativa de cromo ($\lambda = 428,972$ nm). Para a determinação de cádmio em todas as amostras e CRMs usou-se o comprimento de onda principal ($\lambda = 228,802$ nm).

Tabela V. Parâmetros de mérito para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de biomassa e suas cinzas, por SS-HR-CS GF AAS e calibração com solução padrão aquosa. $T_{\text{pir}}= 400$ °C, $T_{\text{at, Cd}}= 1500$ °C e $T_{\text{at, Cr}}= 2600$ °C.

<i>Parâmetros</i>	Cádmio (CP +/-1)	Cromo (CP +/- 1)	Cromo (CP)
	$\lambda = 228,802$ nm	$\lambda = 357,869$ nm	$\lambda = 428,972$ nm
LOD* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1	21	90
LOQ* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	4	70	300
Fluxo de gás Ar (L min^{-1})	zero	zero	0,1
m_0 (pg)	0,4	2,5	72
Equação da reta	$A_{\text{int}}= 0,0056 +$ $0,0105m$ (pg)	$A_{\text{int}}= 0,0065 +$ $0,0018m$ (pg)	$A_{\text{int}}= 0,0009 +$ $0,0444m$ (ng)
Coefficiente de determinação	0,9993	0,9972	0,9966
Faixa de trabalho	5 - 60 pg	25 - 300 pg	1 - 6 ng

*LOD e LOQ calculados para 0,15 mg de amostra, para ambos elementos.

Os parâmetros de mérito obtidos neste trabalho para determinação de cádmio e cromo, apresentados na Tabela V, estão em concordância com os valores reportados na literatura

utilizando análise direta de amostras sólidas por GF AAS com fonte de linha ou fonte contínua. Os valores de LOD reportados na literatura estão entre 0,2 e 4,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para cádmio^{74, 82-86} e entre 0,05 e 1,1 mg kg^{-1} para cromo^{84, 87-89}.

Dos artigos citados acima, dois utilizaram SS-HR-CS GF AAS para determinação de cádmio. Nestes dois trabalhos, os autores, da Silva *et al.*⁸⁶ e dos Santos *et al.*,⁷⁴ determinaram cádmio em amostras de carvão e de feijão e solo, respectivamente. Nos dois casos o princípio de resposta de massa zero⁹³ foi aplicado para calcular os valores de LOD. Para todas as matrizes o LOD reportado foi o mesmo: 2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, que é maior que o encontrado no presente trabalho, 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Em relação à determinação de cromo por SS-HR-CS GF AAS, Lepri *et al.*⁸⁷ determinaram este elemento em amostras de carvão e Virgilio, *et al.*⁸⁹ realizaram análises em amostras de plantas medicinais. Os autores reportaram valores de LOD de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para carvão, usando CRMs para calibração, e de 3,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para plantas medicinais, usando soluções padrão aquosas para calibração. Este último valor, aparentemente melhor em uma ordem de grandeza do que o obtido no presente trabalho (21 $\mu\text{g kg}^{-1}$), pode ser atribuído a uma maior massa utilizada na plataforma, entretanto, os autores não relatam como o mesmo foi obtido.

5.1.5. Verificação da exatidão dos métodos desenvolvidos

Para a verificação da exatidão dos métodos desenvolvidos, foram utilizados materiais de referência certificados. O mesmo método desenvolvido para amostras de biomassa foi aplicado para quantificação de chumbo, cádmio e cromo em amostras de cinza de biomassa. A exatidão em relação aos métodos desenvolvidos para análises de amostras de biomassa foi verificada utilizando-se o CRM ZC 73012 Tea. Para as amostras de cinza de biomassa foi utilizado o CRM Sand-A, pois acredita-se que seja uma matriz próxima as cinzas de biomassa em função destes dois tipos de matrizes serem ricas em silicatos. Os CRMs de cinzas volantes não puderam ser utilizados devido aos altos teores de chumbo, cádmio e cromo apresentado pelos mesmos, o que extrapolava a faixa de trabalho dos métodos desenvolvidos. Por outro lado as amostras de cinzas oriundas de biomassa têm concentrações de metais bem inferiores a destes CRMs.

5.1.5.1. Verificação da exatidão do método para determinação de chumbo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa

Os valores de concentração de chumbo obtidos para os CRMs ZC 73012 Tea e Sand-A, utilizando a técnica HR-CS SS-GF AAS e soluções padrão aquosas para calibração, são apresentados na Tabela VI. Pode-se observar que os valores obtidos, para ambos os CRMs, são concordantes com os valores certificados a um nível de confiança de 95%, baseado no teste *t-student*. Isto sugere que chumbo pode ser determinado diretamente em amostras de biomassa e cinzas de biomassa pela técnica HR-CS GF AAS, usando soluções padrão aquosas para calibração.

Tabela VI. Resultados obtidos para determinação de chumbo nos CRMs, por SS-HR-CS GF AAS e soluções padrão para calibração. $T_{pir}= 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CRM	Valor Certificado (mg kg^{-1})	Valor Encontrado* (mg kg^{-1})	RSD (%)
ZC 73012 Tea	$1,5 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	11
Sand-A**	15,2	$14,3 \pm 1,3$	9

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão

**CRM Sand-A não apresenta o valor de incerteza

5.1.5.2. Verificação da exatidão do método de determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa

Os resultados encontrados para cádmio e cromo nos CRMs ZC 73012 Tea e Sand-A, utilizando soluções padrão aquosas para calibração, estão resumidos na Tabela VII. Tais valores não são significativamente diferentes dos valores certificados, baseado no teste *t-student* a um nível de 95% de confiança. Uma demonstração que sugere que cádmio e cromo em amostras de biomassa podem ser determinados de maneira sequencial por análise direta das amostras, utilizando-se soluções padrão aquosas para calibração.

Tabela VII. Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em CRMs, por SS-HR-CS GF AAS e soluções padrão para calibração. T_{pir} : 400 °C, $T_{at, Cd}$ = 1500 °C e $T_{at, Cr}$ = 2600 °C.

CRM	Cádmio ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			Cromo (mg kg^{-1})		
	Valor	Valor	RSD	Valor	Valor	RSD
	Certificado	Encontrado*	(%)	Certificado	Encontrado*	(%)
ZC 73012 Tea	62 ± 4	63 ± 6	10	$0,45 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,07$	15
Sand-A**	30	29 ± 4	13	21,5	$19,6 \pm 2,8$	14

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão

**CRM Sand-A não apresenta o valor de incerteza

5.1.5. Análise das amostras de biomassa e cinzas de biomassa

Após a otimização dos métodos, estabelecimento dos parâmetros de mérito e comprovação da exatidão, os métodos desenvolvidos foram aplicados para determinação de chumbo, cádmio e cromo em três amostras de biomassa (palha de cana, casca de arroz e caroço de pêssigo) e suas respectivas cinzas, como mostram as Tabelas VIII e IX.

Com relação a determinação de chumbo, é apresentado na Tabela VIII uma comparação entre as concentrações obtidas para as amostras utilizando-se as principais linhas analíticas para este elemento, em 217,001 nm e 283,306 nm. Os valores apresentados na Tabela VIII são concordantes entre si a um nível de 95% quando aplicado o teste *t-student* pareado.

Tabela VIII. Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de biomassa e cinzas de biomassa por SS-HR-CS GF AAS e usando soluções padrão aquosas para calibração. $T_{pir}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Amostras	$\lambda = 217,001\text{ nm (mg kg}^{-1}\text{)}$		$\lambda = 283,306\text{ nm (mg kg}^{-1}\text{)}$	
	Valor Encontrado*	RSD (%)	Valor Encontrado*	RSD (%)
Palha de cana	$1,42 \pm 0,08$	5,8	$1,35 \pm 0,11$	7,9
Casca de arroz	$1,19 \pm 0,08$	7,2	$1,15 \pm 0,12$	10,3
Caroço de pêssego	$0,34 \pm 0,03$	9,4	$0,28 \pm 0,02$	8,6
Cinza de palha de cana	$2,14 \pm 0,23$	10,6	$2,12 \pm 0,36$	16,8
Cinza de casca de arroz	$0,11 \pm 0,004$	3,2	$0,11 \pm 0,01$	7,8
Cinza de caroço de pêssego	$0,27 \pm 0,02$	7,0	$0,25 \pm 0,02$	7,1

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão

Considerando os valores de concentração obtidos com a linha analítica em 217,001 nm, os quais apresentaram a melhor precisão (RSD máximo igual a 10,6%), observa-se que os valores de concentração de chumbo nas amostras de biomassa variaram entre $0,34\text{ mg kg}^{-1}$ para caroço de pêssego e $1,42\text{ mg kg}^{-1}$ para palha de cana. Para as amostras de cinza de biomassa a concentração de chumbo variou entre $0,11\text{ mg kg}^{-1}$ para cinza de casca de arroz e $2,14\text{ mg kg}^{-1}$ para cinza de palha de cana. Com isso, observa-se que não há uma relação padrão para a concentração dos metais nas cinzas de biomassa, ou seja, isto varia de biomassa para biomassa e está relacionado com a perda de massa durante o processo de pirólise para obtenção do bio-óleo.

Vale ressaltar que, semelhante aos espectros para chumbo na linha analítica 283,306 nm apresentados na Figura 6, houve a presença de um fundo estruturado não identificado nos espectros obtidos para a linha analítica em 217,001 nm. Entretanto, neste caso, houve influência nas medidas, pois, como pode se observar na Figura 13, houve a presença do fundo estruturado nos *pixels* analisados. Entretanto, estas estruturas estão separadas temporalmente do sinal analítico do chumbo. Sendo assim, foi possível evitar a influência de tais estruturas selecionando um intervalo de integração apropriado de modo a considerar somente o sinal analítico de chumbo para obtenção do valor de absorvância integrada.

