

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DE ESPECTRÔMETRO
DE EMISSÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM
FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO**

Mário Henrique Gonzalez*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio R. Piovezani Rocha (CENA/USP)

***Bolsista CNPq**

São Carlos – SP
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G643ca

Gonzalez, Mário Henrique.

Construção e aplicação analítica de espectrômetro de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio / Mário Henrique Gonzalez. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

101 f.

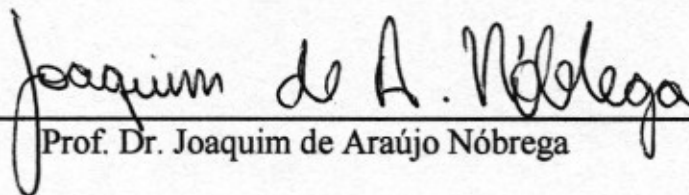
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química analítica. 2. Atomização eletrotérmica. 3. Filamento de tungstênio. 4. Espectrometria de emissão atômica. 5. WCAES. I. Título.

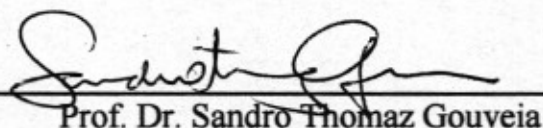
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

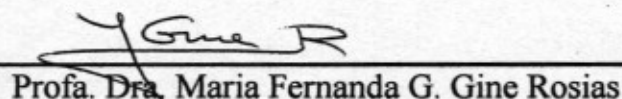
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Mario Henrique Gonzalez, realizada em 04 de fevereiro de 2011:


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira


Prof. Dr. Sandro Thomaz Gouveia


Profa. Dra. Leticia Malta Costa


Profa. Dra. Maria Fernanda G. Gine Rosias

*Às pessoas mais importantes da minha vida:
Meus pais Alzira e João, e minha grande família!*

DEDICAO

*"Quanto mais as pessoas acreditam em uma coisa, quanto mais se dedicam a elas,
mais podem influenciar no seu acontecimento"*

Dóu Edén

*"Superação é ter a humildade de aprender com o passado, não se conformar com o
presente e desafiar o futuro"*

Hugo Bethlem

*"Sucesso é o resultado da prática constante de fundamentos e ações vencedoras. Não
há nada milagroso no processo, nem sorte envolvida. Amadores aspiram, profissionais
trabalham"*

Bell Russel

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pela amizade, pela prontidão durante todo o desenvolvimento do trabalho, pelas ideias, sugestões e paciência. Tenho uma frase de agradecimento: “As palavras comovem, os escritos permanecem, mas os exemplos arrastam”. Muito obrigado por todos os ensinamentos e por acreditar em mim.

Ao Prof. Dr. Bradley Todd Jones por me possibilitar o estágio no exterior e vivenciar essa experiência. Ao Prof. Bradley e à Wake Forest University meus sinceros agradecimentos.

Ao Dr. George Luís Donati pela amizade, por todo aprendizado na técnica, pelas valiosas discussões e paciência inicial. Obrigado por toda ajuda durante meu trabalho na Wake Forest. Muito obrigado.

À Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira pela amizade, disponibilidade e pelas sugestões dadas. Uma verdadeira amiga e presença permanente durante toda minha formação no GAIA.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pela amizade e ajuda em todos os momentos.

A todos os amigos, atuais e ex-integrantes do GAIA, alguns separados apenas pela distância, pelas horas de convívio, pelo aprendizado, pelo trabalho em grupo, pelos diversos cafés e almoços e, principalmente, pelas nossas festas e viagens.

Ao Theodoro Monteleone de Oliveira pela amizade e presença desde o início do trabalho. Agradeço todos os momentos de convívio e pelo companheirismo.

À M. Sc. Luana Novaes Santos pela grande amizade, ajuda e pelo caráter indiscutível. Que prazer foi conhecê-la neste período de pós-graduação e sermos amigos! Um abraço especial em Monise Fernanda Moura, aluna de iniciação científica.

Às secretárias Ariane Gonzalez, Cristina A. Motta e Luciani G. Juarez - do Programa de Pós-Graduação em Química, ao Sr. Edilson de Almeida da oficina mecânica e ao Sr. Ademir A. Sertori – hialotécnico do Departamento de Química da UFSCar.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa nº 2007/51448-0.

A todos que indiretamente participaram durante o desenvolvimento do trabalho.

Principalmente a Deus por todas as oportunidades em minha vida!

Lista de Tabelas

TABELA 2.2.1 - Medidas de emissão atômica com atomização eletrotérmica empregando filamento de tungstênio – parâmetros instrumentais.....	18
TABELA 4.4.1 - Teores certificados dos materiais de referência.....	28
TABELA 5.1.1 - Programa de aquecimento utilizado no forno micro-ondas para amostras de solo e liga metálica.....	39
TABELA 5.1.2 - Programa de aquecimento utilizado no forno micro-ondas para amostras de medicamentos.....	39
TABELA 5.3.1 - Condições operacionais do ICP OES.....	41
TABELA 6.1.1 - Linhas de emissão para Cobalto segundo NIST.....	44
TABELA 6.1.2 - Intensidades de sinal nos comprimentos de onda de 340,51; 344,36; 345,35 e 350,22 nm aplicando-se tensões de 13, 14 e 15 V.....	47
TABELA 6.1.3 - Níveis das variáveis estudados no planejamento experimental.....	49
TABELA 6.1.4 - Programa de aquecimento otimizado para medidas de Co.....	51
TABELA 6.1.5 - Intensidades de sinal obtidas em 340,51; 344,36; 345,35 e 350,22 nm, com tensão aplicada de 14 V, vazão do gás de proteção/atomização em 0,9 L/min e 200 ms de tempo de integração.....	52
TABELA 6.1.6 - Teores médios e desvio padrão de cobalto para amostras de medicamentos e liga metálica (n=5).....	54
TABELA 6.1.7 - Percentuais de interferências em WCAES sobre o sinal de cobalto para soluções contendo iguais concentrações do analito e concomitante (n=4).....	62
TABELA 6.2.1 - Programa de aquecimento empregado nas determinações de Co.....	64
TABELA 6.2.2 - Parâmetros de desempenho na determinação de Co por WCAES.....	71

TABELA 6.3.1 - Programa de aquecimento empregado na determinação de Mn.....	72
TABELA 6.3.2 - Parâmetros de desempenho para medidas de Mn por WCAES.....	74
TABELA 6.4.1 - Linhas de emissão de manganês segundo pesquisa ao NIST.....	75
TABELA 6.4.2 - Intensidades de emissão em 403,07; 403,31 e 403,45 nm aplicando-se 11, 12, 13 e 14 V de tensão.....	77
TABELA 6.4.3 - Programa de aquecimento empregado na determinação de Mn.....	78
TABELA 6.4.4 - Intensidades de sinal líquido para Mn por WCAES.....	81
TABELA 6.4.5 - Parâmetros de desempenho na determinação de Mn por WCAES.....	82
TABELA 6.4.6 - Teores determinados de manganês por WCAES e por ICP OES.....	83
TABELA 6.4.7 - Percentuais de interferências em WCAES sobre o sinal de manganês para soluções contendo idênticas concentrações do analito e concomitante.....	88

Lista de Figuras

FIGURA 2.2.1 - Diagrama esquemático do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio (RUST <i>et al.</i> 2006).....	15
FIGURA 4.2.1 - Diagrama instrumental empregado nas medidas realizadas na Wake Forest University.....	26
FIGURA 4.5.1 - Dispositivos para construção do protótipo.....	29
FIGURA 4.5.2 - Diagrama esquemático do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio.....	29
FIGURA 4.5.3 - Dimensões do forno de borossilicato e do eletrodo de cobre para o filamento de tungstênio.....	30
FIGURA 4.5.4 - Visões lateral e frontal do forno com filamento de tungstênio.....	30
FIGURA 4.5.5 - Espectrômetro e detector CCD – Ocean Optics.....	31
FIGURA 4.5.6 - Protótipo do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio.....	32
FIGURA 4.5.7 - Distribuição da solução na superfície do filamento de tungstênio.....	33
FIGURA 4.5.8 - Possibilidades de posicionamento do filamento de W em relação à fenda de entrada do espectrômetro: horizontal (A) e vertical (B).....	34
FIGURA 6.1.1 - Posicionamento do filamento de W em relação à fenda de entrada do espectrômetro: horizontal (1) e vertical (2).....	46
FIGURA 6.1.2 - Intensidades obtidas nos 4 comprimentos de onda avaliados para tensões aplicadas de 13, 14 e 15 V.....	46
FIGURA 6.1.3 - Perfis de atomização para soluções contendo 50 e 100 mg/L de cobalto.....	47
FIGURA 6.1.4 - Perfis da intensidade de sinais de emissão de soluções contendo 50 e 100 mg/L de cobalto.....	48

- FIGURA 6.1.5** - Gráficos de superfície de resposta para as variáveis vazão do gás e tensão aplicada para solução de 10 mg/L de cobalto.....50
- FIGURA 6.1.6** - Curvas analíticas de calibração para soluções de cobalto por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES).....52
- FIGURA 6.1.7** - Espectros obtidos para as soluções analíticas de cobalto por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES) no comprimento de onda 345,36 nm.....53
- FIGURA 6.1.8** - Espectros obtidos para amostra de medicamento A por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340,0 – 352,0 nm.....54
- FIGURA 6.1.9** - Espectros obtidos para amostra de medicamento B por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340 – 352 nm.....55
- FIGURA 6.1.10** - Espectros obtidos para amostra de liga metálica por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340 – 352 nm.....56
- FIGURA 6.1.11** - Porcentagens de interferências de soluções 5,0 mg/L de Al, K, Mg, Mn, Na e Ni nos sinais de cobalto 5,0 mg/L.....58
- FIGURA 6.1.12** - Porcentagens de interferências de soluções 10 mg/L de Al, K, Mg, Mn, Na e Ni nos sinais de cobalto 10 mg/L.....59
- FIGURA 6.2.1** - Cella de atomização (A) e (B) e altura de observação (indicada pelo ponto preto).....63
- FIGURA 6.2.2** - Diagrama com os níveis das variáveis estudadas (A) e gráfico de superfície de resposta (B).....66
- FIGURA 6.2.3** - Espectro da solução 4,0 mg/L de cobalto com sinal de fundo corrigido. As 5 linhas de emissão usadas para quantificação são designadas por **A** – 340,5 nm; **B** – 341,2 nm; **C** – 345,4 nm; **D** – 347,4 nm e **E** – 350,2 nm.....67

- FIGURA 6.2.4** - Efeitos dos concomitantes Al, Fe, Mn, Ni e V nos sinais de Co por WCAES. (A) Co em 345,4 nm; (B) Co em 346,6 nm e (C) Somatória dos sinais em 340,5; 341,2; 345,4; 347,4 e 350,2 nm. Em (B) Fe² e Al² estão fora da escala com 151 e 240% de interferência, respectivamente.....69
- FIGURA 6.3.1** - (A) Intensidades obtidas em cada altura de observação; (B) visão do filamento em relação à entrada do espectrômetro e (C) sinais obtidos e respectivas intensidades na posição (B).....73
- FIGURA 6.4.1** - Alturas de observação avaliadas: (A) vertical e (B) horizontal...75
- FIGURA 6.4.2** - Intensidades de emissão para tensões aplicadas de 11, 12, 13 e 14 V.....76
- FIGURA 6.4.3** - Perfis dos espectros do branco e das soluções analíticas contendo Mn nas concentrações de 0,5; 1,0; 5,0; 10; 25 e 100 mg/L.....79
- FIGURA 6.4.4** - Curvas analíticas para manganês obtidas por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio (WCAES).....80
- FIGURA 6.4.5** - Curvas analíticas obtidas com a estratégia de somatória de linhas: (A) com os três comprimentos de onda e (B) com a somatória das intensidades de sinais.....81
- FIGURA 6.4.6** - Espectros de emissão para digeridos de lodo industrial (A), solo (B) e liga metálica (C) obtidos por WCAES entre 403,0 e 406,0 nm.....84
- FIGURA 6.4.7** - Gráficos de interferentes para soluções de Mn 5 mg/L nos comprimentos de onda de (A) 403,07; (B) 403,31 e (C) 403,45 nm.....85
- FIGURA 6.4.8** - Gráficos de interferências para soluções de Mn 10 mg/L nos comprimentos de onda de (A) 403,07; (B) 403,31 e (C) 403,45 nm.....86
- FIGURA 6.4.9** - Gráficos de interferências para soluções de Mn 50 mg/L nos comprimentos de onda de (A) 403,07; (B) 403,31 e (C) 403,45 nm.....87

Resumo

CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DE ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

Este trabalho de tese teve duas linhas de desenvolvimento baseadas em medidas de emissão atômica com filamento de tungstênio. A primeira etapa envolveu a construção de um espectrômetro de emissão atômica com filamento de tungstênio com monocromador associado a um arranjo de dispositivos de carga acoplada como sistema de detecção. A medida de emissão por nuvens atômicas geradas por atomização/excitação eletrotérmica no filamento de tungstênio foi avaliada. Foram otimizadas as condições instrumentais para medidas dos sinais transientes de emissão, sendo que a posição do filamento com relação à fenda de entrada do monocromador, a transferência da radiação emitida pela nuvem atômica até o monocromador e a sensibilidade do arranjo de detectores são parâmetros críticos a serem avaliados. Tendo estabelecido as condições instrumentais para medidas dos sinais transientes de emissão, foram desenvolvidos procedimentos para a determinação de Co e Mn. Nessa etapa avaliou-se sistematicamente a ocorrência de interferências decorrentes do caráter não isotérmico do atomizador. Para cobalto, os valores de limite de detecção (LOD) foram entre 0,33 – 0,48 mg/L e repetibilidade de 4,3 – 6,5 %. Na presença de Ni, interferências espectrais foram observadas na determinação de Co. Para manganês, os parâmetros de desempenho foram LOD de 0,54 – 0,65 mg/L e RSD entre 5,9 – 6,5 %. Com o uso da somatória de intensidades de sinais o valor de LOD foram 0,17 mg/L e RSD 1,7%. As interferências mais acentuadas para Mn ocorreram na presença de Al, Ca e Na. O procedimento desenvolvido foi aplicado para amostras de medicamentos e liga metálica. A exatidão foi determinada empregando dois materiais de referência certificados: solo San Joaquin (NIST 2709) e lodo industrial (NIST 2782). Os resultados empregando WCAES foram concordantes com os obtidos por ICP OES para um nível de confiança de 95 %. O WCAES é um equipamento de baixo custo e simples para executar a análise baseada em medidas da emissão, mas exige o desenvolvimento de procedimentos analíticos apropriados para que haja o controle de problemas inerentes às interferências matriciais.

Abstract

CONSTRUCTION AND ANALYTICAL APPLICATION OF A TUNGSTEN COIL ATOMIC EMISSION SPECTROMETER

This thesis has two lines of development based on measurements of atomic emission using a tungsten coil electrothermal atomizer. The first line dealt with the construction of a tungsten coil atomic emission spectrometer (WCAES) with a portable monochromator connected to an array of charge-coupled devices as the detection system. Afterwards, the measurement of atomic emission by clouds generated by electrothermal atomization/excitation in a tungsten coil was evaluated. Instrumental conditions for measurements of transient emission signals, such as the position of the coil related to the entrance slit of the monochromator, the transfer of emitted radiation by the decay of excited atoms, and the sensitivity of array detectors, were critically evaluated. After establishing the instrumental conditions, the measurements of transient emission signals for Co and Mn were studied and applied for the determination of these metals. In this step, the occurrence of interferences due to the non-isothermal character of the open atomizer was systematically evaluated. The limits of detection (LOD) were approximately 0.33 to 0.48 mg/L for different cobalt emission lines and relative standard deviations (RSD) typically varied from 4.3 to 6.5 %. Spectral interferences were observed in the presence of Ni. For Mn, the performance parameters were LOD 0.54 to 0.65 mg/L and RSD 5.9 to 6.5 %. Using a strategy based on the summation of signals, LOD was 0.17 mg/L and RSD 1.7 %. Spectral interferences were observed in the presence of Al, Ca and Na. The developed methods were applied for accurate determination of Co and Mn in medicines and industrial alloy samples. Accuracy was determined with two certified reference materials: San Joaquin soil (NIST 2709) and industrial sludge (NIST 2782). Results obtained by WCAES were in agreement with ICP OES at a 95 % confidence level. The WCAES is simple and low cost equipment for performing analysis based on emission measurements, but requires the development of tailored analytical procedures for controlling matrix interferences.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Emprego de Filamento de Tungstênio em Espectrometria de Absorção Atômica – Desenvolvimento da Instrumentação Analítica.....	8
2.2 Espectrometria de Emissão Atômica Empregando Filamento de Tungstênio – Desenvolvimento Cronológico	12
2.3 Sobre a relevância da determinação de Mn e Co.....	19
3. OBJETIVOS.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Instrumentação – DQ / UFSCar.....	24
4.2 Instrumentação – Wake Forest University	25
4.3 Soluções e Mistura Gasosa.....	26
4.4 Amostras e Materiais de Referência Certificados.....	27
4.5 Montagem, Desenvolvimento e Testes Preliminares do Protótipo (DQ / UFSCar)	29
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
5.1 Preparo das Amostras Empregando Radiação Micro-ondas.....	38
5.2 Extração para Lodo de Esgoto	40
5.3 Determinação de Co e Mn por ICP OES	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Avaliação do Comportamento Eletrotérmico e Determinação de Cobalto em Medicamentos e Liga Metálica	44
6.2 Emprego da Somatória de Intensidades de Sinais para a Determinação de Cobalto em Amostras de Água.....	63
6.3 Potencialidades da WCAES para a Determinação de Manganês - Otimização Experimental.....	72
6.4 Determinação de Manganês por WCAES em Amostras de Solo, Lodo de Esgoto Industrial e Liga Metálica.....	75
7. CONCLUSÃO	91
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Medidas de emissão são realizadas com vários propósitos. O comprimento de onda das linhas espectrais emitidas traz informações sobre a estrutura de átomos e moléculas. Por outro lado, as intensidades relativas das linhas e bandas espectrais são usadas para análises quantitativas. A espectrometria de emissão em chama (FES) foi introduzida por Kirchhoff e Bunsen no final do século XIX para análise qualitativa de elementos metálicos. A análise química quantitativa foi introduzida por Lundegardh entre 1929 e 1934, empregando um detector foto-elétrico e um dispositivo de leitura direta para a determinação de potássio em amostras agrônômicas (ALKEMADE *et al.* 1982).

Para obtenção de espectros de emissão atômica pode-se empregar diferentes fontes de excitação. O plasma acoplado indutivamente (ICP), o plasma de corrente contínua (DCP), o plasma induzido por micro-ondas (MIP) e por descarga induzida (GD) podem ser aplicados e as temperaturas típicas alcançadas são da ordem de 2000 – 6000 °C. As chamas químicas (1700 – 3150 °C), arco elétrico (4000 – 5000 °C), centelha elétrica e atomizadores eletrotérmicos (ETV - 1200 – 3000 °C) também podem ser empregados como atomizadores. As altas temperaturas e estabilidade alcançadas pelos plasmas acoplados indutivamente ampliam a capacidade analítica das chamas químicas convencionais, possibilitando determinações multielementares de cerca de 70 elementos. A principal desvantagem dessa fonte de excitação é o elevado custo para aquisição e manutenção (HARRIS, 1995).

A determinação de baixas concentrações de metais cada vez mais é efetuada usando técnicas multielementares, tais como espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma induzido (ICP-MS). Entretanto, para muitas aplicações analíticas dependendo do número de amostras e analitos, essas técnicas ainda apresentam elevados custos de aquisição, manutenção e operação. Uma alternativa de baixo custo para a execução dessas análises é o emprego de um atomizador eletrotérmico como fonte de excitação.

Um atomizador deve ter temperatura suficientemente alta para promover mudanças na forma química de substâncias, gerando uma nuvem contendo diferentes espécies químicas. A nuvem contendo átomos e íons nos estados fundamental e excitado pode ser medida através de processos de absorção ou de emissão de radiação ou ainda por transferência dos íons para um espectrômetro de massa. Dependendo da temperatura e da complexidade química do meio, essa nuvem também contém moléculas no estado fundamental e excitado.

As características ideais para um atomizador eletrotérmico incluem elevado ponto de fusão, alta pureza, ductibilidade, facilidade de fabricação em diferentes formas (fios, filamentos, barra e etc.), alta razão de aquecimento, estabilidade química e física, inércia sob altas temperaturas e elevada durabilidade (HOU e JONES, 2002).

Os dispositivos metálicos podem ser empregados como vaporizadores eletrotérmicos (ETV), nos quais a nuvem é vaporizada a partir da superfície do metal e atomizada em outra fonte de excitação, e também como atomizadores eletrotérmicos oferecendo energia suficiente para esse processo. (RUST *et al.* 2009).

Os primeiros dispositivos empregados para medidas de emissão atômica foram à base de grafite. O forno de grafite foi primeiramente estabelecido em medidas envolvendo absorção atômica, sendo considerada uma das estratégias mais sensíveis para análise elementar (SLAVIN, 1987). Por outro lado, quando atomizadores de grafite foram empregados em medidas de emissão atômica, observou-se a ocorrência de severas interferências espectrais devido ao sinal de fundo. Contudo, devido à possibilidade de determinações multielementares, medidas de emissão atômica podem ser vantajosas minimizando-se a emissão do sinal de fundo. Os primeiros trabalhos abordando esses aspectos foram apresentados por MOLNAR *et al.* 1975 e OTTAWAY *et al.* 1975.

Entretanto, devido à intensa emissão do sinal de fundo nas regiões ultravioleta e visível e a necessidade de uma fonte de alta potência, outros elementos foram empregados como atomizadores em substituição ao tubo de

grafite. Os atomizadores constituídos de platina têm sido pouco utilizados devido ao baixo ponto de fusão (2045 °C), o que restringe seu uso para a atomização de elementos mais voláteis, porém apresenta boas características quanto à resistência ao ataque ácido e à oxidação pelo oxigênio em temperaturas elevadas. Tântalo também foi empregado como atomizador eletrotérmico, porém esse metal se torna quebradiço após sucessivos ciclos de aquecimento-resfriamento (NÓBREGA *et al.* 1995).

Muitos trabalhos empregam filamento de tungstênio e as principais características favoráveis são: a) não formação de carbetos; b) elevada vida útil; c) rápido aquecimento empregando uma fonte elétrica de baixa potência; d) menor emissão de radiação nas regiões do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (RIBEIRO *et al.* 2002); e) baixo custo de aquisição; f) baixo consumo de energia; g) possibilidade de alcançar temperaturas na faixa de 3200 °C; h) não ocorrência de efeito de memória, pois a superfície do metal não é porosa e i) não necessidade de refrigeração e amostrador automático (BERNDT *et al.* 1998 e GINÉ *et al.* 1993). O tungstênio apresenta o maior ponto de fusão (3407 °C) e a menor pressão de vapor entre todos os metais (EMSLEY, 1989 e WEAST, 1989). Apresenta alta resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácido fluorídrico e nítrico ou por fusão alcalina oxidante (COTTON e WILKINSON, 1982).

