



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



LUANA ARAUJO OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE
EMPREGANDO AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS APÓS PRÉ-
CONCENTRAÇÃO EM PAPEL DE FILTRO CROMATOGRÁFICO**

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Salvador, Bahia

2021

LUANA ARAÚJO OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA
RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE
EMPREGANDO AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS APÓS PRÉ-
CONCENTRAÇÃO EM PAPEL DE FILTRO CROMATOGRÁFICO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Salvador, Bahia

2021

O48 Oliveira, Luana Araújo

Determinação de tálio em amostras de água por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite empregando amostragem direta de sólidos após pré-concentração em papel de filtro cromatográfico / Luana Araujo Oliveira. – Salvador, 2021.

86 f.

Orientadora: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2021.

1. Tálio. 2. Água. 3. Meio Ambiente. 4. Análise Espectral. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 543



TERMO DE APROVAÇÃO

LUANA ARAÚJO
OLIVEIRA

“DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA EM FORNO DE GRAFITE EMPREGANDO AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS APÓS PRÉ- CONCENTRAÇÃO EM PAPEL DE FILTRO CROMATOGRÁFICO”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pinto dos Santos

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Gisele André Baptista Canuto

Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Santa Cruz

Prof. Dr. Jorge Luis Oliveira Santos

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Salvador, 08 de fevereiro de 2021.

Porque Dele e por Ele, e para Ele, são
todas as coisas; glória, pois, a Ele
eternamente. Amém.

Romanos 11:36

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, DONO de TODA a sabedoria e poder. A Jesus, Autor e Consumador da minha fé e ao Espírito Santo por me darem força e consolo nos momentos de dificuldades. Obrigada por sonharem sempre mais alto do que eu. Que minha vida seja para honrar e agradecer por todos os benefícios que me tens feito.

A meus Pais, Lauraci e Gilson (in memória) e meus irmãos Letícia e Ulisses por todo amor e apoio, mesmo diante de tantas dificuldades. Sempre será por vocês!

Ao Professor Leonardo, pela orientação, paciência, compreensão e confiança. Meu muito obrigada. Que Jesus abençoe a sua família, ela é linda demais!

Aos membros da banca pelas correções e contribuições, com certeza serão de grande valia.

Ao Professor Jorge Luis, por todo suporte na finalização da parte experimental e escrita da tese. Meu muito obrigada.

A Liz, minha amiga/irmã da vida toda! Muito obrigada pela amizade, apoio, palavras de incentivo e contribuições para essa tese. Tenho muito orgulho de você.

Ao melhor grupo de almoço do IQ, Fernanda, Gabriel, Geovani, Jorge e Ivanice pelo acolhimento quando cheguei na UFBA. Sinto saudades das boas risadas.

A Aldo por todo suporte no laboratório, pela simplicidade e alegria de todos os dias no Lab 403.

A todo Grupo IDEIA, Diego, Laís, Vanessa, Elaine, Thiago, Roberta, Camila, Valéria, Lucília, Danielle, Maiara e Stênio pela convivência e aprendizagem. Os momentos de descontração foram fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Em especial agradeço a Paloma, Taiana e Sarah, levo vocês pra vida toda.

Aos meus amigos de coração e oração Amanda, Lucas, Leila e Ágata, obrigada por orarem comigo e por mim quando mais precisei.

A Caena e Raissa pela amizade e os bons momentos de convivência diária em casa. Saudades.

Aos laboratórios GRPQQ e GPQA pelas colaborações, disponibilidade e grande contribuição no meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e professores da UFBA, em especial, ao professor Sergio Ferreira pelos bons conselhos e acolhimento em todas as vezes que precisei.

A todos os funcionários do Instituto de Química da UFBA, em especial, a Dona Margarida. Obrigada por todo carinho.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que torceram e contribuíram pela realização deste trabalho

RESUMO

Em virtude do elevado grau de toxicidade do tálio e com possível contaminação do meio ambiente devido á presença natural, neste trabalho é proposto um método simples e rápido para separação, pré-concentração e determinação de tálio em amostras de água. Para este propósito, foi utilizado papel de filtro cromatográfico como suporte sólido na pré-concentração e espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com análise direta de sólidos (SS HR-CS GF ASS) na determinação do tálio. Foi realizada uma investigação das variáveis que influenciam a pré-concentração, como o pH da amostra, tempo de agitação, volume da amostra, efeito de outras espécies e tipo do reagente mascarante. Após a otimização de forma univariada, o método analítico desenvolvido apresentou um fator de pré-concentração de 57, precisão de 9,4 % (solução de tálio $10 \mu\text{g L}^{-1}$), limite de detecção de $0,0169 \mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de $0,0563 \mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão do método foi avaliada através da análise do material de referência certificado de água fortificada TDMA 52.4, testes de adição e recuperação nos quais os resultados variaram na faixa de 91% a 110% e por análise de amostras de água com método comparativo que empregou um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O procedimento foi aplicado para a determinação de tálio em amostras de água coletadas na cidade de Barreiras, Bahia, Brasil. As concentrações de tálio presentes nas amostras analisadas variaram na faixa entre $0,0814$ e $0,802 \mu\text{g L}^{-1}$ e se encontram abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA de $0,1\text{mg L}^{-1}$. O método mostrou-se simples, rápido, eficiente e de fácil execução para a determinação de tálio por SS HR-CS GF AAS.

Palavras-chave: Tálio, Papel cromatográfico, Análise direta de amostra sólida, Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.

ABSTRACT

Due to the high degree of toxicity of thallium and with possible contamination of the environment due to the natural presence, this paper proposes a simple and fast method for separation, pre-concentration and determination of thallium in water samples. For this purpose, chromatographic filter paper was used as a solid support in the pre-concentration and high resolution atomic absorption spectrometry with continuous source in a graphite furnace with direct analysis of solids (SS HR-CS GF ASS) in the determination of thallium. An investigation was carried out of the variables that influence the pre-concentration, such as the pH of the sample, stirring time, sample volume, effect of other species and type of the masking reagent. After univariate optimization, the developed analytical method showed a pre-concentration factor of 57, 9.4% accuracy (thallium solution $10 \mu\text{g L}^{-1}$), detection limit of $0.0169 \mu\text{g L}^{-1}$, and limit of quantification of $0.0563 \mu\text{g L}^{-1}$. The accuracy of the method was assessed through the analysis of the TDMA 52.4 certified fortified water reference material, addition and recovery tests in which the results ranged from 91% to 110% and by analysis of water samples with a comparative method that employed a mass spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-MS). The procedure was applied for the determination of thallium in water samples collected in the city of Barreiras, Bahia, Brazil. The thallium concentrations present in the analyzed samples ranged between 0.0814 and $0.802 \mu\text{g L}^{-1}$ and are below the limit established by CONAMA of 0.1mg L^{-1} . The method proved to be simple, fast, efficient and easy to perform for the determination of thallium by SS HR-CS GF AAS.

Keywords: Thallium, Chromatographic paper, Direct analysis of solid sample, High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do tálio (Adaptado PETER & VIRARAGHAVAN, 2005).....	24
Tabela 2- Exemplos de casos de intoxicação por tálio.....	28
Tabela 3- Determinação de espécies de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas.	37
Tabela 4- Programa de temperatura para a determinação de TI por análise direta de sólidos e HR-CS GF AAS.....	46
Tabela 5- Condições operacionais para determinação de TI por ICP MS em amostras de água.	48
Tabela 6- Descrição da localização das amostras de água coletadas na cidade de Barreiras, Bahia.....	51
Tabela 7- Variáveis experimentais avaliadas para o método desenvolvido.	63
Tabela 8- Determinação de tálio em material de referência certificada.....	67
Tabela 9- Características analíticas do método desenvolvido.	67
Tabela 10- Comparação das características analíticas do método proposto com outros métodos de pré-concentração para determinação TI por ET AAS.	68
Tabela 11- Resultados para a determinação da concentração de tálio em amostras de água, coletadas em Barreiras, utilizando-se o método proposto e método comparativo.	69

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3-4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector CCD.....43
- Figura 2- Espectrômetro de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua.47
- Figura 3- Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.47
- Figura 4- Mapa da área de estudo com os pontos de amostragem ao longo do rio de ondas e a localização da área da reserva de tálio.51
- Figura 5- Diagrama esquemático do procedimento de pré-concentração e determinação de tálio por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite.....52
- Figura 6- Curvas de pirólise e atomização para a determinação de tálio na ausência (●) e na presença (■) do modificador por SS-HR-CS GF AAS após pré-concentração em papel de filtro cromatográfico. Solução padrão de TI $50 \mu\text{g L}^{-1}$; Modificador químico Pd e Mg (0,1 e 0,05% (m v⁻¹); Linha de absorção de 276,752 nm. As barras de erro são o desvio padrão de $n = 3$ medições.....56
- Figura 7- Estudo do pH da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do TI $5 \mu\text{g L}^{-1}$; volume da amostra: 5 mL; Agitação 1 minutos.....57
- Figura 8- Estudo do método de agitação da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do TI: $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; volume da amostra: 5,0 mL; Agitação 1 min.....58
- Figura 9- Estudo do tempo de agitação da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do TI $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; volume da amostra: 5 mL.58
- Figura 10- Estudo de volume de solução da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Massa do tálio: 0,10 μg ; pH: 7; tempo de agitação: 3 min.....59
- Figura 11- Estudo da capacidade de sorção da fase sólida na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação 3 minutos, volume da amostra: 10 mL.60

Figura 12- Estudo do efeito de outro íons na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação: 3 minutos, , volume da amostra: 10 mL.62

Figura 13- Estudo do tipo de mascarante na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5,0\mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação: 3 min;volume de mascarante ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$): $200\mu\text{L}$, volume da amostra: 10,0 mL.62

Figura 14- Curva de calibração para determinação de tálio por HR-CS GF AAS sem o procedimento de pré-concentração.....64

Figura 15- Curva de calibração obtida com o procedimento de pré-concentração usando papel cromatográfico para determinação de tálio por SS-HR-CS GF AAS. .64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPC - Cloreto de cetilpiridínio

CPE - Extração em ponto nuvem (do inglês: Cloud point extraction)

CS ET AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica com Fonte Contínua (do inglês: *Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

DB18C6 - Dibenzo-18-coroa-6

DDTC - Dietilditiocarbamato

DLLME - Microextração Líquido-líquido dispersiva (do inglês: *Dispersive liquid-liquid microextraction*).

DLPME- Microextração dispersiva em fase líquida (do inglês *Dispersive Liquid Phase Microextraction*)

DSPE - Extração dispersiva em fase sólida (do inglês: *Dispersive Solid Phase Extraction*)

DSPME - microextração dispersiva em fase sólida (do inglês: *dispersive micro-extraction in solid phase*)

DTPA - Ácido dietilenotriaminapentaacético (do inglês: *Diethylenetriaminepentaaceticacid*)

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético (do inglês: *Ethylenediaminetetraaceticacid*)

FE - Fator de enriquecimento

ET AAS- Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: *electrothermal atomic absorption spectrometry*)

ETV-ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado com Vaporizador Eletrotérmico (do inglês: *Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (do inglês: *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*)

FFSE - Extração por sorvente de fibra de tecido (do inglês: *Fabric fiber sorbent extraction*)

FIA - Análise por Injeção em fluxo (do inglês: *Flow Injection Analysis*)

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HG-AAS - Espectrometria de Absorção atômica com Geração de Hidretos (do inglês: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS GF AAS- Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês: *high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

IIP - Polímero com íon impresso (do inglês: *íon imprinted polymer*)

IL - Líquido iônico (do inglês: *ionic liquid*)

LLE - Extração líquido-líquido (do inglês *liqui-liquid extraction*)

LOD - Limite de Detecção (do inglês *Limit of detection*)

LOQ- Limite de quantificação (do inglês *Limit of quantification*)

LS FAAS- Espectrometria de absorção atômica por chama com fonte de linha (do inglês: *Flame atomic absorption spectrometry with line source*)

MME - Ministério do Meio Ambiente

MMNC - Nanocomposto magnético modificado (do inglês: *modified magnetic nanocomposite*)

MSPE extração magnética em fase sólida(do inglês *Magnetic Solid-Phase Extraction*)

RSD - Desvio padrão relativo (do inglês: *relative standard deviation*)

SDME - Microextração por gota única (do inglês: *Single-drop microextraction*)

SDS - Dodecilsulfato de sódio

SFODME - Microextração Líquido-Líquido por Gota Sólida Flutuante (do inglês: *solidified floating organic drops microextraction*)

SI-DLLME - Microextração dispersiva líquido-líquido com líquido iônico e injeção sequencial (do inglês: *Sequential injection ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction*)

SPE – Extração em fase sólida (do inglês: *Solid-Phase Extraction*)

SS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos (do inglês: *Atomic absorption spectrometry with graphite furnace and direct sampling of solids*)

SS HR-CS GF AAS- espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com análise direta de sólidos(do inglês: *high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis*)

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: *United States Environmental Protection Agency*)

UV-Vis- Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xiii
1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS.....	19
2. O ELEMENTO TÁLIO: aspectos gerais e determinação por técnicas espectroanalíticas	23
2.1 Aspectos gerais: propriedades físico-químicas e ocorrência mundial	23
2.2 Utilização médica e industrial	25
2.3 Toxicidade e efeitos nocivos	26
2.4 Determinação de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas.....	31
2.5 Análise direta de sólidos e Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua em Forno de Grafite (HR-CS GF AAS).....	40
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Equipamentos	46
3.2 Reagentes e soluções	48
3.3 Coleta das amostras de águas naturais na região oeste da Bahia	50
3.4 Procedimentos	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização	55
4.2 Estudo do efeito do pH.....	56
4.3 Estudo do tempo de extração	57
4.4 Estudo de volume da amostra	59
4.5 Estudo do efeito de potenciais interferentes	60
4.6 Parâmetros analíticos.....	63
4.7 Aplicação do método	68

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	73
6. REFERÊNCIAS	76

CAPÍTULO I
APRESENTAÇÃO E
OBJETIVOS

1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

A presença de agentes químicos indesejáveis no ecossistema tem sido alvo de preocupação por causa dos potenciais prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente. Como resultado, existe um crescimento nas demandas de métodos analíticos para a determinação e monitoramento dessas espécies tóxicas (PANDEY *et al.*, 2015).

A presença do tálio no ambiente deve-se tanto a origens naturais, como em minérios de sulfeto (Fe, Zn, Cu e Pb) e minérios selenito (Cu e Ag), quanto a processos industriais como: refino de petróleo, fundição de metais e outros processos como na produção de cimento e queima de combustíveis fósseis. Todos estes processos podem levar a deposição de tálio em águas naturais e solos, contaminando rios, vegetações e animais que vivem próximos aos locais onde estão situadas essas indústrias (KAZANTIZIS *et al.*, 2000; PETER& VIRARAGHAVAN, 2005).

O tálio é um metal raro e existem apenas três jazidas de tálio conhecidas no mundo, que se encontram na China, Cazaquistão e a última e mais recente no Brasil, no município de Barreiras na Bahia. O tálio pode ser encontrado na natureza como íons Tl (I) e Tl (III). O seu estado monovalente tem maior estabilidade, enquanto seu estado trivalente forma complexos de maior estabilidade (DADFARNIA *et al.*, 2007).

O tálio configura entre os 13 poluentes metálicos prioritários listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) com nível de toxicidade comparável ao do Hg, Cd e Pb. As principais formas de contaminação por tálio são a ingestão de alimentos contaminados, inalação e exposição ocupacional em atividades que o envolvam. Em virtude disso, a determinação de tálio em amostras ambientais é relevante para avaliar o potencial para a exposição humana a este elemento e os níveis de contaminação ambiental. (PETER& VIRARAGHAVAN, 2005)

Vários trabalhos têm sido relatados na literatura com relação a determinação de tálio em amostras ambientais como água (DAS *et al.*, 2007), solos (KARBOWSKA *et al.*, 2016) e plantas (OSTREGA *et al.*, 2012). Porém, em muitas situações a sua determinação não é uma tarefa fácil devido às baixas concentrações nas amostras

requerendo, assim, a utilização de técnicas sensíveis (KARBOWSKA et al., 2016). Portanto, devido ao elevado grau de toxicidade deste elemento e possível contaminação do ambiente devido à presença natural ou por ação antropogênica, é de grande interesse o desenvolvimento de métodos sensíveis para a determinação de tálio em amostras ambientais (ESCUDERO et al., 2012).

Em geral, o tálio está presente em amostras ambientais em níveis traço, logo sua quantificação exige técnicas sensíveis para sua determinação ou etapas de separação e/ou pré-concentração. A proposta deste trabalho é utilizar papel de cromatografia de troca iônica de celulose como suporte sólido para pré-concentração de tálio. Membranas de fosfato de celulose, em particular, têm sido usadas para a retenção de íons metálicos. Este material tem excelentes propriedades de troca iônica e os grupos funcionais de ligação, que são quimicamente imobilizados na estrutura da celulose, fornecem boa estabilidade química e uniformidade na superfície do suporte (LI et al., 2002).

A análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS GF AAS) é uma técnica destinada à determinação elementar a partir da análise direta da amostra sólida (BORGES, 2015). A SS GF AAS apresenta significativas vantagens quando comparada aos procedimentos convencionais: simplificação no pré-tratamento da amostra, possibilitando reduzir o tempo gasto nessa etapa, diminuindo, assim, os riscos de contaminação devido ao uso de quantidades reduzidas de reagentes; pouca manipulação; minimização das perdas do analito de interesse; minimização na geração de resíduo; e maior sensibilidade, uma vez que as amostras não são diluídas (MACHADO, 2020).

Dessa forma, considerando a descoberta da reserva de minério de tálio na cidade de Barreiras, Bahia, e ao elevado grau de toxicidade deste elemento, é de grande interesse, o desenvolvimento de métodos sensíveis para a quantificação de tálio em amostras de água para fins de monitoramento do grau de contaminação dessa região. Neste trabalho, é descrito o desenvolvimento de um método para determinação de tálio em amostras de águas, empregando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS HR-CS GF AAS), após pré-concentração do analito utilizando papel de filtro cromatográfico como suporte sólido. O método

desenvolvido foi aplicado na análise de amostras de água coletadas na cidade de Barreiras, Bahia.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver um método de pré-concentração e determinação de tálio em amostras de água, após pré-concentração utilizando papel cromatográfico como suporte sólido e determinação por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com amostragem direta de sólidos.

Objetivos específicos

- Otimizar as variáveis experimentais do sistema de pré-concentração do tálio no papel de filtro cromatográfico.
- Otimizar o programa de temperatura do forno de grafite para a determinação de tálio retido no papel cromatográfico.
- Obter as figuras de mérito do método desenvolvido (limite de detecção e quantificação e fator de enriquecimento).
- Validar o procedimento proposto com material de referência certificado e comparação com outra técnica analítica;
- Aplicar o método desenvolvido para determinação de tálio em amostras de água coletadas em Barreiras, Bahia.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. O ELEMENTO TÁLIO: aspectos gerais e determinação por técnicas espectroanalíticas

2.1 Aspectos gerais: propriedades físico-químicas e ocorrência mundial

O tálio é um elemento químico de símbolo Tl, descoberto por Sir William Crookes em 1861. É um metal que está localizado no *bloco p* dentro da família IIIA da Tabela Periódica. Possui configuração $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$, de número atômico 81 e massa atômica $204,4 \text{ g mol}^{-1}$, sendo o sexagésimo elemento mais abundante em peso da crosta terrestre. O tálio é um metal macio no estado puro, maleável, azulado-branco. Em sua forma pura, o tálio é inodoro e insípido (RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013; PETER e VIRARAGHAVAN, 2005).

Como constituinte natural da crosta terrestre, o tálio está presente em quase todo o ecossistema. Estima-se que a abundância deste elemento seja de 0,003%, sendo que as concentrações médias estão na faixa de $0,1\text{-}1,7 \text{ mg kg}^{-1}$, presentes, principalmente, nos minérios de sulfeto de zinco, cobre, chumbo e também no carvão. As principais fontes antrópicas de tálio são emissões de processos industriais, como a fundição de zinco e sulfetos de chumbo, produção de cimento e queima de carvão. Existem minerais sulfuretos contendo tálio em baixas concentrações como: carlinite, lorandite, christite, ellisite, weissbergite, galkhaite, crookesite e hutchinsonite (WELZ, 2002; PETER e VIRARAGHAVAN, 2005).

O tálio tem dois estados de oxidação, Tl (I) e Tl (III), que diferem em termos de toxicidade e reatividade química. A estabilidade do Tl (I) ou Tl (III) depende do tipo de amostra e das condições ambientais. O tálio monovalente é um ácido de Lewis que interage, de preferência, com espécies inorgânicas e orgânicas contendo enxofre, fósforo e arsênio, como doador de pares de elétrons. Os íons de tálio monovalentes são também mais estáveis em solução aquosa, mas o tálio trivalente pode ser estabilizado por agentes complexantes. Assim, cada estado redox do elemento apresenta propriedades diferentes de biodisponibilidade e toxicidade. A especiação do tálio no ambiente é importante, pois a maioria dos seus compostos, seja formado por Tl (I) ou Tl(III), é solúvel em meio aquoso. Na Tabela 1, estão apresentadas algumas das propriedades físico-químicas do tálio (PETER e VIRARAGHAVAN, 2005; ESCUDERO, 2012).

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do tálio (Adaptado PETER & VIRARAGHAVAN, 2005)

Propriedade	Valor	Unidade
Massa Específica do sólido	11850	kg m ⁻³
Ponto de fusão	303,5	°C
Calor de fusão	4,2	kJ mol ⁻¹
Ponto de Ebulição	1473	°C
Calor de vaporização	165	kJ mol ⁻¹
Eletronegatividade	1,62	Pauling
Afinidade eletrônica	- 20	kJ mol ⁻¹
Resistividade elétrica	15	10 ⁻⁸ Ω m
Condutividade térmica	46,1	W (m °C) ⁻¹
Calor específico	129	J (Kg °C) ⁻¹
Coefficiente de expansão térmica	2,99	10 ⁻⁵ (1/°C)
Estrutura cristalina	Hexagonal	-
Densidade	11,8	g cm ⁻³

Em 2011, foi anunciada a descoberta da terceira jazida de tálio no mundo. A jazida, anunciada pela empresa Itaoeste Serviços e Participações Ltda, situa-se no município de Barreiras, na Bahia. Atualmente só existem dois países com produção de tálio relevante, o Cazaquistão e a China. A principal diferença entre a jazida de tálio encontrada no Brasil das demais é a forma com que este mineral é encontrado: associado ao manganês e cobalto em ambiente geológico continental. Nas outras reservas do mundo, o tálio aparece associado a zinco, chumbo e cobre, geralmente em minas subterrâneas, com alto custo de exploração (ITAOESTE, 2020).

O enriquecimento de tálio que estão envolvidos com os processos geoambientais tem alto potencial de poluição. Diante disso é importante compreender como ocorre a dispersão de TI no ambiente, a fim de fornecer diretrizes para uso seguro da terra e minimizar ou prevenir casos de impactos adversos à saúde humana e ao ambiente como um todo, principalmente nos locais onde há reservas do minério e processos de extração do minério (XIAO *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2008; XIAO *et al.*, 2012).

2.2 Utilização médica e industrial

Devido às suas propriedades físico-químicas, o tálio e seus compostos têm sido empregados nas indústrias e na medicina. Na medicina, o tálio foi utilizado no tratamento da sífilis, tuberculose e malária; entretanto, estes tipos de aplicações terapêuticas foram descontinuadas como resultado da alta toxicidade deste metal. RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013). Hoje, a principal utilidade do tálio na medicina refere-se ao uso do isótopo tálio-201, um análogo do potássio, e serve tanto para avaliação da perfusão miocárdica quanto para a identificação de tumores (LIU *et al.*, 2016; SHIBATA *et al.*, 2009).

Vários compostos de TI têm aplicações tecnológicas e industriais. O acetato de tálio serve como catalisador em vários processos químicos industriais. O carbonato e cloreto de tálio são outros compostos que a indústria faz uso na fabricação de diamantes artificiais e como catalisador na cloração, respectivamente (RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013).

O tálio também está presente na composição de ligas resistentes à ácidos, à corrosão e antifricção e vários equipamentos elétricos e eletrônicos, tais como cabos de fibra óptica, luminárias, instrumentos infravermelhos, equipamentos a laser, medidores de ozônio, fabricação de vidro, termômetros de baixa temperatura e semicondutores. RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013).

Além disso, o TI pode ser usado na fabricação de bijuterias, em pirotecnia para criar uma cor verde, como catalisador na síntese de compostos orgânicos e na produção de pesticidas (KAZANTIZIS, 2000; STAFF *et al.*, 2014).

Outro composto que tem várias aplicações é o sulfato de tálio. Na indústria têxtil, o tálio é empregado no tratamento de fibras têxteis. Embora o sulfato de tálio não

seja mais usado na produção de raticidas, inseticidas ou pesticidas, devido à elevada toxicidade, casos de envenenamento continuam sendo relatados, sugerindo que esta substância ou outros compostos de tálio ainda estão sendo utilizados de forma clandestina (ORTIZ-VARÓN *et al.*, 2008; PELCLOVÁ *et al.*, 2009; KURODA *et al.*, 2016).

2.3 Toxicidade e efeitos nocivos

O tálio é considerado um elemento-traço não essencial, já que não possui nenhuma função biológica conhecida e a dose fatal está entre cerca de 10 a 15 mg kg⁻¹ de peso corporal (GHADERI *et al.*, 2015). O conhecido mecanismo de toxicidade do tálio está relacionado à interferência com os processos vitais dependentes de potássio.

A capacidade dos íons de tálio de minimizar a ação biológica dos íons potássio é atribuída à notável incapacidade das membranas celulares em distinguir entre o tálio e o potássio, possivelmente devido às suas cargas iônicas e raios semelhantes. Assim, espera-se que o tálio interfira competitivamente com algumas reações biológicas dependentes de potássio, uma vez que as propriedades químicas do tálio e do potássio são suficientemente semelhantes. Foi demonstrado que o tálio substitui o íon fisiológico de potássio na ativação de várias enzimas ativadas com cátions monovalentes, e. piruvato quinase, ATPase e aldeído desidrogenase. O tálio também substitui o potássio na estabilização dos ribossomos, bem como nas funções fisiológicas, como a contração muscular (CVJETKO *et al.*, 2010)

O tálio é particularmente tóxico nos seus compostos formados pelo íon Tl (I), tais como sulfato de tálio (Tl₂SO₄), acetato de tálio (CH₃COOTl) e carbonato de tálio (Tl₂CO₃). O sulfeto de tálio (Tl₂S) e iodeto de tálio (TlI) são pouco solúveis em meio aquoso e, por conseguinte, muito menos tóxico (RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013).

Em seres humanos, a presença de tálio em qualquer nível de concentração no organismo não é normal. A intoxicação por tálio pode ocorrer em atividades industriais, por acidentes (contato com material contendo Tl), ou em casos de suicídio e intenções criminosas (GHADERI *et al.*, 2015). Na Tabela 2, são

apresentados relatos de casos de intoxicação por tálio em diferentes países e a faixa de concentrações encontradas.

A ingestão oral, em geral, é a principal via de entrada de tálio no corpo. A manifestação clínica da intoxicação por tálio depende do tempo de exposição ao composto e de sua concentração, seja ela ingerida ou inalada. Os sintomas iniciais apresentados pela intoxicação com tálio foram diarreia, vômito, náuseas, dores abdominais, dormências e dores nos braços e pernas. Após alguns dias da ingestão do tálio, o principal sintoma da intoxicação é a perda de cabelos (HIRATA *et al.*, 1998, SAHA *et al.*, 2004, LI *et al.*, 2015).

Tabela 2- Exemplos de casos de intoxicação por tálio.

País	Causa de exposição ao tálio	Sintomas iniciais	Matriz analisada	Teor de tálio	Referência
Itália	Tentativa de suicídio	Dor nas articulações e abdominal	Urina	3,4 mg L ⁻¹	AMMENDOLA <i>et al.</i> , 2007
China	Incerto	Náuseas, vômito e dores nos músculos	Sangue	950 ng g ⁻¹	LU <i>et al.</i> , 2007
Colômbia	Intenção criminosa	Náuseas e dor abdominal	Urina	7,8 mg L ⁻¹	ORTIZ-VARÓN <i>et al.</i> , 2008
República Checa	Intenção criminosa	Dores nas pernas	Sangue	770 µg L ⁻¹	PELCLOVÁ <i>et al.</i> , 2009
Iraque	Intenção criminosa	Vômito	Sangue	289 µg L ⁻¹	HAMMOURL <i>et al.</i> , 2011
China	Intenção criminosa	Dor abdominal e dormência muscular	Sangue	372,8 µg L ⁻¹	SUN <i>et al.</i> , 2012
China	Intenção criminosa	Dormência e dor de cabeça	Urina	583 µg L ⁻¹	LI <i>et al.</i> , 2014
China	Intenção criminosa	Dormência e dores nos braços e pernas	Sangue	3764 ng mL ⁻¹	HUANG <i>et al.</i> , 2014

Continua na próxima página

Tabela 2- Exemplos de casos de intoxicação por tálio.

País	Causa de exposição ao tálio	Sintomas iniciais	Matriz analisada	Teor de tálio	Referência
China	Intenção criminosa	Dormência nos dedos e solas dos pés	Urina	8,8 µg mL ⁻¹	LI <i>et al.</i> , 2015
Irã	Dependentes de opiáceo	Ataxia e diarreia	Urina	3124 mg L ⁻¹	GHADERI <i>et al.</i> , 2015
Finlândia	Intenção criminosa	Dor abdominal e diarreia	Urina	85 µg L ⁻¹	KURODA <i>et al.</i> , 2016
Japão	Intenção criminosa	Queda de cabelo e dor abdominal	Sangue	223 µg L ⁻¹	YUMOTO <i>et al.</i> , 2017
China	Intenção criminosa	vômito, dor de estômago, parestesia	Cabelo	220 9ng g ⁻¹	ASH <i>et al.</i> , 2018
Japão	Intenção criminosa	Dor abdominal e dor nos membros inferiores	Urina	200 ng mL ⁻¹	MATSUKAWA <i>et al.</i> , 2018
China	Intenção criminosa	Dor abdominal e dor nos membros inferiores	Urina	2580,0 ng mL ⁻¹	LIN <i>et al.</i> , 2019
Itália	Intenção criminosa	Disenteria, náusea, vômito	Urina	42 µg mL ⁻¹	Di CANDIA <i>et al.</i> , 2020

O mecanismo exato da toxicidade do tálio não está claro. Entretanto, pode-se inferir que espécies de tálio são rapidamente distribuídas em todos os tecidos do corpo após a exposição e agem de forma análoga ao potássio. Relatos da literatura demonstram que o tálio compete com o potássio intracelular e interfere com muitas reações enzimáticas intracelulares (RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013; KURODA *et al.*, 2016).

O diagnóstico de intoxicação por tálio não é fácil visto que os sintomas causados pela intoxicação são similares aos sintomas de outras doenças como a síndrome de Guillain-Barré, vasculite, deficiência de vitaminas, e outros envenenamentos por metais pesados. Para obtenção dos diagnósticos de intoxicação, geralmente, o sangue, urina e cabelo são utilizados como amostras para análise (ATSMON *et al.*, 2000; RODRIGUEZ-MERCADO *et al.*, 2013).

Os tratamentos para intoxicação por tálio que geralmente são empregados referem-se à descontaminação gástrica, excreção renal aumentada e diálise. O principal tratamento é a terapia com azul prussiano (hexacianoferrato férrico), que age formando um complexo não absorvível com tálio, interrompendo assim sua circulação enterohepática, aumentando conseqüentemente sua excreção. Outros tratamentos com o uso de carvão ativado, laxantes e hemodiálise também são empregados (SUN *et al.*, 2012; GHANNOUM *et al.*, 2012; GHADERÍ *et al.*, 2015).

Em alguns países e regiões, como Canadá, Estados Unidos, América Latina, Inglaterra, União Europeia e a Rússia, a legislação para os níveis de tálio em amostras ambientais não são bem estabelecidas e, geralmente, utilizam diretrizes publicadas pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), que define a concentração $2 \mu\text{g L}^{-1}$ como nível máximo de tálio em águas potáveis. Na China, país onde há reservas e extração de tálio, o limite seguro foi estabelecido em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para a qualidade da água potável (ESCUDERO, 2012; XIAO *et al.*, 2012; RODRIGUEZ-MERCADO e ALTAMIRANO-LOZANO, 2013).

No Brasil, é a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que define o teor máximo de tálio em águas. Ela estabelece que o limite máximo em águas salinas é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Existe também a resolução CONAMA nº 235, de 7 de janeiro de

1998, que classifica os desperdícios e resíduos de tálio e seus compostos como resíduos perigosos - classe I e de importação proibida (BRASIL, 1998).

2.4 Determinação de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas

A água é um dos componentes vitais para os seres vivos, sendo necessário o monitoramento da qualidade deste importante recurso natural. A água é um dos meios através do qual, elementos, essenciais à manutenção da vida e também os tóxicos, são transportados da natureza para organismos. Os metais ocorrem naturalmente nos rios e lagos através, por exemplo, do intemperismo das rochas. Entretanto, a intervenção humana tem sido a maior responsável pela magnitude e frequência da disposição de poluentes, dentre eles os metais, uma vez que a sua geração e utilização nas atividades industriais vêm crescendo. A dispersão de metais no meio ambiente, através das atividades antrópicas pode alterar além do esperado os ciclos biogeoquímicos naturais dos corpos hídricos, provocando vários impactos em nível local e global, levando a efeitos agudos e crônicos à saúde dos ecossistemas e da população (SOUZA, 2007).