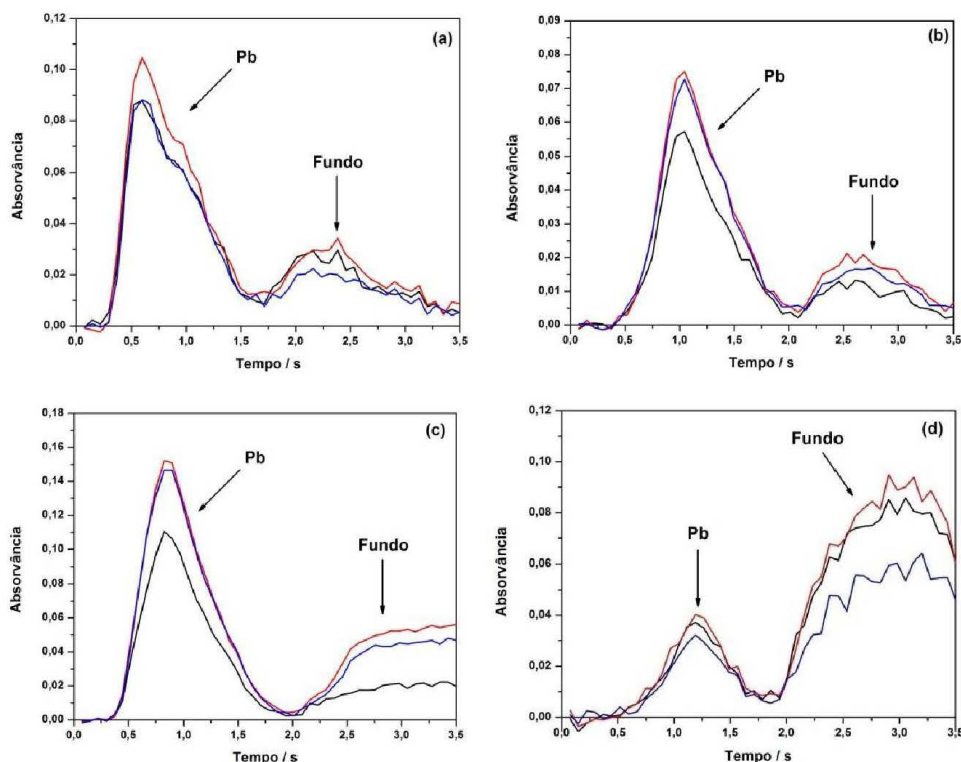


Figura 13. Perfis de absorção atômica para chumbo ($\lambda=217,001$ nm) em amostras de biomassa: **(a)** 0,146 mg de palha de cana, A_{int} : 0,1999 s; **(b)** 0,064 mg de cinza de palha de cana, A_{int} : 0,1445 s; **(c)** 0,223 mg de casca de arroz, A_{int} : 0,2863s e **(d)** 0,572 mg de cinza de casca de arroz, A_{int} : 0,0703 s. $T_{\text{pir}}= 800$ °C, $T_{\text{at}}= 2200$ °C. (—) CP-1, (—) CP e (—) CP+1.

Na Tabela IX são apresentados os valores de concentração obtidos na determinação sequencial de cádmio e cromo. Das três amostras de biomassa analisadas somente palha de cana e casca de arroz apresentaram valores de concentração acima do limite de detecção para cádmio, sendo suas concentrações iguais a 789 e 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Para as amostras de cinza de biomassa, foi possível determinar cádmio somente na amostra de cinza de casca de arroz, a qual apresentou uma concentração de cádmio igual a 6,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$. As amostras de cinzas de palha de cana e caroço de pêssego apresentaram valores de concentração abaixo do limite de detecção, 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para cádmio. Como esperado para um elemento volátil como o cádmio, acredita-se que grande parte deste analito é perdida durante o processo de pirólise da biomassa.

Com relação a determinação de cromo, os valores de concentração obtidos para as amostras de biomassa variaram entre 7,9 mg kg^{-1} para a amostra de caroço de pêssego e 89 mg kg^{-1} para a amostra de casca de arroz. Para as amostras de cinzas de biomassa, as concentrações obtidas variaram entre 3,4 mg kg^{-1} para cinza de casca de arroz e 28 mg kg^{-1}

para cinza de palha de cana. Neste caso, não há um comportamento padrão para concentração deste elemento nas cinzas de biomassa. Enquanto a concentração de cromo na amostra de cinza de casca de arroz foi 25 vezes menor que na sua respectiva amostra de biomassa, as concentrações deste elemento nas amostras de cinzas de palha de cana e caroço de pêsego praticamente não mudaram em relação às concentrações encontradas nas respectivas biomassas. Entretanto, este processo está relacionado a perdas de massa durante o processo de pirólise da biomassa.

Tabela IX. Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de biomassa e suas cinzas por SS-HR-CS GF AAS e usando solução padrão aquosas para calibração. $T_{\text{pir}}= 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{at, Cd}}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at, Cr}}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Amostras	Cádmio ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Cromo (mg kg^{-1})	
	Valor Encontrado*	RSD (%)	Valor Encontrado*	RSD (%)
Palha de cana	789 ± 95	12	36 ± 2	5
Casca de arroz	30 ± 4	13	89 ± 9	10
Caroço de pêsego	< LOD	—	8 ± 1	14
Cinza de palha de cana	< LOD	—	28 ± 4	13
Cinza de casca de arroz	$6,3 \pm 0,7$	11	$3,4 \pm 0,6$	18
Cinza de caroço de pêsego	< LOD	—	10 ± 1	10

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão

5.2. DETERMINAÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO EM AMOSTRAS DE BIO-ÓLEO E ÁGUA DE PIRÓLISE

5.2.1. Desenvolvimento de método para determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS.

5.2.1.1. Considerações importantes

Para a otimização do método para a determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise foram utilizadas as seguintes condições: **a)** linha analítica em 217,001 nm (100% de sensibilidade relativa), **b)** o somatório de três *pixels* ($CP \pm 1$) para avaliação do sinal analítico, **c)** sem adição de modificador e **d)** solução padrão aquosa de chumbo e amostras de bio-óleo e água de pirólise (obtidas a partir do processo de pirólise da biomassa de caroço de pêssego).

Em experimentos preliminares, foi constatado que em temperaturas de pirólise abaixo de 600 °C não era possível eliminar completamente a matriz das amostras de bio-óleo e água de pirólise, sendo que nestes casos havia a presença de um fundo devido à fumaça gerada no primeiro segundo da etapa de atomização, o que impossibilitava as medidas devido a interferência provocada pela presença deste fundo. Entretanto, analisando-se os espectros obtidos em temperaturas baixas de pirólise (600 °C ou menos) foi observado que o sinal analítico do chumbo é separado temporalmente deste fundo, como mostrado nas Figuras 14a e 14c. Então, para a construção das curvas de pirólise para as amostras de bio-óleo e água de pirólise, nas temperaturas de pirólise abaixo de 600 °C foi empregado um *delay* com um tempo apropriado para desconsiderar este fundo. Este *delay* é um artifício presente no *software* do equipamento que permite realizar um atraso na medida da absorvância integrada durante a etapa de atomização.

No caso dos experimentos envolvidos neste trabalho, a medida da absorvância integrada só era iniciada após o tempo de *delay*, o qual variou entre 0,9 e 1,1 s (dependendo da temperatura de pirólise), fazendo com que o fundo gerado pela fumaça não fosse considerado na medida, conforme mostrado nas Figuras 14b e 14d.

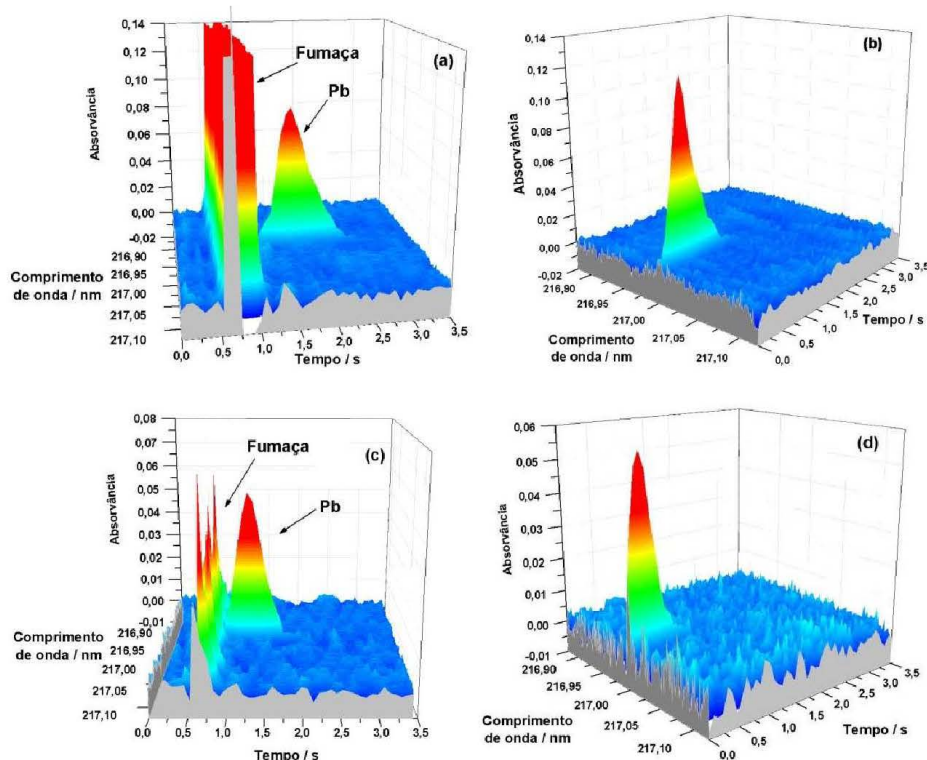


Figura 14. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para chumbo em: **(a)** 9,458 mg, $A_{int}= 0,3294$ s, sem *delay* e **(b)** 10,439 mg, $A_{int}= 0,1743$ s, *delay* de 1,1 s, ambas em amostra de água de pirólise ($T_{pir}= 300$ °C); **(c)** 10,483 mg, $A_{int}= 0,0915$ s, sem *delay* e **(d)** 13,306 mg, $A_{int}=0,0683$ s, *delay* de 0,9 s, ambas em amostra de bio-óleo ($T_{pir}= 600$ °C). $T_{at}= 2100$ °C.

5.2.1.2. Otimização do programa de temperatura

As curvas de pirólise e atomização foram construídas a fim de se avaliar o comportamento térmico do chumbo nas amostras de bio-óleo e água de pirólise, bem como na solução padrão aquosa.