O tungstênio apresenta baixo calor específico ($0,133 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e o filamento de 150 W tem pequena massa (0,1 g). Considerando-se a pequena massa e o baixo calor específico, o filamento de tungstênio apresenta uma taxa de aquecimento da ordem de 30 K ms^{-1} , mesmo empregando fontes de baixa potência (150 W). Apenas como comparação, o tubo de grafite tem uma taxa de aquecimento da ordem de 2 K ms^{-1} empregando fontes elétricas com potência entre 2000 e 3000 W. Uma alta taxa de aquecimento na etapa de atomização possibilita uma rápida formação e expulsão da nuvem atômica, sendo o tempo de residência mais curto e, conseqüentemente, exigindo um sistema de detecção para os sinais transientes com resposta rápida (LUCCAS, 1999).

O principal fator que limita o emprego do filamento de tungstênio para determinações analíticas quantitativas é a não isothermicidade do

atomizador. O caráter não isotérmico possibilita a ocorrência de interferências devido aos processos de recombinação na etapa de atomização. QUEIROZ *et al.* (2002) realizaram medidas de temperaturas da fase gasosa e da superfície metálica para um atomizador eletrotérmico com filamento de tungstênio. Esse estudo evidenciou gradientes de temperaturas de até 1000 °C entre a fase gasosa e a superfície do filamento dependendo da tensão aplicada e da altura de observação. Medidas de temperatura evidenciaram gradientes de temperatura no sentido horizontal na região onde é formada a nuvem atômica (OLIVEIRA *et al.* 1997).

Atomizadores metálicos, tais como molibdênio e tungstênio, não são comuns em espectrometria de emissão atômica. Esses dispositivos requerem adição de H₂ e argônio como gás de purga, protegendo o metal de processos de oxidação, melhorando a precisão e ampliando a vida útil do atomizador. NEWTON e DAVIS (1995) mostraram que a adição de 20 % v/v de hidrogênio ao gás de purga (nitrogênio ou argônio) aumentava a vida útil do filamento, reduzia processos de absorção não atômica e diminuía interferências químicas. Esses autores também observaram que a ocorrência de interferências dependia do programa de aquecimento. SUZUKI e OHTA (1982) abordaram esses mesmos aspectos, ressaltando a proteção do atomizador da oxidação causada por traços de oxigênio na câmara de atomização.

Assim, pode-se constatar pela literatura que atomizadores eletrotérmicos são comumente empregados em espectrometria de absorção (AAS) e fluorescência atômica (AFS). A quase totalidade dos estudos com atomizadores metálicos envolveu medidas de absorção atômica, sendo que poucos estudos realizados no Japão investigaram o uso de tubos de molibdênio (SUZUKI e YAMAKITA, 1981; SUZUKI e OHTA, 1982 e OHTA, 1987) ou de tungstênio (SUZUKI e OHTA *et al.* 1985 e SUZUKI *et al.* 1991) para medidas de emissão atômica.

As principais limitações observadas para medidas de absorção/emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio são a falta de um equipamento comercial, não-isotermicidade e a ocorrência de interferências. (OLIVEIRA *et al.* 2000, NÓBREGA, 2000 e

QUEIROZ *et al.* 2002). Por outro lado, o atrativo das medidas de emissão reside na possibilidade de construção de um equipamento ainda mais simples que o empregado em medidas de absorção, sem a necessidade de uma fonte de radiação e respectiva fonte de alimentação. O limitado interesse por medidas de emissão atômica pode ser justificado pela saturação do detector, no passado geralmente constituído por uma válvula fotomultiplicadora, devido à intensa emissão de radiação pelo tubo metálico mantido sob temperaturas de até 3000° C na etapa de atomização.

No Capítulo 2, será apresentada uma revisão bibliográfica abordando o uso dos dispositivos construídos usando um filamento de tungstênio em análises espectrométricas e um estudo cronológico das aplicações em medidas de emissão atômica.

Capítulo 2

REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emprego de Filamento de Tungstênio em Espectrometria de Absorção Atômica – Desenvolvimento da Instrumentação Analítica

O emprego do filamento de tungstênio como atomizador decorreu principalmente de suas propriedades físico-químicas, mas também contribuiu o fato desse ser um componente fabricado industrialmente, o que lhe assegura boa precisão na fabricação, baixo custo e facilidade de aquisição (RIBEIRO *et al.* 2002). O filamento de tungstênio pode ser empregado como atomizador eletrotérmico e como vaporizador eletrotérmico em espectrometria atômica por plasma.

Na década de 70, iniciaram-se os esforços para o desenvolvimento de um espectrômetro de absorção atômica com um filamento de tungstênio como atomizador eletrotérmico (PIEPMEIER e WILLIAMS 1972; PIEPMEIER *et al.* 1976; LUND *et al.* 1974). A baixa potência desses filamentos (24 W) e as limitações eletrônicas para a aquisição de rápidos sinais transientes dificultaram maiores avanços.

Um atomizador de filamento de tungstênio comercial para espectrometria de absorção atômica foi descrito por PIEPMEIER e WILLIAMS (1972). Nesse trabalho foram empregados filamentos de tungstênio (24 V) de lâmpadas comerciais para atomização eletrotérmica de soluções aquosas contendo íons de Ag, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Sr. Para um volume de 3 µL de solução foram aplicados 0,46 V por 20 s para evaporação do solvente, seguida de 4,0 V por 60 s para atomização.

PIEPMEIER *et al.* (1976) aperfeiçoaram a primeira versão desenvolvendo um circuito de processamento de sinais para eliminação do sinal de fundo e para integração do sinal transiente. A integração dos sinais transientes de absorbância aperfeiçoou os limites de detecção e a linearidade da curva analítica. Os limites de detecção obtidos foram de 9 pg Ag, 1 pg Ca, 2 pg Cu e 5 pg Mg.

Entre 1979 e 1981, uma série de três trabalhos descreveu o uso de tubo de tungstênio para ETAAS. O design e o desempenho do atomizador foram descritos no primeiro trabalho (SYCHRA *et al.* 1979), tendo sido avaliados as massas características para elementos de diferentes volatilidades, os limites de detecção instrumental, o efeito da composição do gás de purga, a reprodutibilidade e a vida útil. Os processos de formação da nuvem atômica no atomizador metálico também foram investigados (VYSKOCILOVÁ *et al.* 1979), sendo que a dissociação térmica de óxidos e hidróxidos metálicos, seguida de sua redução e posterior atomização foi dependente da atmosfera (Ar ou Ar:H₂) e das características do analito. Püschel *et al.* (1981) descreveram um novo design para o atomizador de tungstênio com circuitos de temperatura adicionados à fonte de potência. O desenvolvimento de um sistema rápido de aquecimento controlado possibilitou um aumento do desempenho analítico para elementos de diferentes volatilidades (Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Ge, Li, Ni, Ti e V).

A dissociação térmica e redução dos óxidos de terras raras (REE) foram estudadas por KRAKOVSKÁ (1990). Vários parâmetros experimentais, tais como a razão do aumento da temperatura na atomização, tempos e valores das temperaturas de decomposição e atomização, vazões de argônio e hidrogênio e efeitos de interferentes na atomização das REE foram estudados. Após o ajuste das melhores condições, os valores da massa característica foram determinados e o desempenho foi comparável ao de um forno de grafite recoberto com tântalo e tungstênio.

O mesmo grupo de SYCHRA em 1991 descreveu uma nova versão do atomizador de tungstênio aquecido transversalmente. O WETA-90 melhorou o desempenho do sistema anterior (WETA 82). O tubo de tungstênio se caracterizava pela distribuição homogênea da temperatura ao longo e na circunferência do tubo, isotermicidade espacial e temporal, ausência de efeito de memória para elementos que formavam carbetos, alta sensibilidade e baixa interferência matricial.

Posteriormente, os estudos foram retomados a partir do trabalho publicado por BERNDT e SCHALDACH (1998) usando um filamento de tungstênio de 150 W adaptado em um espectrômetro de absorção atômica com

capacidade para medidas de rápidos sinais transientes originados por nuvens atômicas geradas por atomização eletrotérmica. Os principais atrativos demonstrados para esse atomizador foram o baixo custo e a elevada sensibilidade, sendo essa comparável com os sistemas que empregavam tubo de grafite para medidas de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Eu, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Ti e V.

A determinação de cádmio em materiais biológicos (GINÉ *et al.* 1993), bário em águas de rios (SILVA *et al.* 1994), a aplicação analítica para determinação de Cd, Cr, Co, Ni e Pb em amostras líquidas (BRUHN *et al.* 1995) e a separação e pré-concentração de Pb usando sistema em fluxo (SILVA *et al.* 1996) foram descritos empregando o sistema de atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio e medidas de absorção atômica.

BATCHELOR *et al.* (1998) descreveram um sistema portátil para determinação de Cd. Nesse instrumento a fonte de potência era uma bateria automotiva de 12 V. Um dispositivo de carga acoplada (CCD) foi empregado e controlado por um computador para a detecção e tratamento de sinais. Usando esse equipamento obteve-se um limite de detecção de 3 µg/L (60 pg) para um volume de solução de 20 µL. A exatidão nas medidas de cádmio em amostras de solo, urina e água foi maior do que 90 %, apresentando desvios padrão relativos menores que 10 %.

Um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio simples, de baixo custo e multielementar foi desenvolvido por WAGNER *et al.* (1998). A viabilidade da técnica foi comprovada para os elementos Cd, Pb e Cu. A correção do sinal de fundo usando linha vizinha também foi implementada com sucesso.

A determinação de Al em fluídos de hemodiálise (LUCCAS *et al.* 1999), a determinação simultânea de Cu, Cd e Pb em águas (SALIDO *et al.* 1999), a influência de Na, K, Ca e Mg sobre a determinação de Pb (OLIVEIRA *et al.* 2000) e a investigação termogravimétrica dos mecanismos de decomposição de Pb na superfície do filamento (SANTOS *et al.* 2000) foram avaliadas com emprego de filamento de tungstênio como atomizador. Esses trabalhos descreveram as potencialidades da técnica, os efeitos relacionados aos

processos de atomização e as primeiras evidências do processo envolvendo a formação dos átomos e precursores de atomização na determinação de Pb.

Um estudo mais detalhado sobre os mecanismos de atomização de Cd em atomizadores de tungstênio foi apresentado por KRAKOVSKÁ e REMETEIOVÁ em 2000. A ocorrência de reações em fase homogênea e em fase heterogênea foi demonstrada. As reações de formação dos precursores metálicos ou seus óxidos foram descritas em função dos valores da energia de Gibbs.

O uso de modificadores químicos em atomizadores metálicos foi descrito por NÓBREGA *et al.* (2004). Uma breve revisão foi apresentada sobre os modificadores químicos testados para atomizadores de tubos de molibdênio ou de tungstênio. Os autores enfatizaram que ainda não se tem um claro entendimento sobre a ação dos modificadores químicos nos atomizadores metálicos.

O uso de uma fonte contínua e suas características analíticas foram discutidas por RUST *et al.* (2005) e sua aplicação para a determinação de Zn foi avaliada por NÓBREGA *et al.* (2006). Esses estudos evidenciaram uma baixa sensibilidade quando comparados com fonte de linhas. O instrumento apresentou capacidade para portabilidade, custo relativamente baixo e fácil manuseio pelo operador.

Vários trabalhos na literatura descreveram a potencialidade do uso de dispositivos de tungstênio para espectrometria atômica. HOU *et al.* (2000) descreveram suas potencialidades e aplicações em absorção, emissão e fluorescência atômica, além do emprego de tungstênio em vaporização eletrotérmica. Em outro artigo de revisão de HOU e JONES (2000), descreveram o uso de tungstênio em espectrometria de absorção atômica para análises em campo, demonstrando a potencialidade da técnica para monitoramento ambiental e controle de processos industriais, além da característica de portabilidade. Os mesmos autores relataram, em 2001, a versatilidade dos dispositivos de tungstênio em técnicas espectrométricas para aplicações em química analítica.

2.2 Espectrometria de Emissão Atômica Empregando Filamento de Tungstênio – Desenvolvimento Cronológico

O número de trabalhos descrevendo atomizadores metálicos como fonte para espectrometria de emissão atômica é limitado. Essa fonte de atomização produz um nível elevado de sinal de fundo, porém a magnitude do sinal de fundo é inferior aquele gerado em tubos de grafite na região ultravioleta-visível. Por outro lado, o caráter não isotérmico e, conseqüentemente, a baixa temperatura da fase gasosa, características de atomizadores abertos, podem dificultar a geração de sinais de emissão significativos em nuvens contendo baixas populações de átomos excitados.

Considerando-se a alta taxa de aquecimento apresentada pelo tungstênio e a rápida formação da nuvem atômica, sistemas de detecção de resposta rápida devem ser empregados para medidas dos sinais de emissão, antes da saturação do detector. Essa separação temporal entre os sinais do analito e de fundo propicia medidas dos sinais de emissão atômica com limitada contribuição dos sinais de fundo, sendo que o sinal líquido pode ser facilmente obtido por subtração do fundo espectral. Isso resulta em um aumento da razão sinal/ruído. Filamentos de tungstênio podem ser aquecidos a partir de uma fonte de baixa potência (150 W) e não necessita de um sistema de refrigeração, o que possibilita o desenvolvimento de equipamento portátil dependendo do sistema óptico e detector usados.

A medida de sinais transientes tornou-se menos crítica nos equipamentos produzidos a partir da década de 80, com constantes de tempo inferiores a 50 ms. A técnica de atomização eletrotérmica tem aproximadamente 50 anos, entretanto nos primeiros 20 anos seu desenvolvimento e aplicação foi bastante restrito. Posteriormente, com a disponibilidade de novos dispositivos ópticos e eletrônicos, os atomizadores de tungstênio demonstraram suas potencialidades e versatilidade.

SUZUKI *et al.* (1981) e SUZUKI e OHTA (1982) propuseram a medida de sinais de emissão atômica de Ba e Sr para nuvens atômicas geradas em um tubo de molibdênio. Nos dois trabalhos, os autores ressaltaram o caráter

preliminar dessas medidas e a necessidade de estudos posteriores. Apesar do caráter fechado desse atomizador, esses dados preliminares evidenciaram a ocorrência de interferências.

Em seguida, os tubos de tungstênio foram descritos e mostraram-se mais resistentes às altas temperaturas comparativamente àqueles construídos com molibdênio. SUZUKI *et al.* (1985) desenvolveram um equipamento similar ao proposto com tubos de molibdênio, porém empregando o atomizador de tungstênio e a adição de H₂ no gás de purga. Cobre, Cr, Cs, Ga, In, K, Li, Mn, Rb e Yb foram avaliados empregando-se 2310 °C na etapa de atomização. A adição de H₂ aumentou os sinais de emissão para K, Rb e Yb. Os autores ressaltaram o aumento na reprodutibilidade das medidas na presença de H₂ usado em combinação com Ar. Limites de detecção da ordem de ng foram obtidos e os sinais transientes foram adquiridos em altura de pico.

OHTA *et al.* (1991) determinaram Li por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica empregando tungstênio como atomizador. Os autores empregaram nitrato de lantânio como modificador químico para eliminar interferências causadas por Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb e Zn. A determinação de Li foi realizada em 1 µL de solução que foi seca sob temperatura de 90 °C por 10 s, pirolisada em 300 °C por 20 s e atomizada sob temperatura de 2350 °C. A presença do modificador reduziu as interferências na determinação de Li em amostras de fígado bovino, tecido de ostras e amostras de plantas. O procedimento apresentou recuperações superiores a 91 %.

Em 2000, um filamento de tungstênio foi empregado para determinação de Cd usando a espectrometria de emissão por transferência metaestável (SATO *et al.* 2000). Nessa técnica há outra fonte de excitação além do atomizador eletrotérmico, então o filamento funciona tecnicamente como um vaporizador. As espécies são vaporizadas por um filamento de W e transportadas para uma célula de reação por um fluxo de Ar. A reação ocorre na presença de nitrogênio e, em seguida, é realizada a determinação. Um volume de 5 µL de solução e tensão aplicada de 16 V foi empregada na etapa de atomização. O LOD obtido para Cd foi de 5 pg. A sensibilidade do método

decreceu aproximadamente 6 vezes quando o filamento de tungstênio foi trocado por uma barra de Ta.

Sinais inesperados de emissão durante experimentos de absorção atômica foram descritos por RUST et al. (2005) em um espectrômetro de absorção atômica empregando fonte de xenônio, detector de carga acoplada (CCD) e espectrômetro Czerny-Turner de alta resolução. Esses sinais não eram esperados devido à baixa temperatura da fase gasosa no atomizador aberto. O fenômeno foi explorado para medidas de emissão e a nova técnica foi denominada espectrometria de emissão atômica com filamento de tungstênio (WCAES). O filamento de tungstênio foi retirado de lâmpadas comerciais 15 V (150 W), disposto em um forno de borossilicato com janelas de quartzo e sob uma vazão constante de uma mistura gasosa composta por 90 % Ar e 10 % H₂. O aquecimento foi realizado com uma fonte de potência e a emissão de radiação do filamento foi resolvida empregando um monocromador com alta resolução. O volume de amostra foi de 25 µL, a atomização ocorreu em 5 s aplicando-se corrente elétrica de 10 A e os tempos de integração variaram de 600 até 1100 ms. Cálcio, Ba e Sr foram medidos com limites de detecção de 0,01; 0,5 e 0,1 µg/L respectivamente e a repetibilidade variou de 5,2 - 7,0 %.

A instrumentação empregada no sistema de atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio está representada na figura 2.2.1. A construção do protótipo previsto neste trabalho de tese está descrita no Capítulo 6.

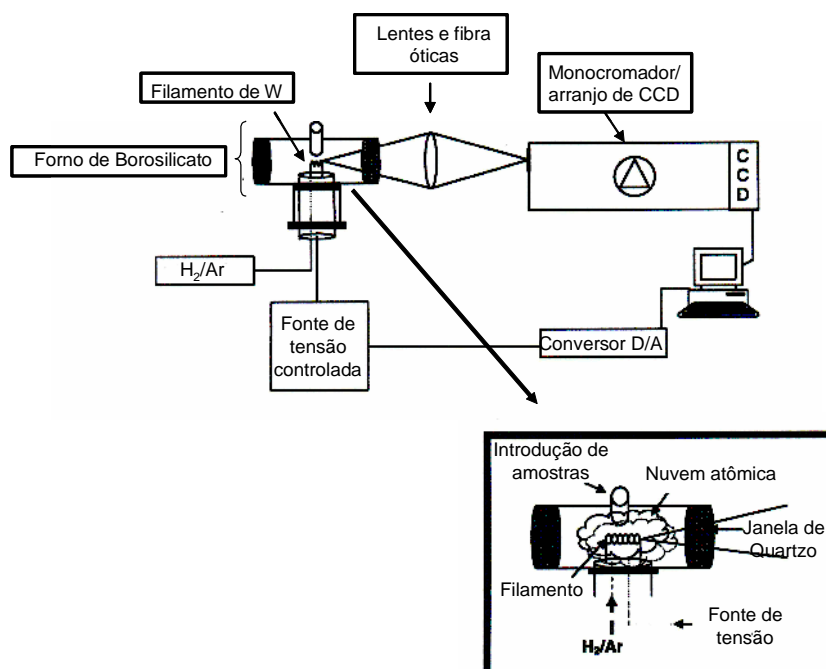


FIGURA 2.2.1 - Diagrama esquemático do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio (RUST *et al.* 2006)

RUST *et al.* (2006) avaliaram as figuras de mérito de 11 elementos, i.e. Al, Co, Cr, Dy, Ga, K, Mn, Pb, Rb, Sc e Yb, por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES). Os autores empregaram 25 μ L de solução, a vazão do gás de 1,0 L/min, fenda de entrada variando de 25 – 80 μ m e o tempo de integração foi de 80 – 1600 ms dependendo do analito. Esse estudo confirmou a viabilidade da técnica, mas não abordou aplicações analíticas, com exceção de um estudo preliminar para a determinação de Al, Cr, K e Mn em um material de referência certificado (NIST 1643e – Elementos traço em água), mostrando a ocorrência de interferências negativas para Al e K. Entre outros aspectos, mostrou-se que mesmo para uma janela espectral limitada podem ser medidos simultaneamente sinais de emissão para Dy, Ga, K, Mn, Pb e Sc. Todos esses elementos apresentam linhas de emissão na região de 403,1 a 405,8 nm e a repetibilidade das medidas foi da ordem de 1,1 – 12 %.

DONATI *et al.* (2008) realizaram a determinação simultânea de 14 lantanídeos em 25 μ l de solução aplicando uma etapa de atomização de 5 s, com janela espectral de 55 nm, tempo de integração de 500 ms e vazão do gás de 1,1 L/min de H₂:Ar (10:90 v/v). Os limites de detecção foram na faixa de 0,8 a

600 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esse método foi aplicado para determinação de 7 lantanídeos em amostras de solos certificados e os teores determinados apresentaram concordância de 95 % com os teores certificados e a precisão foi de 2,4 – 8,4 %.

A determinação simultânea de Cr, Ga, In e V foi realizada empregando WCAES. Múltiplas linhas de emissão foram monitoradas para os 4 elementos em uma janela espectral de 54 nm. O volume de amostra foi de 20 μL , o tempo de integração de 500 ms e a vazão do gás de purga foi de 0,6 L/min de $\text{H}_2:\text{Ar}$ (10:90 v/v). Os limites de detecção foram: 0,2; 2; 0,5 e 10 ng para Cr, Ga, In e V respectivamente. Materiais de referência certificados (solo e água) foram empregados para avaliação da exatidão. Após extração ácida (solo), os analitos foram determinados pelo método proposto e não ocorreram diferenças significativas entre os teores determinados e certificados em um nível de confiança de 95 % e RSD de 1,1 – 6,5 %. (DONATI *et al.* 2009a).

RUST *et al.* (2009) descreveram sobre fontes de excitação para espectrometria de emissão atômica. As principais vantagens e desvantagens no uso do filamento de tungstênio como atomizador foram discutidas, sendo que as desvantagens estão principalmente relacionadas com o caráter não isotérmico do atomizador aberto. Os autores ressaltaram as potencialidades de instrumentos empregando atomizadores metálicos.

Considerando-se as limitações impostas pelo ambiente não isotérmico, um novo arranjo empregando dois filamentos de tungstênio foi proposto para a técnica WCAES (DONATI *et al.* 2009b). Duas fontes de corrente constante e um dispositivo de carga acoplada (CCD) foram empregados para determinação de elementos refratários em amostras de água (Ba, Sr, Ti e V). Os dois filamentos aumentaram a energia para atomização e excitação e, conseqüentemente, houve um acréscimo na sensibilidade. Volume de 25 μL de solução foi empregado, a vazão do gás foi de 0,9 L/min e o tempo de integração foi de 500 ms. Foi apresentado um novo método para medir a temperatura na fase gasosa. As intensidades de emissão do Dy (418,7 e 421,1 nm) e Eu (462,7 e 466,2 nm) foram empregadas para calcular a temperatura de Boltzmann para os arranjos com 1 e 2 filamentos. Temperaturas da ordem de 1780 K foram observadas com o uso de um único filamento e de 2220 K com emprego dos

dois filamentos. Os cálculos foram concordantes com o método tradicional descrito na literatura usando Sn e medidas nos comprimentos de onda de 284,0 e 286,3 nm (STURGEON *et al.* 1977).

A determinação indireta de iodo foi desenvolvida empregando WCAES. Um volume de 25 μ L de solução contendo In foi depositado sobre o filamento e seca empregando um programa de aquecimento simples. Após essa etapa, 25 μ L de solução de iodo foi colocada sobre o filamento e atomizada empregando alta corrente. A linha de emissão do índio em 451,1 nm foi monitorada, observando-se uma atenuação de sinal, proporcional à concentração de iodo em tempos de integração de 50 ms. Esse decréscimo de emissão do índio decorre da formação de moléculas de InI em fase gasosa. Os limites de detecção obtidos foram 0,6 e 3,0 mg/L usando concentrações de In de 10 e 50 mg/L, respectivamente, e precisão de 5,5 %. Testes de recuperação foram realizados empregando-se água desionizada fortificada com padrão de I 50 mg/L. Os valores de recuperação foram de 100 % com precisão relativa de 5,5 %. Esse trabalho foi precursor no emprego de um atomizador metálico para a determinação de um haleto por espectrometria de emissão atômica (DONATI *et al.* 2009c).