A água é provavelmente a matriz ambiental mais estudada e, de fato, a maior parte dos estudos envolvendo o TI tem sido realizada em águas. A utilização de procedimentos de separação e pré-concentração para a determinação de tálio é comumente reportada na literatura visto que o teor encontrado nessas amostras é em níveis traço. A baixa concentração de tálio em amostras de águas naturais requer uma análise com alta sensibilidade e baixo limite de detecção. Conforme a Tabela 3, técnicas como a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS do inglês *flame atomic absorption spectrometry*), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*) e a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS do inglês *electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*) têm sido empregadas para a determinação de tálio em amostras de água. A importância

dessa matriz e a elevada toxicidade do Tl e dos seus compostos justificam o número elevado de trabalhos com a proposição de métodos de pré-concentração e determinação de tálio em águas naturais.

Uma técnica ideal de preparação de amostras deve ser simples, rápida, econômica e acessível, com uso de quantidades mínimas de solventes e pequena geração de resíduos. Neste sentido, vários métodos têm sido desenvolvidos para a separação e pré-concentração de tálio, incluindo extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) e a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid liquid extraction*) (BIADUN *et al.*, 2016, KRASNODEBSKA-OSTREGA *et al.*, 2013, FAZELIRAD *et al.*, 2013).

A SPE é a técnica de pré-concentração mais comumente usada porque oferece vantagens práticas e operacionais, como operação simples, alta eficiência de extração, baixo custo, alto fator de pré-concentração, facilidade de automação, rápida separação de fases, baixo consumo de solventes orgânicos tóxicos e simplicidade de combinação com diferentes instrumentos de detecção. Na SPE, a escolha do adsorvente apropriado é um fator crítico para se obter recuperação completa do analito e alta seletividade. Com isso, vários tipos de adsorventes tais como o polímero com íon impresso, sílica gel, alumina e diferentes resinas têm sido usadas para separação e pré-concentração de tálio em águas naturais, conforme pode ser observado na Tabela 3 (FAYAZI *et al.*, 2016;AFSHAR *et al.*, 2017).

AFSHAR *et al.*(2017) sintetizaram um nanocompósito magnético modificado e aplicaram na pré-concentração e determinação do tálio (I) em combinação com a ET AAS. O método mostrou boa sensibilidade e pouca geração de resíduos. Outra fase sólida para a pré-concentração de tálio são os íons com polímeros impressos. No estudo de FAYAZI *et al.*(2016), um novo polímero nanoestruturado com íons impressos foi sintetizado para a extração seletiva de Tl (I).

NAZARI *et al.*(2017) utilizaram uma combinação de extração em fase sólida magnética (MSPE, do inglês *Magnetic Solid Phase Extraction*) e microextração dispersiva em fase líquida (DLPME, do inglês *Dispersive Liquid Phase Microextraction*) e aplicaram em um novo método para pré-concentração e determinação de tálio em amostras aquosas. Na primeira etapa da extração, utilizou-se um conjugado de óxido de Fe₃O₄-grafeno cuja superfície foi covalentemente

ligada ao quelante ácido 4-metil-2 (2-pirazinil)-1,3-tiazol-5-carboxi. Após a conclusão da MSPE, para melhorar a pré-concentração, a fase de álcool benzílico contendo o quelato de tálio foi usada como solvente dispersante para DLPME. Após a eluição, a fase de tálio pré-concentrada foi transferida para um tubo de grafite modificado com Rh / Pt / Pd e a quantificação foi feita por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*). O limite de detecção foi de 12 ng L^{-1} . A seletividade do método foi alcançada através do mascaramento de possíveis íons interferentes com EDTA.

Outro trabalho que empregou a pré-concentração em fase sólida foi relatada por BIATA et al.(2018), na qual propuseram a microextração de fase sólida dispersiva assistida por ultrassom (UA-DSPME) para a pré-concentração de tálio em amostras de água. O composto $\text{ZnO-ZrO}_2@\text{AC}$ funcionalizado com 1-(2- piridilazo) -2-naftol (PAN) foi usado como adsorvente e o analito foi quantificado usando ICP OES. Nas condições otimizadas, o fator de enriquecimento (EF), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram 112, $0,25 \text{ ng L}^{-1}$ e $0,84 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, as precisões intra-dia e inter-dia, expressas em termos de desvio padrão relativo (RSD), foram de 2,4% e 4,3%, respectivamente. Além disso, o intervalo dinâmico linear foi entre LQ e $350 \mu\text{g L}^{-1}$, com o coeficiente de correlação de 0,9966.

GUGUSHE et al. (2019) sintetizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas revestidos com zeólita - magnetita e usaram como um adsorvente na extração de fase sólida magnética assistida por ultrassom (UA-MSPE do inglês *ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction*) para pré-concentração de traços de Pb e Tl. Os analitos foram determinados usando ICP OES. O método apresentou limites de detecção e quantificação para Tl de 28 ng L^{-1} e 93 ng L^{-1} respectivamente.

Em outro trabalho, desenvolveu-se um método de microextração em fase sólida dispersiva assistida por ultrassom para separação e pré-concentração de telúrio e tálio em amostras ambientais antes da determinação por ICP OES (NYABA et al., 2020). Em condições otimizadas, os limites de detecção foram $0,05$ e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de quantificação foram $0,17$ e $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para Te e Tl, respectivamente. A precisão, expressa como o desvio padrão relativo (% RSD), foi de 2,5% e 2,8% para

Te e Tl, respectivamente. Por fim, o método desenvolvido foi aplicado para a determinação de Tl e Te em amostras de água.

Uma vez que o tálio pode ser encontrado como íons Tl (I) e Tl (III) e cada estado redox do elemento exibe propriedades diferentes de biodisponibilidade e toxicidade, a especiação do tálio no ambiente é importante. BIADUÑ *et al.* (2016) desenvolveram um método de análise de especiação direta de tálio, com base na extração em fase sólida utilizando Al₂O₃-SDS (dodecilsulfato de sódio) como sorvente, onde apenas Tl (III) é retido. O procedimento mostrou-se bastante tolerante a grandes excessos de Tl (I) sobre Tl (III), e a altos teores de metais como Pb, Cd e Zn.

A LLE é um dos métodos de extração mais empregados na pré-concentração de metais, em geral. Entretanto, o uso de grandes quantidades de reagentes e resíduos tóxicos tem sido um problema com efetivo impacto no ambiente. Para minimizar este problema, tem se desenvolvido métodos de extração líquido-líquido miniaturizados nos quais se reduz o volume dos reagentes utilizados, incluindo o volume de solvente orgânico da fase extratora. Conforme pode ser observado na Tabela 3, dentre as técnicas miniaturizadas empregadas para a extração de tálio em amostras de águas estão a microextração com gota única (SDME do *inglês single drop microextraction*), microextração com gota orgânica flutuante solidificada (SFODME do *inglês solidified floating organic drop microextraction*) e microextração dispersiva líquido-líquido (DLLME do *inglês dispersive liquid-liquid microextraction*). As principais vantagens destas técnicas são: o pequeno volume de solventes utilizados e a capacidade para concentrar os analitos (FAZELIRAD *et al.*, 2013).

CHAMSAZ *et al.* (2009) desenvolveram um método para pré-concentrar e determinar Tl (I) em soluções aquosas empregando a SDME combinada com a ET AAS. Foi utilizado como fase extratora o nitrobenzeno contendo dicitclohexano-18-coroa-6 como complexante para melhorar a eficiência de extração do analito. Depois de os íons terem sido extraídos, a gota do solvente foi injetada diretamente num forno de grafite para determinação do analito. Os resultados mostram que Tl (I) pode ser determinado com boa sensibilidade e reprodutibilidade em amostras de água de torneira e água do mar.

A DLLME é uma técnica de separação miniaturizada na qual a vantagem principal é que a área de superfície entre o solvente de extração e a amostra aquosa é grande, resultando num tempo de extração muito curto. Problemas ligados à utilização de solventes orgânicos em técnicas de microextração líquido-líquido, tais como perdas por evaporação e toxicidade podem ser significativamente evitados utilizando líquidos iônicos (IL) como solventes para extração. Os líquidos iônicos são alternativas em relação aos solventes orgânicos devido a propriedades, como estabilidade térmica, mesmo a altas temperaturas, viscosidade e miscibilidade relativamente favoráveis com água e solventes orgânicos, bem como boa extratibilidade para vários íons (LEMOS *et al.*, 2015). Estudos, como os de ESCUDERO *et al.* (2012) e de ANTHEMIDIS *et al.* (2012), mostraram o emprego de técnicas de microextração utilizando líquidos iônicos como agente extrator para a determinação e/ou especiação de tálio em amostras de água, utilizando a GF AAS como técnica de detecção.

Por outro lado, o trabalho de FAZELIRAD *et al.* (2013) apresentou o uso da microextração dispersiva líquido-líquido utilizando solventes orgânicos como agente de extração. Foi desenvolvido um método para a pré-concentração simultânea de ouro e tálio utilizando um procedimento de microextração com gota orgânica flutuante, emulsionada por ultrassom, baseada em pares de íons. No método proposto, íons de ouro e tálio reagiram com dihidrato de cloreto de benzildimetiltetradecilamônio e os pares de íons ($\text{AuCl}_4^-[\text{C}_{23}\text{H}_{42}]^+$ N) e $\text{TlCl}_4^-[\text{C}_{23}\text{H}_{42}]^+$ N) formados foram extraídos nas microgotas de 1-undecanol antes da determinação por GF AAS. As vantagens deste método foram: capacidade de pré-concentração considerável, a opção de determinação simultânea de dois elementos, o aumento da sensibilidade, a diminuição do consumo de solvente orgânico, a simplicidade e velocidade de análise.

BIATA *et al.* (2019) relataram um método quimicamente limpo, baseado na extração no ponto de nuvem assistida por ultrassom associada a ICPO ES para pré-concentração e determinação de Sb, Sn e Tl em amostras de alimentos e água. Os fatores que afetaram o procedimento de pré-concentração foram otimizados usando um planejamento fatorial fracionário e a metodologia da superfície de resposta Box-Behnken. Sob condições otimizadas, as curvas de calibração foram lineares na faixa

de concentração de 0,023 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção variaram de 0,007 a 0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$, os limites de quantificação foram de 0,023 a 0,033 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os desvios padrão relativos ($n = 15$) foram entre 1,3% e 4,1%. Além disso, os fatores de pré-concentração foram de 150, 145 e 160 para Sb, Sn e Tl, respectivamente.

Para a especiação redox de tálio foram utilizadas técnicas cromatográficas acoplada à detecção por ICP-MS, como no trabalho de KRASNODEBSKA-OSTREGA *et al.* (2013), em que se utilizou a cromatografia líquida de alta eficiência para a separação de Tl(I) e Tl(III) em amostras de água do mar.

Na Tabela 3, são mostrados trabalhos de determinação de espécies de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas. Pode-se observar que, na maioria dos trabalhos, utilizaram-se técnicas espectrométricas baseadas em absorção atômica devido as suas vantagens como simplicidade e baixa possibilidade de interferências espectrais. A ET AAS foi a técnica de detecção mais empregada para as determinações em águas naturais. Isto se deve, provavelmente, devido aos baixos limites de detecção, alta sensibilidade e relativo baixo custo de instrumentação se comparado à ICP-MS. Entretanto, apesar da ET AAS ter alta sensibilidade e de ser bem estabelecida para monitorar concentrações traço em quase todos os tipos de matrizes, combinada a ela foram empregados diferentes métodos de pré-concentração como a extração em fase sólida e microextração dispersiva líquido-líquido, devido às baixas concentrações de tálio presentes nas amostras de água (AFSHAR *et al.*, 2017, FAYAZ *et al.*, 2016; ESCUDERO *et al.*, 2015).

Apesar da utilização de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida e determinação por ET AAS, não foram encontrados trabalhos com amostragem direta de sólidos para determinação de tálio após pré-concentração em papel de filtro cromatográfico. Por isso, o presente trabalho relata o desenvolvimento de um método de pré-concentração utilizando papel de celulose como fase sólida para a determinação de tálio e determinação por a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS HR-CS GF AAS) em amostras de água.

Tabela 3- Determinação de espécies de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas.

Técnica	Outros Analito(s)	Limite de detecção	Comentário	Referência
ET AAS	-	0,05 µg L ⁻¹	Um sistema de injeção em fluxo foi usado na separação de tálio.Extração em fase sólida com micro-coluna de dibenzo-18-coroa-6 . Desvio padrão relativo de 5,7%.	ASADOULAH/ <i>et al.</i> , 2007
ICP OES	-	0,24 mg L ⁻¹	Pré-concentração em fase sólida utilizando sílica SGX C18.	URBANKOVA <i>et al.</i> , 2008
ICP-MS	Pb	-	As amostras de água foram filtradas <i>in situ</i> a 0,45 µm e acidificadas com HNO ₃ (grau de supra-puro) (1%, v/v).	QUEIROLO <i>et al.</i> , 2009
ET AAS	-	0,7 ng mL ⁻¹	Microextração em fase líquida com gota simples utilizando nitrobenzenocontendo dicitclohexano-18-coroa-6 como complexante.	CHAMSAZ <i>et al.</i> , 2009
ET AAS	-	TI (III): 3 ng L ⁻¹ e TI total: 1150 ng L ⁻¹	Pré-concentração em fase sólida utilizando l-tirosina-nanotubos de carbono para determinação de TI (III).Fator de enriquecimento de 40.	PACHECO <i>et al.</i> , 2009
SF-ICP-MS	-	0,1 ng L ⁻¹	As amostras de água do mar e padrões foram diluídos 10 vezes antes da medição com SF-ICP-MS no modo de baixa resolução.	BÖNING <i>et al.</i> , 2011
F AAS	-	0,86 µg L ⁻¹	Microextração dispersiva líquido-líquido em linha. Uso do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio como extrator.	ANTHEMIDIS <i>et al.</i> , 2012
ET AAS	-	3,3 ng L ⁻¹	O líquido iônico cloreto de tetradecil (trihexil) fosfônio (CYPHOS®IL 101) foi usado como reagente de par iônico e o procedimento de DLLME foi desenvolvido pela dispersão de hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio [C ₆ mim] [PF ₆] com etanol em solução aquosa.	ESCUDEIRO <i>et al.</i> ,2012

(Continua na próxima página)

Tabela 3- Determinação de espécies de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas.

Técnica	Outros Analito(s)	Limite de detecção	Comentário	Referência
GF AAS	Au	4,67 ng L ⁻¹	Microextração com gota orgânica flutuante emulsionada por ultrassom.	FAZELIRAD <i>et al.</i> , 2013
ICP-MS	-	Tl(I):0,05 ng mL ⁻¹ Tl(III):0,21 ng mL ⁻¹	Separação e pré-concentração de Tl (I) e Tl (III) utilizando sílica gel modificada com dietilditiocarbamato.	KRASNODEBS KA-OSTREGA <i>et al.</i> , 2013
ET AAS	-	8,3 ng L ⁻¹	Microextração em fase celular (Cell-PME).Fator de enriquecimento de 50.	ESCUDERO <i>et al.</i> , 2015
CF-HG-AAS	-	1,5 µg L ⁻¹	Determinação de tálio total.	PICON <i>et al.</i> , 2015
ET AAS	-	6,3 ng L ⁻¹	Determinação de Tl (I) após pré-concentração com polímero com íon-impresso.Fator de enriquecimento de 100.	FAYAZI <i>et al.</i> , 2016
GF AAS	-	87 ng L ⁻¹	Pré-concentração com uma microcoluna de nanopartículas de TiO ₂	ASADPOUR <i>et al.</i> , 2016
ET AAS	-	1,8 ng L ⁻¹	Extração em fase sólida assistida por ultrassom utilizando um nanocompósito modificado com dibenzo-18-crown-6.	AFSHAR <i>et al.</i> , 2017
F AAS	Ga e In	1,21 mg L ⁻¹	Extração em fase sólida utilizando sílica gel funcionalizada com ácido 2-hidroxi-5-(2-hidroxibenzilidenoamino). Fator de pré-concentração: 200.	HASSANIEN <i>et al.</i> , 2017

(Continua na próxima página)

Tabela 3- Determinação de espécies de tálio em águas naturais por técnicas espectroanalíticas.