Para as curvas de pirólise, apresentadas na Figura 15, foram investigadas temperaturas na faixa de 300 °C à 1000 °C. Como se pode observar, o chumbo presente em ambas as amostras (bio-óleo e água de pirólise) apresenta um comportamento térmico muito semelhante, tem-se um patamar bem estabelecido entre as temperaturas de 300 °C e 800 °C, o que indica uma boa estabilidade térmica para o chumbo nesta faixa de temperaturas. Quando aplicadas temperaturas acima de 800 °C há uma queda nos valores de absorvância integrada, indicando que, nestas temperaturas, há perdas do analito.

Para a solução padrão aquosa, os maiores valores de absorvância integrada são obtidos quando se utiliza as temperaturas de 500 °C e 600 °C, entretanto, este aumento nos valores de absorvância integrada é justificado pela não simetria dos perfis analíticos obtidos nessas temperaturas, os quais também apresentaram uma grande largura de base. Levando esse fato em consideração, pode-se dizer, também para a solução padrão aquosa, que há uma estabilização do sinal analítico para chumbo até 800 °C. Dessa forma, esta temperatura foi escolhida como temperatura otimizada de pirólise. Os perfis de absorção atômica para as amostras de bio-óleo e água de pirólise, bem como para a solução padrão aquosa estão apresentados na Figura 16.

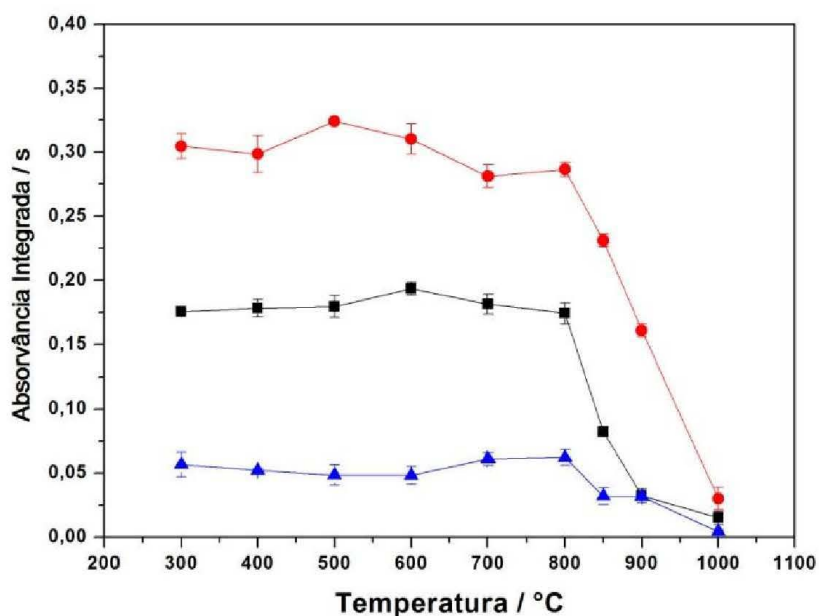


Figura 15. Curvas de pirólise para chumbo ($T_{at}= 2100\text{ °C}$): (●) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em $0,014\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$; (■) amostra de água de pirólise de caroço de pêssigo e (▲) amostra de bio-óleo de caroço de pêssigo. Absorvância integrada normalizada para 10 mg para ambas as amostras.

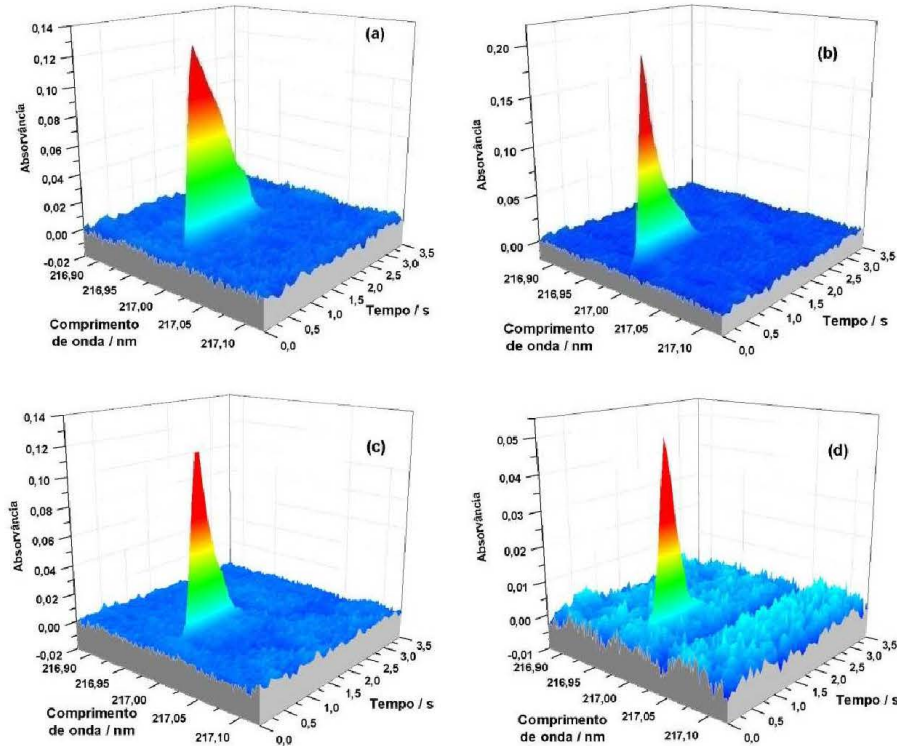


Figura 16. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para: (a) $T_{\text{pir}}= 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,3198\text{ s}$ e (b) $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,2740\text{ s}$, ambos para $0,25\text{ ng}$ de Pb em $10\text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão aquosa em $0,014\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$; (c) Pb em $10,212\text{ mg}$ de água de pirólise, $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,1779\text{ s}$ e (d) Pb em $10,947\text{ mg}$ de bio-óleo, $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{int}}= 0,0633\text{ s}$. $T_{\text{at}}= 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após estabelecida a temperatura de pirólise em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, partiu-se para a otimização da temperatura de atomização. As curvas de atomização para chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise e em solução padrão aquosa estão apresentadas na Figura 17. Para construção dessas curvas foi avaliada uma faixa de temperatura de $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode-se observar que há um patamar entre as temperaturas de atomização de $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para ambas as amostras e para a solução padrão aquosa. Assim, a temperatura de $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi escolhida como a temperatura otimizada de atomização, por proporcionar o melhor perfil de absorção atômica para os sinais de chumbo, tanto nas amostras de bio-óleo e água de pirólise como na solução padrão aquosa, como pode ser visto pelos espectros apresentados na Figura 18.

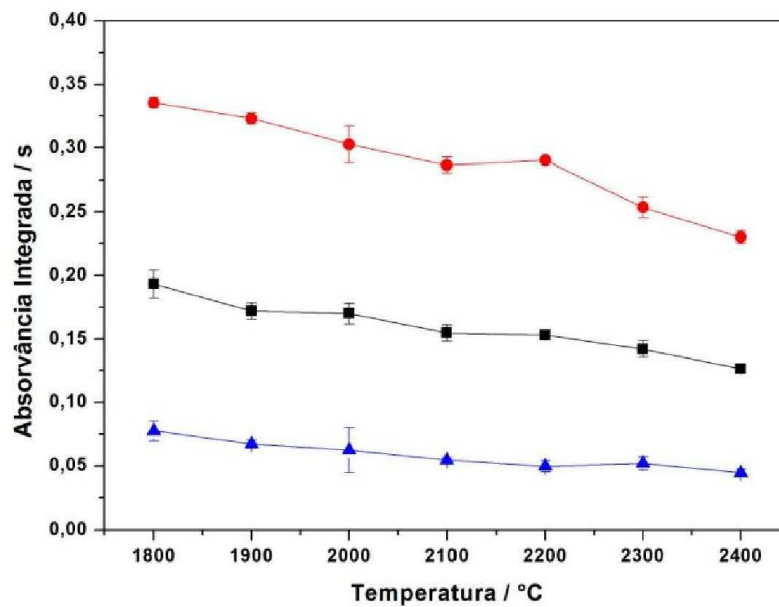


Figura 17. Curvas de atomização para chumbo ($T_{\text{pir}} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$): (●) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; (■) amostra de água de pirólise de caroço de pêsego e (▲) amostra de bio-óleo de caroço de pêsego. Absorvância integrada normalizada para 10 mg para ambas as amostras.

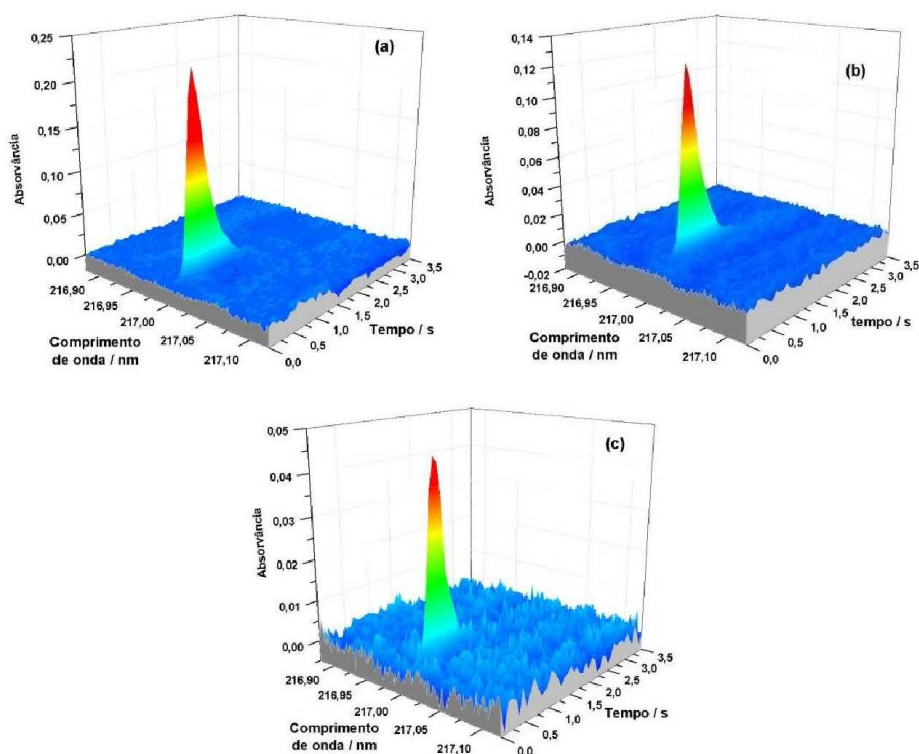


Figura 18. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para (a) 0,25 ng de Pb em 10 μL de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 , $A_{\text{int}} = 0,2830$ s; (b) Pb em 9,938 mg de água de pirólise, $A_{\text{int}} = 0,1664$ s e (c) Pb em 9,394 mg de bio-óleo, $A_{\text{int}} = 0,0515$. $T_{\text{pir}} = 800$ $^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at}} = 2200$ $^{\circ}\text{C}$.