A Tabela 2.2.1 sumariza os trabalhos com atomização eletrotérmica e medidas de emissão atômica e a descrição dos elementos determinados, o tipo de amostra e alguns parâmetros instrumentais.

TABELA 2.2.1 - Medidas de emissão atômica com atomização eletrotérmica empregando filamento de tungstênio – parâmetros instrumentais

Elemento(s)	Amostra(s)	Limite(s) de detecção	Mistura Gasosa	Volume amostra (µL)	Autor(es) e ano
Cs, K, Li, Rb, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Yb	Soluções analíticas	0,042 – 35 pg	Ar:H ₂ (1:10)	1	SUZUKI e OHTA, 1985
Li	Amostras biológicas	0,04 pg	Ar:H ₂ (1:5)	1	SUZUKI <i>et al.</i> 1991
Cd	Padrões analíticos	< 5 pg	Ar:H ₂	5	SATO <i>et al.</i> 2000
Ba, Ca, Sr	Soluções analíticas	0,5 – 2,2 pg	Ar:H ₂ (90:10)	25	RUST <i>et al.</i> 2005
Al, Co, Cr, Dy, Ga, K, Mn, Pb, Rb, Sc, Yb	Água	3 – 10.000 pg	Ar:H ₂ (90:10)	25	RUST <i>et al.</i> 2006
CE, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb	Solo	0,025 – 15 pg	Ar:H ₂ (90:10)	25	DONATI <i>et al.</i> 2008
Cr, Ga, In, V	Solo e água	0,2 – 10 pg	Ar:H ₂ (90:10)	25	DONATI <i>et al.</i> 2009a
BA, Sr, Ti, V	Água poluída e água	0,07 – 3.000 µg/L	Ar:H ₂ (90:10)	25	DONATI <i>et al.</i> 2009b
I	Água fortificada	0,6 – 3 mg/L	Ar:H ₂ (90:10)	25	DONATI <i>et al.</i> 2009c
Co	Água poluída	10 – 70 ng	Ar:H ₂ (90:10)	25	DONATI <i>et al.</i> 2010

2.3 Sobre a relevância da determinação de Mn e Co

O manganês é um nutriente essencial envolvido na formação dos ossos e no metabolismo de aminoácidos, colesterol e carboidratos. O mineral está envolvido na regulação da atividade de grande variedade de enzimas, como arginase, glutamina sintetase, fosfoenolpiruvato descarboxilase e manganês superóxido dismutase, bem como na regulação da atividade de receptores de neurotransmissores.

Normalmente, o Mn encontra-se como Mn(II) em soluções, em metalo-enzimas e em complexos de metais-enzimas. O Mn(III) também é importante *in vivo*, pois é nesse estado que ele se liga à transferrina e provavelmente interage com o Fe(III).

O conteúdo total de Mn no organismo é cerca de 10-20 mg com meia-vida biológica de 3-10 semanas, sendo ligeiramente maior em homens que em mulheres. Nas células, o Mn é encontrado nas mitocôndrias; assim, órgãos ricos em mitocôndrias, como fígado, rim e pâncreas, possuem quantidades relativamente altas de manganês; por outro lado, as quantidades presentes no plasma são extremamente baixas.

A deficiência em Mn tem sido observada em várias espécies de animais implicando em deficiência no crescimento e na função reprodutora, queda de tolerância à glicose e alterações no metabolismo de carboidratos e lipídeos. Além disso, a deficiência em Mn interfere no desenvolvimento normal do esqueleto de várias espécies animais.

As melhores fontes de Mn nas dietas são cereais não-refinados, nozes, folhas verdes, chá, grãos de cereais refinados, carnes e derivados de leite, que contêm pequenas quantidades. A ingestão diária de Mn, nos estudos realizados mundialmente, registram valores de 0,52 a 10,8 mg/dia. Resultados em dietas brasileiras apontam para uma ingestão ao redor de 1 a 2 mg/dia (COZZOLINO, 2005).

O cobalto é encontrado em pequenas quantidades em rochas, no solo, plantas e animais. É também encontrado em meteoritos. No solo, ocorre na concentração 1-40 mg/kg, sendo que solos com teores menores que 3 mg/kg são considerados deficientes em cobalto devido à utilização desse nutriente pelas plantas que crescem no local e aos animais que delas se alimentam. No ar, apresenta concentrações que não ultrapassam 2 ng/m³. Na água, são típicas concentrações de 1 a 10 µg/L.

Para os seres humanos, o cobalto é considerado um elemento essencial e sua carência pode causar anemia perniciosa. Ele faz parte da constituição da cianocobalamina ou vitamina B12 e, como o organismo é incapaz de sintetizar vitaminas, é necessária a ingestão de alimentos que a contenham como peixe, ovos, fígado, rins, leite e derivados, mariscos, frutas, verduras e legumes. A ingestão diária recomendada de vitamina B12 é de 2,4 µg, sendo que 0,1 µg é constituído por cobalto.

O cobalto tem papel fundamental na prevenção e no tratamento de anemia. Foi relatado que a ingestão diária pode aumentar a produção de glóbulos vermelhos, além de aumentar a absorção de ferro (DONATI, 2006).

Em função dos aspectos envolvidos nas necessidades e toxicidades do Mn e Co, estudos relacionados com a determinação desses elementos são de extrema importância, tanto na prevenção como no tratamento de diferentes doenças que podem ser causadas pelo excesso ou falta desses minerais.

Neste plano de tese, a escolha de Mn e Co para avaliação do espectrômetro de emissão atômica com filamento de tungstênio é explicada pelas múltiplas linhas de emissão apresentadas por ambos os elementos. É possível através dessas medidas, avaliar a capacidade analítica da técnica e o desenvolvimento de procedimentos analíticos que se caracterizem por maior sensibilidade e exatidão, ampliando as potencialidades de uma técnica de baixo custo e tornando-a aplicável para análises de rotina.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Este trabalho de tese tem dois objetivos:

1) Desenvolvimento de instrumentação de baixo custo usando um atomizador eletrotérmico com filamento de tungstênio. O arranjo instrumental terá como base um monocromador associado a um arranjo linear de dispositivos de carga acoplado como detector. O filamento será aquecido empregando uma fonte elétrica de baixa potência. Esse arranjo instrumental não é disponível comercialmente.

2) O segundo objetivo é a avaliação do desempenho analítico desse atomizador para a determinação de Co e Mn em amostras com distintas composições por medidas de emissão atômica das nuvens de átomos geradas por atomização eletrotérmica no filamento de tungstênio.

Capítulo 4

MATERIAS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação – DQ / UFSCar

O equipamento para medidas por WCAES foi construído com os seguintes componentes:

- Rede de difração com 3648 linhas/mm associada a um arranjo de detectores de estado sólido (Ocean Optics, HR 4000, Dunedin, FL, EUA): dimensões de 149 mm (comprimento) x 105 mm (largura) x 45 mm (altura), com faixa de detecção entre 330-425 nm, 3648 pixels, fenda de entrada de 50 μ m e resolução espectral da ordem de 0,02 nm. A faixa de medida de comprimento de onda pode ser alterada modificando-se a posição da rede de difração;

- Fonte elétrica com tensão controlada produzida pela Anacom Científica (São Bernardo do Campo, SP). A principal característica dessa fonte é o emprego de um sistema de retroalimentação para manter constante a tensão aplicada ao filamento independentemente da variação da temperatura e, conseqüentemente, da resistência do metal ao longo do ciclo de aquecimento. Esse processo é mais crítico na etapa de secagem, sendo que no início a quantidade de calor resultante é consumida para remover o solvente e, em seguida, ocorre um aumento da temperatura da superfície do filamento;

- Computador para aquisição e tratamento de dados;

- Filamentos de tungstênio (Osram, 150 W, Munique, Alemanha);

- Mesa, tripés, lente focalizadora, trilho e trem óptico para montagem do instrumento (Melles-Griot, Albuquerque, NM, EUA);

- Forno de vidro borossilicato com janelas de quartzo, eletrodos de cobre e suporte de politetrafluoretileno para adaptação do filamento de tungstênio e espectrômetro. Esses dispositivos foram construídos nas oficinas de hialotecnia e mecânica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

- Rotâmetro graduado entre 0,3 - 3,5 L/min foi empregado para o controle da vazão da mistura gasosa.

- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão axial, Vista Pro-CCD (Varian, Mullgrave, Austrália).

- As decomposições das amostras foram assistidas por radiação micro-ondas empregando forno com cavidade ETHOS 1600 (Milestone, Sorisole, Itália) em frascos de PFA com mecanismo de alívio de pressão.

- Mesa de agitação horizontal (Barnstead, NH, EUA) para extração do lodo de esgoto industrial.

4.2 Instrumentação – Wake Forest University

O sistema de atomização foi composto de filamento de tungstênio de lâmpadas comerciais 150 W (Osram Xenophot 64633 HXL, Pullach, Alemanha). A radiação era transferida para um espectrômetro Czerny-Turner (MonSpec 18, Grand Junction, CO, EUA), equipado com rede de difração de 2400 gr/mm (52 x 40 mm) e distância focal de 7,5 cm. O detector consistia de um dispositivo de estado sólido, CCD (Spec-10, instrumentação de Princeton, Roper Scientific, Trenton, NJ, EUA) com janela espectral de 55 nm. A Figura 4.2.1 demonstra o diagrama esquemático do instrumento empregado nos estudos realizados na Wake Forest University.

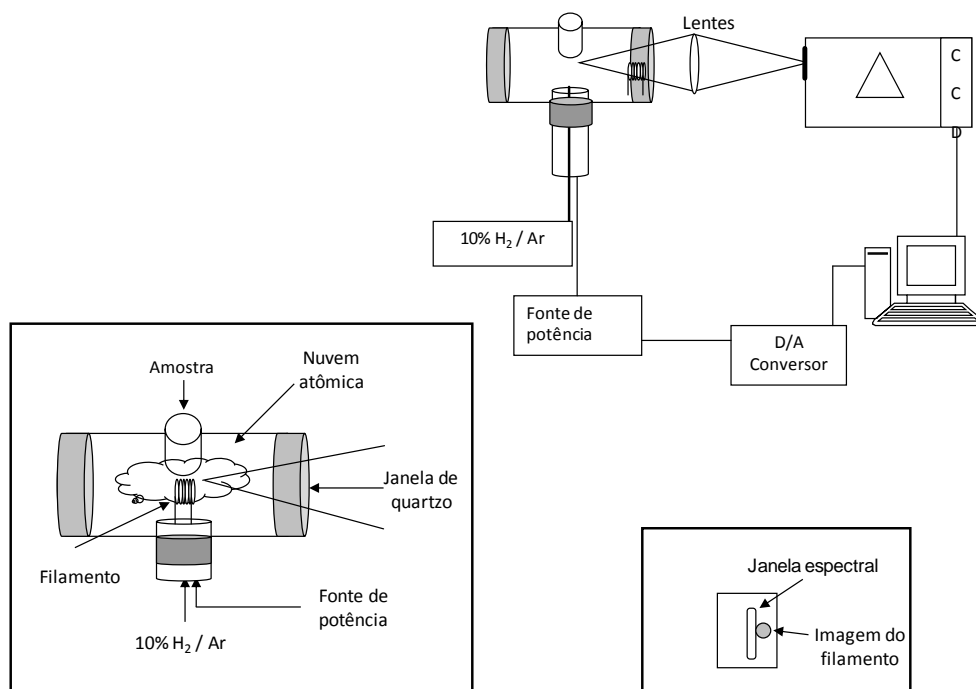


FIGURA 4.2.1 – Diagrama instrumental empregado nas medidas realizadas na Wake Forest University

4.3 Soluções e Mistura Gasosa

Todos os frascos, ponteiras e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados em banhos contendo 10 % v/v HNO₃ por 24 h.

Para o preparo das soluções ácidas foram utilizados HNO₃ concentrado J. T. Baker (Mallinckrodt[®], Alemanha), HCl concentrado J. T. Baker (Mallinckrodt[®], México), HF concentrado (Hexis, São Paulo), H₃BO₃ Synth (LabSynth, São Paulo) e água destilada-desionizada purificada em sistema Milli-Q[®] (18 MΩ cm, Millipore, Billerica, MA, EUA). Como agente oxidante auxiliar nas decomposições foi utilizado 30 % m/m H₂O₂ Synth (LabSynth, São Paulo).

Os padrões para obtenção das curvas analíticas e as soluções de calibração necessárias para análise dos elementos por WCAES e ICP OES

foram preparados a partir de diluições de soluções estoque 1000 mg/L (Titrisol[®], Merck[®], Alemanha).

Para proteção do filamento de tungstênio e formação da nuvem atômica empregou-se uma mistura gasosa composta por argônio e hidrogênio 90:10 v/v (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).

Para os estudos nos Estados Unidos, soluções de Co, Al, Fe, Mn, Ni e V foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque monoelementares contendo 1000 mg/L (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, EUA) com 2 % v/v ácido nítrico. Os brancos analíticos foram preparados pela diluição de solução concentrada de HNO₃ (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, EUA) em água destilada-desionizada (Milli-Q, Millipore Corp., Billerica, MA, EUA). A amostra de material de referência VHG Labs (Water Pollution Standard 1, Manchester, NH, EUA) foi empregada para avaliar a exatidão do método sendo diluída 10 vezes em 2 % v/v HNO₃.

4.4 Amostras e Materiais de Referência Certificados

As amostras de medicamentos, comprimidos e solução, foram adquiridas no comércio local e são comumente empregados para tratamento da anemia em seres humanos. A composição básica dos comprimidos e solução era somente vitamina B12.

A amostra de liga metálica foi gentilmente cedida pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). Essa amostra é empregada no laboratório de metais como padrão metálico em ensaios para implantes ortopédicos.

A amostra padrão de referência de água poluída empregada foi VHG Labs (Water Pollution Standard 1, Manchester, NH, EUA). Essa amostra contém 100 mg/L de Co, 500 mg/L de Al, 250 mg/L de V, 100 mg/L de As, Be, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni e Zn, 25 mg/L de Cd e Se e 5 mg/L de Hg.

Materiais de referência certificados, de solo San Joaquim NIST 2709 e lodo industrial NIST 2782 foram empregados para verificar a exatidão. A Tabela 4.1.1, mostra os valores certificados dos elementos avaliados nesse trabalho.

TABELA 4.4.1- Teores certificados dos materiais de referência.

Valor Certificado	Al	Ca	Co	K	Ni	Mn
Lodo Industrial (NIST 2782)	1,37 ± 0,09 %	0,67 ± 0,06 %	66,3 ± 4,8 mg/kg	0,32 ± 0,01 %	154 ± 3,1 mg/kg	300 mg/kg
Liga Metálica	-	-	máx. 65 %	-	máx. 0,5 %	máx. 1,0 %
Solo San Joaquim (NIST 2709)	7,5 ± 0,06 %	1,89 ± 0,05 %	13,4 ± 0,7 µg/g	2,03 ± 0,06 %	88 ± 5 µg/g	538 ± 17 ug/g

4.5 Montagem, Desenvolvimento e Testes Preliminares do Protótipo (DQ / UFSCar)

A montagem do espectrômetro de emissão atômica com filamento de tungstênio exigiu algumas adaptações na infra-estrutura do laboratório, tais como disposição física para a mesa e o sistema óptico, além das linhas de gases. Para construção do protótipo foi necessário a aquisição e a construção de diferentes componentes como mostra a Figura 4.5.1. A montagem do protótipo foi realizada como mostra a Figura 4.5.2.

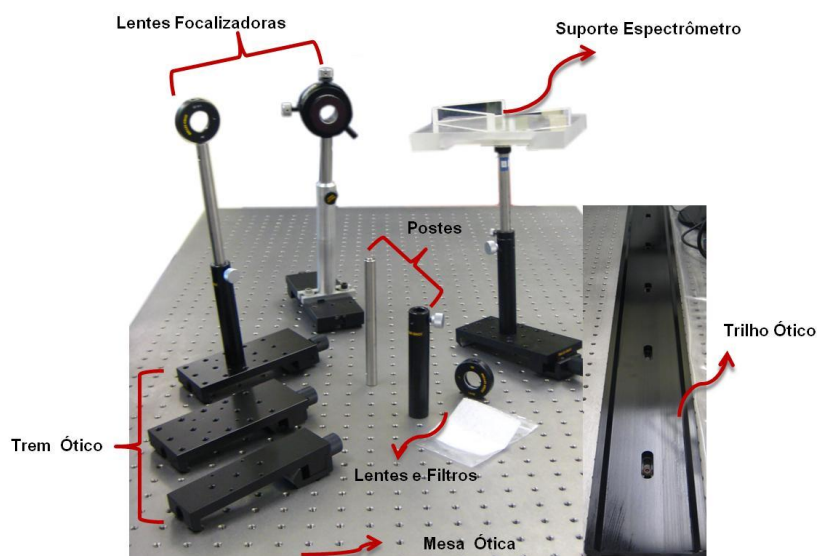


FIGURA 4.5.1 - Dispositivos para construção do protótipo

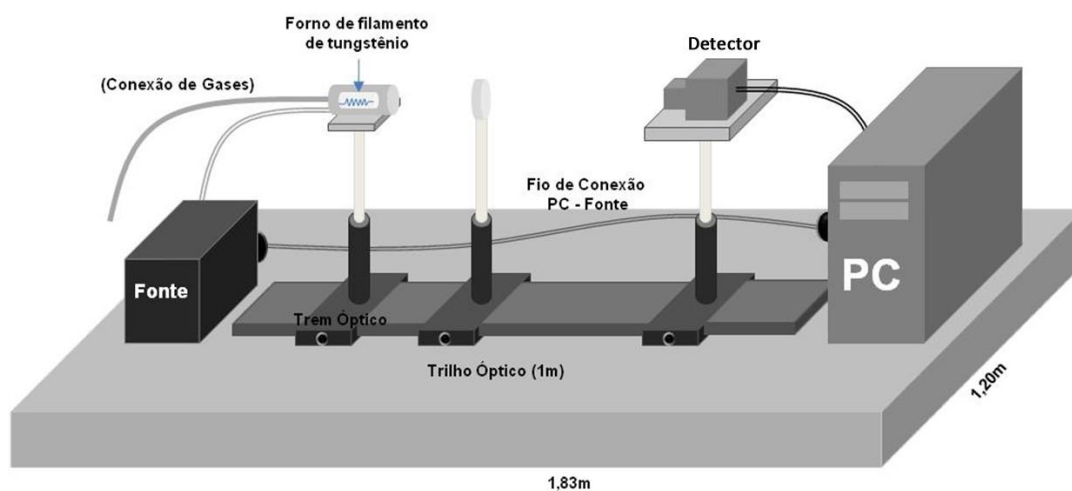


FIGURA 4.5.2 - Diagrama esquemático do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio

O sistema de atomização é constituído pelo forno de borossilicato, eletrodos de cobre e o filamento de tungstênio. O forno de vidro com janelas de quartzo e o eletrodo de cobre foram construídos conforme as dimensões representadas na Figura 4.5.3. A visão lateral e frontal do sistema de atomização é mostrada na Figura 4.5.4.

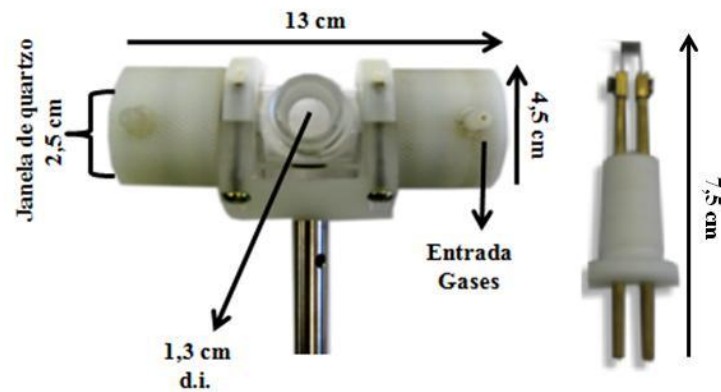


FIGURA 4.5.3 - Dimensões do forno de borossilicato e do eletrodo de cobre para o filamento de tungstênio

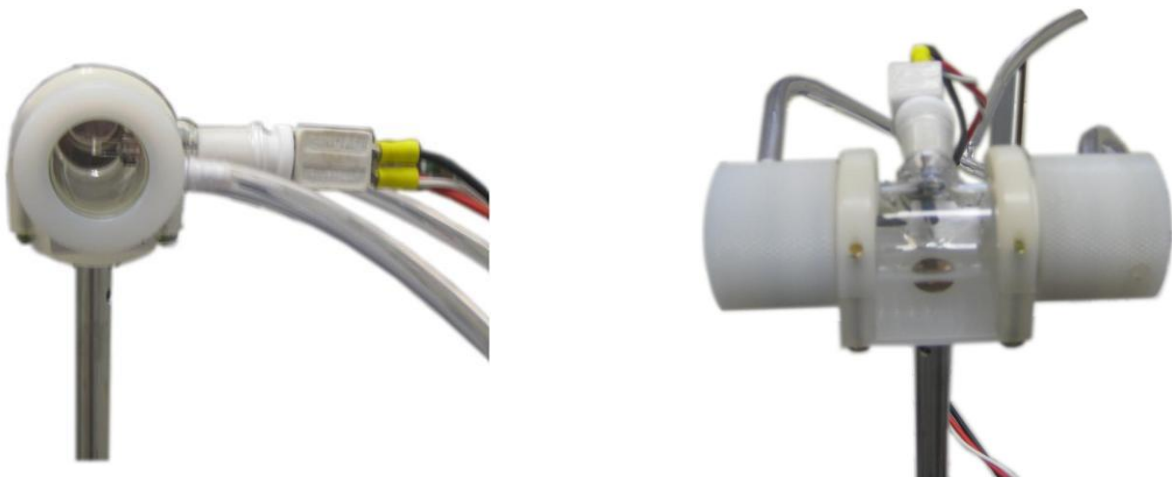


FIGURA 4.5.4 - Visões lateral e frontal do forno com filamento de tungstênio

A lente colimadora empregada tem a função de direcionar a radiação resultante do decaimento de átomos excitados da nuvem atômica produzida na etapa de atomização. A quantidade máxima de radiação coletada deve apresentar as menores divergências de ângulo. Em termos de resolução, quanto menor forem essas divergências, melhor será a resolução. Aumentando-se a distância focal esse fator é melhorado. No equipamento construído utilizou-se uma lente de sílica fundida com 25 mm de diâmetro e 75 mm de distância focal.

O espectrômetro e o detector de estado sólido – CCD (Ocean Optics) estão representados na Figura 4.5.5. É possível verificar o tamanho reduzido e sua capacidade analítica, sendo possível empregá-lo em um sistema portátil de análise. Um suporte em acrílico foi desenvolvido na oficina mecânica do Departamento de Química para sustentação e ajuste de posição do espectrômetro. A resolução espectral apresentada pelo fabricante é de 0,02 nm. Uma alternativa para obtenção de melhores separações de sinais (resolução) seria o emprego de diferentes fendas de entrada, possibilitando restringir ao máximo a radiação do sinal de fundo. Com o uso de fendas de entrada menores poderia-se evitar a sobreposição dos picos, melhorando a resolução instrumental. Nesse espectrômetro a fenda de entrada fixa é de 50 μm .