Técnica	Outros Analito(s)	Limite de detecção	Comentário	Referência
GF AAS	-	12 ng L ⁻¹	Combinação de extração magnética em fase sólida e microextração dispersiva em fase líquida aplicada para pré-concentração de tálio. O fator de enriquecimento: 6500	NAZARi <i>et al.</i> , 2017
HR-CS GFAAS	Ga, In	0,04 µg L ⁻¹	Extração em micro-fase dispersa assistida por ultrassom com nanotubos de halloysite como adsorvente sólido.	KRAWCZYK-CODA <i>et al.</i> , 2018
GF AAS	-	0,01 µg L ⁻¹	Pré-concentração <i>in situ</i> em forno de grafite por amostragens repetidas. Fator de recuperação de 80% a 96%	LIU <i>et al.</i> , 2018
ICP OES	-	0,25 ng L ⁻¹	Microextração dispersiva em fase sólida assistida por ultrassom utilizando ZnO-ZrO ₂ @AC funcionalizado com 1-(2-piridilazo) -2-naftol. Fator de Enriquecimento de 112.	BIATA <i>et al.</i> , 2018
ICPOES	Sb, Sn	10 ng L ⁻¹	Extração no ponto de nuvem assistida por ultrassom Fator de pré-concentração de 160	BIATA <i>et al.</i> , 2019
ICP OES	Pb	28 ng L ⁻¹	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas revestidos com zeólita - magnetita foram usados como um adsorvente na extração em fase sólida magnética assistida por ultrassom.	GUGUSHE <i>et al.</i> , 2019
ICP OES	Te	0,02µg L ⁻¹	Microextração em fase sólida dispersiva assistida por ultrassom.	NYABA <i>et al.</i> , 2020

(Conclusão)

2.5 Análise direta de sólidos e Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua em Forno de Grafite (HR-CS GF AAS)

Várias técnicas espectroanalíticas têm sido usadas para determinar TI em amostras de água, entre eles, a ET AAS devido à sua alta sensibilidade e baixos limites de detecção. Um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica, a depender do modelo, pode operar no modo convencional, com solução aquosa, ou com amostragem direta de sólidos. Na amostragem direta de sólidos, a amostra sólida é pesada diretamente em uma plataforma de grafite pirolítico do tipo “canoa”, que é inserida lateralmente no interior do tubo de grafite com auxílio de uma pinça. Esses amostradores podem ser muito simples, com operação manual ou mais sofisticados, com balança e pinça operadas automaticamente (MACHADO, 2020).

Historicamente, o emprego da análise direta de sólidos, aplicada na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, foi relatada pela primeira vez em 1957, quando L'vov colocou uma “pitada” de NaCl em um forno de grafite que não estava em uso em um canto de seu laboratório, e observou como a radiação de uma lâmpada de sódio, passando pelo forno, desapareceu ao aquecê-lo. A análise direta de amostras sólidas tem sido usada desde então por ET AAS, pois os fornos de grafite permitem uma introdução relativamente fácil de amostras sólidas e o tempo de permanência do vapor da amostra no atomizador é de cerca de 2 a 3 ordens de magnitude maior do que em um chama, possibilitando a completa vaporização e atomização de quantidades relativamente grandes de amostra (WELZ et al., 2007).

O uso da análise direta de amostras sólidas pode ser considerada uma alternativa eficiente aos métodos convencionais de preparação de amostras, capazes de fornecer resultados confiáveis e rápidos. Essa estratégia analítica é simples e apresenta vários benefícios, incluindo menores riscos de contaminação devido ao uso reduzido de reagentes, menor manipulação ou menor exposição ao ambiente, minimização de perdas de analitos, maior sensibilidade (uma vez que não há diluição da amostra) e a possibilidade de analisar quantidades menores de amostra (MACHADO, 2020).

Apesar das vantagens do uso da análise direta citadas anteriormente, algumas dificuldades ainda precisam ser superadas e que, dependendo da amostra, podem ser um obstáculo para aplicação em análise de rotina. Neste sentido, tem-se como desvantagens a dificuldade em manipular e introduzir de forma confiável a pequena massa da amostra no atomizador de tubo de grafite, a alta imprecisão dos resultados devido à falta de homogeneidade das amostras naturais, o que requer um grande número de determinações repetitivas; e a dificuldade em realizar a calibração, que geralmente requer padrões sólidos de composição e conteúdo de analito semelhantes aos das amostras a serem analisadas (WELZ et al., 2007).

Devido as principais características da SS GF AAS, a aplicação desta técnica deve ser considerada nos casos em que a determinação de elementos são em amostras de difícil solubilização, a determinação de elementos são em níveis de traço e ultratraço em amostras, em situações nas quais a disponibilidade da amostra é pequena, e para avaliar a micro homogeneidade de materiais (SILVA et al., 2004; MACHADO, 2020; BORGES et al., 2015).

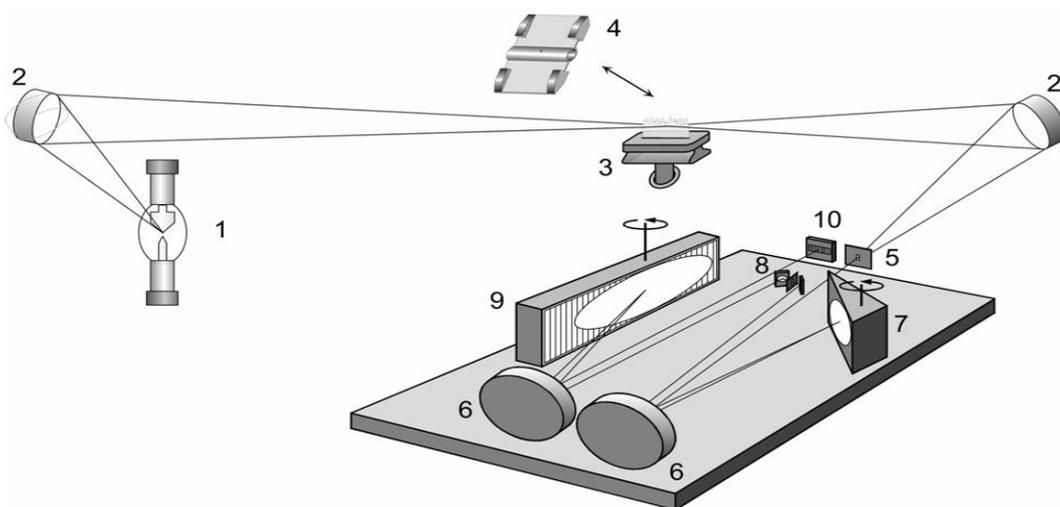
Alguns trabalhos já foram relatados na literatura com relação a determinação de tálio em diferentes amostras empregando a análise direta de sólidos e GF AAS. Oliveira et al., (2014) desenvolveram métodos para a determinação de Cd e Tl em subprodutos de xisto de petróleo por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com correção de fundo de efeito Zeeman usando análise direta. A amostragem direta de sólidos foi comparada à amostragem em suspensão . As temperaturas de pirólise para Cd por amostragem direta de sólidos e por amostragem em suspensão foram de 500 e 800 °C, respectivamente, e a temperatura de atomização foi de 1700 °C, utilizando uma mistura Pd / Mg como modificador químico. Os limites de detecção (LD) foram 3,4 ng g⁻¹ para amostragem direta de sólidos e 5,5 ng g⁻¹ para amostragem em suspensão. Para a determinação de Tl, as temperaturas de pirólise e atomização foram de 900 e 1800 °C, respectivamente, e não foi empregado um modificador químico. O LD obtido para análise de amostras sólidas e em suspensão foi de 11 e 36 ng g⁻¹, respectivamente. A exatidão dos métodos foi avaliada usando os materiais de referência certificado SRM2704 (Sedimentos do rio Buffalo) e BCSS1 (Sedimentos de estuário marinho).

Os resultados dos métodos estavam de acordo com valores certificados para ambos os elementos.

As interferências espectrais causadas pela absorção molecular devido a moléculas diatômicas com estrutura fina pronunciada podem ser o principal obstáculo na aplicação da análise direta de amostras sólidas devido à capacidade limitada de correção de fundo, especialmente para espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS do inglês *line source atomic absorption spectrometry*). Com isso, a espectrometria de absorção atômica de fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS do inglês *high resolution continuous source atomic absorption spectrometry*) com amostragem direta, atualmente, tem sido uma ferramenta extremamente útil na análise direta de amostras complexas devido ao seu eficiente sistema de correção de fundo (HUSÁKOVÁ et al., 2019 e PAIXÃO et al., 2019).

Um espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS) conta com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar, quando fria), operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de magnitude (Figura 1). Como apenas uma fenda intermediária e nenhuma saída usada, um segmento de cerca de 0,4 nm do espectro altamente resolvido atinge o detector e é registrado simultaneamente por 200 pixels do detector CCD, todos atuando como detectores independentes e dessa forma, o ambiente espectral da linha analítica se torna visível em alta resolução. (BORGES et al., 2005).

Figura 1- Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3-4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector CCD.



Fonte: Modificado de Borges et al., 2015

Uma das principais vantagens do uso de uma fonte de radiação contínua de alta resolução do HR-CS AAS é que todas as linhas de absorção de elementos na faixa espectral do espectrômetro (de 190 a 900 nm) são acessíveis. Como a intensidade da radiação é praticamente uniforme nas várias regiões do espectro UV-Vis, não há mais linhas com baixa intensidade de emissão. Assim, qualquer linha secundária tem essencialmente a mesma relação sinal / ruído (S / N) que a linha analítica principal e pode ser usada para fins analíticos (ADOLFO et al., 2019).

Como, normalmente, apenas três pixels são usados para medir a absorção atômica, todos os outros pixels podem ser usados para corrigir "eventos espectralmente contínuos", e isso inclui, por exemplo, ruído de oscilação da lâmpada, e qualquer absorção contínua de fundo, que é eliminada automaticamente. Após a correção para eventos espectralmente contínuos, qualquer absorção atômica ou molecular concomitante, que não esteja dentro da janela espectral usada para medir a absorção do analito, não causa interferência espectral (WELZ *et al.*, 2007).

A possibilidade da determinação sequencial e/ou simultânea de dois ou mais elementos se apresenta como uma importante vantagem da HR-CS AAS. Entretanto, para que isso ocorra, fatores específicos devem ser considerados como: os elementos devem ter linhas de absorção dentro do intervalo espectral acessível ao detector do dispositivo de carga acoplada (CCD), ter estabelecida uma condição térmica de comprometimento para todos analitos que serão determinados simultaneamente e a escolha de um modificador químico ter que fornecer condições térmicas aceitáveis para ambos os analitos,.

Outro exemplo do emprego da análise direta de sólidos e a HR-CS GF AAS foi o estudo realizado por BORGES et al. (2015), no qual desenvolveram um método para a determinação de cromo e tálio em amostras de fertilizantes usando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite de fonte de linha (LS-GF AAS) com correção de fundo de efeito Zeeman e análise direta de amostras sólidas. Os resultados obtidos com este equipamento foram comparados com os obtidos com espectrometria de absorção atômica de forno de grafite de fonte contínua de alta resolução (HR-CS GF AAS) para verificar a ausência de interferências espectrais. Para o cromo, foi necessário empregar o magnésio como modificador químico, e as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram de 1600 °C e 2500 °C, respectivamente. Para o tálio, essas temperaturas foram de 900 °C e 1700 °C, e as determinações foram feitas sem um modificador. Para o cromo, o LOD para LS-GF AAS e HR-CS GF AAS foram de 150 ng g⁻¹ e 60 ng g⁻¹, respectivamente. Para o tálio, o LOD foi de 15 ng g⁻¹ para LS-GF AAS e 3 ng g⁻¹ usando HR-CS GF AAS. A exatidão dos métodos foi verificada usando os materiais de referência certificados NIST SRM 695 (Traços de Elementos em Fertilizantes Multi-Nutrientes) e NIST SRM 2704 (sedimento do rio Buffalo). Os resultados obtidos com os dois espectrômetros não mostraram diferença significativa no nível de confiança de 95%. Utilizando HR-CS GF AAS, foi possível confirmar a ausência de interferências espectrais na determinação de ambos os elementos nos fertilizantes investigados.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução e atomização com forno de grafite (AnalytikJena AG, Jena, Alemanha), Modelo ContrAA700, equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio operando em modo “hot-spot” com fonte de radiação contínua (Figura 2). Os sinais analíticos foram medidos como valores de absorvância integrada, A_{int} (área do pico), usando a linha de absorção de Tl em 276,752 nm.

O programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de tálio é mostrado na Tabela 4. Todos os experimentos foram realizados usando tubos de grafite piroliticamente recobertos sem orifício de injeção (AnalytikJena, Parte Number 407-A81.303). As amostras foram inseridas no tubo de grafite com o auxílio de plataformas de amostragem sólida - SS (AnalytikJena, PartNumber 407-152,023). Gás Argônio, com um grau de pureza de 99,996% (White Martins, Bahia, Brasil), foi utilizado como gás de purga, com uma vazão de 2,0 L min⁻¹ durante todas as etapas de análise, exceto durante a atomização, quando o fluxo foi interrompido para a determinação do tálio.

Tabela 4- Programa de temperatura para a determinação de Tl por análise direta de sólidos e HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Tempo (s)	Fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	5	20	48,3	2,0
Secagem 2	140	3	30	36,0	2,0
Pirólise	1100	100	25	34,6	2,0
Auto zero	1100	0	5	5,0	0
Atomização	2100	2500	5	5,4	0
Limpeza	2550	500	4	4,7	2,0

(Autor, 2020)

Figura 2- Espectrômetro de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua.



Fonte: Acervo pessoal

Foi feita a validação do método empregando a comparação dos resultados obtidos no método proposto com método empregando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado ICP-MS XSeries^{II} (ThermoElectron Corporation), equipado com nebulizador concêntrico e câmara de nebulização com refrigeração por Peltier (Figura 3). Na Tabela 5, são mostradas as condições operacionais do equipamento.

Figura 3- Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.



Tabela 5- Condições operacionais para determinação de TI por ICP MS em amostras de água.

Parâmetros	Valores
Potência de RF (W)	1300
Extração, V	-184
Tempo de parada,MS	10
Vazões dos gases:	
Plasma (L min⁻¹)	13
Auxiliar (L min⁻¹)	0,7
Nebulizador(Lmin⁻¹)	0,89
Fluxo gás cela colisão/reação (L min⁻¹)	0,18
Condições	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ < 2\%$ e $^{137}\text{Ba}^{++} / ^{137}\text{Ba}^+ < 3\%$
Fenda diferencial (DA), V	-40,8
Medições scans	3-30
Modo de análise Dwell time (ms)	Peak Jump10
Replicatas Sweeps	3
Inclinação Hexapole, V Sinal	100
¹¹⁵IN (1 mg L⁻¹) Gás CCT	-4,0
Fluxo do Gás CCT (L min⁻¹)	>40kcpsH ₂ /He 6,5

Para a agitação dos tubos foi utilizada uma mesa agitadora (modelo 7650B, Toth Equipamentos, São Paulo, Brasil), capacidade de 15 frascos, e velocidade de agitação de 240 bpm.

3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza e as soluções foram sempre preparadas com água ultrapurificada com condutividade < 0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (PURELAB Option-Q, Elga LabWater, Reino Unido).

As soluções de tálio em diferentes concentrações que variaram na faixa entre 0,5 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas pela diluição de volume apropriado da solução padrão 1000 mg L^{-1} da Specsol (São Paulo, Brasil) em água ultrapura.

Para ajuste do pH do meio, utilizou-se soluções de hidróxido de sódio 2,5 mol L^{-1} e ácido nítrico 7,0 mol L^{-1} preparadas a partir de ácido nítrico (Fmaia, 65 % m/m, Minas Gerais, Brasil) e hidróxido de sódio (Ecibra, São Paulo, Brasil).

As soluções dos potenciais interferentes (Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Se, Ag, Sr, Sn, Ti, U, V, Zn e Rb) foram preparadas pela diluição das respectivas soluções padrão 1000 mg L^{-1} da Specsol (São Paulo, Brasil) em água ultrapura.

Os reagentes utilizados para estudo de mascaramento dos interferentes foram o ácido dietileno-triaminopentaacético - DTPA (Aldrich, 97% m/m, St. Louis, MO, EUA) e o ácido etileno-diamino tetra-acético - EDTA (Serva FeinBiochemica, 99% m/m, Heidelberg, Alemanha).

Para a pré-concentração foram utilizados papéis de filtro cromatográfico de troca iônica (Whatman P81 Whatman International Ltda., Reino Unido), que foram cortados em discos de 2,5 mm de diâmetro com auxílio de perfurador de papel. Não foi necessário a realização de etapas de descontaminação do papel pois os sinais de branco obtidos através da análise do disco de papel com e sem tratamento não apresentou diferenças significativas.

Foi realizado um estudo com relação a massa dos discos de papel para verificar se havia variação na pesagem dos disco e no sinal analítico obtido após a análise no equipamento. Nesse estudo os discos de papel de 2,5 mm foram colocados na plataforma, adicionou-se 10 μL de uma solução padrão de tálio 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e levados para o atomizador. A média das pesagens dos discos de papel foi de 0,0022g \pm 0,00017 e a média do sinal analítico foi de 0,333391 \pm 0,003891 para n=10 apresentando um baixo RSD de 1,2%. Não houve variação significativa no sinal analítico de tálio obtido após a análise no equipamento de detecção

Para estudos de exatidão, o material de referência certificado, TDMA-52.4 – amostra de água fortificada (Environment and Climate Change, Canadá) foi analisado.