5.2.2. Desenvolvimento de método para determinação sequencial de cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS.

5.2.2.1. Considerações importantes

Neste ponto, é importante relembrar que para se realizar as medidas de cádmio e cromo de modo sequencial uma alíquota da amostra foi pesada e transferida para o atomizador, no qual foi submetida a primeira parte do programa de aquecimento, descrito na Tabela II, para que seja feita a medida para cádmio. Após, ocorreu o resfriamento do tubo de grafite e a troca do comprimento de onda para que seja feita a medida para cromo, durante todo este momento a plataforma de grafite foi mantida dentro do atomizador. Neste ponto a amostra foi submetida à segunda parte do programa de aquecimento.

Conforme relatado na seção 5.1.3.2., para a determinação sequencial de cádmio e cromo é necessário utilizar baixas temperaturas de pirólise, devido à elevada volatilidade do

cádmio e ao fato de não se ter usado modificador químico no método. Aliado a isto, as medidas de bio-óleo tiveram como dificuldade o controle da massa de amostra pesada na plataforma. Como a pesagem era feita com o auxílio de uma micropipeta, houve dificuldade na transferência de pequenas quantidades, tendo as massas variado entre 5 e 10 mg, deste modo não foi possível a eliminação da matriz de forma adequada usando o programa de aquecimento, mesmo quando este foi alterado, aumentando-se o patamar da etapa de pirólise para 45 s. Assim, não foi possível realizar as medidas para cádmio em bio-óleo. Este mesmo problema ocorreu para as amostras de água de pirólise de palha de cana, neste caso a massa mínima de amostra utilizada foi igual a 3 mg.

Entretanto, no caso das amostras de água de pirólise de casca de arroz e caroço de pêssego foi possível, usando o mesmo programa de aquecimento, apresentado na Tabela II, e sem adição de modificador químico, eliminar eficientemente a matriz e realizar a determinação de cádmio.

Como a etapa de atomização para cádmio atuou como uma “segunda etapa de pirólise” para cromo, foi possível eliminar a matriz de forma adequada para que se realizasse a determinação de cromo, em todas as amostras, isto é, de água de pirólise e bio-óleo.

Com base nesses fatos, foi decidido utilizar uma amostra de água de pirólise de casca de arroz e uma solução padrão de cádmio e cromo em todos os experimentos de otimização do método de determinação sequencial de cádmio e cromo. Em todos os experimentos foram utilizadas as linhas analíticas principais (100% de sensibilidade relativa) para ambos os elementos, em 228,802 nm para cádmio e 357,869 nm para cromo. Para avaliação do sinal analítico foi utilizado o somatório de três pixels ($CP \pm 1$), tanto para cádmio como para cromo.

Após a otimização o método foi aplicado para determinação de cádmio nas amostras de água de pirólise de casca de arroz e de caroço de pêssego, bem como cromo em todas as amostras de bio-óleo e água de pirólise.

5.2.2.2. Otimização do programa de temperatura

Conforme demonstrado na seção 5.1.3.2., a utilização de modificador químico apresentou uma influência negativa nas medidas para cromo em solução padrão, fazendo com que ocorresse uma queda nos valores de absorvância integrada. Devido a este fato, os experimentos a seguir foram realizados sem a adição de modificador, entretanto, isto resultou na necessidade de se utilizar baixas temperaturas de pirólise. Nestas condições, foi possível

utilizar no máximo 5 mg de amostra de água de pirólise, pois massas maiores geravam problemas de fundo durante a determinação de cádmio, devido à incompleta eliminação da matriz.

Como a etapa de atomização para cádmio atua como uma “segunda etapa de pirólise” para cromo, foi investigado a influência da temperatura de atomização de cádmio no sinal de absorvância integrada de cromo, o que está apresentado na Figura 19. Pode-se observar, tanto para a solução padrão aquosa como para a amostra de água de pirólise, que não há influência significativa da temperatura de atomização de cádmio no sinal de absorvância integrada de cromo. Assim, foi decidido utilizar 1500 °C como temperatura de atomização para cádmio na investigação da temperatura de pirólise.

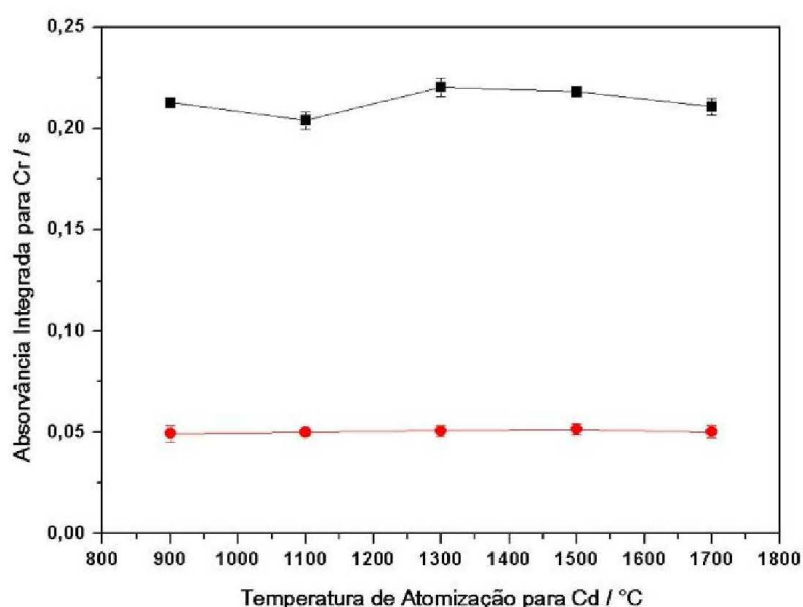


Figura 19. Influência da temperatura de atomização de Cd no sinal de absorvância integrada de Cr. $T_{pir}= 400\text{ °C}$ e $T_{at.Cr}= 2600\text{ °C}$. (●) sinal de absorvância integrada para Cr em água de pirólise, normalizado para 5 mg, (■) 0,1 ng de Cr em 10 μL de solução padrão em $0,014\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$.

As curvas de pirólise para cádmio e cromo em solução padrão aquosa e amostra de água de pirólise estão apresentadas na Figura 20. Como a temperatura de pirólise será a mesma para ambos os analitos e será regida pela estabilidade térmica do elemento mais volátil, neste caso o cádmio, foi avaliada somente a faixa entre 250 e 600 °C (temperatura na qual o cádmio era completamente volatilizado na etapa de pirólise). Como se pode observar

na Figura 20, o cádmio manteve-se termicamente estável até a temperatura de 450 °C para a solução padrão aquosa, apresentando quedas nos valores de absorvância integrada quando temperaturas superiores a este valor eram utilizadas, o que indica a volatilização e consequente perda deste elemento durante a etapa de pirólise. Já o cádmio presente na amostra de água de pirólise foi termicamente estável até a temperatura de 500 °C.

Como já era esperado, os valores de absorvância integrada para cromo mantiveram-se em um patamar bem estabelecido durante toda a faixa de temperatura investigada, tanto para solução padrão aquosa como para a amostra de água de pirólise. Desta forma, a temperatura de 450 °C foi escolhida como temperatura otimizada de pirólise. Vale ressaltar que o comportamento térmico de ambos os analitos na avaliação das curvas de pirólise para a amostra de água de pirólise foi semelhante ao encontrado anteriormente para a amostra de biomassa.

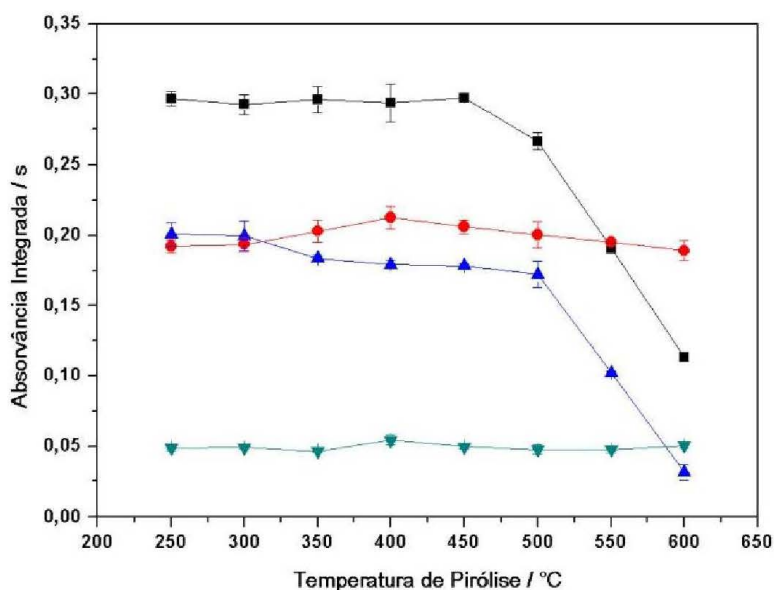


Figura 20. Curvas de pirólise para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$). (■) 20 pg Cd e (●) 0,1 ng Cr, ambos em 10 μL de solução em $0,014\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3$; sinal de absorvância integrada para (▲) Cd e (▼) Cr, normalizados, respectivamente, para 4 e 5 mg de água de pirólise de casca de arroz.

As curvas de atomização para cádmio e cromo, em solução padrão aquosa e amostra de água de pirólise de casca de arroz, estão apresentadas na Figura 21. Observa-se, avaliando as curvas para cádmio, que este elemento é eficientemente atomizado a partir de 1100 °C,

tanto na solução padrão aquosa como na amostra de água de pirólise. Entre as temperaturas de 1300 °C e 1500 °C há a formação de um patamar com uma pequena perda na sensibilidade. Apesar de 1100 °C e 1200 °C fornecerem os maiores valores de absorvância integrada, os perfis de absorção atômica de cádmio para a solução padrão aquosa obtidos nessas temperaturas não foram simétricos, apresentando uma cauda. Já o cromo exibe um patamar entre 2200 °C e 2600 °C, tanto para amostra de água de pirólise como para solução padrão aquosa.