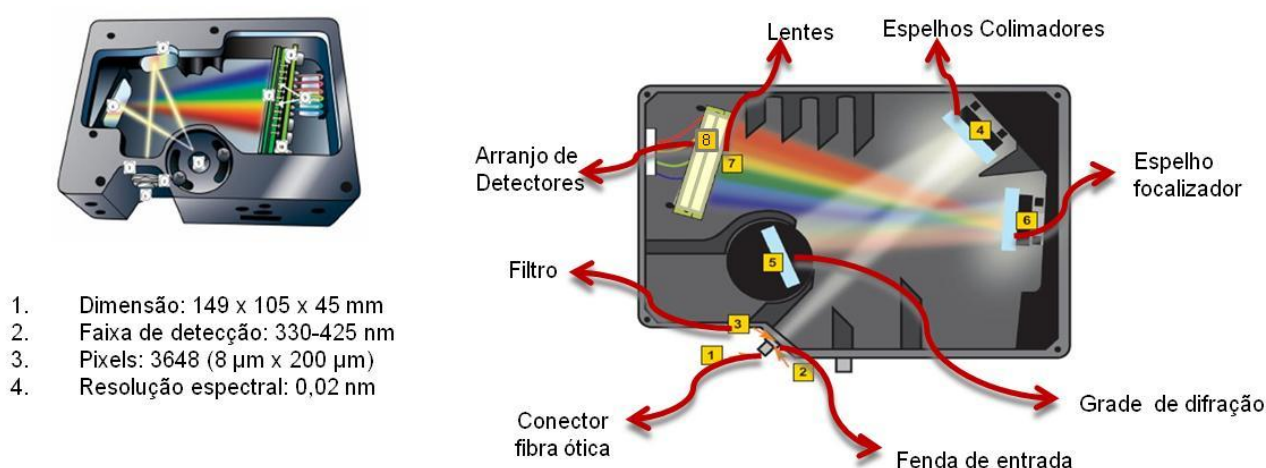


FIGURA 4.5.5 - Espectrômetro e detector CCD – Ocean Optics

Após o desenvolvimento do forno de borossilicato, dos eletrodos para suporte do filamento metálico, do suporte para o espectrômetro e dos ajustes necessários na fonte de potência, o protótipo foi construído conforme apresentado na Figura 4.5.6.

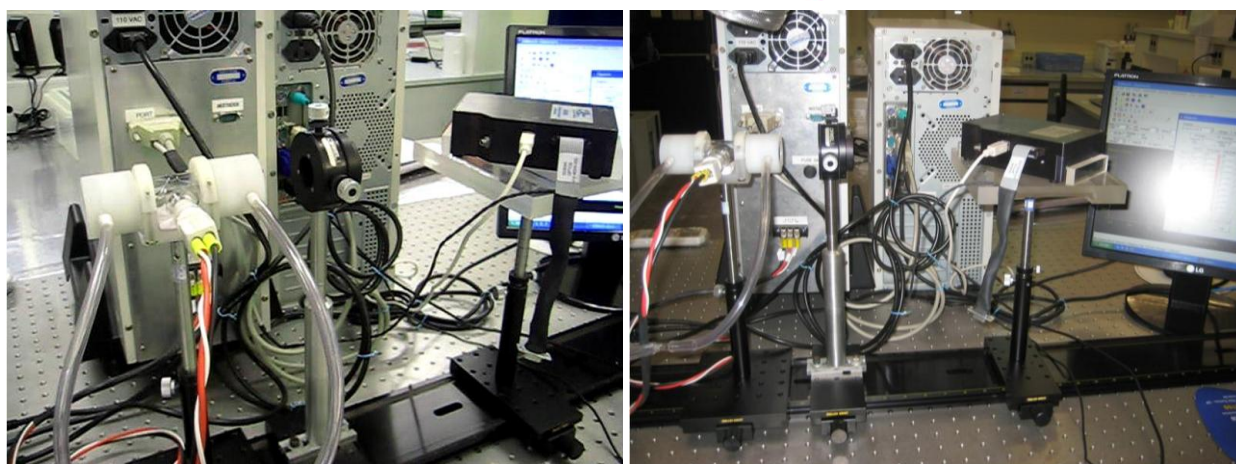
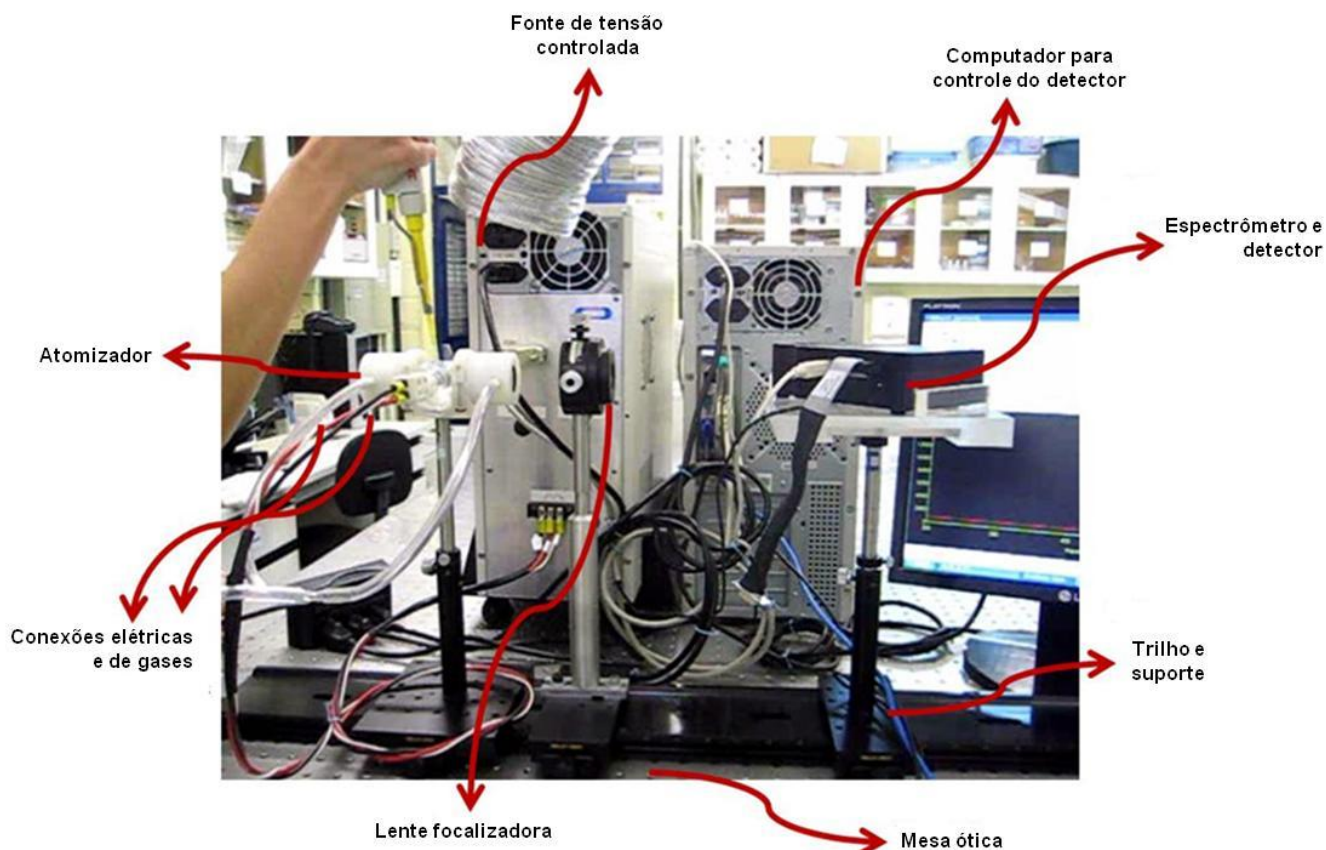


FIGURA 4.5.6 - Protótipo do espectrômetro de emissão atômica com atomizador de filamento de tungstênio

A introdução da solução da amostra sobre a superfície do tungstênio é possível devido à configuração helicoidal do filamento e à tensão superficial do solvente (Figura 4.5.7). A introdução da amostra é feita com adequada precisão e distribuição homogênea da solução no atomizador usando uma micropipeta manual. Os volumes introduzidos variaram de 10 a 25 μL , podendo ser introduzidas soluções de digeridos ácidos e amostras líquidas diretamente na superfície do filamento.

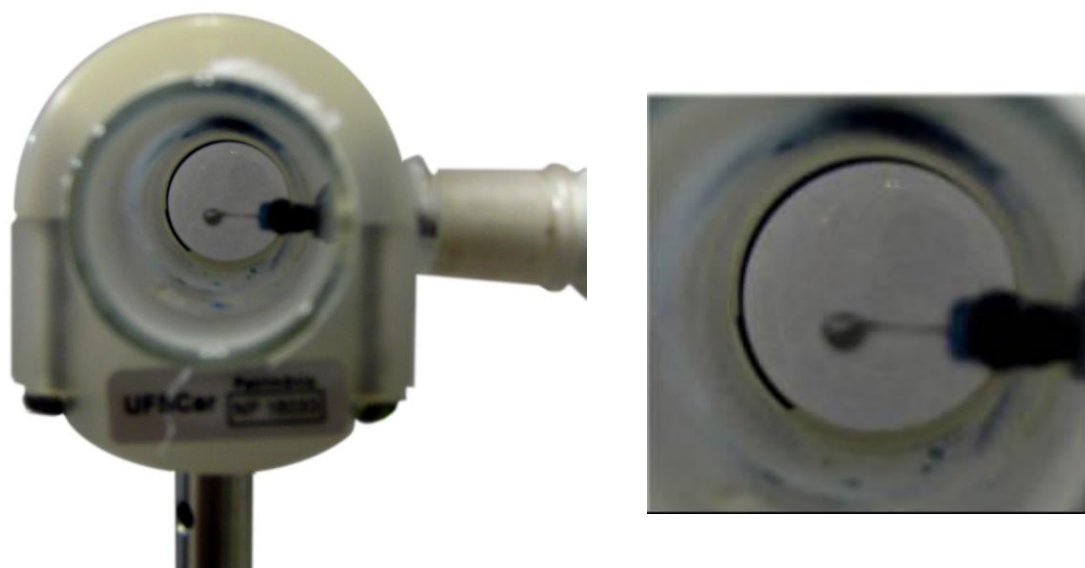


FIGURA 4.5.7 - Distribuição da solução na superfície do filamento de tungstênio

O programa de aquecimento, que inclui as etapas de secagem, pirólise e atomização, é crítico no desenvolvimento de qualquer procedimento analítico baseado em atomização eletrotérmica. Eventuais problemas nessa etapa acarretam perda de analitos por volatilização, diminuindo a sensibilidade e repetibilidade. OLIVEIRA *et al.* (2002) avaliaram programas de aquecimento para determinação de elementos voláteis utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e observaram que a aplicação de voltagens gradualmente decrescentes na etapa de secagem evitava um aquecimento excessivo do filamento, imediatamente após a evaporação do solvente, devido às mudanças de resistência elétrica do filamento de tungstênio.

NEWTON e DAVIS (1975) mostraram que a adição de 20 % v/v de hidrogênio ao gás de purga (nitrogênio ou argônio) aumentou a vida útil do filamento, reduziu processos de absorção não atômica e diminuiu interferências químicas. Esses autores também observaram que a magnitude das interferências dependia do programa de aquecimento. SUZUKI e OHTA (1981) descreveram essas mesmas vantagens, ressaltando a proteção do atomizador pela oxidação de traços de oxigênio na câmara de atomização.

A radiação emitida pela excitação térmica da nuvem atômica na etapa de atomização é focalizada para a fenda de entrada do monocromador com o auxílio de uma lente colimadora. A radiação atinge a superfície do elemento dispersor (rede de difração), sendo direcionada para o sistema de detecção de estado sólido (CCD). Experimentos relacionados à distância e altura de observação entre o atomizador e o espectrômetro são primordiais para estabelecer a melhor região de observação (i.e. maiores intensidades das linhas de emissão) para cada elemento a ser determinado. A Figura 4.5.8 mostra as possibilidades de alinhamento do atomizador metálico em relação à entrada do espectrômetro.

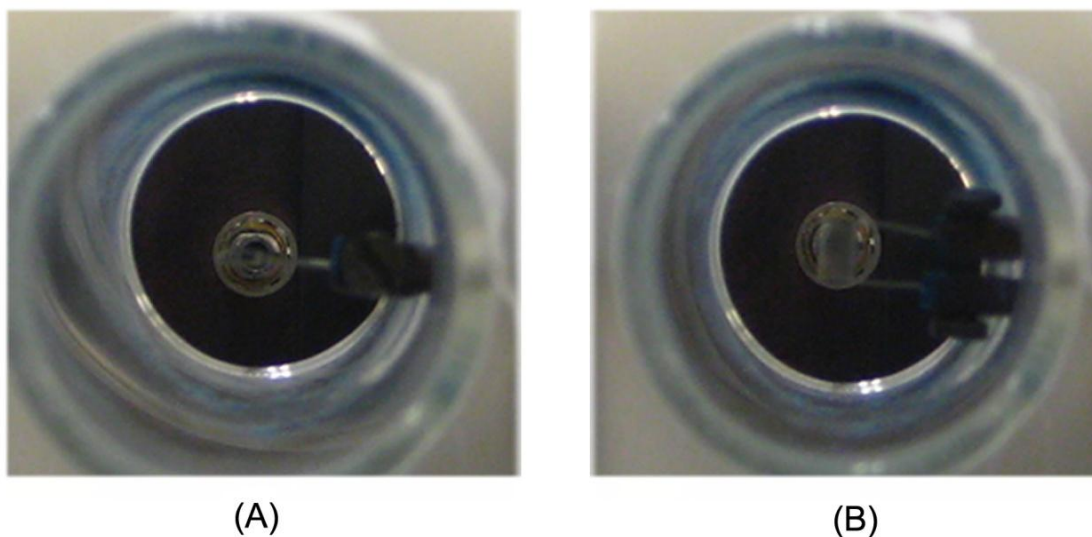


FIGURA 4.5.8 - Possibilidades de posicionamento do filamento de W em relação à fenda de entrada do espectrômetro: horizontal (A) e vertical (B)

O espectrômetro vem configurado de fábrica, já com os valores de calibração descritos e armazenados no programa de controle. Para fins de verificação, pode-se calibrar o espectrômetro com o auxílio de uma lâmpada de mercúrio. Esse dispositivo é acoplado na entrada do monocromador através de uma fibra óptica e são avaliados alguns comprimentos de onda do Hg (334,12; 364,99; 365,01; 404,53 e 407,66 nm). Caso haja uma discrepância entre os comprimentos de onda tabelados do elemento com os visualizados no espectrômetro, esses valores devem ser corrigidos e configurados na tela de controle do programa. No nosso caso, não houve diferenças entre os comprimentos de onda tabelados e os medidos experimentalmente.

Em geral, foi possível realizar de 100 a 250 ciclos de aquecimento com cada filamento de tungstênio. Esse tempo de vida útil depende das concentrações e tipos de soluções ácidas, da matriz da amostra e da vazão do gás de purga. Para soluções contendo entre 1 até 5 % v/v de HNO₃ foi possível realizar até 250 medidas. Em soluções contendo concentrações similares de HF o tempo de vida útil foi drasticamente reduzido para menos de 100 ciclos. Quando foram realizadas medidas diretas de amostras, como por exemplo, para o medicamento A, o tempo de vida útil do filamento também foi reduzido para faixa de até 100 ciclos de aquecimento. Uma possível explicação é devido à composição do xarope que contém glicose em sua formulação. LUCAS *et al.* 1999 descreveram os efeitos causados pela glicose em atomizadores de tungstênio, onde foi perceptível uma perda de sensibilidade no sinal analítico para Al, além da redução da vida útil do filamento.

O tratamento de dados é feito através da subtração dos espectros da amostra menos o branco analítico. As planilhas são compostas de 3648 linhas e duas colunas: uma para os comprimentos de onda, de 328,86 até 425,66 nm, e outra para as intensidades dos sinais de emissão. O número de espectros obtidos varia de acordo com o tempo de integração do sinal, o tempo de atomização e a duração do sinal transiente.

A instrumentação necessária para construção do protótipo (mesa ótica, trilho e trens óticos, suporte, espectrômetro, fonte de aquecimento e computador) custou por volta de US\$ 5.000,00. A lente empregada foi gentilmente cedida pelo Professor Bradley Todd Jones (Wake Forest University, Carolina do Norte, Estados Unidos). O forno de borossilicato, os eletrodos de cobre e o suporte para o espectrômetro foram desenvolvidos na vidraria e na oficina mecânica do Departamento de Química, UFSCar. Os filamentos de tungstênio foram fornecidos pelo Sr. Konrad Kamner (Osram, Alemanha).

Capítulo 5

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Preparo das Amostras Empregando Radiação Micro-ondas

As amostras foram submetidas à decomposição por radiação micro-ondas em frascos de alta pressão (PFA, i.e. PTFE quimicamente modificado), de 50 mL. O equipamento utilizado possibilita o monitoramento da temperatura em cada frasco, sendo a pressão determinada a partir da média do conjunto de frascos.

Massas equivalentes a 220 mg de solos e 100 mg de liga metálica foram decompostas no forno micro-ondas com cavidade usando 5,0 mL de solução de água régia e 3,0 mL de HF. Após a decomposição adicionou-se 24 mL de solução de ácido bórico 4 % m/v. Esse procedimento visa a neutralização do HF residual, a dissolução dos fluoretos insolúveis e a minimização de problemas de corrosão e desgastes de materiais de vidro e quartzo.

O programa de decomposição utilizado é mostrado na Tabela 5.1.1. Um tempo de 15 min foi empregado para o resfriamento dos frascos. Depois de submetidas à decomposição, as amostras foram transferidas para frascos volumétricos e diluídas para 50,0 mL com água destilada e desionizada. As temperaturas médias obtidas com o emprego de soluções concentradas ficaram entre 190 e 215°C.

TABELA 5.1.1- Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para amostras de solo e liga metálica

ETAPA	POTÊNCIA APLICADA (W)	TEMPO (min)
1	300	2
2	0	2
3	500	5
4	800	5
5	0	2
6	500	2
7	800	5

O comprimido do medicamento foi macerado em almofariz e pistilo de ágata e massas de 100 mg foram decompostas no forno de micro-ondas com cavidade usando 5,0 mL de solução 7,0 mol L⁻¹ HNO₃ e 3,0 mL de H₂O₂ (30 % m/m). O volume final foi ajustado para 25 mL. O programa de aquecimento empregado está descrito na Tabela 5.1.2

TABELA 5.1.2 - Programa de aquecimento utilizado no forno de micro-ondas para amostras de medicamentos

ETAPA	POTÊNCIA APLICADA (W)	TEMPO (min)
1	250	4
2	0	3
3	650	5
4	750	5
5	Ventilação	15

5.2 Extração para Lodo de Esgoto

Realizou-se a digestão para essa amostra, porém foi necessária uma elevada diluição devido ao emprego de ácido bórico para neutralização do HF residual (24 mL de solução 4 % m/v H_3BO_3 para 3 mL de HF). Assim, as medidas por WCAES desse extrato digerido não foram viáveis por dificuldades com a sensibilidade.

Uma extração empregando 500 mg da amostra com 9,0 mL de solução de $HNO_3+HCl+HF+H_3BO_3$ (mesma solução empregada nas digestões), foi realizada em banho ultrassônico por 6 h. Essa extração foi realizada sob temperatura ambiente.

Todas as medidas e procedimentos foram realizados em triplicata.

5.3 Determinação de Co e Mn por ICP OES

Para efeito de comparação as determinações de Co e Mn foram realizadas por ICP OES com configuração radial. A Tabela 5.3.1 sumariza as condições de operação.

TABELA 5.3.1 - Condições operacionais do ICP OES

PARÂMETROS INSTRUMENTAIS	
Visão	Axial
Detector	Sólido CCD (167-785 nm)
Potência RF aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,90
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Vazão de amostra (mL/min)	0,80
<i>Linhas analíticas (nm)</i>	
Co II	238,892
Co II	230,786
Co II	237,863
Mn II	257,610
Mn II	259,372
Mn I	279,482

I linha atômica; II linha iônica

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Avaliação do Comportamento Eletrotérmico e Determinação de Cobalto em Medicamentos e Liga Metálica

Após a construção do protótipo, a primeira etapa realizada foi a investigação das linhas de emissão para o cobalto e suas intensidades relativas. Visando a quantificação, as linhas de emissão em 340,0 e 352,0 nm foram selecionadas com base na consulta das intensidades relativas no banco de dados espectrais do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2008). A Tabela 6.1.1 apresenta as linhas avaliadas neste estudo.

TABELA 6.1.1 - Linhas de emissão para Cobalto segundo NIST

Co (λ / nm)	Intensidades Relativas
340,51	11000
341,23	6700
344,36	8800
345,35	21000
346,28	5100
346,58	5100
347,40	8000
350,22	9600
350,63	7000
352,68	6400
356,93	6800
384,54	6900
389,41	7900
399,53	6000

Após a escolha das linhas de emissão, a distância entre o atomizador, lentes e espectrômetro foi avaliada de modo a minimizar a radiação de fundo emitida pelo filamento (BG) que alcança o sistema de detecção e posicionar corretamente a imagem do filamento na entrada da fenda espectral do espectrômetro. A distância ajustada entre o atomizador e a lente colimadora e dessa para o espectrômetro foi de 14,5 cm, que corresponde ao ponto focal da lente. Observando-se o BG para uma tensão aplicada de 10 V, constatou-se que

nesse posicionamento a radiação emitida estava focalizada na fenda de entrada do espectrômetro.

A intensidade de emissão detectada é altamente dependente da posição do atomizador em relação ao espectrômetro. Maiores intensidades são observadas quando o filamento de tungstênio é alinhado no centro da fenda de entrada do monocromador sendo, entretanto, a emissão devida principalmente ao sinal de fundo. Na presença do analito, a separação temporal entre o sinal de emissão (IS) e o BG é crítica. Devido à alta taxa de aquecimento do filamento de tungstênio, a emissão do analito antecede a intensidade máxima do sinal de fundo. A magnitude do sinal de fundo aumenta com o tempo de atomização, o que dificulta medidas de emissão atômica devido à saturação do detector. Esse aspecto é mais crítico para elementos refratários, que requerem maiores temperaturas para atomização e excitação.

O ajuste da região de observação é crítico e deve-se considerar a diferença de temperatura entre a superfície do filamento de tungstênio e a fase gasosa. Estudos evidenciaram gradientes de temperaturas de até 1000 °C entre a fase gasosa e a superfície do filamento, dependendo da tensão aplicada e da altura de observação. A altura de observação ideal é aquela na qual o sinal de fundo proveniente do filamento de tungstênio é minimizado, enquanto a emissão do analito na fase gasosa é direcionada para a entrada da fenda do espectrômetro.

É possível posicionar o filamento horizontalmente ou verticalmente com relação à fenda de entrada do espectrômetro (FIGURA 6.1.1). Para o elemento cobalto foi inicialmente utilizado o filamento na posição vertical, porém não foi possível detectar os sinais de emissão. Utilizou-se então o filamento na posição horizontal e variou-se gradualmente a posição relativa em relação à entrada do espectrômetro, desde o centro até atingir a extremidade externa. Nessa posição, observou-se a formação de picos de emissão nas regiões estudadas e obteve-se adequada separação temporal entre os sinais de emissão do cobalto e o BG.