Estudos foram realizados com potenciais modificadores químicos para as determinações por HR-CS GF AAS. Soluções estoques de Pd e Mg (SpecSol, Quimlab Química e Metrologia, São José dos Campos, Brasil) nas concentrações de 0,1 e 0,05% ($m\ v^{-1}$), respectivamente, foram usadas no preparo do modificador químico estudado.

A descontaminação das vidrarias ocorreu através da imersão das mesmas em um banho de ácido nítrico 10% ($v\ v^{-1}$) por no mínimo 24 h, seguida de lavagem com água ultrapurificada e secagem em temperatura ambiente.

3.3 Coleta das amostras de águas naturais na região oeste da Bahia

As amostras de água da cidade de Barreiras-Ba foram coletadas em duas campanhas distintas. A primeira campanha, ocorreu em maio de 2016 e coletou-se amostras em 6 pontos sendo que 4 pontos foram do Rio de Ondas (A1, A2, A3 e A5), 1 ponto no Rio Grande (A4) e 1 ponto (A6) foi de água de torneira. O ponto de coleta da amostra A1 é na região conhecida como “Refrigel”. Os pontos de coleta das amostras A2 e A3 são na região do Rio de Ondas conhecida como “prainha” e “estrada da prainha” respectivamente. O ponto A5 foi coletado dentro de um Club aquático conhecido por CountryClub - Rio de Ondas. A amostra A4 foi coletada no Rio Grande A amostra A6 foi coletada da torneira de um hotel.

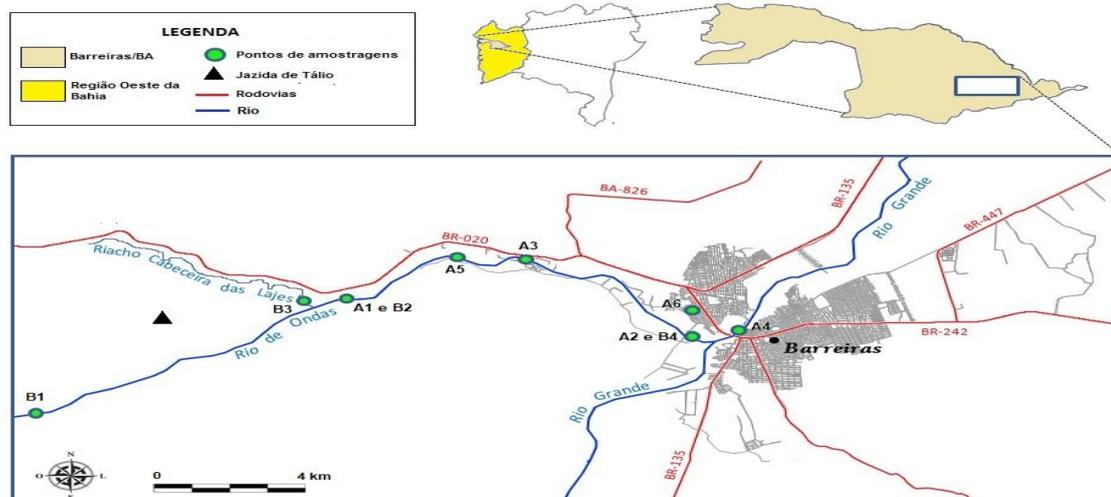
Em uma segunda campanha de amostragem que ocorreu em junho de 2018, foram coletadas amostras em 4 pontos ao longo do trecho entre a reserva de tálio, sendo que 3 pontos foram do Rio de Ondas (B1, B2 e B4) e 1 ponto no Riacho Cabeceira das Lajes (B4), esse riacho é um afluente do Rio de Ondas. O ponto de coleta da amostra B1, situa-se na região do Rio de Ondas próximo ao povoado de Vau da Boa Esperança; O ponto de coleta da amostra B2 situa-se na região conhecida como “Refrigel”; O ponto de coleta da amostra B4 foi feito na região do Rio de Ondas conhecida como “prainha” e o ponto de coleta da amostra B3 situa-se no Riacho Cabeceira das Lajes. Na Tabela 6, estão sumarizadas a localizações de todos os pontos de coleta.

Tabela 6- Descrição da localização das amostras de água coletadas na cidade de Barreiras, Bahia.

Amostra	Local de coleta	Localização geográfica
A1	Rio de Ondas	12°8'14.94" S e 45°6'51.03"O
A2	Rio de Ondas	12°8'48.72" S e 45°0'55.74"O
A3	Rio de Ondas	12°07'03.4" S e 45°03'56.0"O
A4	Rio Grande	12°08'55.4" S e 45°00'10.1"O
A5	Rio de Ondas	12°07'05.1" S e 45°04'29.2"O
A6	Torneira de hotel	12°08'14.0" S e 45°00'56.1"O
B1	Rio de Ondas	12°11'36.78" S e 45°12'43.74"O
B2	Rio de Ondas	12°8'14.94" S e 45°6'51.03"O
B3	Riacho Cabeceira das Lajes	12° 8'13.86" S e 45°6'50.34"O
B4	Rio de Ondas	12°8'48,72" S e 45°0'55.74"O

As amostras de água coletadas foram acidificadas a $\text{pH} < 2$ com HNO_3 e depois refrigeradas em frascos de polietileno previamente lavados.

Figura 4- Mapa da área de estudo com os pontos de amostragem ao longo do rio de ondas e a localização da área da reserva de tálzio.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020

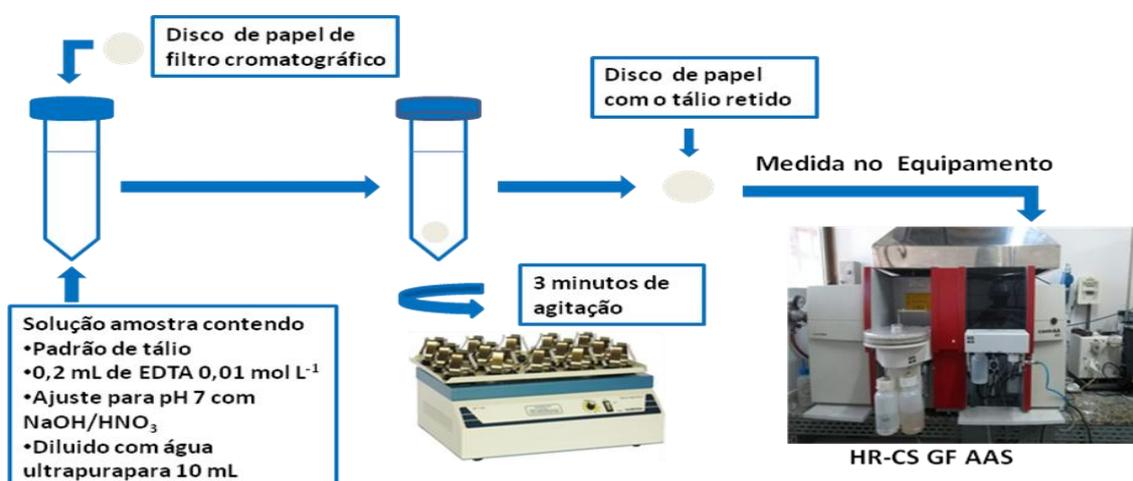
3.4 Procedimentos

Uma ilustração do procedimento proposto para determinação de tálio é apresentada na Figura 5. No procedimento geral, adicionou-se a amostra real (ou solução padrão) em um tubo de centrífuga de 50 mL. Após ajuste do pH para 7, com solução de HNO_3 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH , $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ adicionou-se 0,2 mL da solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, diluiu-se a amostra para 10,0 mL. Em seguida com o auxílio de uma pinça é adicionado o disco de papel cromatográfico de troca iônica (discos de 2,5 mm de diâmetro). Os tubos foram agitados por uma mesa agitadora por 3 min. Após a agitação, o disco de papel contendo o analito retido foi retirado da solução com uma pinça e foram realizadas as determinações empregando a HR-CS GF AAS diretamente no papel.

Todos os brancos analisados foram feitos seguindo o mesmo procedimento de pré-concentração citado anteriormente a diferença é que os brancos não contêm solução padrão de tálio. Todas as análises nesta etapa de pré-concentração foram feitas em triplicata.

A influência dos vários parâmetros que afetam a etapa de pré-concentração foi estudada. Os parâmetros estudados foram: o pH da amostra, tempo de agitação, volume da amostra, efeito de outras espécies e tipo do reagente mascarante. Esse estudo foi feito na presença de uma solução padrão de tálio $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 5- Diagrama esquemático do procedimento de pré-concentração e determinação de tálio por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020

Curvas de calibração foram obtidas por análise de soluções padrões de tálio sem pré-concentração e submetidas ao procedimento de pré-concentração. A curva sem pré-concentração foi preparada com o uso do padrão aquoso de tálio na faixa de concentração que variou de 0 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e analisada diretamente no HR-CS GF AAS. A curva com pré-concentração foi preparada com o uso do padrão aquoso de tálio na faixa de concentração que variou de 0 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Foi realizado as análise das amostras coletadas por ICP-MS (método comparativo). Para essas análises, as curvas de calibração foram preparadas na faixa de 0,2 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de tálio, em meio de ácido nítrico 2,0%, a partir de uma solução padrão de tálio de concentração 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Tanto nas soluções para a curva analítica como para as amostras foi necessário o ajuste da acidez para 2,0% (v/v), conforme recomendação do fabricante do equipamento. Em todas as soluções, foram adicionados 200 μL de solução de bismuto 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizado como padrão interno com base na literatura.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização

A definição do programa de temperatura que possibilita a determinação de tálio aplicando a SS-HR-CS GF AAS é um dos requisitos para viabilização da análise direta no papel cromatográfico. Desta forma, curvas de pirólise e atomização foram obtidas adicionando um volume de 10 μL de solução padrão de tálio ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) na plataforma de amostragem sólida na presença do disco de papel de filtro cromatográfico para introdução no forno de grafite.

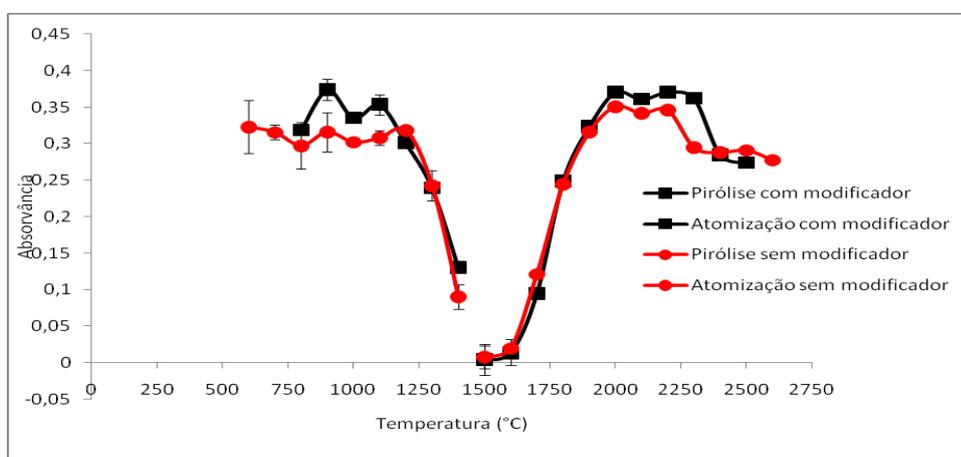
As temperaturas de pirólise estudadas compreenderam uma faixa de 600 a 1400 °C, enquanto a temperatura de atomização foi fixada em 2100°C (Figura 6). Neste estudo, foi observado que, na faixa compreendida entre 600 a 1200°C, não houve variação significativa do sinal da absorvância. A partir de 1300 °C observou-se uma queda no sinal analítico. Apesar da pequena diferença entre os sinais analíticos obtidos nas temperaturas entre 600°C e 1200°C optou-se pela temperatura de pirólise em 1100 °C para garantir a eliminação da matriz na amostra, pois em temperaturas inferiores a 1000 °C grande parte da fase sólida permanecia na plataforma de L'vov, e também porque os desvios observados para os sinais nessa temperatura foram menores (Figura 6).

As curvas de atomização foram obtidas no intervalo de 1500 a 2600 °C, e a temperatura de pirólise foi fixada em 1100 °C. Na Figura 6, é possível observar que, ao aumentar a temperatura de atomização até 2000 °C, houve um aumento dos sinais de absorvâncias, mantendo-se constante até 2200 °C. No entanto, para temperaturas superiores a estas, a absorvância diminuía. A temperatura de atomização de 2200°C foi escolhida para a atomização do analito em virtude dos sinais de absorvância mais elevadas e o perfil do pico mais definido ter sido obtido.

Existem vários estudos na literatura que reportam a determinação do tálio sem modificador químico em vários tipos de matrizes (OLIVEIRA et al., 2014; SILVA et al., 2004; WELZ et al., 2002). Entretanto, optou-se pela verificação de uma mistura de paládio e magnésio, 0,1 e 0,05% (m v^{-1}), respectivamente, como modificador químico, para observar o comportamento térmico do analito nas etapas de pirólise e atomização e o perfil dos picos. As temperaturas de pirólise estudadas compreenderam uma faixa de 800 a 1400 °C, enquanto a temperatura de atomização foi fixada em 2100°C. As

curvas de atomização foram obtidas no intervalo de 1500 a 2500 °C. Verificou que não houve aumento significativo no sinal de absorvância, quando o modificador químico foi utilizado. Por isso, o uso de modificador químico não foi necessário para determinação de Tl, proporcionando mais simplicidade e rapidez para o método proposto.

Figura 6- Curvas de pirólise e atomização para a determinação de tálio na ausência (●) e na presença (■) do modificador por SS-HR-CS GF AAS após pré-concentração em papel de filtro cromatográfico. Solução padrão de Tl $50 \mu\text{g L}^{-1}$; Modificador químico Pd e Mg (0,1 e 0,05% (m v⁻¹); Linha de absorção de 276,752 nm. As barras de erro são o desvio padrão de $n = 3$ medições.



4.2 Estudo do efeito do pH

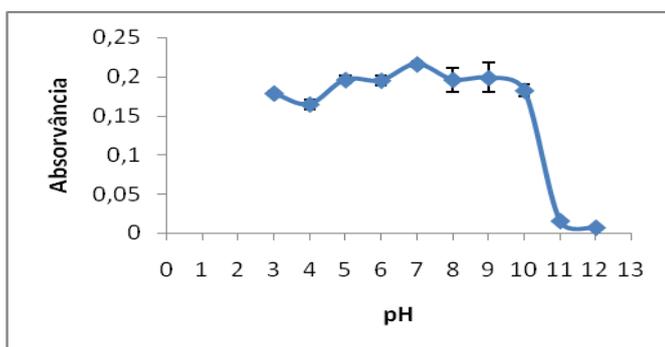
A influência do pH sobre a eficiência da extração do tálio em amostras de água foi estudada entre pH 3 e 12. Foram utilizados volumes mínimos de soluções de hidróxido de sódio ou ácido nítrico para o ajuste do pH da amostra. Soluções tampão não foram utilizadas para evitar a adição de ânions que poderiam afetar a retenção do tálio no papel. Observou-se que quando o pH da solução variou de 3 a 10, a retenção de Tl no papel não resultou em alterações significativas no sinal analítico (Figura 7). Isso pode ser mencionado como uma vantagem do sistema, pois não é necessário um controle rígido do pH.

A acidez do meio influencia os grupos funcionais da membrana e as formas como as espécies químicas se encontram no meio. Em baixos valores de pH, os grupos funcionais da membrana perdem a habilidade de se ligar com íons existentes devido à forma ácida que predomina no meio. À medida que o pH aumenta, aumenta a capacidade de ligação, porque há um aumento da forma básica do ácido

ortofosfórico na membrana. Em pH's altos, a membrana perde a habilidade de ligar com íons devido as mudanças químicas dos íons metálicos: passam de íons metálicos livres para espécies hidróxi-metálicas, que são muito menos solúveis (LI et al., 2002). No caso do Tl(I), isso não acontece com a mesma facilidade que acontece com outros metais pois o Tl(I) forma um complexo com EDTA apenas em meio alcalino (pH 8-9), enquanto uma dissociação completa do complexo Tl(I)-EDTA ocorre em meio ácido (Joanna Zembrzuska e Bozena Karbowska, 2017).

Os resultados apresentados na figura 7, bem como outros trabalhos reportados na literatura confirmam que o fato do Tl(I) não sofre hidrólise facilmente em pH >7, formando hidróxidos insolúveis, o que o torna tão perigosos ao meio ambiente pela sua alta solubilidade e capacidade de dispersão. Diante disso O pH 7 foi selecionado como pH de trabalho.