Levando-se em consideração a forma dos perfis de absorção atômica dos analitos na condição de uma temperatura de pirólise de 450 °C, foram definidas as temperaturas otimizadas de atomização de 1500 °C e 2600 °C para cádmio e cromo, respectivamente. Estes perfis estão apresentados na Figura 22.

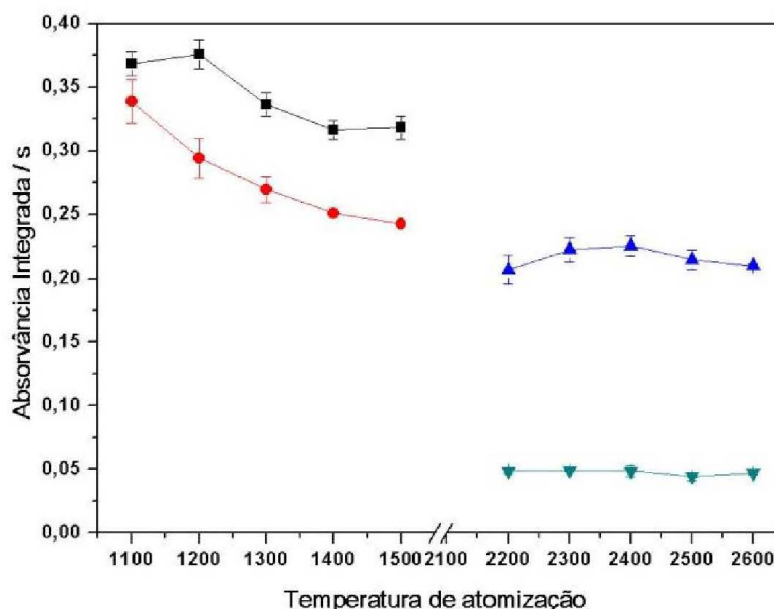


Figura 21. Curvas de atomização para Cd e Cr, $T_{pir}= 450$ °C. (■) 20 pg de Cd e (▲) 0,1 ng de Cr, ambos em 10 μ L de solução padrão em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; sinais de absorvância integrada para (●) Cd e (▼) Cr, normalizados, respectivamente, para 4 e 5 mg de água de pirólise de casca de arroz.

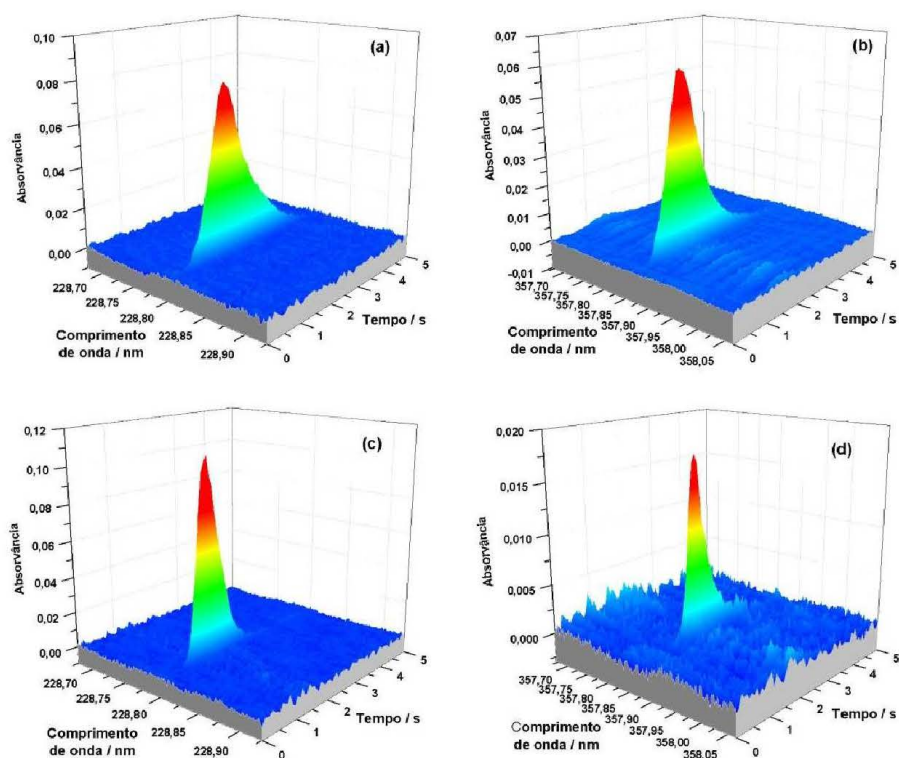


Figura 22. Espectros de absorção atômica, resolvidos temporalmente, para Cd ($T_{at}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cr ($T_{at}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) em: (a) 20 pg Cd, $A_{int}= 0,3276\text{ s}$ e (b) 0,1 ng Cr, $A_{int}= 0,2089\text{ s}$, ambos em 10 μL de solução padrão aquosa em 0,014 mol L^{-1} HNO_3 ; (c) Cd, $A_{int} = 0,2459\text{ s}$ e (d) Cr, $A_{int}= 0,0409\text{ s}$, ambos em 3,988 mg de água de pirólise. $T_{pir}= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.3. Parâmetros de mérito para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de bio-óleo e água de pirólise

Como não existe na literatura trabalhos que reportem a determinação de chumbo, cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e/ou água de pirólise, os parâmetros de mérito obtidos para os métodos desenvolvidos neste trabalho foram comparados com trabalhos que reportam a determinação destes elementos em amostras de óleo vegetal, biodiesel ou petróleo.

Na Tabela X estão resumidos os parâmetros de mérito utilizados na determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS, o quais foram determinados utilizando-se os parâmetros experimentais otimizados na seção 5.2.1..

Tabela X. Parâmetros de mérito para determinação de Pb em amostras de bio-óleo e água de pirólise, utilizando DS-HR-CS GF AAS e calibração com soluções padrão aquosas. T_{pir} : 800 °C e T_{at} : 2200 °C.

<i>Parâmetros</i>	$\lambda = 217,001 \text{ nm}$
LOD* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	0,5
LOQ* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	2
m_o (pg)	4
Equação da reta	$A_{\text{inf}} = 0,0037 + 1,0522 m \text{ (ng)}$
Coefficiente de correlação	0,9919
Faixa de trabalho (ng)	0,05 – 0,5

*LOD e LOQ calculados para 10 mg de amostra

Os parâmetros de mérito obtidos neste trabalho para determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise são melhores que os reportados na literatura para determinação de chumbo em amostras de óleo vegetal, biodiesel ou petróleo por LS GF AAS (em 283,3 nm), utilizando análise direta das amostras ($4 \mu\text{g kg}^{-1}$)⁴⁴ ou emulsão ou micro-emulsão ($6 \text{ a } 110 \mu\text{g kg}^{-1}$)⁹⁵⁻⁹⁷ como tratamento de amostra.

Utilizando HR-CS GF AAS, a linha analítica em 283,306 nm e zirconio como modificador permanente, Quadros, *et al.*⁹⁸ determinaram chumbo em amostras de diesel B5 (contendo 5% de biodiesel). Diluição em n-propanol foi empregado como tratamento de amostra e soluções padrão aquosas foram usadas para calibração. Nessas condições, os autores obtiveram valores de LOQ e m_o iguais a $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$ e 9 pg, respectivamente. Assim, os parâmetros de mérito apresentados na Tabela X são concordantes com os obtidos por esses autores⁹⁸.

Na Tabela XI, estão resumidos os parâmetros de mérito encontrados para a determinação sequencial de cádmio e cromo por DS-HR-CS GF AAS, o quais foram obtidos utilizando-se os parâmetros experimentais otimizados na seção 5.2.2..

Tabela XI. Parâmetros de mérito para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de bio-óleo e água de pirólise, por DS-HR-CS GF AAS e calibração com solução padrão aquosa. $T_{pir}= 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{at, Cd}= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{at, Cr}= 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

<i>Parâmetros</i>	Cádmio (CP +/-1)	Cromo (CP +/- 1)
	$\lambda = 228,802\text{ nm}$	$\lambda = 357,869\text{ nm}$
LOD* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	0,1	0,4
LOQ* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	0,4	1
m_o (pg)	0,3	2,4
Equação da reta	$A_{int}= 0,0031 + 0,0145m$ (pg)	$A_{int}= 0,0037 + 1,7704m$ (ng)
Coefficiente de determinação	0,9983	0,9993
Faixa de trabalho (pg)	2 - 40	25 - 250

*LOD e LOQ calculados para 5 mg de amostra, para ambos elementos.

Os parâmetros de mérito obtidos no presente trabalho para determinação sequencial de cádmio e cromo (resumidos na Tabela XI) são relativamente melhores que os reportados na literatura destes elementos em amostras de óleo vegetal, biodiesel ou petróleo, utilizando análise por GF AAS com fonte de linha ou fonte contínua. Os valores de LOD reportados na literatura estão na faixa entre 0,2 e 83 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para cádmio^{95, 96, 98-100}, e entre 0,73 e 14 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para cromo^{71, 95, 101}, em todos os casos foram utilizadas as linhas analíticas principais para ambos os elementos.

Em relação a determinação de cádmio, Quadros, *et al.*⁹⁸ determinaram este elemento em amostras de diesel B5 (contendo 5% de biodiesel) por HR-CS GF AAS, utilizando a linha analítica em 228,802 nm, irídio como modificador permanente, tratamento de amostra envolvendo diluição em n-propanol e calibração com soluções padrão aquosas diluídas em n-propanol. Nas condições reportadas, os autores obtiveram valores de LOQ e m_o iguais a 0,001 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1 pg, respectivamente. Desta forma, os valores obtidos no presente trabalho são melhores que os reportados por esses autores⁹⁸.

Dittert, *et al.*⁷¹ determinaram cromo em amostras de petróleo por HR-CS GF AAS, utilizando análise direta das amostras e calibração com soluções padrão aquosas. No trabalho os autores obtiveram valores de LOD, LOQ e m_o iguais a 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 3,6 pg, respectivamente. Os valores reportados são superiores aos obtidos no presente trabalho.