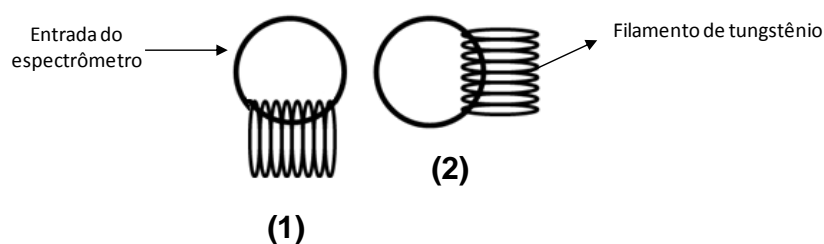


FIGURA 6.1.1 - Posicionamento do filamento de tungstênio em relação à fenda de entrada do espectrômetro: horizontal **(1)** e vertical **(2)**

O efeito da tensão aplicada na etapa de atomização foi avaliado realizando medidas entre 10 e 15 V para solução 50 mg/L Co. As tensões de 11 e 12 V geraram sinais de emissão pouco intensos. A partir de 13 V, foi verificado o aumento das intensidades relativas do sinal de emissão nos comprimentos de onda selecionados. Aplicando-se uma tensão de 15 V, as intensidades foram similares aos sinais de emissão de fundo do filamento de tungstênio e, além disso, considerando-se o maior desgaste do filamento, essa condição não foi adotada. Assim, optou-se pela aplicação de uma tensão de 14 V (FIGURA 6.1.2). A Tabela 6.1.2 contém as intensidades de sinal obtidas nas diferentes tensões aplicadas para as linhas de emissão em 340,5; 344,5; 345,4 e 350,3 nm.

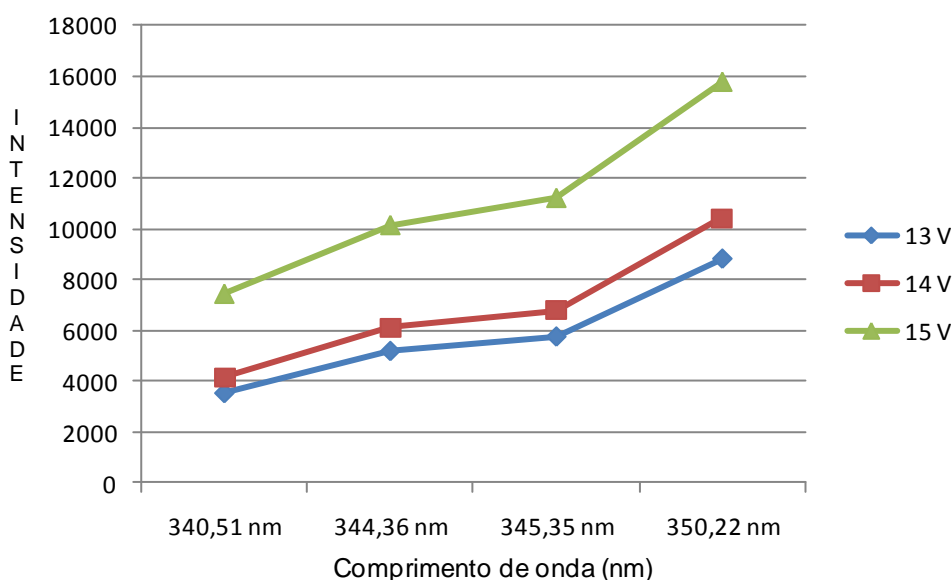


FIGURA 6.1.2 - Intensidades obtidas nos 4 comprimentos de onda avaliados para tensões aplicadas de 13, 14 e 15 V

TABELA 6.1.2 - Intensidades de sinal nos comprimentos de onda de 340,51; 344,36; 345,35 e 350,22 nm aplicando-se tensões de 13, 14 e 15 V

	340,51 nm	344,36 nm	345,35 nm	350,22 nm
13 V	3556	5207	5774	8831
14 V	4159	6119	6793	10412
15 V	7443	10144	11211	15775

A sensibilidade e velocidade de aquisição de dados do sistema de detecção foram avaliadas empregando-se diferentes tempos de integração. Nesse estudo a separação temporal dos sinais de emissão do analito (IS) e do BG foi criticamente avaliada visando a diferenciação entre ambos. A tensão aplicada foi de 14 V e a vazão do gás de purga foi de 1,0 L/min. A aquisição de dados foi iniciada 1 s antes do início da etapa de atomização para evitar possíveis problemas de sincronismo entre os programas de controle da fonte de potência e do espectrômetro e o tempo de integração foi de 100 ms. A Figura 6.1.3 mostra o perfil de atomização para soluções de cobalto contendo 50 e 100 mg/L desde o início até o final da formação do pico.

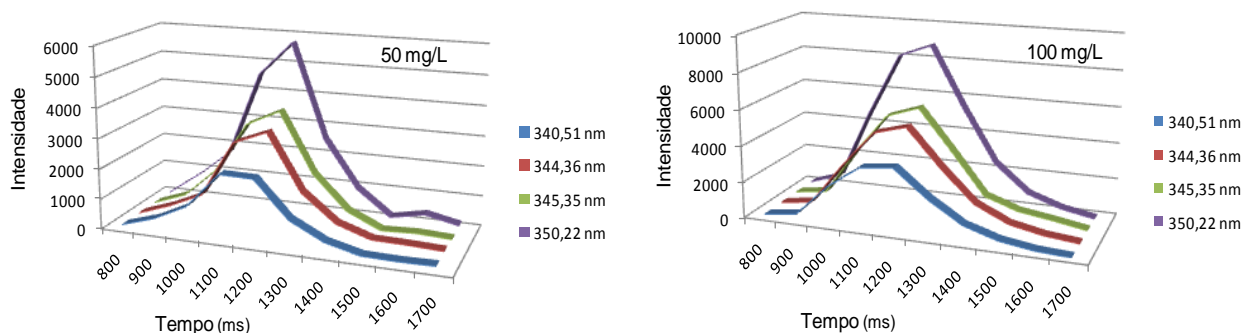


FIGURA 6.1.3 - Perfis de atomização para soluções contendo 50 e 100 mg/L de cobalto

Verificou-se que em 100 ms de tempo de integração havia o aparecimento do sinal de emissão para Co. A intensidade do sinal de emissão foi duplicada para tempo de integração de 200 ms, sendo esse tempo o escolhido para coleta dos dados. Para tempos de integração maiores, 300, 400 e 500 ms, ocorreu a saturação do sinal, não sendo possível a separação temporal entre o sinal de emissão (IS) do Co e do sinal de fundo (BG).

Esse parâmetro para coleta dos dados reflete um cuidadoso compromisso com a aquisição de um sinal transiente de uma nuvem contendo átomos no estado fundamental e excitado cujo tempo de duração é geralmente inferior a 1 s dependendo da volatilidade do analito. O perfil observado para os diferentes comprimentos de onda foi análogo em ambas as concentrações (FIGURA 6.1.4).

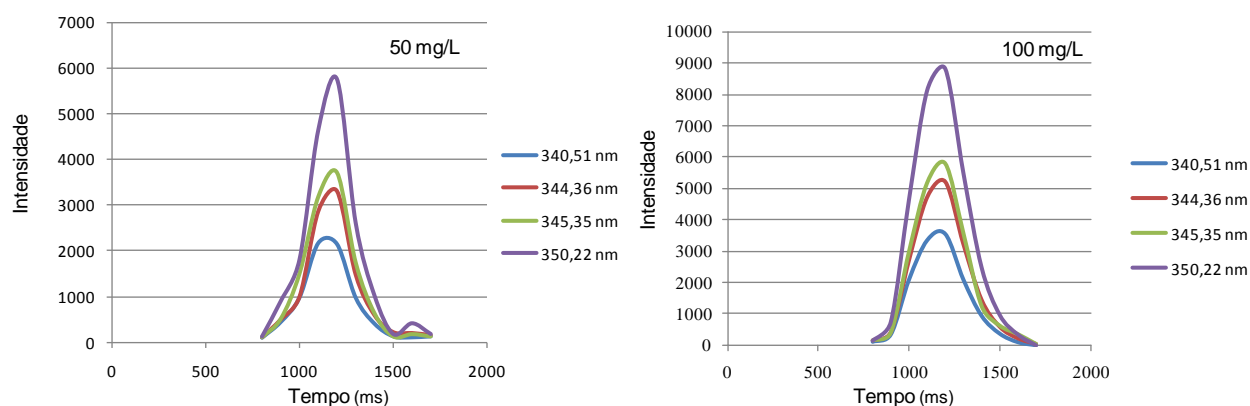


FIGURA 6.1.4 - Perfis das intensidades dos sinais de emissão de soluções contendo 50 e 100 mg/L de cobalto

A presença do gás de proteção/atomização é necessária para a formação de uma atmosfera redutora protegendo o filamento de oxidação, evitando assim o desgaste excessivo e promovendo a atomização do analito. Após o estabelecimento da melhor altura de observação, os efeitos causados pela vazão do gás de atomização/proteção e pela tensão aplicada (TABELA 6.1.3) foram avaliados utilizando metodologia de superfície de resposta através de uma matriz Doehlert. As superfícies de resposta obtidas para os experimentos referentes a quatro comprimentos de onda citados do cobalto evidenciaram que as melhores condições foram obtidas quando foram utilizadas maiores tensões aplicadas (*i.e.*, maior temperatura) e menores vazões do gás de purga (FIGURA 6.1.5). Sob baixas vazões, a falta de hidrogênio pode afetar a atmosfera redutora resultado em sinais mais baixos. Sob vazões mais elevadas, a nuvem atômica pode ser diluída resultando em menores sinais de emissão. Similarmente, baixos valores de tensão aplicada na etapa de atomização geram baixas temperaturas e, conseqüentemente, baixos sinais de emissão.

Observando os gráficos de resíduos (previstos X observados) pode-se notar que o modelo se ajusta bem aos dados. Isso também pode ser confirmado pela análise de variância, sendo que todos os modelos gerados (um modelo para cada comprimento de onda) apresentaram adequado ajuste. Assim, o planejamento Doehlert foi eficiente para estabelecer as condições ótimas de trabalho. Os valores otimizados foram: tensão aplicada de 14 V e vazão de gás de purga de 0,9 L/min.

TABELA 6.1.3 - Níveis das variáveis estudados no planejamento experimental

Experimento	Tensão Aplicada (V)	Vazão do gás (L/min)
1	8,0	1,3
2	12,0	1,3
3	6,0	1,0
4	10,0	1,0
5	10,0	1,0
6	10,0	1,0
7	14,0	1,0
8	8,0	0,7
9	12,0	0,7

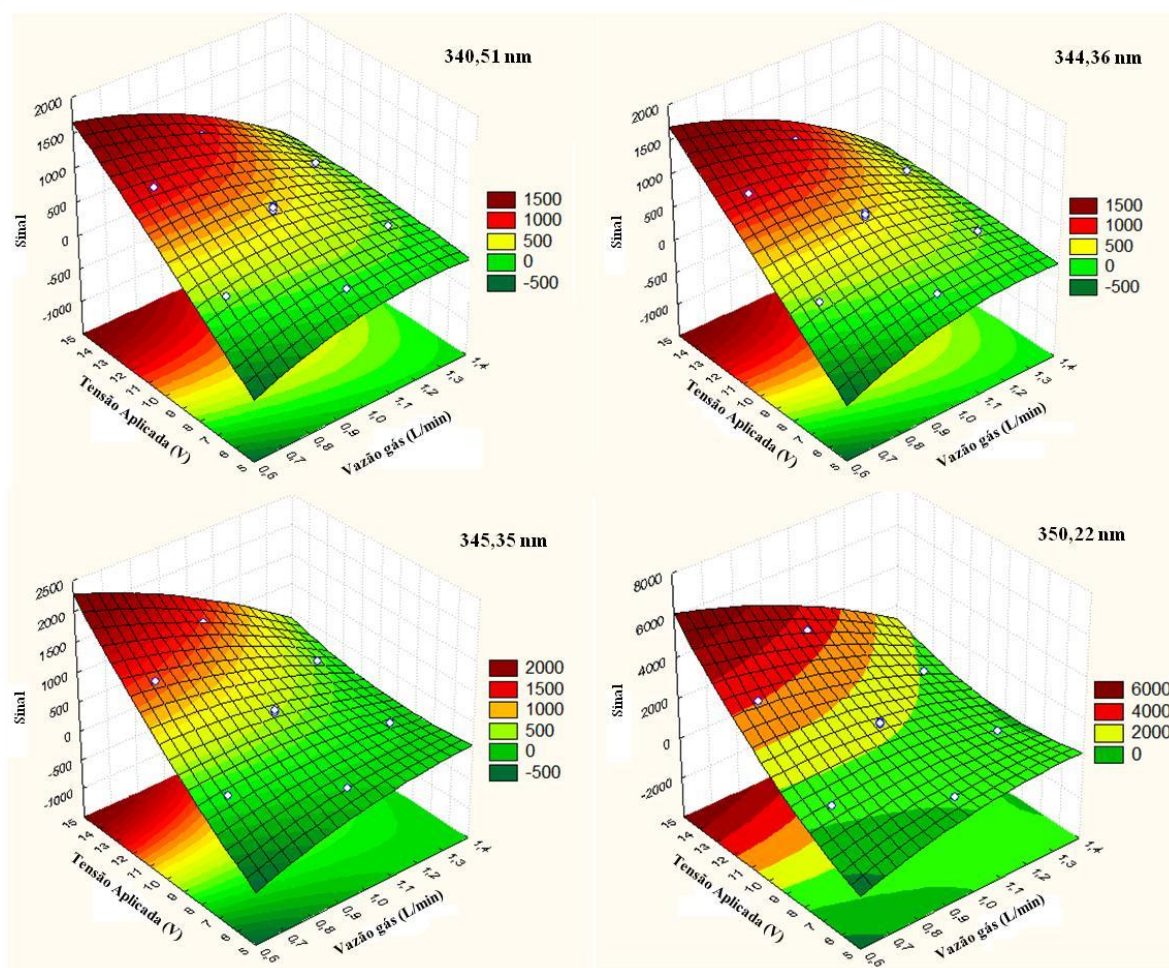


FIGURA 6.1.5 - Gráficos de superfície de resposta para as variáveis vazão do gás e tensão aplicada para solução de 10 mg/L de cobalto

O filamento de tungstênio é um atomizador aberto e a temperatura da superfície metálica varia durante os ciclos de aquecimento. Por exemplo, na etapa de secagem a tensão aplicada aquece resistivamente o filamento removendo lentamente o solvente. Após a remoção do solvente, a tensão aplicada aquece rapidamente o filamento podendo causar perda de analito, particularmente para elementos com maior volatilidade. O programa de aquecimento empregado (TABELA 6.1.4.) foi estabelecido monitorando-se a tensão aplicada durante o ciclo de aquecimento. O volume de amostra introduzido foi de 20 μ L. A aquisição de dados também foi iniciada 1 s antes do início da etapa de atomização, tensão aplicada de 14 V, vazão do gás de proteção/atomização em 0,9 L/min e 200 ms de tempo de integração.

TABELA 6.1.4 - Programa de aquecimento otimizado para medidas de Co

Etapa	Tensão Aplicada (V)	Tempo (s)	Leitura
1	0,70	10	Não
2	0,65	5	Não
3	0,60	5	Não
4	0,50	5	Não
5	0,40	5	Não
6	0,30	5	Não
7	14,0	3	Sim
8	0	20	Não

A faixa linear de calibração foi de 0,5-50 mg/L. Em concentrações superiores a 50 mg/L não foi possível obter linearidade, devido aos processos de auto-absorção. O método proposto teve correlação linear em todos os comprimentos de onda, variando o coeficiente de correlação (R) entre 0,9997 - 0,9999 (FIGURA 6.1.6). Os limites de detecção (LOD) para as 4 linhas de emissão do Co 340,51; 344,36; 345,35 e 350,22 nm foram de 0,36; 0,34; 0,33 e 0,48 mg/L, respectivamente, e de quantificação (LOQ) de 1,2; 1,1; 1,1 e 1,6 mg/L, respectivamente. A repetibilidade foi avaliada empregando uma solução de cobalto 10 mg/L e os valores de RSD variaram entre 4,3 – 6,5 % em medidas realizadas no mesmo dia.

A sensibilidade foi mais elevada para a linha com maior intensidade relativa, 345,4 nm, e foi a que também apresentou menores LOD e LOQ. As intensidades obtidas nas diferentes concentrações estão apresentadas na Tabela 6.1.5, e os gráficos de emissão para as soluções analíticas na Figura 6.1.7.

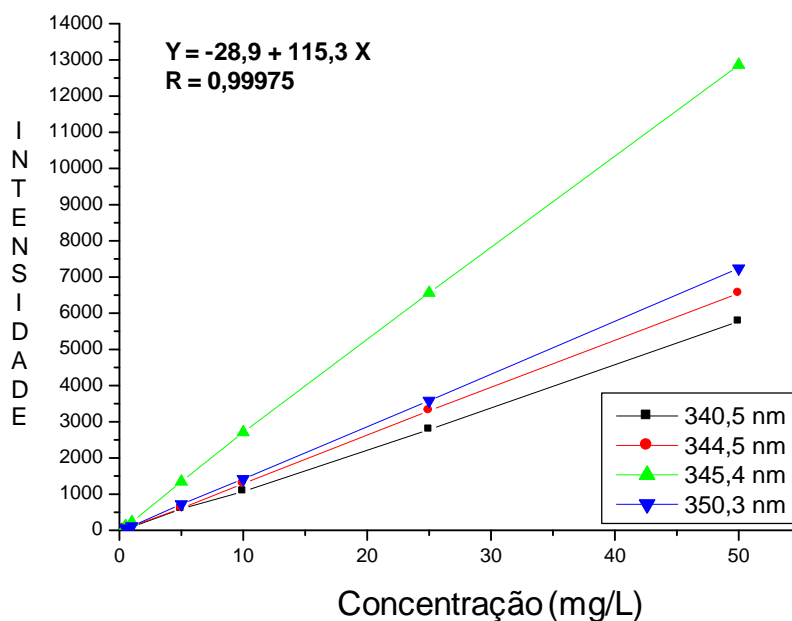


FIGURA 6.1.6 - Curvas analíticas de calibração para soluções de cobalto por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES)

TABELA 6.1.5 - Intensidades de sinal obtidas em 340,51; 344,36; 345,35 e 350,22 nm, com tensão aplicada de 14 V, vazão do gás de proteção/atomização em 0,9 L/min e 200 ms de tempo de integração

Concentração (mg/L)	Intensidades de sinal de emissão			
	340,51 nm	344,36 nm	345,36 nm	350,22 nm
0,5	56	57	119	56
1,0	92	109	229	112
5,0	595	609	1345	724
10	1074	1288	2708	1420
25	2780	3305	6560	3583
50	5774	6549	12859	7237

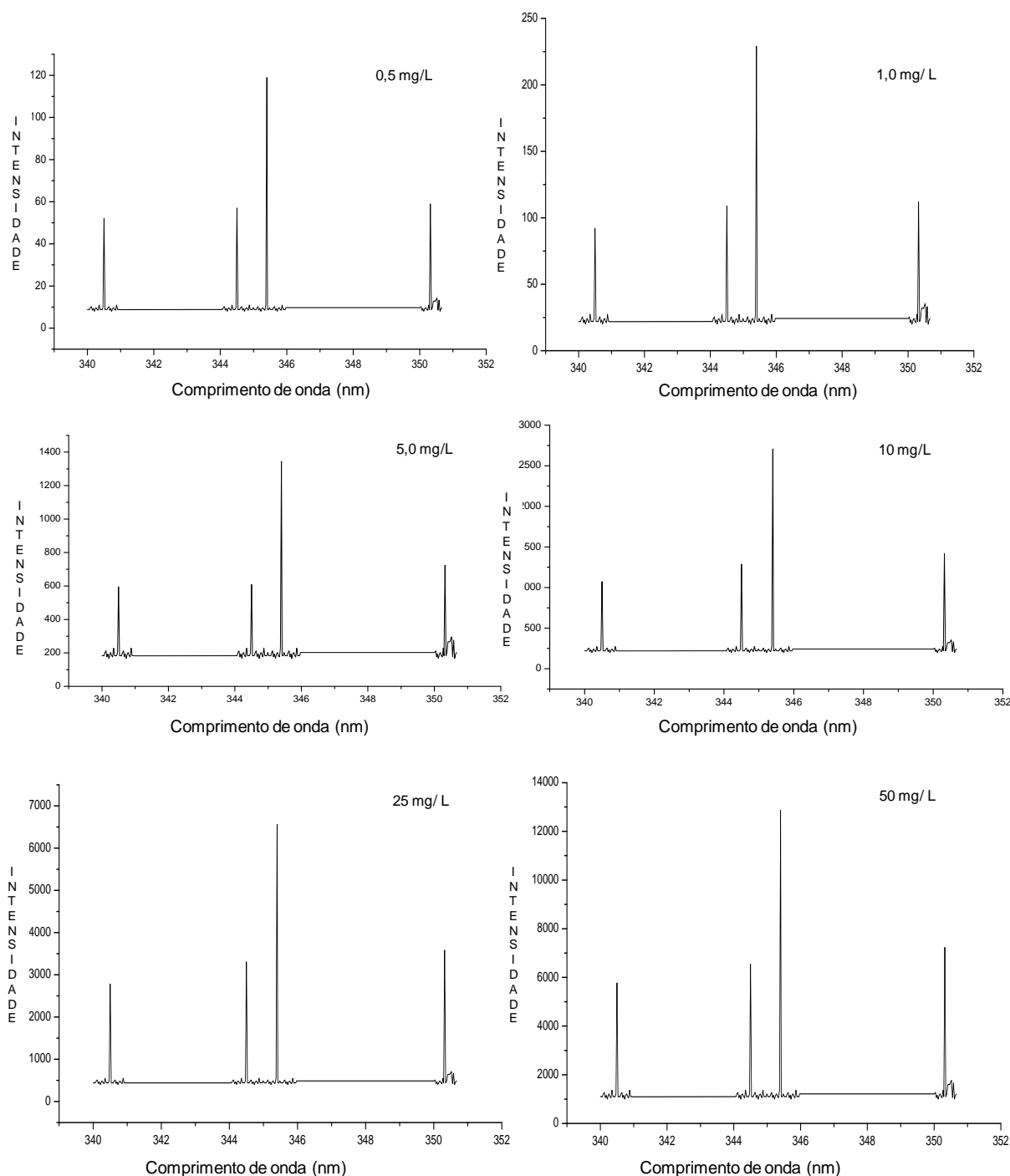


FIGURA 6.1.7 - Espectros obtidos para as soluções analíticas de cobalto por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES) no comprimento de onda 345,36 nm.

As amostras de medicamentos e liga metálica foram decompostas empregando radiação micro-ondas de acordo com as especificações no procedimento experimental. Os teores de cobalto nos digeridos foram

determinados por WCAES e por ICP OES como método comparativo. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.1.6. Não ocorreram diferenças significativas para um nível de confiança de 95 %, demonstrando assim a exatidão da WCAES.