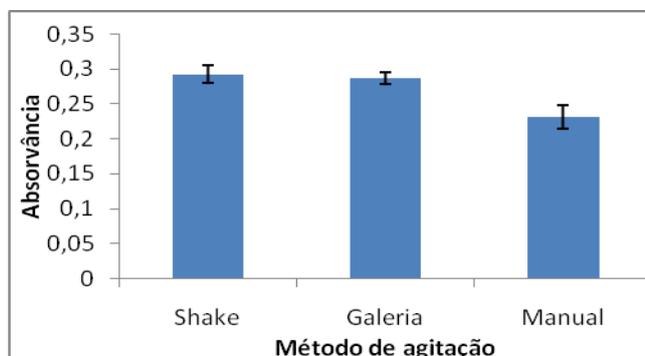
Figura 7- Estudo do pH da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do Tl $5 \mu\text{g L}^{-1}$; volume da amostra: 5 mL; Agitação 1 minutos.



4.3 Estudo do tempo de extração

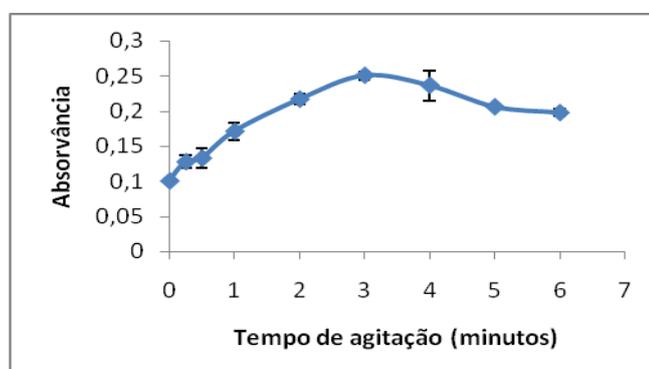
Estudou-se o tempo de extração empregando diferentes formas de agitação: 1- Shaker: agitação dos tubos com o auxílio da mesa agitadora 2- Suporte de tubos: a agitação manual do suporte com os tubos e 3- Manual: a agitação manual de cada tubo individualmente. Neste estudo fixou-se como o tempo de agitação e 1 minuto. Observou-se sinais analíticos similares entre os métodos de agitação 1 e 2 (Figura 8). Logo, para os experimentos posteriores, optou-se pelo método 1 de agitação, automatizando assim a etapa de agitação da amostra.

Figura 8- Estudo do método de agitação da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do TI: $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; volume da amostra: 5,0 mL; Agitação 1 min.



Depois de estabelecido o método de agitação para a extração do analito, avaliou-se o tempo de extração através do contato entre o suporte sólido e a solução contendo o tálio em um intervalo de 0 a 6 min. Tempos de extração maiores que 6 min não foram avaliados ocorria a deterioração do disco de papel devido a agitação e o elevado tempo de contato entre o disco de papel e a solução aquosa. A eficiência da extração depende da transferência de massa do analito da fase aquosa para a fase sólida. Foi observado que melhores sinais foram obtidos para um tempo de extração de 3 min (Figura 9). Períodos de tempo de extração superiores a 3 min apresentaram decréscimo no sinal analítico devido a provável lixiviação de parte dos íons metálicos retidos no papel para a fase aquosa reduzindo assim a quantidade de metal extraído

Figura 9- Estudo do tempo de agitação da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração do TI $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; volume da amostra: 5 mL.

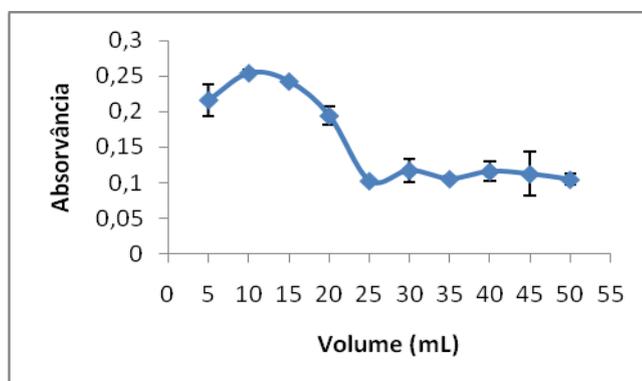


4.4 Estudo de volume da amostra

O volume da amostra é um parâmetro importante para ajustar o fator de pré-concentração em método analítico. A melhoria da sensibilidade pode ser obtida com o aumento do volume da amostra. Entretanto, o volume máximo de amostra que poderá ser submetida à extração com a fase sólida está relacionado a natureza do sorvente e do analito, assim como da massa do sorvente e da concentração do analito na amostra. Neste estudo, o volume de uma solução padrão de tálio, contendo uma massa fixa de 0,10 µg do analito, foi variado na faixa de 5,0 a 50,0 mL.

Os resultados permitiram observar que para volumes entre 5,0 e 15,0 mL, os sinais de absorvância apresentaram-se constantes. Para volumes superiores a 15,0 mL, houve uma diminuição do sinal analítico (Figura 10). Esta diminuição pode ser explicada pelo fato do tálio formar complexos lábeis; assim maiores volumes demandam maiores períodos de extração, de forma que o contato da própria solução do metal com a fase sólida por longos períodos pode lixiviar parte dos íons metálicos retidos no sorvente reduzindo assim a quantidade de metal extraído. Por outro lado, volumes de amostra pequenos podem diminuir o fator de enriquecimento e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Desta forma, o volume de 10,0 mL de amostra foi fixado para os demais experimentos, pois foi suficiente para obter uma sensibilidade adequada na determinação da concentração do analito.

Figura 10- Estudo de volume de solução da amostra na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Massa do tálio: 0,10µg; pH: 7; tempo de agitação: 3 min.

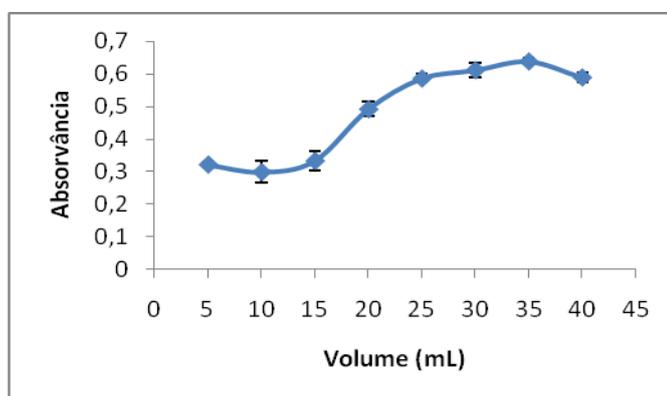


Foi realizado outro teste para avaliar qual o volume de amostra garantiria uma eficiente extração do analito. Para isso, o volume de uma solução, contendo uma concentração fixa de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio, foi variado na faixa de 5,0 a 40,0 mL.

Observou-se que a o sinal analítico aumentou até o volume de 30,0 mL (Figura 11). A partir deste volume, o sinal analítico permaneceu estável. A pequena variação no sinal analítico da extração para volumes maiores pode ser explicada pelo fato de a capacidade de sorção do papel cromatográfico ter sido atingida, visto que quanto maior o volume da solução de maior era a massa de tálio em contato com a fase sólida.

Com base nos resultados obtidos (Figuras 10 e 11), optou-se na utilização de 10 mL de amostra, considerando que com esse volume a sensibilidade foi adequada e sem risco de saturação da fase sólida.

Figura 11- Estudo da capacidade de sorção da fase sólida na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação 3 minutos, volume da amostra: 10 mL.



4.5 Estudo do efeito de potenciais interferentes

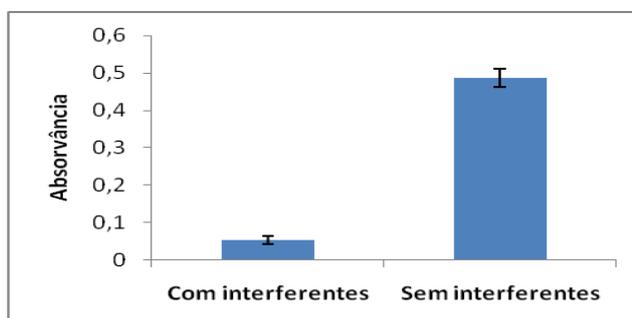
A interferência de outras espécies no método de pré-concentração pode ocorrer devido à competição entre a espécie de interesse e outras espécies contidas na solução pelos sítios de retenção do suporte sólido. Várias espécies inorgânicas podem ser encontradas em amostras de águas naturais em diferentes níveis de concentração e podem causar interferências tanto na etapa de pré-concentração quanto na etapa de detecção (WELZ *et al.*, 2002).

Por isso, visando avaliar a seletividade do sistema de pré-concentração proposto, verificou-se a influência de alguns íons na resposta do sistema em estudo. Foram realizados experimentos com solução contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl na presença das espécies potencialmente interferentes nas seguintes concentrações (Al: $306 \mu\text{g L}^{-1}$, Sb: $15,4 \mu\text{g L}^{-1}$, As: $24,4 \mu\text{g L}^{-1}$, Ba: $139 \mu\text{g L}^{-1}$, Be: $16,5 \mu\text{g L}^{-1}$, Bi: $11,0 \mu\text{g L}^{-1}$, B: $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd: $84,9 \mu\text{g L}^{-1}$, Cr: $158 \mu\text{g L}^{-1}$, Co: $127 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu: $186 \mu\text{g L}^{-1}$, Fe: $332 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb: $341 \mu\text{g L}^{-1}$, Li: $14,1 \mu\text{g L}^{-1}$, Mn: $190 \mu\text{g L}^{-1}$, Mo: $201 \mu\text{g L}^{-1}$, Ni: $265 \mu\text{g L}^{-1}$, Se: $22,0 \mu\text{g L}^{-1}$, Ag: $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$, Sr: $278 \mu\text{g L}^{-1}$, Sn: $18,5 \mu\text{g L}^{-1}$, Ti: $112 \mu\text{g L}^{-1}$, U: $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$, V: $137 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn: $256 \mu\text{g L}^{-1}$ e Rb: $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$. As espécies interferentes e suas respectivas concentrações foram escolhidas baseadas no material de referência certificado utilizado para a validação do método proposto. A solução foi submetida ao procedimento de pré-concentração proposto.

Após a aplicação do método desenvolvido com a adição das espécies interferentes observou-se que o sinal analítico para o tálio foi suprimido em torno de 10 vezes na presença dos potenciais interferentes. Isso ocorreu, provavelmente, porque a retenção de espécies interferentes no suporte sólido, reduzindo assim sorção de tálio. Uma forma de se minimizar essas interferências é com a utilização de agentes mascarantes que possuam a capacidade de interagir preferencialmente com os interferentes.

De acordo com a Figura 12 pode se observar que houve interferência desses contaminantes na determinação de Tl uma vez que o sinal analítico obtido na pré-concentração na presença dos interferentes 10 vezes menor do que o sinal analítico obtido com a pré-concentração da solução que continha apenas o tálio. Isso ocorreu provavelmente porque a interação das espécies interferentes é muito maior com o sítio ativo do suporte sólido. Estes íons ocupam sítios ativos do sorvente reduzindo assim sorção de tálio. Uma forma de se minimizar essas interferências é com a utilização de agentes mascarantes que possuam a capacidade de interagir preferencialmente com os contaminantes

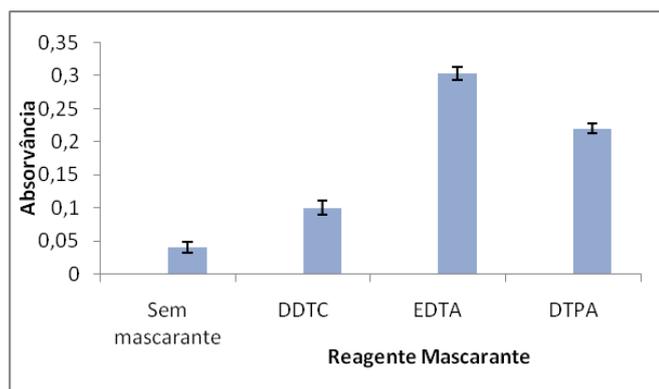
Figura 12- Estudo do efeito de outro íons na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5 \mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação: 3 minutos, , volume da amostra: 10 mL.



Os agentes mascarantes são frequentemente empregados com a finalidade de minimizar as interferências causadas por espécies presentes nas soluções que interagem com a fase sólida provocando uma diminuição na extração do analito de interesse e por consequência diminuindo assim a seletividade do método. Foram selecionados três reagentes para serem estudados como possíveis agentes mascarantes, considerando o grande número de cátions que os mesmos formam complexos: dietilditiocarbamato de sódio (DDTC), ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).

Os experimentos foram realizados conforme o procedimento de pré-concentração desenvolvido. À uma solução padrão de tálio $5,0\mu\text{g L}^{-1}$, foram adicionados os potenciais interferentes (entre $11,0$ e $341 \mu\text{g L}^{-1}$) e $200 \mu\text{L}$ da solução do potencial agente mascarante em concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Verificou-se que os três reagentes estudados podem atuar como agentes mascarantes para a determinação de tálio na presença de outros íons metálicos (Figura 13), apesar de ter sido observada queda nosinal quando os mesmos estão presentes. Entretanto, o EDTA foi o reagente escolhido, pois foi o que apresentou os maiores sinais analíticos pois o TI (I) forma complexo com EDTA apenas em meio alcalino (pH 8-9), demonstrando, assim, uma melhor capacidade de mascaramento das espécies interferentes na etapa de pré-concentração do tálio.

Figura 13- Estudo do tipo de mascarante na pré-concentração de tálio em papel cromatográfico de troca iônica. Concentração da solução do tálio $5,0\mu\text{g L}^{-1}$; pH: 7; tempo de agitação: 3 min; volume de mascarante ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$): $200\mu\text{L}$, volume da amostra: $10,0 \text{ mL}$.



Observa-se que há extração de tálio independente da concentração de EDTA, decorrente do equilíbrio entre as reações das espécies interferentes com este complexante e da elevada capacidade de interação do tálio com a fase sólida. Sendo assim para as etapas posteriores, optou-se pelo uso de uma solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para garantir a complexação do agente mascarante com os interferentes, deixando o analito em estudo livre em solução para interagir com o papel de troca iônica.

4.6 Parâmetros analíticos

A linearidade, limite de detecção, fator de enriquecimento, precisão e exatidão para o método foram determinados empregando o procedimento proposto com os níveis selecionados para as variáveis que foram estudadas (Tabela 7).

Tabela 7- Variáveis experimentais avaliadas para o método desenvolvido.

Variável	Faixa Estudada	Valor Selecionado
pH	3 a 12	7
Tempo de agitação (min)	0 a 6	3
Volume de amostra (mesma massa $0,1 \mu\text{g}$) (mL)	5 a 50	10
Volume de amostra (mesma concentração $5 \mu\text{gL}^{-1}$) (mL)	5 a 50	10
Tipo de reagente mascarante	EDTA DTPA DDTC	EDTA

Foram construídas curvas de calibração sem submeter os padrões de tálio ao procedimento de pré-concentração e com o procedimento de pré-concentração na presença e ausência de EDTA (Figuras 14,15 e 16). Com isso comparou-se a sensibilidade dos sistemas e se havia perda de linearidade com a adição de EDTA. Pode-se observar que a sensibilidade foi diminuída em menos de 5% na presença de EDTA e que a linearidade da curva de calibração foi mantida.

Figura 14- Curva de calibração para determinação de tálio por HR-CS GF AAS sem o procedimento de pré-concentração.

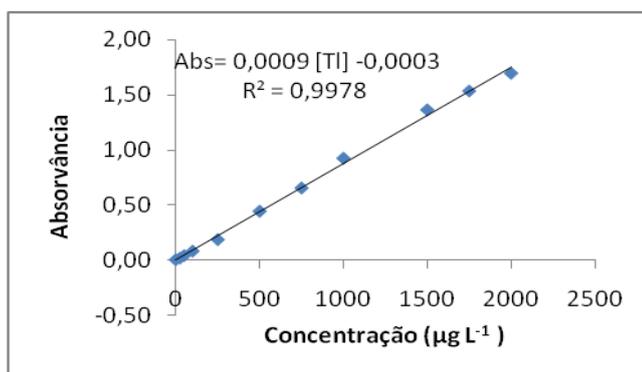


Figura 15- Curva de calibração obtida com o procedimento de pré-concentração usando papel cromatográfico para determinação de tálio por SS-HR-CS GF AAS.