Deve-se finalmente comentar que, conforme explicado na seção 5.2.2.1., no presente trabalho só foi possível determinar cádmio nas amostras de água de pirólise de casca de arroz

e caroço de pêssego. Nas outras amostras não foi possível realizar a determinação deste elemento devido a interferências nas medidas causadas pela incompleta eliminação da matriz durante a etapa de pirólise. Ou seja, apesar do método para determinação sequencial de cádmio e cromo em bio-óleo, desenvolvido neste trabalho, ter apresentado melhores parâmetros de mérito do que os reportados na literatura para matrizes semelhantes a bio-óleo, o mesmo também apresentou limitações quanto a sua aplicação para determinação de cádmio em matrizes orgânicas complexas, como bio-óleo. Portanto é necessário mais investigações para buscar uma solução para os problemas de fundo encontrados para as medidas de cádmio, devido à incompleta eliminação da matriz durante a etapa de pirólise.

5.2.4. Verificação da exatidão para os métodos desenvolvidos para análise de amostras de bio-óleo e água de pirólise

Devido a não existência de materiais de referência certificados para chumbo, cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise (ou matrizes semelhantes) ou um método padrão de análise para este tipo de amostra, a verificação da exatidão dos métodos desenvolvidos no presente trabalho foi realizada por meio de testes de adição e recuperação. Para realização destes testes foram adicionadas concentrações conhecidas de padrões orgânicos e inorgânicos nas amostras, em duplicata, de bio-óleo e água de pirólise de caroço de pêssego, como descrito na seção 4.5..

Nas Tabelas XII, XIII e XIV, estão apresentados os resultados para os testes de adição e recuperação para chumbo, cádmio e cromo, respectivamente. Ressaltando que, como não foi possível realizar a determinação de cádmio em amostras de bio-óleo, os testes de adição e recuperação para esse tipo de matriz só foram realizados para os elementos chumbo e cromo.

Para a amostra de água de pirólise foram encontrados valores para os testes de adição e recuperação iguais a 92% e 98% para chumbo, 97% e 107% para cádmio e 92% e 94% para cromo. Já para as amostras de bio-óleo foram obtidos valores iguais a 92% e 93% para chumbo e 91% e 110% para cromo. Isto indica que não há efeitos significativos de matriz para os métodos desenvolvidos para determinação de chumbo, cádmio e cromo, bem como os mesmos apresentam boa exatidão, utilizando análise direta das amostras e calibração com padrões aquosos.

Tabela XII. Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise

Amostra	Pb adicionado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb encontrado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de pirólise	0	16,3 \pm 0,8	—
Água de pirólise fortificada 1	10	25,5 \pm 0,6	92
Água de pirólise fortificada 2	10	26,1 \pm 0,5	98
Bio-óleo	0	7,9 \pm 0,7	—
Bioóleo fortificado 1	10	17,1 \pm 1,1	92
Bio-óleo fortificado 2	10	17,2 \pm 1	93

Tabela XIII. Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para cádmio em amostras de bio-óleo e água de pirólise

Amostra	Cd adicionado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Cd encontrado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de pirólise	0	3,3 \pm 0,2	—
Água de pirólise fortificada 1	2,5	5,7 \pm 0,1	97
Água de pirólise fortificada 2	2,5	6,0 \pm 0,2	107

Tabela XIV. Resultados encontrados para os testes de adição e recuperação para cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise

Amostra	Cr adicionado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Cr encontrado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de pirólise	0	< LOD	—
Água de pirólise fortificada 1	25	23,4 \pm 0,6	94*
Água de pirólise fortificada 2	25	22,9 \pm 0,7	92*
Bio-óleo	0	1,1 \pm 0,1	—
Bioóleo fortificado 1	10	10,2 \pm 1,2	91
Bio-óleo fortificado 2	10	12,1 \pm 2,0	110

*Como o valor encontrado para determinação de Cr em amostra de água de pirólise foi inferior ao LOD, para os cálculos de recuperação o valor encontrado deste elemento foi considerado como igual à zero

5.2.3. Análise das amostras de bio-óleo e água de pirólise

Após a otimização dos métodos, estabelecimento dos parâmetros de mérito e comprovação da exatidão, os métodos desenvolvidos foram aplicados para determinação de chumbo, cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise de caroço de pêssego, casca de arroz e palha de cana, como apresentado nas Tabelas XV e XVI.

Em relação à determinação de chumbo, pode-se observar na Tabela XV que as concentrações encontradas para água de pirólise variaram entre 3,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para casca de arroz e 18,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para palha de cana. Já para as amostras de bio-óleo o conteúdo de chumbo variou entre 2,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para palha de cana e 16,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para casca de arroz. Pode-se observar que os valores encontrados para concentração de chumbo nessas amostras foram muito inferiores aos encontrados nas amostras de biomassa e cinzas de biomassa, além disso não se observou um comportamento padrão na concentração deste elemento em bio-óleo e água de pirólise, variando de amostra para amostra.

Tabela XV. Resultados encontrados para determinação de chumbo em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS e usando soluções padrão aquosas para calibração. $T_{\text{pir}}= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{at}}= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Amostras	Bio-óleo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Água de pirólise ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
	Valor Encontrado*	RSD (%)	Valor Encontrado*	RSD (%)
Palha de cana	2,2 \pm 0,3	12	18,5 \pm 1,0	5
Casca de arroz	16,8 \pm 0,5	3	3,2 \pm 0,3	10
Caroço de pêssego	7,9 \pm 0,7	9	16,3 \pm 0,8	5

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão

No caso do cádmio, só foi possível determinar este elemento em duas amostras de água de pirólise (caroço de pêssego e casca de arroz). Para as outras amostras, devido à interferência nas medidas causadas pelo fundo gerado pela formação de fumaça durante a etapa de atomização, a determinação de cádmio foi prejudicada. Para a amostra de água de pirólise de casca de arroz foi encontrado um valor de concentração igual a 4,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$, novamente um valor menor que as concentrações deste elemento encontradas para as amostras de biomassa e cinzas de biomassa. Já no caso da amostra de água de pirólise de caroço de pêssego foi encontrada uma concentração igual a 3,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$, ressaltando que os

valores de concentrações deste analito nas amostras de biomassa e cinzas de biomassa ficaram abaixo do LOD ($1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$). Entretanto, não se acredita que houve um aumento na concentração de cádmio na amostra de água de pirólise de caroço de pêsego quando comparada com a concentração encontrada para sua biomassa. Esta diferença, em concentração, deve-se aos valores de limites de detecção dos métodos desenvolvidos. Para água de pirólise foi encontrado um LOD = $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ (utilizando uma massa máxima igual a 5 mg) e para biomassa foi encontrado um LOD = $1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ (utilizando uma massa máxima igual a 0,150 mg).

Em relação ao cromo, os valores de concentração encontrados nas amostras de bio-óleo variaram entre $1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para caroço de pêsego e $41 \mu\text{g kg}^{-1}$ para amostra de casca de arroz. Para as amostras de água de pirólise, só foi possível quantificar cromo nas amostras de casca de arroz ($4,7 \mu\text{g kg}^{-1}$) e palha de cana ($16,3 \mu\text{g kg}^{-1}$), já a amostra de caroço de pêsego apresentou concentração deste analito abaixo do limite de detecção ($0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$). Novamente, não se encontra um padrão para a concentração deste analito nas amostras. Semelhante ao caso da determinação de chumbo, os valores de concentração de cromo encontrados para as amostras de bio-óleo e água de pirólise são muito menores que as concentrações encontradas para biomassa e cinzas de biomassa.

Tabela XVI. Resultados encontrados para determinação sequencial de Cd e Cr em amostras de bio-óleo e água de pirólise por DS-HR-CS GF AAS, usando solução padrão aquosas para calibração. $T_{\text{pir}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{at, Cd}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{at, Cr}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostras	Cádmio ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		Cromo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	
	Valor Encontrado*	RSD (%)	Valor Encontrado*	RSD (%)
Água de pirólise de palha de cana	ND	—	$16,3 \pm 2,1$	13
Água de pirólise de casca de arroz	$4,1 \pm 0,2$	4	$4,7 \pm 0,5$	10
Água de pirólise de caroço de pêsego	$3,3 \pm 0,2$	7	< LOD	—
Bio-óleo de palha de cana	ND	—	$34,7 \pm 4,5$	13
Bio-óleo de casca de arroz	ND	—	$41,3 \pm 3,1$	8
Bio-óleo de caroço de pêsego	ND	—	$1,1 \pm 0,1$	9

*Todos os valores são a média de $n = 5$ determinações \pm o desvio padrão; ND - não determinadas

5.3. ESTIMATIVA DA DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS NOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

A partir dos dados obtidos para determinação de chumbo e cromo e levando em consideração o balanço de massa do processo de pirólise apresentado na Tabela III, foi possível aplicar as equações 3 à 5 apresentadas na seção 4.7. e realizar uma estimativa da distribuição relativa destes elementos nas frações obtidas dos produtos de pirólise. Estabelecer o quanto de chumbo e cromo presente na biomassa fica retido nas frações de bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa após o processo de pirólise e, conseqüentemente, estimar a quantidade desses elementos emitida para o ambiente durante o processo de pirólise. Para o cádmio, entretanto, esta estimativa não foi realizada, pois não foi possível quantificar este elemento em todas as frações dos produtos de pirólise.

Como a concentração de cromo obtida para amostra de água de pirólise de caroço de pêssego foi inferior ao LOD ($0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$), a concentração deste elemento nesta amostra foi considerada igual a zero para o cálculo da estimativa da retenção de cromo em água de pirólise.

Os resultados dos cálculos da distribuição relativa de chumbo e cromo nos produtos de pirólise estão apresentados nas Tabelas XVII e XVIII, respectivamente. Para ambos os analitos, estima-se que a maior parte do conteúdo destes elementos presente na biomassa seja eliminado para o ambiente durante o processo de pirólise, apresentando taxas entre 62% e 98% de perda para chumbo e 72% e 99% para cromo.

Observa-se também que a retenção de ambos os analitos ocorre em maior quantidade nas cinzas de biomassa, apresentando taxas de retenção entre 2% e 38 % para chumbo e 1% e 28% para cromo. Os produtos líquidos de pirólise (bio-óleo e água de pirólise) apresentaram taxas de retenção entre 0,1% e 2% para chumbo e 0,001% e 0,01% para cromo.