TABELA 6.1.6 - Teores médios de cobalto e desvio padrão para amostras de medicamentos e liga metálica (n = 5)

	WCAES				ICP OES
	340,51 nm	344,36 nm	345,35 nm * mg/L ** mg/kg	350,22 nm	
Medicamento A*	5,4 ± 0,4	5,3 ± 0,6	5,6 ± 0,5	5,3 ± 0,5	5,8 ± 0,4
Medicamento B**	11,6 ± 1,3	11,9 ± 1,2	11,3 ± 0,8	11,2 ± 1,1	11,5 ± 0,8
Liga metálica**	15,2 ± 1,1	15,3 ± 1,0	15,2 ± 1,0	15,1 ± 1,3	15,3 ± 0,9

* Teste T = t 4, 95% = 2,8 – (t calculado < t tabelado); ** Teste F = 2,2, (95%) = 19 – (F calculado < F tabelado)

Os espectros de emissão para a amostra do medicamento A são mostrados na Figura 6.1.8, para o medicamento B na Figura 6.1.9 e para a liga metálica na Figura 6.1.10.

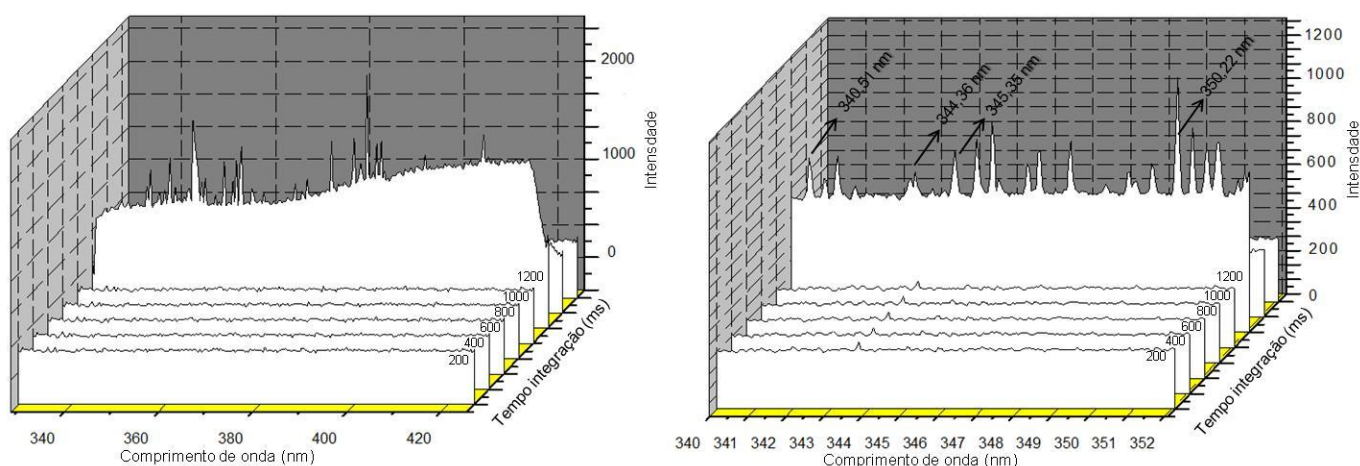
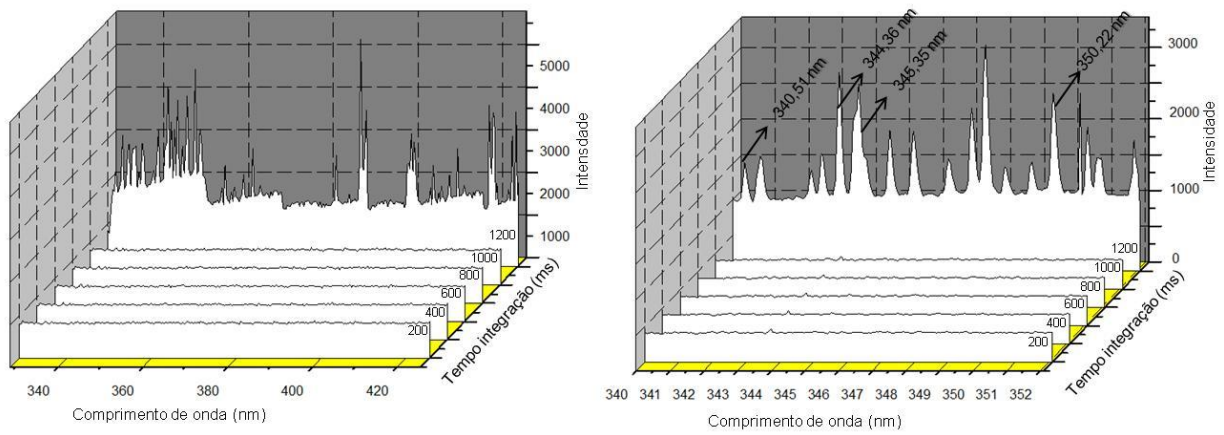
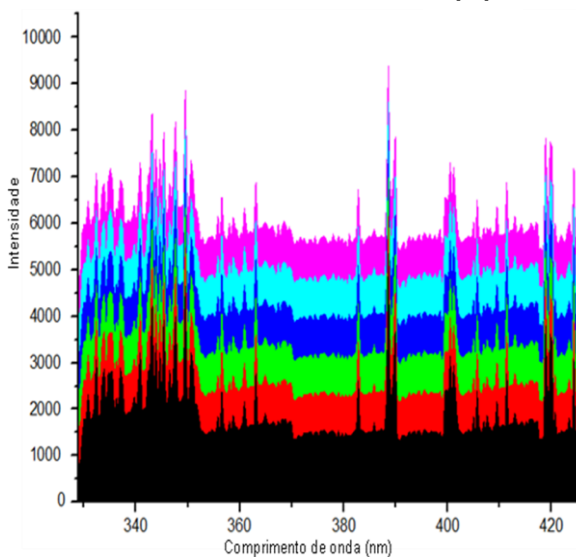


FIGURA 6.1.8 - Espectros obtidos para amostra de medicamento A por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340,0 – 352,0 nm

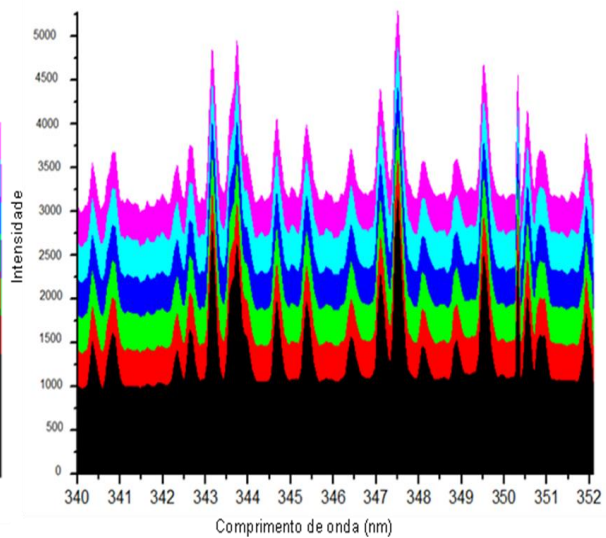


(A)

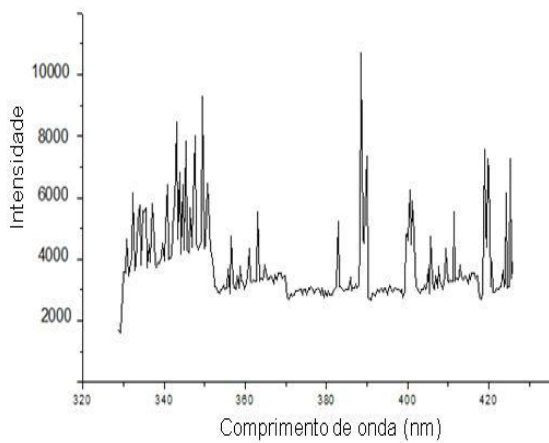
(B)



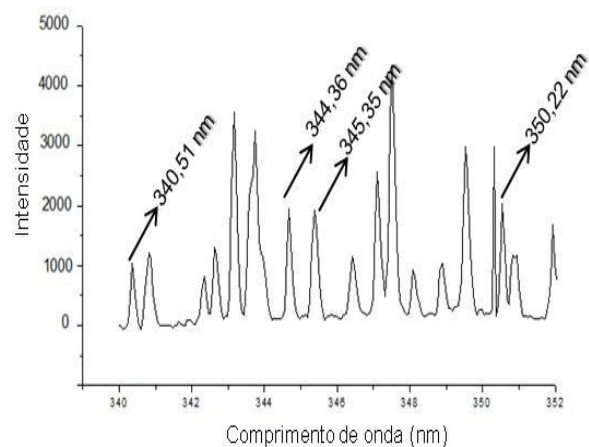
(A)



(B)



(A)



(B)

FIGURA 6.1.9 - Espectros obtidos para amostra de medicamento B por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340 – 352 nm

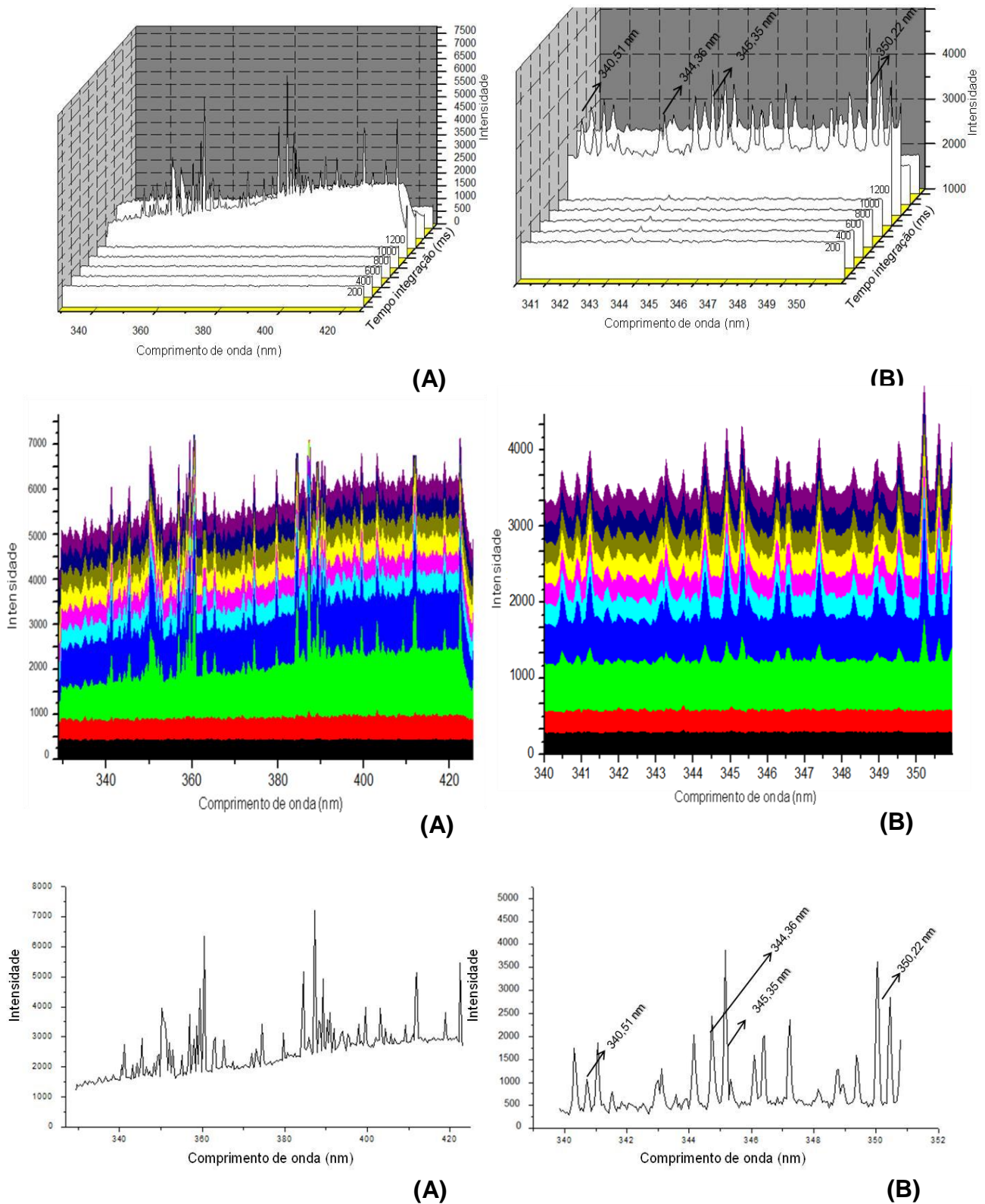


FIGURA 6.1.10 - Espectros obtidos para amostra de liga metálica por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio (WCAES), (A) 328,86 – 425,66 nm e (B) 340 – 352 nm.

As figuras mostram espectros obtidos na região espectral do detector (328,86 – 425,66 nm - A) e também na região da determinação de cobalto 340 até 352 nm – (B). As determinações foram realizadas empregando tensão aplicada de 14 V, vazão do gás de proteção/atomização em 0,9 L/min e 200 ms de tempo de integração. A aquisição de dados foi iniciada 1 s antes do início da etapa de atomização para evitar possíveis problemas de sincronismo entre os programas de controle da fonte de potência e do espectrômetro. O aparecimento do sinal de emissão atômica para o cobalto ocorreu entre 100 e 400 ms, sendo a intensidade máxima observada em 200 ms. Em 800 ms, observou-se a saturação do sistema de detecção causado pelo BG. Os espectros foram coletados a cada 200 ms durante 3 s, gerando 15 espectros para cada medida realizada para cobalto.

Uma varredura para as amostras foi feita na região espectral do detector **(A)** 328,86 – 425,66 nm. Nos medicamentos A e B é possível verificar o perfil dos sinais característicos de múltiplas linhas de emissão de cobalto na região de 340 a 352 nm **(B)** e suas intensidades. Além da presença de cobalto, outros sinais de emissão indicam a presença de ferro (342,06; 346,63, 347,55 e 349,05), manganês (403,0 - 404,0 nm) e cálcio (390,37 e 422,76 nm). Esses comprimentos de onda foram atribuídos através da busca no site da NIST, e de acordo com a intensidade relativa de cada um. Esses medicamentos são usados como fortificantes e apresentam vários minerais em suas composições. A amostra de liga metálica apresenta elevados teores de cobalto, manganês (403 nm), ferro (340-360 nm) e níquel (340-350 nm).

Efeitos matriciais em amostras complexas devem ser mais acentuados e severos nos filamentos do que nos atomizadores na forma de tubo, devido à região de observação ser acima da superfície do filamento, sendo essa uma região mais fria (WILLIAMS e PIEPMEIER 1972). Para o estudo das interferências causadas por concomitantes foram empregadas soluções de Co em concentrações de 5, 10, 50 e 100 mg/L individualmente e combinadas com soluções de Al, K, Mg, Mn, Na, Ni, Al + Mn + Co e Ca + Co + K + Mg + Na + Ni, nos mesmos níveis de concentração que o cobalto. Buscou-se avaliar o efeito desses elementos em diferentes concentrações devido a presença de alguns desses concomitantes na matriz da amostra (K, Mg e Na) e por estarem

presentes na janela espectral do detector (Ca, Al, Mn e Ni). As Figuras 6.1.11 e 6.1.12 mostram as porcentagens de interferência para 5 e 10 mg/L, respectivamente.

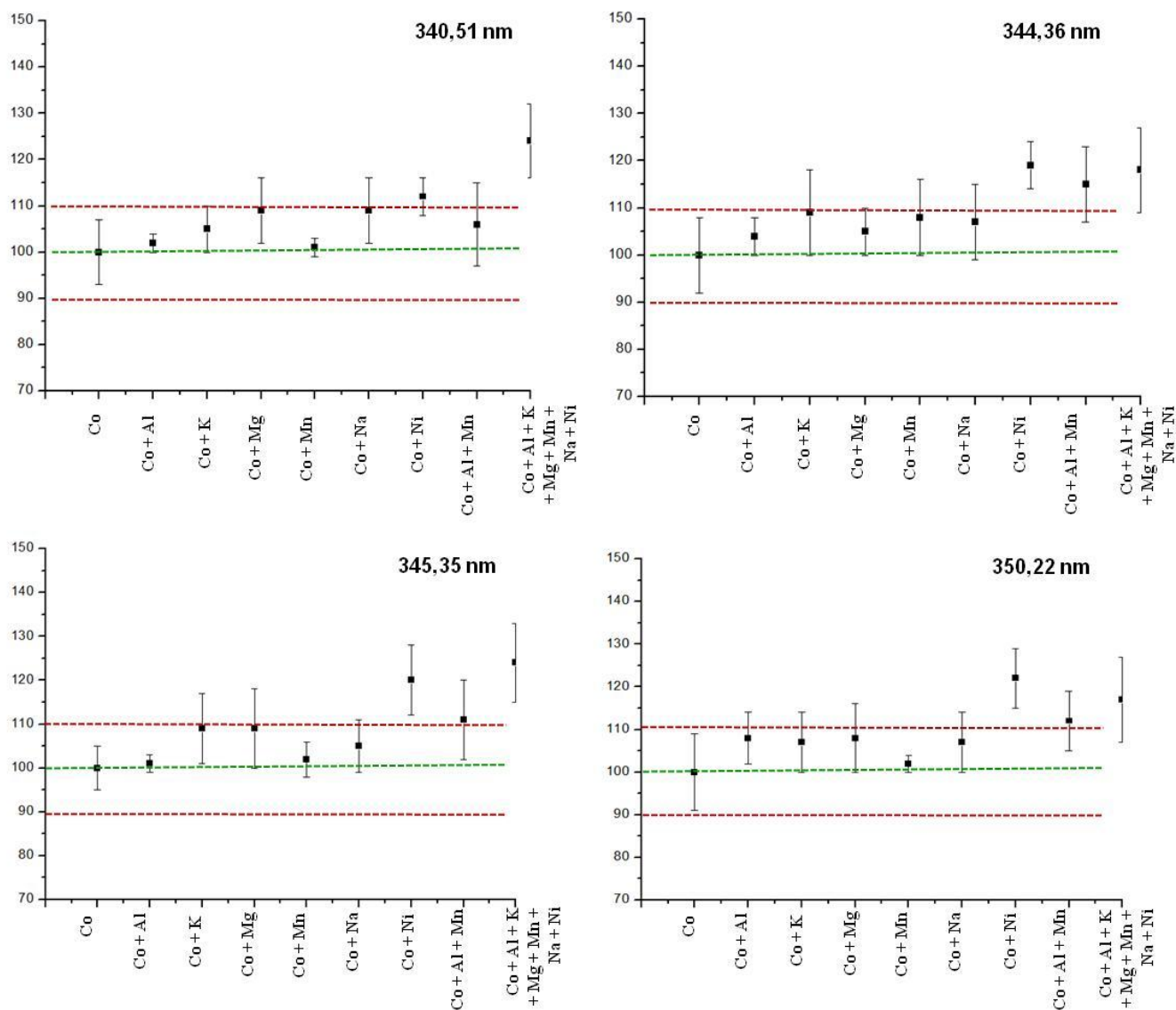


FIGURA 6.1.11 - Porcentagens de interferências de soluções 5,0 mg/L de Al, K, Mg, Mn, Na e Ni nos sinais de cobalto 5,0 mg/L

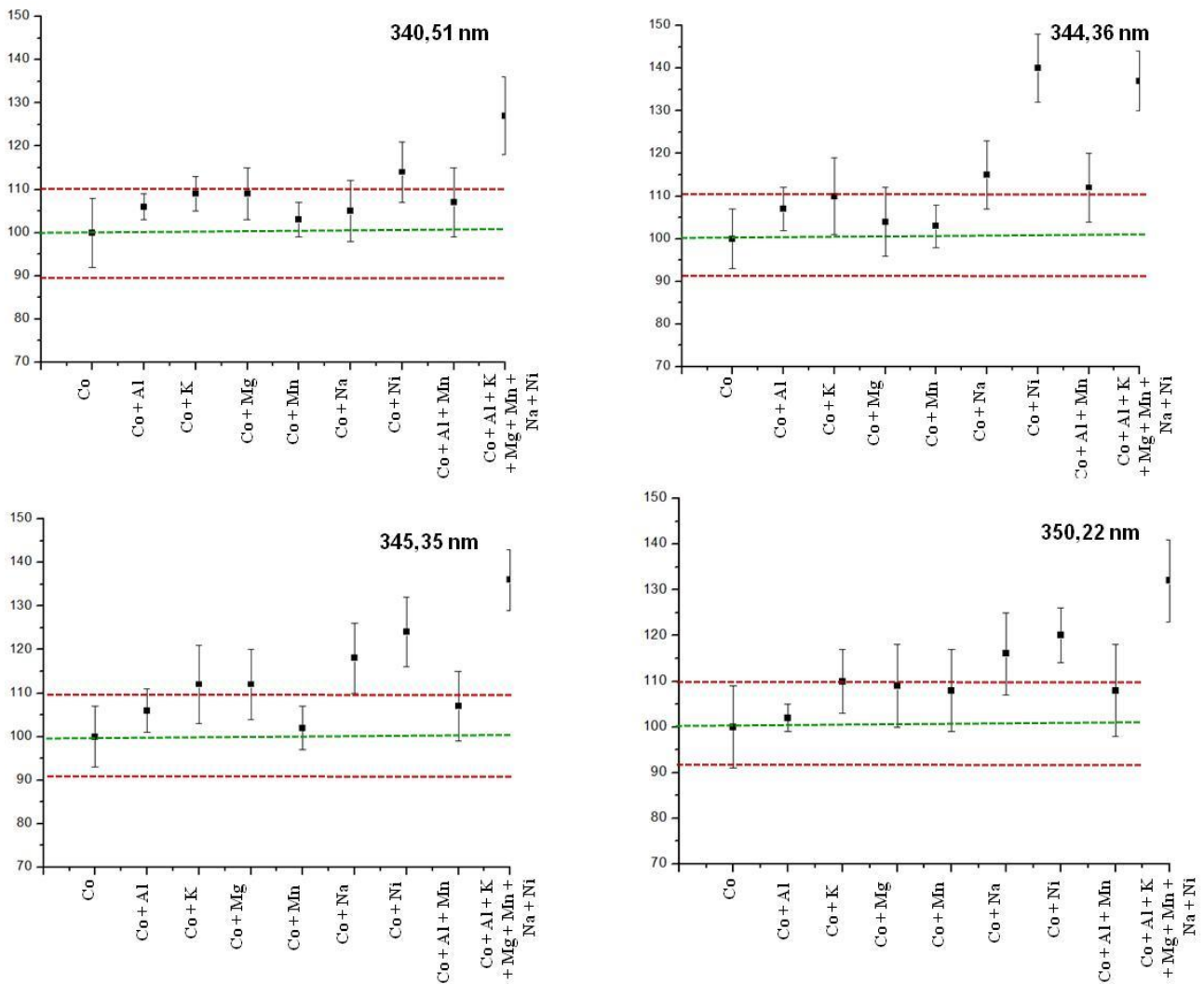


FIGURA 6.1.12 - Porcentagens de interferências de soluções 10 mg/L de Al, K, Mg, Mn, Na e Ni nos sinais de cobalto 10 mg/L

A avaliação das porcentagens de interferências foi feita comparando-se os sinais de emissão para soluções contendo somente Co, representadas nos gráficos como 100% e respectivos desvios das medidas (n = 3), e sinais de emissão para cobalto em soluções contendo diferentes concomitantes (TABELA 6.1.7). Para soluções contendo 5 mg/L (FIGURA 6.1.11), Co + Al, Co + K, Co + Mg, Co + Mn e Co + Na as porcentagens de

interferência foram inferiores a 9 %. A interferência foi maior para soluções contendo Ni, pois esse elemento tem suas principais linhas de emissão na mesma região do Co (340,23; 341,59; 345,07; 347,25 e 350,17 nm), provavelmente causando interferências espectrais. Para as soluções de Co + Al + Mn, meio similar ao extrato da liga metálica, as interferências foram de até 15 %. No meio contendo Co, Ca, K, Mg, Na e Ni variações de 33 % foram obtidas para a linha mais sensível do Co (345,4 nm).