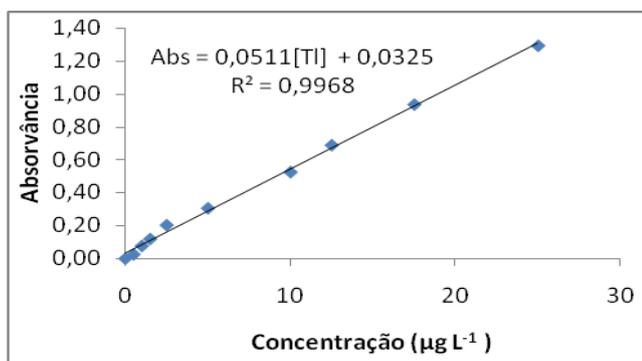
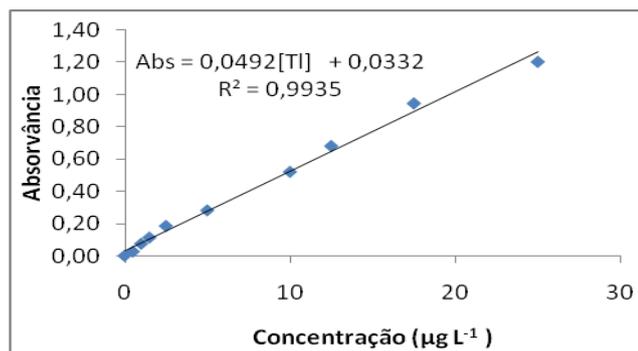


Figura 16- Curva de calibração obtida com o procedimento de pré-concentração usando papel cromatográfico para determinação de tálio por SS-HR-CS GF AAS na presença de EDTA.



Os valores de limite de detecção (LOD) e quantificação foram calculados de acordo com a recomendação da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) (MENDES, 2021). O LOD foi determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco (S_{Br}), obtido a partir de 10 medidas, pela inclinação da curva analítica(b) (Equação 1):

$$LOD = \frac{3S_{Br}}{b} \quad \text{Equação 1}$$

Para calcular o limite de quantificação (LOQ), dividiu-se o valor correspondente a dez vezes o desvio padrão do branco (S_{Br}) pela inclinação da curva analítica (b) (Equação 1):

$$LOQ = \frac{10S_{Br}}{b} \quad \text{Equação 2}$$

Os limites de detecção e quantificação do método proposto foram calculados e são, respectivamente, $0,0176 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,0585 \mu\text{g L}^{-1}$ para um volume de amostra de 10,0 mL.

O fator de enriquecimento (FE) é um critério usado frequentemente para avaliar o desempenho de um sistema de pré-concentração. Na prática, o valor do FE é calculado pela razão entre os coeficientes angulares das curvas de calibração analítica obtidas sem pré-concentração e após a pré-concentração. Esse resultado é baseado no aumento da resposta e não no aumento real da concentração. As condições analíticas instrumentais, incluindo características da resposta do detector, devem permanecer inalteradas para as duas curvas analíticas (MENDES, 2021). Os

valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas mediante o procedimento de pré-concentração foram respectivamente, 0,0492 e 0,0009. Dessa forma, o fator de enriquecimento encontrado para o método proposto foi de 54.

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Desse modo, é um parâmetro que mede o grau de incerteza de um método analítico devido à dispersão das respostas instrumentais e da execução dos procedimentos. Matematicamente, a precisão pode ser expressa pelo desvio padrão relativo, RSD% (ou coeficiente de variação), o qual é calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração (S_c) e a média dessas medidas (X_c) (Equação 3) (MENDES, 2021):

$$\text{RSD\%} = \left(\frac{S_c}{X_c} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

No procedimento proposto para a determinação de tálio, a precisão foi expressa como repetibilidade para resultados obtidos com soluções contendo $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio. O desvio padrão relativo encontrado foi de 9,4%.

A exatidão de um método representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Para avaliar a exatidão, os processos mais utilizados são: análise de materiais de referência certificados; comparação de métodos; ensaios de adição e recuperação de analito.

Neste trabalho a exatidão foi avaliada empregando um material de referência certificado (Tabela 8). O teste t mostrou que os resultados encontrados com o método proposto não apresentaram diferenças significativas com o valor de referência do material certificado para o nível de confiança de 95%. A exatidão do método também foi avaliada comparando-se os resultados obtidos para concentração de tálio em amostras de água com resultados obtidos por método comparativo, conforme será apresentado na aplicação do método.

Tabela 8- Determinação de tálio em material de referência certificada.

Material	Concentração de tálio ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Erro (%)
	Certificada	Encontrada	
Água de lago fortificada - TDMA-52.4	16,9 \pm 1,7	16,93 \pm 0,197	0,18%

Conforme detalhado e resumido na Tabela 9, o método proposto apresenta sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão adequadas para ser empregado para a determinação de tálio em amostras de água nas concentrações requeridas.

Tabela 9- Características analíticas do método desenvolvido.

Parâmetro	Características analíticas
Equação linear	Abs = 0,0492[TI] + 0,0332
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0585-25,0
Coefficiente de correlação (r)	0,9967
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0176
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0585
Fator de enriquecimento	55
Precisão (RSD %) (10 $\mu\text{g L}^{-1}$, n=11)	9,4

Através da comparação das características analíticas do presente estudo com os de algumas outras técnicas de pré-concentração relatadas na literatura conforme mostrado na Tabela 10, observa-se que o método proposto apresentou limite de detecção, fator de enriquecimento e volume de amostra satisfatórios. Um baixo RSD considerando que métodos que utilizam a amostragem direta de sólidos o desvio padrão relativo (RSD) normalmente variam entre 10 e 20%. Além disso o método apresenta como vantagens o baixo custo da fase sólida empregada, a rapidez e simplicidade da etapa de pré-concentração. Conforme mostrado na Tabela 10, considera-se que o método proposto é adequado para a determinação de tálio em amostras de água.

Tabela 10- Comparação das características analíticas do método proposto com outros métodos de pré-concentração para determinação TI por ET AAS.

Método	LOD (ng L ⁻¹)	FE	RSD (%)	Volume da amostra (mL)	Referência
DLLME	3,3	100	5,3	5,0	ESCUADERO <i>et al.</i> , 2012
(IP-USAE-SFODME)	4,67	443	5,4	45,0	FAZELIRAD <i>et al.</i> , 2013
Cell-PME	8,3	50	5,1	5,0	ESCUADERO <i>et al.</i> , 2015
SPE	6,3	100	4,0	25	FAYAZI <i>et al.</i> , 2016
SPE	87	100	6,4	100,0	ASADPOUR <i>et al.</i> , 2016
SPE	1,8	275	5,1	10,0	AFSHAR <i>et al.</i> , 2017
MSPE-DLPME	12,0	-	6,0	100,0	NAZARI <i>et al.</i> , 2017
In situ no tubo de grafite	10,0	-	4,2	1,5	LIU <i>et al.</i> , 2018
DMSPE	40	31	3,0	10,0	KRAWCZYK-CODA <i>et al.</i> , 2018
SPE	17,6	55	9,4	10,0	Este trabalho

4.7 Aplicação do método

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água coletadas na cidade de Barreiras, Bahia. Foram realizados também, testes de adição e recuperação do analito nas amostras nas concentrações de 0,50, 5,0 e 10,0 µg L⁻¹. Os resultados encontrados nas amostras analisadas estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados para a determinação da concentração de tálio em amostras de água, coletadas em Barreiras, utilizando-se o método proposto e método comparativo.

Amostra	Concentração de tálio ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)	Método Comparativo ICP-MS
	Adicionada	Encontrada		
A1	0,0	0,802 \pm 0,091	-	0,824 \pm 0,001
	0,5	1,29 \pm 0,06	98	-
	5,0	5,69 \pm 0,07	98	-
	10,0	10,7 \pm 0,1	99	-
A2	0,0	<0,0585	-	0,024 \pm 0,001
	0,5	0,548 \pm 0,014	110	-
	5,0	5,10 \pm 0,09	102	-
	10,0	9,34 \pm 0,15	93	-
A3	0,0	0,380 \pm 0,038	-	0,382 \pm 0,001
	0,5	0,907 \pm 0,025	105	-
	5,0	4,92 \pm 0,33	91	-
	10,0	10,4 \pm 0,7	100	-
A4	0,0	<0,0585	-	0,034 \pm 0,001
	0,5	0,497 \pm 0,076	99	-
	5,0	5,04 \pm 0,01	101	-
	10,0	9,83 \pm 0,11	98	-
A5	0,0	<0,0585	-	0,042 \pm 0,001
	0,5	0,532 \pm 0,025	106	-
	5,0	5,08 \pm 0,06	102	-
	10,0	10,6 \pm 0,3	106	-

Continua na próxima página

Tabela 11- Resultados para a determinação do teor de tálio em amostras de água, coletadas em Barreiras, utilizando-se o método proposto e adição de padrão.

Amostra	Concentração de tálio ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)	Método Comparativo
	Adicionada	Encontrada		
A6	0,0	<0,0585	-	0,051± 0,001
	0,5	0,503 ± 0,019	101	-
	5,0	5,22 ± 0,16	104	-
	10,0	9,32 ± 0,19	93	-
B1	0,0	<0,0585	-	0,031± 0,001
	0,5	0,530 ± 0,014	106	-
	5,0	5,03 ± 0,01	101	-
	10,0	10,3 ± 0,1	103	-
B2	0,0	0,097 ± 0,080	-	0,085± 0,001
	0,5	0,555 ± 0,028	92	-
	5,0	5,15 ± 0,15	92	-
	10,0	11,0 ± 0,2	110	-
B3	0,0	<0,0585	-	0,056± 0,001
	0,5	0,539 ± 0,008	108	-
	5,0	4,94 ± 0,14	99	-
	10,0	10,4 ± 0,2	104	-
B4	0,0	0,130 ± 0,023	-	0,134± 0,001
	0,5	0,586 ± 0,015	91	-
	5,0	5,15 ± 0,15	100	-
	10,0	11,1± 0,1	110	-

Observa-se através da Tabela 11, os bons resultados para os testes de recuperação do analito: na faixa entre 91% e 110%. Ainda com base nos resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que os resultados obtidos pelo método

comparativo, empregando ICP-MS, não diferiram significativamente (nível de confiança de 95%) dos resultados obtidos com o método proposto.

Observou-se que as concentrações de tálio nas amostras A2, A4, A5, A6, B1 e B3 estavam abaixo do limite de quantificação do método. As concentrações de tálio encontradas nas amostras A1, A3, B2 e B4 foram de 0,802, 0,380, 0,0970 e 0,130 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No Brasil, é a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, que define o teor máximo de tálio em águas, e a mesma estabelece o limite máximo de tálio em águas salinas que é de 0,1 mg L^{-1} ou seja, em todas as amostras analisadas, as concentrações de TI estavam abaixo do limite pelo CONAMA. Vale ressaltar também que as concentrações encontradas nas amostras estão abaixo do limite estabelecido pela USEPA, agência americana mundialmente conhecida, que regulamenta que o limite de tálio em água é de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A maior parte dos estudos com relação a determinação de tálio em amostras de água mostra que os teores de tálio encontrados nas amostras de água de Barreiras são mais altos que os demais já relatados na literatura.

Como as atividades de mineração do tálio na cidade de Barreiras-Ba ainda não foram iniciadas, isso pode justificar o fato de ter sido detectado tálio apenas em 4 amostras do Rio de Ondas.

ip

CAPÍTULO V
CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O presente trabalho alcançou o objetivo proposto, pois desenvolveu-se um método simples, rápido, sensível e de baixo custo para determinação de tálio em amostras de água. O uso do papel de filtro cromatográfico como suporte sólido combinando com a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com análise direta de sólidos (SS HR-CS GF AAS) mostrou-se eficaz para aplicação em análises de elementos traço.

O sistema proposto apresentou boa estabilidade e alta capacidade de retenção do tálio. O método desenvolvido proporcionou um procedimento simples para a determinação de tálio sem que a amostra seja submetida a um pré-tratamento mais trabalhoso visto que quanto mais etapas no tratamento da amostra em um procedimento maior a possibilidade de contaminação e/ou perda de analito. O método possibilitou a determinação de tálio em amostras de água apresentando simplicidade e uma boa repetibilidade. Os ensaios de adição e recuperação na matriz apresentaram resultados satisfatórios que variaram entre 91% a 110%, o que mostra a eficiência do procedimento de extração utilizando o disco de papel de filtro cromatográfico para determinação de tálio nas amostras de água.

O procedimento proposto apresentou características analíticas (limites de detecção, precisão e exatidão) adequados para a determinação de tálio em amostra de água. Através da comparação dos resultados do presente método com outros métodos listados na literatura, observou-se que o método proposto apresentou limite de detecção e fator de enriquecimento satisfatórios. Um baixo RSD considerando que métodos que utilizam a amostragem direta de sólidos o desvio padrão relativo (RSD) normalmente variam entre 10 e 20%. o que indica elevada precisão. A exatidão foi verificada através da comparação, dos resultados encontrados pelo método proposto, com os resultados da análise do material de referência certificado e dos resultados da análise das amostras pelo método de referência (ICP-MS) e ensaios de recuperação.

A aplicação do teste t a 95% de confiança mostrou que não há diferença significativa entre os resultados obtidos, possibilitando a determinação de tálio nas amostras de água de maneira satisfatória e confiável pelo método proposto. Nas análises das amostras de águas da cidade de Barreiras, Bahia, foi detectada a

presença de TI em 4 das 10 amostras coletadas. Para a avaliação de risco da transferência do tálio para outros compartimentos ambientais, bem como, para cadeia alimentar são necessárias pesquisas contínuas, especialmente no que se refere a distribuição do tálio nas diversas frações do solo e a sua ocorrência em plantas e vegetais da localidade.

Como perspectivas para trabalhos futuros, têm-se a aplicação do sistema na determinação e pré-concentração de tálio em outras amostras ambientais como solos, sedimentos e plantas localizadas próximos a reserva de tálio em Barreiras, a fim de se avaliar o impacto negativo desse contaminante no meio ambiente e na saúde humana nos locais próximos as reservas. Também deve ser enfatizado que os efeitos da exposição crônica a baixas concentrações de tálio são atualmente desconhecidos. A concentração de tálio em resíduos industriais, sedimentos e águas residuais deve ser rigorosamente monitorada.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

ADOLFO ,F. R., NASCIMENTO, P.C., LEAL, G.C., BOHRER, D., VIANA , C., CARVALHO, L. M., COLIM, A.N., Simultaneous determination of iron and nickel as contaminants in multimineral and multivitamin supplements by solid sampling HR-CS GF AAS, **Talanta**, v. 195, p. 745-751, 2019.

AFSHAR, E. A., TAHER, M. A., FAZELIRAD, H., Ultra-trace determination of thallium(I) using a nanocomposite consisting of magnetite, halloysite nanotubes and dibenzo-18-crown-6 for preconcentration prior to its quantitation by ET-AAS, **Microchimica Acta**, v.184, p.791–797, 2017.

AMMENDOLA, A., AMMENDOLA, E., ARGENZIO,F., TEDESCHI , G., Clinical and electrodiagnostic follow-up of an adolescent poisoned with thallium, **Neurological Sciences**, v. 28, p.205–208, 2007.

ANTHEMIDIS, A. N., IOANNOU, K. I. G., Sequential injection ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction for thallium preconcentration and determination with flame atomic absorption spectrometry, **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 404 p. 685–691, 2012.

ASADOULAH, T., DADFARNIA, S., SHABANI, A. M. H., BRAZ, J., Determination of thallium traces by ETAAS after on-line matrix separation and preconcentration in a flow injection system, **Journal of The Brazilian Chemical Society**,v. 18, p.1353-1359, 2007.

ASADPOUR S, CHAMSAZ M, ENTEZARI MH, HARON MJ, GHOWS N On-line preconcentration of ultra-trace thallium (I) in water samples with titanium dioxide nanoparticles and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, v.9, p.1831–1839, 2016.

ASH, R.D., HE, M., Details of a thallium poisoning case revealed by single hair analysis using laser ablation i inductively coupled plasma mass spectrometry, **Forensic Science International**, v. 292, p. 224-231, 2018.

ATSMON, J., TALIANSKY, E., LANDAU, M., NEUFELD, M., Thallium Poisoning in Israel, **The American Journal Of The Medical Sciences**, v.320, p.327–330, 2000.

BIADUÑ, E., SADOWSKA, M., OSPINA-ALVAREZ, N., KRASNO, B., OSTREGA, D., Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl(III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate, **Microchimica Acta**, v.183, p.177–183, 2016.

BIATA, N.R., DIMPE, K.M., RAMONTJA, J., MKETO, N., NOMNGONGO, P.N., Determination of thallium in water samples using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after ultrasonic assisted-dispersive solid phase microextraction, **Microchemical Journal**, v.137, p.214–222, 2018.

BIATA, N.R., PERTUNIA, G., RAMONTJA, M.J., NOMNGONGO, P. N., Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination, *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 76, p. 14-21, 2019

BÖNING, P., SCHNETGER, B., Rapid and accurate determination of Thallium in seawater using SF-ICP-MS, **Talanta**, v. 85, p.1695–1697, 2011.

BORGES, A. R., VALE, M. G. R., WELZ, B., Method development for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis, **Microchemical Journal**, v. 119, p. 169-175, 2015.