Este comportamento de distribuição para ambos os analitos nos produtos de pirólise foi surpreendente, pois esperava-se uma menor perda de chumbo e cromo para o ambiente, com uma maior retenção destes elementos nas cinzas de biomassa, seguido da retenção nas aliquotas de bio-óleo e água de pirólise. Esta expectativa, no caso do chumbo, se deve a estabilidade térmica apresentada nas curvas de pirólise para este elemento (Figuras 2 e 15), nas quais o chumbo foi estável até uma temperatura de 800 °C, que é menor que a temperatura utilizada no processo de pirólise da biomassa. Já no caso do cromo, essa expectativa se deve a natureza refratária bem conhecida deste elemento. Uma possível explicação para perdas tão

altas de chumbo e cromo para o ambiente seja a sua eliminação na forma de material particulado, formado durante o processo de pirólise, ou devido ao longo tempo do processo de pirólise há formação de espécies orgânicas que reagem com o cromo originando compostos voláteis.

Para o cádmio, apesar de não ter sido possível se fazer uma estimativa completa da distribuição deste elemento nas frações dos produtos de pirólise, bem como uma estimativa da eliminação deste elemento para o ambiente, foi possível, utilizando-se a equação 3 da seção 4.7., realizar uma estimativa da retenção de cádmio nas cinzas de biomassa. Como mostrado na Tabela XIX, estima-se que uma quantidade de aproximadamente 4% do total de cádmio presente nas amostras de biomassa ficou retido nas cinzas. Considerando esta estimativa e o comportamento térmico observado para o cádmio nas curvas de pirólise (ver Figura 10), pode-se considerar que 100% do cádmio perdido durante o processo de pirólise será, também, eliminado para o ambiente.

Tabela XVII. Estimativa da distribuição relativa de chumbo nos produtos de pirólise, em relação ao conteúdo de chumbo na amostra de biomassa

Amostra	Pb nas cinzas (%)	Pb no bio-óleo (%)	Pb na água de pirólise (%)	Perda de Pb para o ambiente (%)
Caroço de pêssego	17	0,3	2	~ 80
Palha de cana	38	0,02	0,1	~ 62
Casca de arroz	2	0,1	0,1	~ 98

Tabela XVIII. Estimativa da distribuição relativa de cromo nos produtos de pirólise, em relação ao conteúdo de cromo na amostra de biomassa.

Amostra	Cr nas cinzas (%)	Cr no bio-óleo (%)	Cr na água de pirólise (%)	Perda de Cr para o ambiente
Caroço de pêssego	28	0,002	~ 0	~ 72
Palha de cana	19	0,01	0,004	~ 81
Casca de arroz	1	0,003	0,001	~ 99

Tabela XIX. Estimativa da retenção de cádmio nas amostras de cinzas de biomassa.

Amostra	Cd nas cinzas (%)
Caroço de pêssego	---
Palha de cana	~ 0
Casca de arroz	4

6. CONCLUSÕES

A técnica de análise direta de amostras por HR-CS GF AAS mostrou-se satisfatória para atingir os objetivos traçados neste trabalho: investigar a viabilidade do desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de chumbo, cádmio e cromo em amostras de biomassa, bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa (obtidas pelo processo de pirólise).

No caso da determinação de chumbo, os métodos desenvolvidos se mostraram simples, sensíveis, exatos e precisos, utilizando calibração com soluções padrão aquosas. Foi empregado somente a moagem como tratamento das amostras sólidas (biomassa e cinzas de biomassa), já para as amostras dos produtos líquidos de pirólise (bio-óleo e água de pirólise) não foi necessário tratamento prévio. Lembrando que a determinação de chumbo só foi possível, nestas condições, por HR-CS GF AAS. A técnica de LS GF AAS apresentou erros de *drift* durante a medida das amostras sólidas.

A determinação de cádmio e cromo foi realizada de modo sequencial, ou seja, foi feita somente uma pesagem da amostra para determinação de ambos os analitos, o que possibilita trabalhar com uma menor quantidade de amostra e aumenta a velocidade analítica do método.

Para as amostras de biomassa e suas cinzas a determinação sequencial de cádmio e cromo mostrou-se simples, sensível, exata e aplicável à rotina. Para o caso das amostras de bio-óleo e uma amostra de água de pirólise (palha de cana) não foi possível realizar a determinação de cádmio usando-se o método sequencial desenvolvido, pois não foi possível eliminar a matriz nas condições de análise utilizadas. Entretanto, usando o mesmo método foi possível determinar cromo em todas as amostras de bio-óleo e água de pirólise

Como foi possível se determinar somente chumbo e cromo em todas as frações dos produtos de pirólise (bio-óleo, água de pirólise e cinzas de biomassa), pôde-se estimar somente a emissão destes elementos para o ambiente durante o processo de pirólise. Estima-se que a maior parte do conteúdo de chumbo e cromo presente na biomassa seja eliminado para o ambiente durante o processo de pirólise, apresentando taxas entre 62% e 98% de perda para chumbo e 72% e 99% para cromo.

No caso do cádmio, embora não tenha sido possível quantificar este elemento nas amostras de bio-óleo, pôde-se estimar que menos de 5% do conteúdo de cádmio presente na biomassa ficou retido nas cinzas. Desta forma, devido a natureza volátil deste elemento, acredita-se que a volatilização de cádmio durante o processo de pirólise seja a via mais

provável, o que claramente é motivo de preocupação ambiental, já que praticamente todo o cádmio contido na biomassa seria, neste caso, liberado para o ambiente

Assim, tornam-se necessárias mais pesquisas com uma maior variedade de amostras de biomassa de modo a estabelecer um balanço de massa de elementos potencialmente perigosos e seu destino durante a de produção de bio-óleo por meio de processos de pirólise.

7. PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DESTE TRABALHO

Tendo em vista o que foi abordado neste trabalho, outras investigações são necessárias a fim de fornecer maiores dados e assim contribuir para uma maior abrangência dos assuntos relacionados.

Para isso, as seguintes etapas ainda deverão ser desenvolvidas:

- i)** Investigação mais detalhada do uso de modificadores químicos com o método de determinação sequencial de cádmio e cromo, de modo a encontrar condições em que se possa conferir uma maior estabilidade térmica para o cádmio sem prejudicar os resultados para cromo, para que seja possível a utilização de temperaturas de pirólise superiores a 450 °C, o que facilitará a eliminação de matrizes complexas como bio-óleo;
- ii)** Investigação de diferentes métodos de preparo de amostras para checar a exatidão dos resultados obtidos nas determinações de chumbo, cádmio e cromo em amostras de bio-óleo e água de pirólise;
- iii)** Empregar os métodos desenvolvidos para a determinação de chumbo, cádmio e cromo em uma maior variedade de biomassas e seus produtos de pirólise, bem como em um maior número de frações desses produtos. De modo a se obter um perfil detalhado da distribuição destes elementos durante o processo de pirólise e realizar um completo balanço de massa.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Miranda, I. C.; Araújo, C. R.; Mothé, C. G.; *Analytica*, **2010**, 46, 98.
- [2] Sasaki, N.; Knorr, W.; Foster, D. R.; Etoh, H.; Ninomiya, H.; Chay, S.; Kim, S.; Sun, S.; *Applied Energy*, **2009**, 86, S140.
- [3] Goldemberg, J.; *Química Nova*, **2009**, 32, 582.
- [4] Mohan, D.; Pittman Jr., C. U.; Steele, P. H.; *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 848.
- [5] Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S.; *Renew. Sust. Ener. Rev.*, **2011**, 15, 2262.
- [6] Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; *Biomassa para energia*, Ed. da Unicamp, Campinas - SP, Brasil, 2006.
- [7] Narodoslowsky, M.; Obernberger, I.; *J. Hazard. Mater.*, **1996**, 50, 157.
- [8] Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles Jr, T. R.; *Fuel Process. Technol.*, **1998**, 54, 17.
- [9] van Loo S.; Koppejan, J.; Editors. *The handbook of biomass combustion and co-firing*, Earthscan Ltd., London, 2007.
- [10] Bakisgan, C.; Dumanli, A.; Yürüm, Y.; *Fuel*, **2009**, 88, 1842.
- [11] Moraes, M. S. A.; Migliorini, M. V.; Damasceno, F. C.; Georges, F.; Almeida, A.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2012**, 98, 51.
- [12] Jendoubi, N.; Broust, F.; Commandre, J. M.; Mauviel, G.; Sardin, M.; Lédé, J.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2011**, 92, 59.
- [13] Goyal, H. B.; Seal, D.; Saxena, R. C.; *Renew. Sust. Ener. Rev.*, **2008**, 12, 504.
- [14] Escobar, J. C.; Lora, E. S.; Venturini, O. J.; Yáñez, E. E.; Castillo, E. F.; Almazan, O.; *Renew. Sust. Ener. Rev.*, **2009**, 13, 1275.
- [15] Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; Sousa, R. A.; *Química Nova*, **2009**, 32, 571.
- [16] Carriquiry, M. A.; Du, X.; Timilsina, G. R.; *Energ. Policy*, **2011**, 39, 4222.
- [17] Séries Históricas e Estatísticas - IBGE, disponível em <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA9&t=lavoura-permanente-quantidade-produzida>, acessado em maio de 2014.
- [18] Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos, Disponível em http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_11_08_12_38_56_boletim_portugues_outubro_2013.pdf, acessado em maio de 2014.