Em 10 mg/L, interferências positivas superiores a 35 % foram causadas por Ni. No meio contendo todos os concomitantes essas interferências foram superiores a 45 % para a linha de emissão 344,51 nm (FIGURA 6.1.12). Para as soluções contendo concentrações de 50 e 100 mg/L Co, interferências similares ocorreram.

Essas interferências podem causar erros nas medidas e devem ser minuciosamente avaliadas dependendo da amostra. No caso da determinação de Co na liga metálica, que também continha Ni, as variações entre as medidas não ultrapassaram 8 % e, dessa forma, não afetaram apreciavelmente as intensidades de sinal para cobalto. Os resultados evidenciaram que os concomitantes testados causaram interferência positiva.

Com relação ao Fe, que poderia causar interferências espectrais em ambas as amostras, estudos preliminares mostraram que não ocorreram efeitos significativos sobre as linhas de cobalto monitoradas. Pode-se inferir a partir dos resultados a possibilidade de implementar determinações simultâneas de Co e Fe nesses tipos de amostras.

Severas interferências são frequentemente observadas em espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio – WCAAS, segundo QUEIROZ *et al.* (2002). PIEPMEIER *et al.* 1972, relataram que o emprego de até 10 % v/v de ácido nítrico resultou em uma diminuição dos sinais. Para cálcio (REID *et al.* 1976) e estrôncio (SUZUKI *et al.* 1982) o fosfato apresentou uma supressão dos sinais de absorção e o ácido nítrico mostrou interferências mais severas que o ácido fosfórico. Devido ao ambiente não-isotérmico ao redor do filamento de tungstênio, os efeitos das interferências

podem ser altamente afetados pela mudança da região de observação (OLIVEIRA *et al.* 2000).

De acordo com VYSKOCILOVÁ *et al.* (1979), o processo de formação de átomos para o elemento cobalto em atomizadores de tubo de tungstênio inicia-se pela dissociação térmica da fase vapor (Co-O), posterior sublimação em atmosfera de argônio, redução do óxido do metal na presença de hidrogênio e vaporização do cobalto nessa atmosfera redutora. Dados termodinâmicos indicam que essa reação é espontânea e favorável. Para o elemento níquel esse processo é similar ao cobalto. Além da interferência espectral Ni – Co, uma outra possível explicação pela interferência positiva observada nesse estudo, seria que os mesmos mecanismos de reação ocorram simultaneamente durante a etapa de aquecimento.

TABELA 6.1.7- Percentuais de interferências em WCAES sobre o sinal de cobalto para soluções contendo iguais concentrações do analito e concomitante (n=4)

Interferentes	Cobalto			
	340,51 nm	344,36 nm	345,35 nm	350,22 nm
5 mg/L Al	+ 2	+ 4	+ 1	+ 8
10 mg/L Al	+ 6	+ 7	+ 6	+ 2
50 mg/L Al	+ 3	+ 11	+ 5	+ 11
100 mg/L Al	+ 3	+ 9	+ 6	+ 10
5 mg/L K	+ 5	+ 9	+ 9	+ 7
10 mg/L K	+ 9	+ 10	+ 12	+ 10
50 mg/L K	+ 5	+ 8	+ 15	+ 6
100 mg/L K	+ 4	+ 14	+ 12	+ 5
5 mg/L Mg	+ 9	+ 5	+ 9	+ 8
10 mg/L Mg	+ 9	+ 4	+ 12	+ 9
50 mg/L Mg	+ 5	+ 5	+ 7	+ 5
100 mg/L Mg	+ 10	+ 4	+ 12	+ 11
5 mg/L Mn	+ 1	+ 8	+ 8	+ 2
10 mg/L Mn	+ 3	+ 3	+ 2	+ 8
50 mg/L Mn	+ 13	+ 7	+ 6	+ 4
100 mg L ⁻¹ Mn	+ 6	+ 12	+ 9	+ 8
5 mg/L Na	+ 9	+ 7	+ 5	+ 7
10 mg/L Na	+ 5	+ 15	+ 18	+ 16
50 mg/L Na	+ 4	+ 10	+ 10	+ 7
100 mg/L Na	+ 3	+ 9	+ 10	+ 6
5 mg/L Ni	+ 12	+ 9	+ 20	+ 22
10 mg/L Ni	+ 14	+ 40	+ 24	+ 20
50 mg/L Ni	+ 13	+ 10	+ 22	+ 17
100 mg/L Ni	+ 30	+ 23	+ 28	+ 21
5 mg/L Al + Mn	+ 6	+ 15	+ 11	+ 12
10 mg/L Al + Mn	+ 7	+ 12	+ 7	+ 8
50 mg/L Al + Mn	+ 14	+ 6	+ 5	+ 8
100 mg/L Al + Mn	+ 6	+ 2	+ 8	+ 5
5 mg/L Al + K + Mg + Mn + Na + Ni	+ 24	+ 18	+ 23	+ 17
10 mg/L Al + K + Mg + Mn + Na + Ni	+ 27	+ 47	+ 36	+ 32
50 mg/L Al + K + Mg + Mn + Na + Ni	+ 17	+ 19	+ 33	+ 24
100 mg/L Al + K + Mg + Mn + Na + Ni	+ 22	+ 35	+ 26	+ 24

6.2 Emprego da Somatória de Intensidades de Sinais para a Determinação de Cobalto em Amostras de Água

Neste trabalho, os parâmetros instrumentais foram cuidadosamente estudados para melhorar a exatidão e precisão pelo monitoramento de múltiplas linhas de emissão do Co. Estes experimentos foram efetuados no laboratório coordenado pelo Prof. Jones no Departamento de Química da Wake Forest University.

A Figura 6.2.1 apresenta a cela de atomização empregada neste estudo. A posição onde a máxima intensidade de emissão foi alcançada para cobalto é representada pelo ponto preto na Figura 6.2.1b. Essa posição é 1 mm à direita da superfície lateral do filamento e 1 mm da superfície superior do filamento. Seis espectros sucessivos foram coletados durante a etapa de atomização com 3 s de duração. Cobalto atingiu níveis máximos da emissão durante o segundo espectro, retornando à linha de base no terceiro espectro. A etapa da atomização de 5 s (TABELA 6.2.1) proporciona 2 s adicionais, que foram úteis para limpeza do filamento e eliminação de eventuais efeitos de memória.

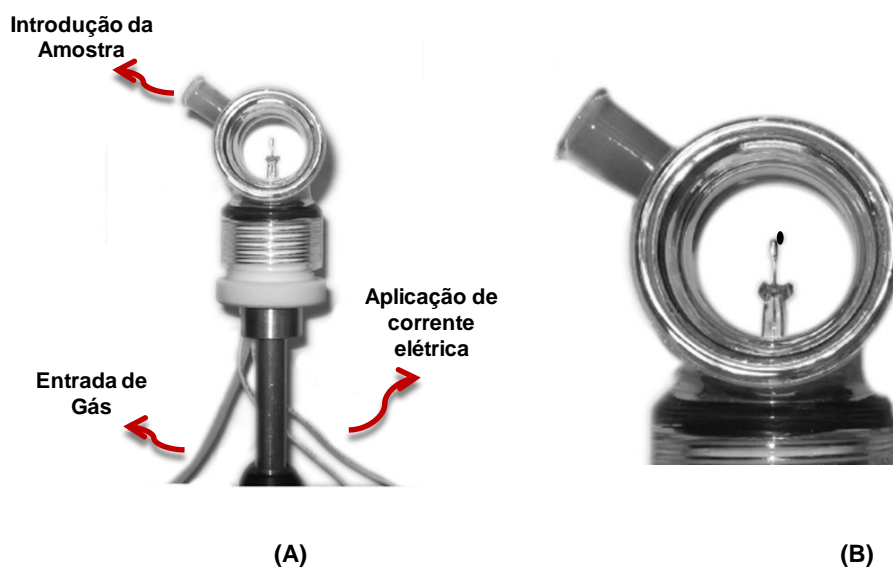


FIGURA 6.2.1 - Cella de atomização (A) e (B) altura de observação (indicada pelo ponto preto)

Há diferenças significativas de temperatura entre a superfície do filamento e a fase gasosa como descrito por QUEIROZ *et al.* (2002). Sendo assim, a temperatura é essencial para medidas de emissão e a altura de observação é um fator crítico a ser avaliado. A emissão de corpo negro emitida pelo filamento de tungstênio incandescente é intensa durante a etapa da atomização e essa emissão de corpo negro diminui com distância da superfície do filamento. O detector de CCD é útil e necessário para medidas de rápidos sinais transientes, pois possibilita coleta de dados a partir de 1 ms. Não obstante, a altura de observação deve ser próxima à superfície do filamento para que se possa trabalhar com uma maior população de átomos no estado excitado.

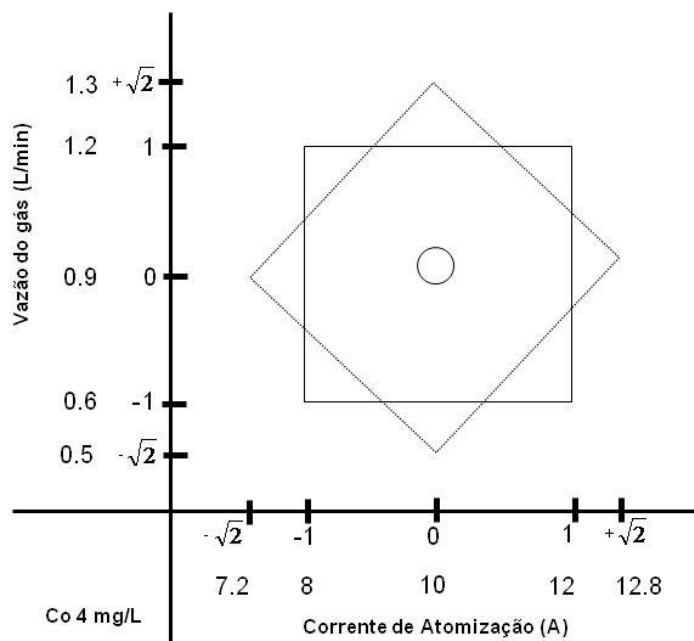
Um volume de 25 μL de amostra foi depositado no filamento de tungstênio. O programa de aquecimento empregado está descrito na Tabela 6.2.1. As primeiras quatro etapas foram efetivas para secagem, minimizando o potencial de perda do analito. Após essa etapa, o filamento permaneceu por 10 s sob temperatura ambiente (etapa 5) e, em seguida, promoveu-se a etapa de atomização. A etapa 7 é necessária para resfriamento do filamento antes da introdução da amostra subsequente.

TABELA 6.2.1 - Programa de aquecimento empregado nas determinações de Co

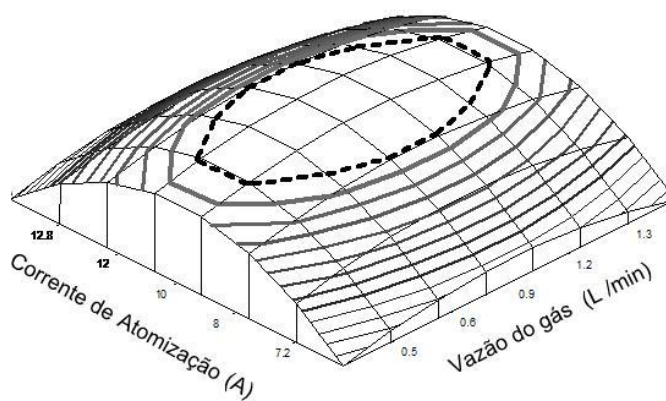
Etapa	Corrente Aplicada (A)	Tempo (s)	Leitura
1	2,5	40	Não
2	2,0	35	Não
3	1,6	15	Não
4	1,4	15	Não
5	0	10	Não
6	10,0	5	Sim
7	0	25	Não

A vazão do gás de proteção/atomização e a corrente elétrica aplicada na etapa de atomização foram simultaneamente avaliadas usando um planejamento com ponto central. A corrente elétrica aplicada na etapa de atomização foi variada de 7,2 a 12,8 A e a vazão do gás de proteção/atomização de 0,5 a 1,3 L/min. Onze combinações das duas variáveis foram estudadas em duplicata empregando solução de cobalto 4,0 mg/L e monitorando-se a linha de emissão mais intensa 345,35 nm. A Figura 6.2.2 mostra os níveis das variáveis estudadas e o gráfico de superfície de resposta. A melhor condição é representada por um patamar no qual a vazão do gás e a corrente elétrica aplicada na etapa de atomização estejam próximas do valor ideal. Assim, com base nesse estudo fixou-se a vazão do gás em 0,9 L/min e a corrente elétrica aplicada em 10 A.

As medidas de emissão para cobalto foram realizadas como a configuração descrita na Figura 6.2.1. Os sinais de cobalto iniciaram-se e finalizaram-se antes do início da emissão do sinal de fundo proveniente do filamento. Os sinais de Co apareceram em 0,7 s e terminaram em 1,2 s. Todas as linhas de emissão foram coletadas simultaneamente. O espectro do branco analítico foi subtraído de todos os espectros das amostras. A Figura 6.2.3 apresenta o espectro com correção do sinal de fundo para solução contendo 4 mg/L Co. Os comprimentos de onda foram atribuídos de acordo com os tabelados na base de dados do NIST e de suas intensidades relativas.



(A)



(B)

FIGURA 6.2.2 - Diagrama com os níveis das variáveis estudadas (A) e gráfico de superfície de resposta (B)

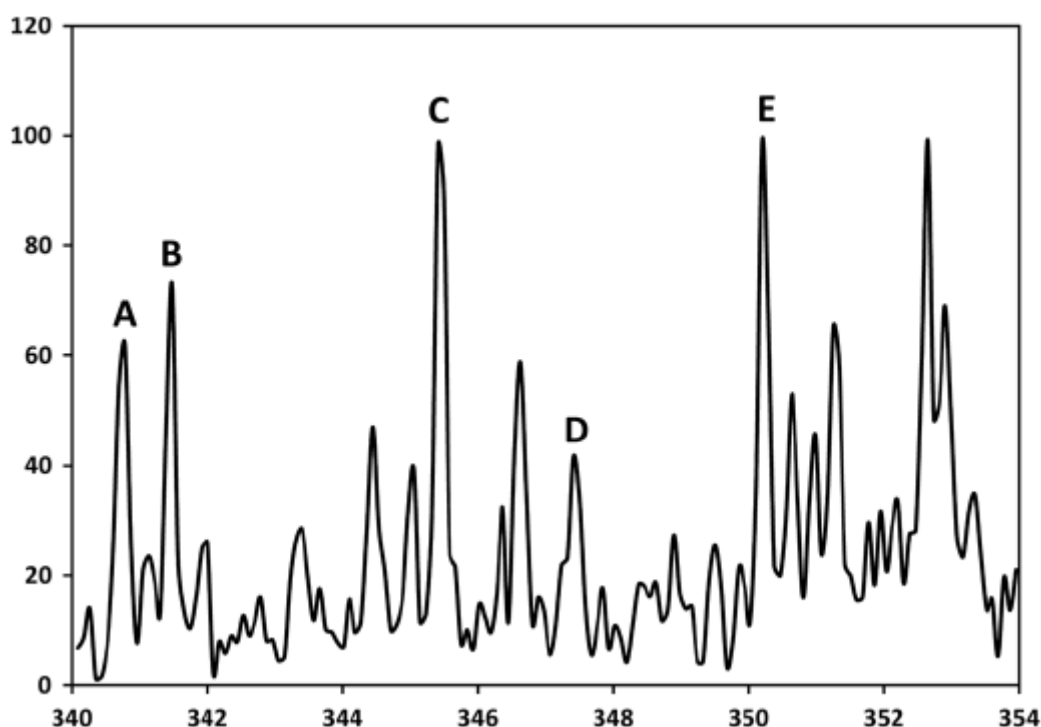


FIGURA 6.2.3 - Espectro da solução 4,0 mg/L de cobalto com sinal de fundo corrigido. As 5 linhas de emissão usadas para quantificação são designadas por **A** – 340,5 nm; **B** – 341,2 nm; **C** – 345,4 nm; **D** – 347,4 nm e **E** – 350,2 nm.

As múltiplas linhas de emissão observadas por WCAES para Co viabilizam determinações simultâneas com diferentes sensibilidades e também uma avaliação de exatidão. Cada linha pode ser usada separadamente para medidas quantitativas ou seus sinais combinados. Alguns trabalhos na literatura demonstraram o potencial das medidas em múltiplas linhas para melhorar a sensibilidade e precisão (KUCHARKOWSKI *et al.* 1998; KUCHARKOWSKI *et al.* 2000, KUCHARKOWSKI *et al.* 2002 e SCHIAVO *et al.* 2009).

Soluções dos interferentes foram analisadas e comparadas com o sinal de Co em 4 mg/L. Concentrações de Al de 20 e 200 mg/L; de Fe, Ni e Mn

de 4 e 40 mg/L, V de 10 e 100 mg/L , todos analitos concomitantemente em 20 e 200 mg/L foram avaliadas.

Somente três soluções contendo Ni, Fe e V causaram erros superiores a 10 % sobre os sinais da emissão do Co. Em nenhum caso, o sinal do Co foi afetado em mais de 30 % por um único concomitante. Quando todos os cinco concomitantes estavam simultaneamente presentes, o erro positivo foi de 35 % para baixas concentrações (Al = 20 mg/L; Fe, Mn, e Ni = 4 mg/L e V = 10 mg/L) e 50 % para concentrações superiores (Al = 200 mg/L; Fe, Mn, e Ni = 40 mg/L e V = 100 mg/L) – Figura 6.2.4.

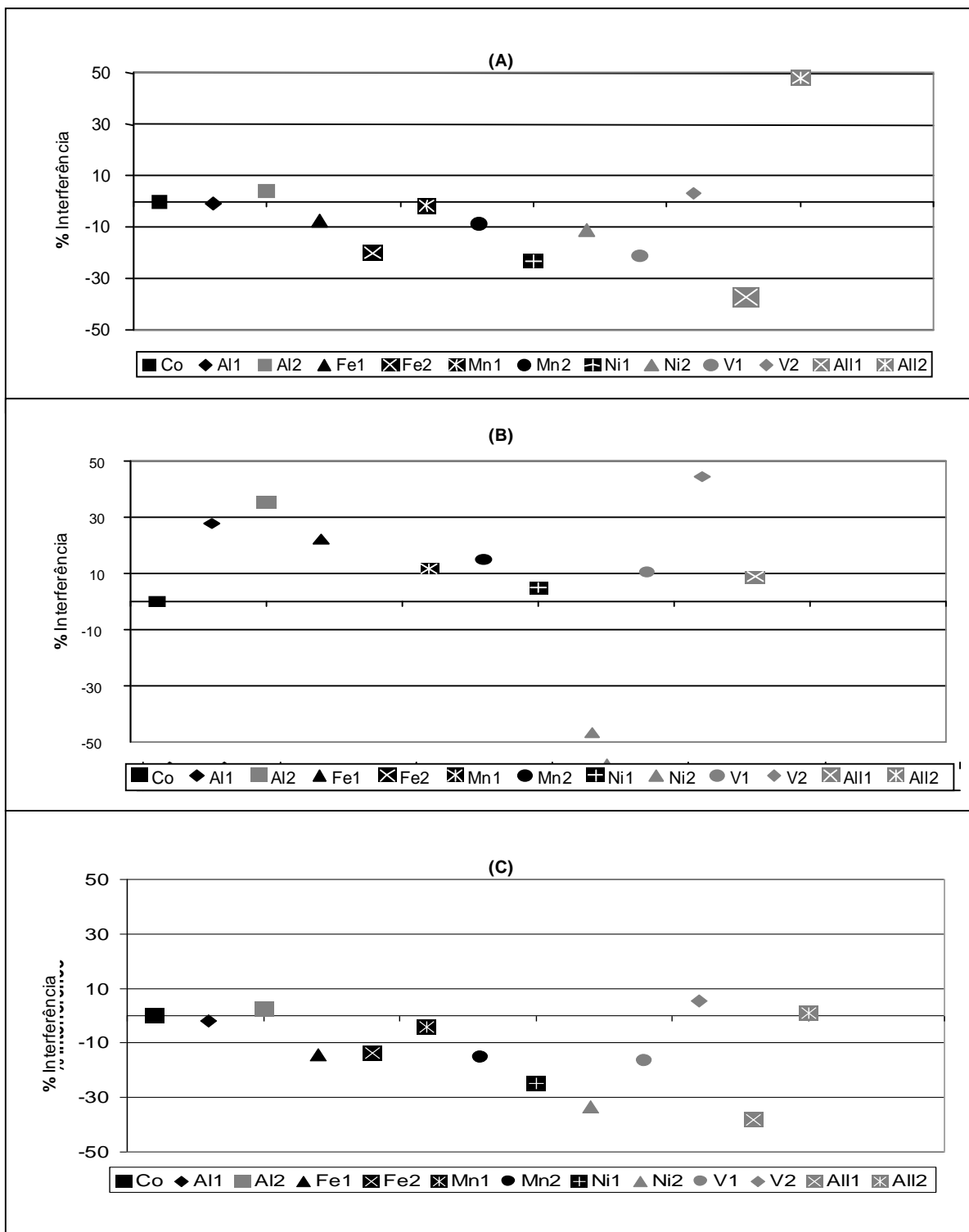


FIGURA 6.2.4 - Efeitos dos concomitantes Al, Fe, Mn, Ni e V nos sinais de Co por WCAES. (A) Co em 345,4 nm; (B) Co em 346,6 nm e (C) Somatória dos sinais em 340,5; 341,2; 345,4; 347,4 e 350,2 nm. Em (B) Fe2 e Al2 estão fora da escala com 151 e 240 % de interferência, respectivamente.

Quando os sinais para os cinco comprimentos de onda de emissão do Co foram combinados (Fig. 6.2.4 C), na maioria das vezes o erro foi menor

que 10 % e maior que 30 % em duas vezes: para a concentração do Ni de 40 mg/L, e para a solução que contém todos os cinco elementos nas concentrações mais baixas. Em nenhum caso o erro foi superior a 40 % para a somatória das intensidades de sinal. Linhas de emissão menos intensas do Co individualmente observadas foram mais susceptíveis aos efeitos da interferência, como observado pela Figura 6.2.4 – B.

Os processos de interferências neste estudo são similares aos observados nos estudos realizados no Brasil. Interferências no sinal de Co por Fe foi observado nesse caso, devido principalmente às interferências espectrais e aos processos similares de atomização. Para o vanádio, segundo VYSKOCILOVA *et al.* (1979), as energias de atomização são bem superiores às daquelas do Ni e Co, sendo que os principais mecanismos envolvidos são a dissociação da fase sólida, seguida da vaporização do metal em atmosfera inerte. No caso do V, o emprego da somatória das intensidades de sinal pode minimizar esse efeito de acordo com Donati *et al.* (2009a).

Os parâmetros de desempenho foram determinados com soluções de referência preparadas em 2 % v/v HNO₃ para Co nas 5 diferentes linhas de emissão. Os limites de detecção (LOD) foram calculados como 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração. Os limites de detecção absolutos para o Co variaram de 20 a 70 ng, dependendo do comprimento de onda. Um LOD ligeiramente mais baixo (10 ng) foi observado empregando-se a somatória de intensidades das linhas de emissão.