BORGES, D. L. G., CURTIUS, A. JOSÉ, WELZ, BERNHARD E HEITMANN, UWE, Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, **Revista Analytica**, N°18, 2015.

BORGES, D.L.G., CURTIUS, A.J., WELZ, B., HEITMANN, U., Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua, **Revista Analytica**, n.18, p. 58-66, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 235, de 7 de janeiro de 1998. Dispõe sobre a classificação dos resíduos, para melhor gerenciamento das importações. Diário Oficial da União, Brasília, DF, de 9 de janeiro de 1998, Seção 1, página 167.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

CHAMSAZ, M., HOSSIEN, M., ARBAB-ZAVAR, A, DARROUDIA, A., SALEHI, T., Preconcentration of thallium (I) by single drop microextraction with electrothermal atomic absorption spectroscopy detection using dicyclohexano-18-crown-6 as extractant system, **Journal of Hazardous Materials**, v.167, p.597–60, 2009.

CVJETKO, P., CVJETKO, I., PAVLICA, M., Thallium toxicity in humans, **Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju-Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 61,p. 111-119,2010.

DADFARNIA, S., ASSADOLLAHI, T., SHABANI A. M. H., Speciation and determination of thallium by on-line microcolumn separation/preconcentration by flow injection–flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent, **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p. 446–452, 2007.

DAS, A. K., DUTTA, M., CERVERA, M. L., GUARDIA, M., Determination of thallium in water samples, **Microchemical Journal**, v.86, p. 2–8, 2007.

DI CANDIA, D., MUCCINO, E., BATTISTINI, A., BORACCHI, M., GENTILE, G., ZOJA, R., Thallium toxicity due to adulterated infusion with thallium sulfate in eight members belonging to the same family nucleus: Autopsy findings and ICP-MS analysis (inductively coupled plasma mass spectrometry) in a triple homicide, **Legal Medicine**, v. 42 , n.101661,2020.

ESCUDERO, L. B., BERTONA, P., MARTINIS, E. M., OLSINA, R. A., WUILLOUD, R. G., Dispersive liquid–liquid microextraction and preconcentration of thallium

species in water samples by two ionic liquids applied as ion-pairing reagent and extractant phase, **Talanta**, v.88, p.277– 283, 2012.

ESCUDERO, L. B., GARCIA, C.B.DA SILVA, S.M., BARÓN, J.H., An eco-friendly cellular phase microextraction technique based on the use of green microalgal cells for trace thallium species determination in natural water samples, **Analytical Methods**, v. 7, e. 18, p.7480-7487, 2015.

FAYAZI, M., GHANEI-MOTLAGHA, M., TAHER, M. A., GHANEI-MOTLAGHC, R., SALAVATI, DAYOUNG, M. R., Synthesis and application of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for the preconcentration and determination of thallium(I) ions in water samples, **Journal of Hazardous Materials**, v.309 ,p. 27–36, 2016.

FAZELIRAD, H., N, ALI, M., Ligandless, ion pair-based and ultrasound assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for simultaneous preconcentration of ultra-trace amounts of gold and thallium and determination by, **Talanta**, v.103, p. 375–383, 2013.

GHADERI, A., VAHDATI-MASHHADIAN, N., OGHABIAN, Z., MORADI, V., AFSHARI, R., AND MEHRPOUR, O., Thallium exists in opioid poisoned patients, **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 23, p. 39, 2015.

GHANNOUM, M., NOLIN, T. D., GOLDFARB, D. S., ROBERTS, D. M., MACTIER, R., MOWRY, J. B., DARGAN, P. I., MACLAREN, R., HOEGBERG, L. C., LALIBERTÉ, M., CALELLO, D., KIELSTEIN, J. T., ANSEEUW, K., WINCHESTER, J. F., BURDMANN, E. A., BUNCHMAN, T. E., LI, Y., JUURLINK, D. N., LAVERGNE, V., MEGARBANE, B., GOSSELIN, S, LIU, K. D., HOFFMAN, R. S., Extracorporeal treatment for thallium poisoning: recommendations from the EXTRIP Workgroup, **Clinical Journal of the American Society of Nephrology**, v.7, p. 1682–1690, 2012

GUGUSHE, A. S., MPUPA, A., NOMNGONGO, P. N., Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocompósito, **Microchemical Journal**, v.149, 2019

HAMMOURI, F. A., DARWAZEH, G., SAID, A., AND GHOSH, R. A., Acute Thallium Poisoning: Series of Ten Cases, **Journal of Medical Toxicology**, v. 7, p. 306–311, 2011.

HASSANIEN, M. M., MORTADA, W. I., KENAWY, I. M., EL-DALY, H., Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Gallium, Indium, and Thallium Using New Modified Amino Silica, **Applied Spectroscopy**, v. 71, p. 288–299, 2017.

HIRATA, M., TAODA, K., ONO-OGASAWARA, M., TAKAYA, M., HISANAGA, N., A probable case of chronic occupational thallium poisoning in a glass factory, **Industrial Health**, v. 36, p. 300-303, 1998.

HUANG, C., ZHANG, X., LI, G., JIANG, Y., WANG, Q., AND TIAN, R., A case of severe thallium poisoning successfully treated with hemoperfusion and continuous veno-venous hemofiltration, **Human and Experimental Toxicology**, v. 33, p. 554–558, 2014.

HUSÁKOVÁ, L., ŠÍDOVÁ, T., IBRAHIMOVÁ, L., SVÍZELOVÁ, M., MIKYSEK, T., Direct determination of lead in bones using slurry sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, **Analytical Methods**, v. 11, e.9, p. 1254-1263, 2019.

ITAOESTE S.A, Disponível em: <<http://www.itaoeste.com.br/2011-02-br.html>>. Acesso em 23 de agosto de 2020.

KARBOWSKA, B., Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods, **Environmental Monitoring Assessment**, v. 188, 2016.

KARBOWSKA, B., ZEMBRZUSKI, W., Fractionation and Mobility of Thallium in Volcanic Ashes after Eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland, **Bulletin of Environmental Contamination And Toxicology**, v. 97, p. 37-43, 2016.

KAZANTZIS, G., Thallium in the environment and health effects, **Environmental Geochemistry and Health**, v. 22, p. 275–280, 2000.

KRASNODEBSKA-OSTRĘGA, B., SADOWSKA, M., PIOTROWSKA, K., WOJDA, M., Thallium (III) determination in the Baltic sea water samples by ICPMS after preconcentration on SGX C18 modified with DDTC, **Talanta**, v.112, p.73-79, 2013.

KRAWCZYK-CODA, M., Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction, **New Journal of Chemistry**, v.42, p.15444-15452, 2018.

KURODA, H., MUKAI Y., NISHIYAMA, S., TAKESHITA T., TATEYAMA, M., TAKEDA, A., AOKI, M., Tardily accelerated neurologic deterioration in two-step thallium Intoxication, **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 34, p. 234–236,2016.

LEMOS, V.A., OLIVEIRA, L.A., Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid microextraction for the preconcentration and determination of cadmium content in mussel samples, **Food Control**, v.50, p. 901-906, 2015

LI, J. M., WANG, W., LEI, S., ZHAO, L. L., ZHOU, D., and XIONG ,H., Misdiagnosis and long-term outcome of 13 patients with acute thallium poisoning in China, **Clinical Toxicology**, v.52, p. 181–186, 2014.

LI, S., HUANG, W., DUAN, Y., XING, J., AND ZHOU, Y., Human Fatality Due to Thallium Poisoning: Autopsy, Microscopy, and Mass Spectrometry Assays,**Journal Of Forensic Sciences**, v. 60, p. 247-251,2015.

LI, W., ZHAO, H., TEASDALE, P.R., JOHN, R., ZHANG, S.,Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals, **Analytica Chimica Acta**, v.464, p.331–339, 2002.

LIN, GD, YUAN, L., PENG, X.B., LONG, J.H., WANG, C.Y., BAI, L.L., LU, X.X., DONG, J.G., LIU, Y.Q., WANG, Y.G., QIU, Z., Clinical characteristics and treatment of thallium poisoning in patients with delayed admission in China, **Medicine**, v.98, e.29, n.16471, 2019.

LIU, J., A., WANG, J., CHEN, Y. H., SHEN, C. C., JIANG, X. Y., XIE, X. F., CHEN, D. Y., LIPPOLD, H., WANG, C. L., Thallium dispersal and contamination in surface sediments from South China and its source identification, **Environmental Pollution**, v. 213, p. 878-887, 2016.

LIU, L., ZHENG, H., XU, B., XIAO, L., CHIGAN, Y., ZHANGLUO, Y., In-situ pre-concentration through repeated sampling and pyrolysis for ultrasensitive determination of thallium in drinking water by electrothermal atomic absorption spectrometry , **Talanta**, v.179, p. 86-91, 2018.

LU, CI., HUANG, C. C., CHANG, Y. C., TSAI, Y. T., KUO, H. C., CHUANG, Y. H., SHIH, T. S., Short-term thallium intoxication -Dermatological findings correlated with thallium concentration, **Archives of Dermatology**, v. 143, p. 93-98, 2007.

MACHADO, RAQUEL C., ANDRADE, DANIEL F., BABOS, DIEGO, V., COSTA, V.C., SPERANÇA, M.A., GARCIA, J.A., GAMELA, R.R., FILHO, E.R.P., Solid sampling: advantages and challenges for chemical element determination-a critical review, **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v.35, e.1, p.54-77, 2020.

MATSUKAWA, T., CHIBA, M., SHINOHARA, A., MATSUMOTO-OMORI, Y., YOKOYAMA, K., Changes in thallium distribution in the scalp hair after an intoxication incident, **Forensic Science International**, v.291, p. 230-233, 2018.

MENDES, A. S. R. Implementação e validação de métodos analíticos. Disponível em <http://www3.uma.pt/valimed/livro%202004/artigo6-AR.pdf> (Acessado em 5 de março de 2021.)

NAZARI, S., MEHRI, A., HASSANNIA, A.S., Fe₃O₄-modified graphene oxide as a sorbent for sequential magnetic solid phase extraction and dispersive liquid phase microextraction of thallium, **Microchimica Acta**, v. 184, p.3239–3246, 2017.

NYABA, L., DUBAZANA B., MPUPA, A. E NOMNGONGO, P.N., Development of ultrasound-assisted dispersive solid-phase microextraction based on mesoporous carbon coated with silica@iron oxide nanocomposite for preconcentration of Te and Tl in natural water systems, **Open Chemistry**, v.:18, p. 412–425, 2020.

OLIVEIRA, H. R., MESKOA, A., MESKOA, M. F., VALE, M. G. R., SILVEIRA, C. A. P., ROCHELE, D., PICOLOTO, S., EMILENE, E., BECKER, M. B., Development of methods for the determination of cadmium and thallium in oil shale by-products with graphite furnace atomic absorption spectrometry using direct analysis, **Microchemical Journal**, v. 116, p. 55–61, 2014.

ORTIZ VARÓN, J., GIL, Y. S., OTERO, F. S., Brote de intoxicación aguda por talio em el municipio de Puerto Asís, **Informe Quincenal Epidemiológico Nacional**, v. 13, p. 335-350, 2008.

OSTREGA, B. K., SADOWSKA, M. E OSTROWSKA, S., Thallium speciation in plant tissues—Tl(III) found in *Sinapis alba* L. grown in soil polluted with tailing sediment containing thallium minerals, **Talanta**, v.93, p.326– 329, 2012.

PACHECO, B, PABLO, H., RAUL, A., GIL, A., B, PATRICIA SMICHOWSKIC, D., POLLAE, G., LUIS D. MARTINEZA, B., I-Tyrosine immobilized on multiwalled carbon nanotubes: A new substrate for thallium separation and speciation using stabilized temperature platform furnace-electrothermal atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v. 656, p. 36–41, 2009.

PAIXÃO, L.B., BRANDÃO, G.C., ARAUJO, R.G.O., KORN, M.G.A., Assessment of cadmium and lead in commercial coconut water and industrialized coconut milk employing HR-CS GF AAS, **Food Chemistry**, v. 284, p. 259-263, 2019.

PANDEY, G. P., SINGH, A. K., PRASAD, S., DESHMUKH, L. E ASTHANA, A., Development of surfactant assisted kinetic method for trace determination of thallium in environmental samples, **Microchemical Journal**, v. 118, p. 150–157, 2015.

PELCLOVÁ, D., URBAN, P., RIDZOŇ, P., ŠENHOLDOVÁ, Z., LUKÁŠ, E., DIBLÍK, P., AND LACINA, L., Two-year follow-up of two patients after severe thallium intoxication, **Human & Experimental Toxicology**, v. 28, p. 263–272, 2009.

PETER, A. L. J., VIRARAGHAVAN, T., Thallium: a review of public health and environmental concerns, **Environment International**, v. 31, p. 493– 501, 2005.

PICÓN, D., CARRERO, P., VALERO, M., DE PEÑA, Y., GUTIÉRREZ, L., Improvement in thallium hydride generation using iodide and Rhodamine B, **Talanta**, v.136, p. 136, 2015.

QUEIROLO, F., STEGEN, S., CONTRERAS-ORTEGA, C., OSTAPCZUK, P., QUEIROLO, A., PAREDES, B., Thallium levels and bioaccumulation in environmental samples of northern Chile: Human health risks, **Journal Chilean Chemical Society**, v. 54, p. 464-469, 2009..

RODRIGUEZ-MERCADO, J. J., ;ALTAMIRANO-LOZANO, M. A., Genetic toxicology of thallium, **Drug and Chemical Toxicology**, v. 36, p. 369–383,2013.

SAHA, A., SADHU, H. G., KARNIK, A. B., PATEL, T. S., SINHA,S. N., SAIYED, H. N., Erosion of nails following thallium poisoning: a case report, **Occupational Environmental Medicine**, v.61, p.640–642, 2004.

SHIBATA, Y., YAMAMOTO, T., TAKANO, S., KATAYAMA, W., TAKEDA, T., MATSUMURA, A., Direct comparison of thallium-201 and technetium-99m MIBI SPECT of a glioma by receiver operating characteristic analysis, **Journal of Clinical Neuroscience**, v.16, p.264–269, 2009.

SILVA, A.F., BORGES, A.D.L.G., WELZ, B., VALE, M.G.R., SILVA, M.M., KLASSEN, A., HEITMANN, U., Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector,**Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 841– 850, 2004.

SOUZA, R. A., Avaliação De Metais Em Águas Na Sub- Bacia Hidrográfica Do Rio Ivinhema, Mato Grosso Do Sul. Dissertação Universidade Federal De Mato Grosso Do Sul Centro De Ciências Exatas E Tecnologia Programa De Pós-Graduação Em Tecnologias Ambientais. Campo Grande-Ms, 2007.

STAFF, J. F., COTTON, R. J., WARREN, N. D., MORTON, J., Comparison of urinary thallium levels in non-occupationally exposed people and workers. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 87, p. :275–284, 2014.

SUN, T. W., XU, Q. Y., ZHANG, X. J., WU, Q., LIU, Z. S., KAN, Q. C., SUN, C. Y., and WANG, L. X., Management of thallium poisoning in patients with delayed hospital admission, **Clinical Toxicology**, v. 50, p. 160-160, 2012.

URBANKOVA, K., SOMMER, L., ACTA, M., The microdetermination of thallium by ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. Comparison with integrated-platform graphite atomic absorption spectrometry, **Microchimica Acta**, v. 162: p. 127–132, 2008.

WELZ, B., VALE, MGR, BORGES, DLG et al. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, p.2085–2095, 2007.

WELZ, B.,MAIA, S M., VALE M. G. R., SILVA, M. M., BECKER-ROSS, H., HUANG, M. D., FLOREK, S., HEITMANN, U., Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57 p. 1043–1055, 2002.

XIAO, T., GUHAB, J., BOYLEC, D., LIU, C. Q., CHENA, J. G., XIAO, T., Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China, **The Science of the Total Environment**, v. 318 , p. 223–244, 2004.

XIAO, T., YANG, F., LI, S., ZHENG, B., NING, Z., Review Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective, **Science of the Total Environment**, v.. 421, p. 51-58, 2012.

YUMOTO, T., TSUKAHARA, K.,NAITO, H., A Successfully Treated Case of Criminal Thallium Poisoning, **Journal Of Clinical And Diagnostic Research**, v.11, e. 4, p. OD1-OD2, 2017.

ZEMBRZUSKA, J.,KARBOWSKA, B., Identification of complexes involving thallium(I) and thallium(III) with EDTA and DTPA ligands by electrospray ionization mass spectrometry, **Rapid Communications In Mass Spectrometry**, v. 31,p. 1785-1792

ZHOU, T., FAN, Y., YUAN, F., COOKE, D., ZHANG, X., LI, L., A preliminary investigation and evaluation of the thallium environmental impacts of the unmined Xiangquan thallium-only deposit in Hexian, **Environmental Geology**, v.54, p. 131–145, 2008.