- [19] Acompanhamento da Safra Brasileira - Cana de Açúcar, disponível em http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_15_15_44_37_boletim_cana_p_ortugues_-_1o_lev_-_14.pdf, acessado em maio de 2014.
- [20] Georges, F.; Caracterização da Palha de Cana-de-Açúcar do RS e de seus Produtos de Pirólise, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2011.
- [21] Lim, J. S.; Manan, Z. A.; Alwi, S. R. W.; Hashim, H.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2012**, 16, 3084.
- [22] McKendry, P.; *Bioresource Technol.*, **2002**, 83, 37.
- [23] Oney, O.; Koçlar, O. M.; *Biomass Bioenerg.*, **2004**, 26, 289.
- [24] Özbay, N.; Pütún, A. E.; Uzun, B. B.; Pütún, E.; *Renew. Energ.*, **2001**, 24, 615.
- [25] Zhang, L.; Liu, R.; Yin, R.; Mei, Y.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2013**, 24, 66.
- [26] Hossain, A. K.; Davies, P. A.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2013**, 21, 165.
- [27] Bridgwater, A. V.; *Biomass Bioenerg.*, **2012**, 38, 68.
- [28] Xiu, S.; Shahbazi, A.; *Renew. Sust. Energ. Revi.*, **2012**, 16, 4406.
- [29] Cenni, R.; Janisch, B.; Spliethoff, H.; Hein, K. R. G.; *Waste Manage.*, **2001**, 21, 17.
- [30] Ross, A. B.; Jones, J. M.; Chaiklangmuang, S.; Pourkashanian, M.; Williams, A.; Kubica, K.; Andersson, J. T.; Kerst, M.; Danihelka, P.; Bartle, K. D.; *Fuel*, **2002**, 81, 571.
- [31] Pettersson, A.; Zevenhoven, M.; Steenari, B. M.; Amand, L. E.; *Fuel*, **2008**, 87, 3183.
- [32] Vassilev, S.; Menendez, R.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M. R.; *Fuel*, **2004**, 83, 585.
- [33] Vassilev, S.; Brackman-Danheux, C.; *Fuel Process. Technol.*, **1999**, 59, 135.
- [34] Van der Drift, A.; Van Doorn, J.; Vermeulen, J. W.; *Biomass Bioenerg*, **2001**, 20, 45.
- [35] Zheng, G.; Kozinski, J. A.; *Fuel*, **2000**, 79, 181.
- [36] Richaud, R.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R.; *Fuel*, **2004**, 83, 2001.
- [37] Bakisgan, C.; Dumanli, A. G.; Yürüm, Y.; *Fuel*, **2009**, 88, 1842.
- [38] Hasan, M.; Salam, A.; Alam, A. M. S.; *Biomass Bioenerg.*, **2009**, 33, 1376.
- [39] Singh, S.; Ram, L. C.; Masto, R. E.; Verma, S. K.; *Int. J. Coal. Geol.*, **2011**, 87, 112.
- [40] Viana, H.; Vega-Nieva, D. J.; Torres, L. O.; Lousada, J.; Aranha, J.; *Fuel*, **2012**, 102, 737.
- [41] Li, L.; Yu, C.; Bai, J.; Wang, Q.; Luo, Z.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, 233–234, 41.
- [42] Mans, C.; Hanning, S.; Simons, C.; Wegner, A.; Janßen, A.; Kreyensmidt, M.; *Spectrochim. Acta, Part B*, **2007**, 62, 116.

- [43] Bichinho, K.; Pires, G. P.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z.; Wolf, C. R.; *Spectrochim. Acta, Part B*, **2005**, *60*, 599.
- [44] Damin, I. C. F.; Dessuy, M. B.; Castilhos, T. S.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Katskov, D. A.; *Spectrochim. Acta, Part B*, **2009**, *64*, 530.
- [45] Hawng, H.; Oh, S.; Cho, T. S.; Choi, I. G.; Choi, J. W.; *Bioresource Technol.*, **2013**, *150*, 359.
- [46] Collar, F. X.; Blin, J.; Bensakhrina, A.; Valette, J.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2012**, *95*, 213.
- [47] Long, J.; Song, H.; Jun, X.; Sheng, S.; Lun-shi, S.; Kai, X.; Yao, Y.; *Bioresource Technol.*, **2012**, *116*, 278.
- [48] Isahak, W. N. R. W.; Hisham, M. W. M.; Yamo, M. A.; Hin, T. Y.; *Renew. Sust. Rev.*, **2012**, *16*, 5910.
- [49] Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X. S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C.; *Fuel*, **2011**, *90*, 2915.
- [50] Aho, A.; DeMartini, N.; Pranovich, A.; Krogell, J.; Kumar, K.; Eränen, K.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Hupa, M.; Murzin, D. Y.; *Bioresource Technol.*, **2013**, *128*, 22.
- [51] de Souza, R. M.; Mathias, B. M.; da Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; *Spectrochim. Acta Part. B*, **2005**, *60*, 711.
- [52] Chaves, E. S.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2011**, *66*, 733.
- [53] Reyes, M. N. M.; Campos, R. C.; *Talanta*, **2006**, *70*, 929.
- [54] de Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; *Talanta*, **2008**, *74*, 1378.
- [55] Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; de Castro, E. V.; *Microchem. J.*, **2010**, *96*, 180.
- [56] de Jesus, A.; Zmozinsk, A. V.; Barbará, J. A.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; *Energ. Fuel*, **2010**, *24*, 2109.
- [57] Lobo, F. A.; Goveia, D.; Oliveira, A. P.; Romão, L. P. C.; Fraceto, L. F.; Filho, N. L. D.; Rosa, A. H.; *Fuel*, **2011**, *90*, 142.
- [58] Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.*, **2010**, *96*, 146.
- [59] Pillay, A. E.; Elkadi, M.; Fok, S. C.; Stephen, S.; Manuel, J.; Khan, M. Z.; Unnithan, S.; *Fuel*, **2012**, *97*, 385.
- [60] Barros, A. I.; de Oliveira, A. P.; Magalhães, M. R. L.; Villa, R. D.; *Fuel*, **2012**, *93*, 381.

- [61] Amorim, F. A. C.; Lobo, I. P.; Santos, V. L. C. S.; Ferreira, S. L. C.; *Química Nova*, **2008**, 31, 1784.
- [62] Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Analytica*, **2005**, 18, 58.
- [63] Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3^a ed.; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1999.
- [64] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M. G. R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 220.
- [65] Welz, B.; *Anal. Bional. Chem.*, **2005**, 381, 69.
- [66] Harnly, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 137.
- [67] Heitmann, U.; Schütz, M.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; *Spectrochim. Acta B*, **1996**, 51, 1095.
- [68] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [69] Borges, D. L. G.; da Silva, A. S.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 763.
- [70] Dittert, I. M.; Silva, J. S. A.; Araujo, R. G. O.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 590.
- [71] Dittert, M.; Silva, J. S. A.; Araujo, R. G. O.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; *Spectrochim. Acta B*, **2009**, 64, 537.
- [72] Resano, M.; Bolea-Fernández, E.; Mozas, E.; Flórez, M. R.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, 28, 657.
- [73] dos Santos, L. M. G.; Araujo, R. G. O.; Welz, B.; Jacob, S. C.; Vale, M. G. R.; Becker-Ross, H.; *Talanta*, **2009**, 78, 577.
- [74] dos Santos, L. M. G.; Welz, B.; Araujo, R. G. O.; Jacob, S. C.; Vale, M. G. R.; Martens, A.; Martens, I. B. G.; Becker-Ross, H.; *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57, 10089.
- [75] Vignola, F.; Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; *Microchem. J.*, **2010**, 95, 333.
- [76] Resano, M.; Rello, L.; Flórez, M.; Belarra, M. A.; *Spectrochim. Acta B*, **2011**, 66, 321.
- [77] Vale, M. G. R.; Oleszczuk N.; dos Santos, W. N. L.; *Appl. Spectros. Rev.*, **2006**, 41, 377.
- [78] Rêgo, J. F.; Virgilio, A.; Nóbrega, J. A.; Neto, J. A. G.; *Talanta*, **2012**, 100, 21.
- [79] Borges, D. L. G.; da Silva, A. F.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Microchim. Acta*, **2006**, 154, 101.

- [80] Baysal, A.; Akman, S.; *Int. J. Food Sci. Tech.*, **2011**, *46*, 1515.
- [81] Baysal, A.; Ozcan, M.; Akman, S.; *Food Chem. Toxicol.*, **2011**, *49*, 1399.
- [82] Nomura, C.; S.; Oliveira, P. V.; *Anal. Methods*, **2010**, *2*, 49.
- [83] Török, P.; Žemberyová, M.; *Food Chem.*, **2012**, *132*, 554.
- [84] Török, P.; Žemberyová, M.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2011**, *66*, 93.
- [85] Duarte, A. T.; Dessuy, M. B.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; *Microchem. J.*, **2010**, *96*, 102.
- [86] da Silva, A. F.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G.; Welz, B.; Curtius, A. J.; Heitmann, U.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 382 1835.
- [87] Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Araujo, R. G. O.; Welz, B.; Wendler, F.; Becker-Ross, H.; *Talanta*, **2010**, *81*, 980.
- [88] Intima, D. P.; de Oliveira, E.; Oliveira, P. V.; *Spectrochim. Acta B*, **2009**, *64*, 610.
- [89] Virgilio, A.; Nóbrega, J. A.; Rêgo, J. F.; Neto, J. A. G.; *Spectrochim. Acta B*, **2012**, *78*,
- [90] Heitmann, U.; Welz, B.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G.; *Spectrochim. Acta B*, **2007**, *62*, 1222.
- [91] Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; *Fuel Process. Technol.*, **2012**, *101*, 35.
- [92] Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, disponível em <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>, acessado em 22/07/2014.
- [93] Kurfürst, U.; *Solid Sample Analysis*, Springer, Heidelberg, 1988.
- [94] Araujo, R. G. O.; Oleszczuk, N.; Rampazzo, R. T.; Costa, P. A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta*, **2008**, *77*, 400.
- [95] Ieggli, C. V. S.; Bohrer, D.; Do Nascimento, P. C.; Carvalho, L. M.; *Food Addit. Contam.*, **2011**, *28*, 640.
- [96] Silva, J. S. A.; Chaves, E. S.; dos Santos, É, J.; Saint’Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21*, 620.
- [97] Luz, M. S.; Nascimento, A. N.; Oliveira, P. V.; *Talanta*, **2013**, *115*, 409.
- [98] Quadros, D. P. C.; Borges, D. L. G.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2013**, *24*, 2033.
- [99] Aranda, P. R.; Gásquez, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, L. D.; Gil, R. A.; *Talanta*, **2012**, *101*, 353.
- [100] de Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Damin, I. C. F.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R.; *Spectrochim. Acta Part B*, **2012**, *71-72*, 86.

[101] Pessoa, H. M.; Lyra, F. H.; de Castro, E. V. R.; de Campos, R. C.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; J. Braz. Chem. Soc., **2012**, 23, 1421.