A precisão do método foi avaliada com solução contendo 4 mg/L Co. Os valores variaram de 3,8 a 12 % (n = 10) com uma melhoria considerável ao empregar a somatória de intensidades das linhas (2,2 %). A exatidão do método de WCAES foi avaliada empregando-se o material de referência padrão da água contaminada. Essa amostra contém 100 mg/L Co e os seguintes concomitantes: 500 mg/L Al; 250 mg/L V; 100 mg/L As, Be, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni e Zn; 25 mg/L Cd e Se, e 5 mg/L Hg. A amostra foi diluída 10 vezes com água destilada-desionizada e, posteriormente, analisada por WCAES. Duas estratégias foram usadas para calibração: o método das adições de padrão e a curva analítica de calibração externa. Para o método das adições de padrão não foi

observada nenhuma diferença estatística entre os valores certificados e determinados de Co para um nível da confiança de 95 %. Os percentuais de recuperação variaram de 92,6 a 106 %. Pelo método convencional da curva analítica de calibração, as recuperações foram inferiores, variando de 80,6 a 109 %. Entretanto, para a somatória das intensidades das linhas a recuperação foi de 102 %. A precisão para a amostra da água contaminada empregando a estratégia de somatória foi de 3 % (n = 10) e para linhas individuais variou de 3,8 % a 12 % (TABELA 6.2.2).

TABELA 6.2.2 - Parâmetros de desempenho na determinação de Co por WCAES

Linha de Emissão (nm)	Limite de Detecção (ng)	Desvio padrão relativo (%)	VHG padrao de água poluída (mg/L)		
			Certificado	Adições de Padrão	Curva de Calibração
340,5 (A)	30	4,7	100	92,6	109 ± 12
341,2 (B)	30	8,2	100	101	97 ± 8
345,4 (C)	20	3,8	100	97,9	108 ± 6
347,4 (D)	70	12	100	100	81 ± 31
350,2 (E)	30	3,8	100	105	94 ± 8
C+E	10	2,9	100	111	100 ± 4
A+C+E	10	2,8	100	104	107 ± 3
A+B+C+E	10	2,0	100	104	98 ± 3
A+B+C+D+E	10	2,2	100	106	102 ± 3

6.3 Potencialidades da WCAES para a Determinação de Manganês - Otimização Experimental.

Estes estudos foram realizados no Laboratório da Wake Forest University e a descrição do arranjo instrumental foi apresentada no item 6.2. O objetivo deste experimento foi avaliar as potencialidades da técnica para a determinação de Mn otimizando um procedimento para determinação em amostras biológicas e água. Os estudos foram iniciados empregando o programa de aquecimento descrito na Tabela 6.3.1.

TABELA 6.3.1 - Programa de aquecimento

Etapa	Corrente aplicada (A)	Tempo (s)	Leitura
1	2,5	40	Não
2	2,0	35	Não
3	1,6	15	Não
4	1,4	15	Não
5	0	10	Não
6	12	5	Sim
7	0	20	Não

O estudo da altura de observação foi feito sistematicamente e a Figura 6.3.1 apresenta as intensidades obtidas em cada uma das posições avaliadas. Maiores intensidades foram obtidas quando a imagem do filamento estava no centro da fenda de entrada do espectrômetro e ligeiramente deslocada para o lado direito.

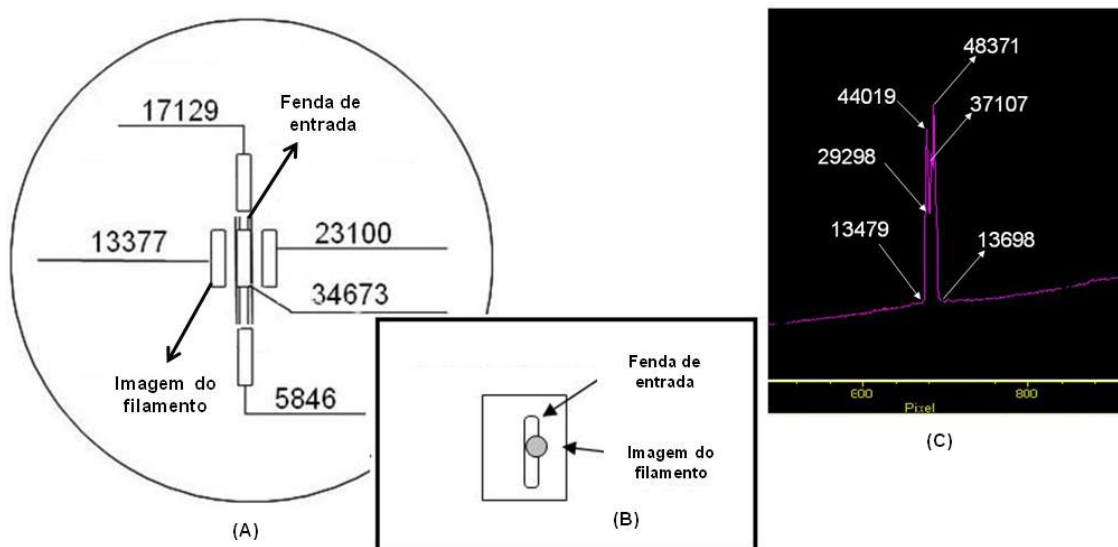


FIGURA 6.3.1 - **(A)** Intensidades obtidas em cada altura de observação; **(B)** visão do filamento em relação à entrada do espectrômetro e **(C)** sinais obtidos e respectivas intensidades na posição (B)

Um planejamento composto central “estrela” totalizando 11 experimentos foi realizado. A corrente de atomização aplicada variou de 7,2 a 12,8 A e a vazão do gás de purga de 0,5 a 1,3 L/min. Para esse estudo foi empregada uma solução de manganês contendo 50 $\mu\text{g/L}$. Para cada linha individual (403,07; 403,31 e 403,45 nm) e para a somatória das intensidades de todas as linhas, os melhores resultados foram obtidos com a maior intensidade de corrente aplicada. A variável vazão de gás não se mostrou significativa para nenhum dos comprimentos de onda e nem para a somatória das intensidades das linhas.

As condições adotadas a partir do planejamento fatorial foram: corrente elétrica aplicada na etapa de atomização de 12 A e vazão do gás de 0,9 L/min. Adotando-se esses parâmetros operacionais obtiveram-se as maiores intensidades líquidas dos sinais de emissão para Mn.

O tempo de integração empregado foi de 500 ms e o volume de solução introduzida no filamento foi de 25 μL . Uma curva analítica foi traçada usando as seguintes soluções: 50, 100, 200, 500 e 1000 $\mu\text{g/L}$ Mn. A Tabela 6.3.2 apresenta os valores de LOD e LOQ. É possível verificar que os melhores resultados foram obtidos quando se realizou a somatória das intensidades das linhas de emissão. A repetibilidade foi avaliada usando uma solução contendo 200 $\mu\text{g/L}$.

TABELA 6.3.2 - Parâmetros de desempenho para medidas de Mn por WCAES

Parâmetros de desempenho	403,07 nm	403,31 nm	403,45 nm	Soma
R	0,9998	0,9993	0,9991	0,9996
Limites de detecção ($\mu\text{g/L}$)	21,6	14,6	14,0	6,1
Limites de Quantificação ($\mu\text{g/L}$)	71,9	55,5	49,9	18,7
Desvio padrão relativo (%)	5,6	6,3	5,5	2,9

6.4 Determinação de Manganês por WCAES em Amostras de Solo, Lodo de Esgoto Industrial e Liga Metálica

Com base nos experimentos prévios, o estudo sobre o manganês prosseguiu com o protótipo no DQ/UFSCar. A base de dados do National Institute of Standards and Technology foi consultada (NIST, 2008) e os seguintes comprimentos de onda foram selecionados (TABELA 6.4.1).

TABELA 6.4.1 - Linhas de emissão de manganês segundo pesquisa ao NIST

Mn (λ)	Intensidades Relativas
403,07 nm	27000
403,31 nm	19000
403,45 nm	11000

O efeito da altura de observação sobre os sinais de emissão para Mn foi estudada de acordo com a Figura 6.4.1. Quando o filamento está posicionado verticalmente (radial) à fenda de entrada do espectrômetro, houve a preponderância do sinal de fundo em todas as posições avaliadas. Já na posição horizontal, a única situação na qual foi possível medir os sinais de emissão foi quando o filamento estava posicionado acima da fenda de entrada do espectrômetro, sendo essa posição adotada para as medidas posteriores

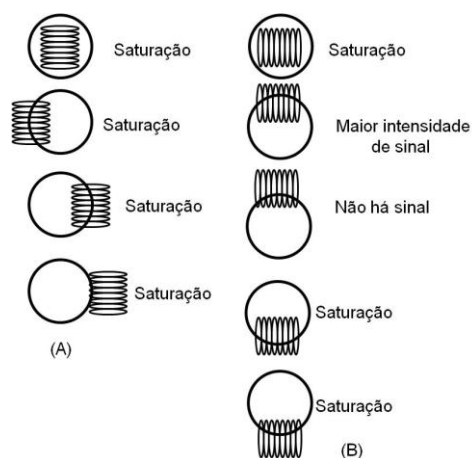


FIGURA 6.4.1 - Alturas de observação avaliadas: **(A)** vertical e **(B)** horizontal

O efeito da tensão aplicada na etapa de atomização foi avaliado realizando medidas entre 11 e 14 V para a solução 50 mg/L Mn. As tensões de 11 e 12 V geraram sinais de emissão similares. As maiores intensidades relativas dos sinais de emissão nos 3 comprimentos de onda selecionados foram obtidas aplicando-se 13 V. Em 14 V as intensidades foram menores devido ao aumento da contribuição do sinal de fundo. Assim, optou-se pelo o emprego de tensão de 13 V (FIGURA 6.4.2). A Tabela 6.4.2 contém as intensidades obtidas nas tensões aplicadas em 403,07; 403,31 e 403,45 nm.

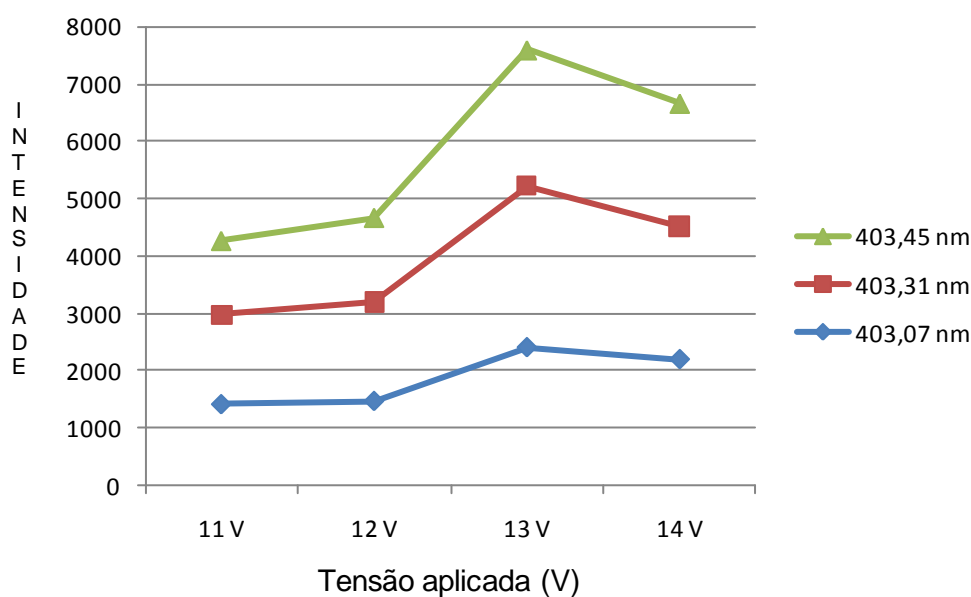


FIGURA 6.4.2 - Intensidades de emissão para tensões aplicadas de 11, 12, 13 e 14 V

TABELA 6.4.2 - Intensidades de emissão em 403,07; 403,31 e 403,45 nm aplicando-se 11, 12, 13 e 14 V de tensão

	403,07 nm	403,31 nm	403,45 nm
11 V	1414	1567	1279
12 V	1470	1728	1467
13 V	2406	2819	2376
14 V	2198	2326	2141

No caso do manganês, avaliou-se somente a tensão aplicada na etapa de atomização. Estudos preliminares mostraram que não havia variações nos sinais de emissão para o manganês quando a vazão do gás de proteção/atomização foi variada. Assim, optou-se por trabalhar com a vazão do gás em 1,0 L/min.

O programa de aquecimento empregado (TABELA 6.4.3) foi estabelecido através do monitoramento da tensão aplicada na etapa de secagem e atomização. O volume de amostra foi 20 µL. A aquisição de dados também foi iniciada 1 s antes do início da etapa de atomização, tensão aplicada de 13 V, vazão do gás de proteção/atomização em 1,0 L/min e 200 ms de tempo de integração. Esse tempo de integração foi o que apresentou maiores intensidades de sinal líquido e a separação temporal do analito e do sinal de fundo foi bem definida.

TABELA 6.4.3 - Programa de aquecimento empregado na determinação de Mn

Etapa	Corrente aplicada (A)	Tempo (s)	Leitura
1	0,70	10	Não
2	0,65	10	Não
3	0,60	10	Não
4	0,50	5	Não
5	0,40	5	Não
6	13,0	3	Sim
7	0	10	Não

Em seguida uma curva de calibração foi traçada. A faixa linear de calibração foi de 0,5-100 mg/L. Os perfis dos sinais de emissão para as concentrações das soluções analíticas estão representados na Figura 6.4.2.

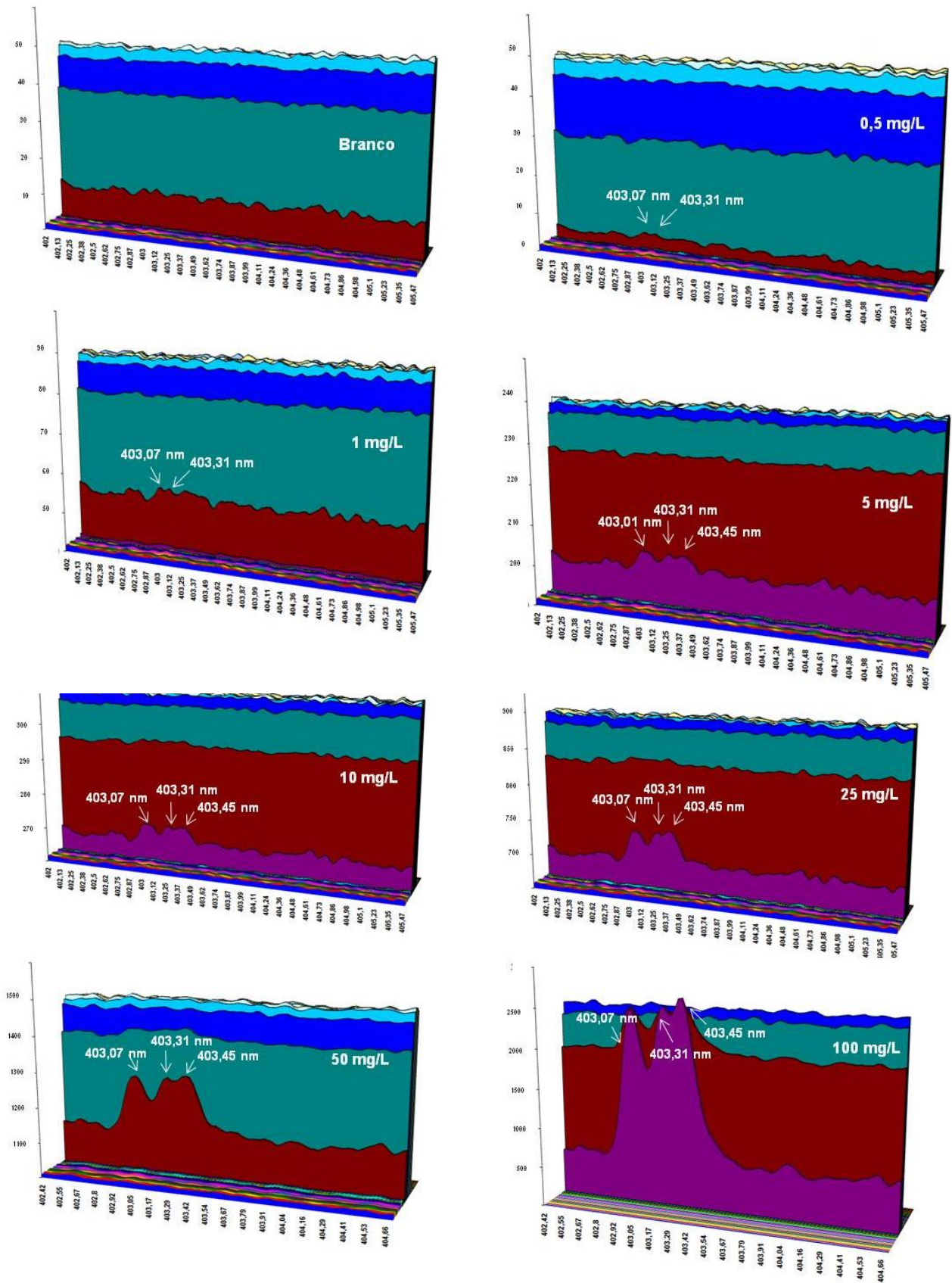


FIGURA 6.4.3 - Perfis dos espectros do branco e das soluções analíticas contendo manganês nas concentrações de 0,5; 1,0; 5,0; 10; 25 e 100 mg/L

Todos os espectros apresentados são das intensidades líquidas obtidas após a subtração do branco analítico. Foi possível observar que para concentração de 0,5 mg/L, não houve a formação dos sinais característicos para o Mn. Para 1,0 mg/L de manganês, verificou-se o início da formação dos sinais, porém as intensidades estavam próximas aos sinais do branco analítico. A Figura 6.4.3, apresenta as curvas analíticas e verifica-se que para 403,0 nm, o comprimento de onda mais sensível, os melhores valores de LOD e LOQ foram obtidos. Observa-se que não houve uma completa separação entre os comprimentos de onda 403,3 e 403,4 nm, o que já era esperado devido à baixa resolução do espectrômetro. Segundo o fabricante, a resolução teórica do espectrômetro é de 0,02 nm (OCEAN OPTICS), porém experimentalmente a separação dos sinais de 403,3 e 403,4 nm não foi possível.

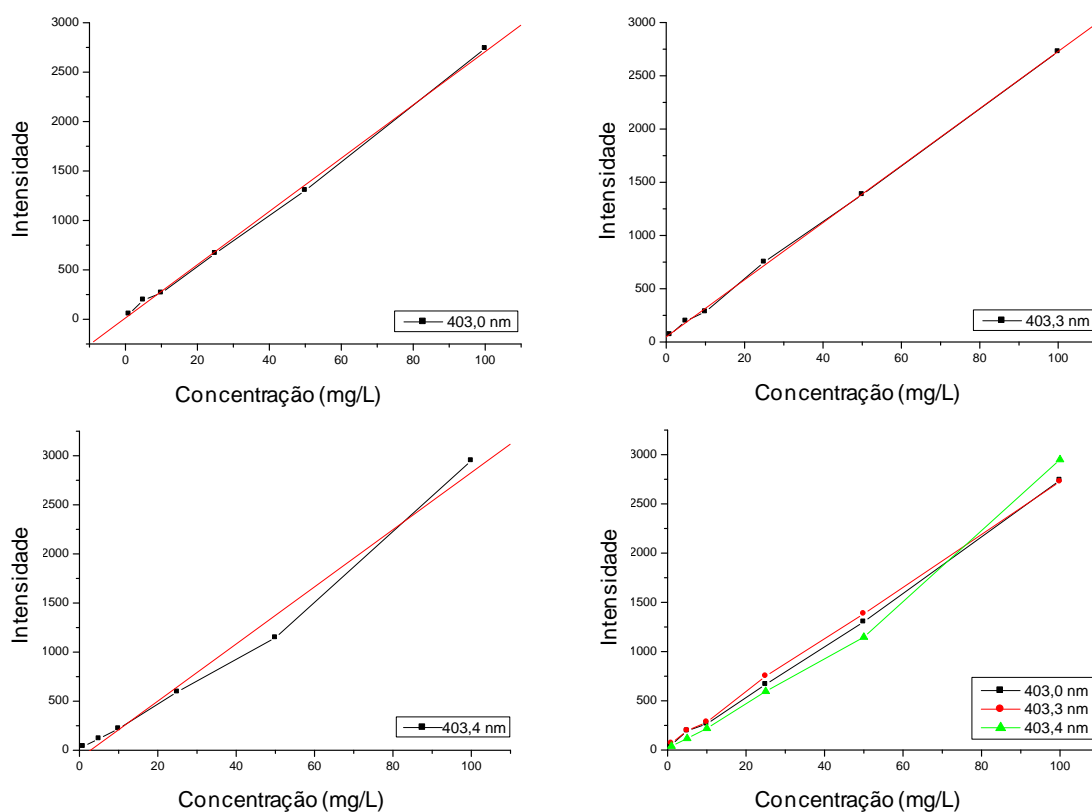


FIGURA 6.4.4 - Curvas analíticas para manganês obtidas por espectrometria de emissão atômica com atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio (WCAES)

Neste estudo, optou-se pelo uso da somatória das intensidades dos sinais para melhorar a sensibilidade e a repetibilidade. A Figura 6.4.4, mostra as curvas analíticas dos 3 comprimentos de onda estudados (A) e somente da somatória de linhas (B). Os gráficos da curva de calibração foram traçados de acordo com as intensidades de emissão da Tabela 6.5.4.

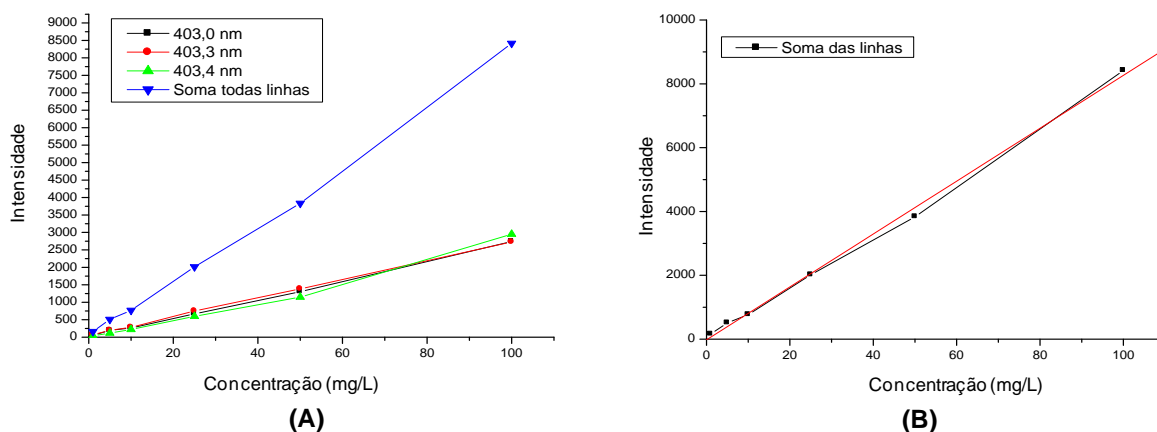


FIGURA 6.4.5 - Curvas analíticas obtidas com a estratégia de somatória de linhas: (A) com os três comprimentos de onda e (B) com a somatória das intensidades de sinais

TABELA 6.4.4 - Intensidades de sinal líquido para Mn por WCAES

Concentrações (mg/L)	403,07 nm	403,31 nm	403,45 nm	Soma
1,0	53	69	39	161
5,0	195	197	118	510
10	265	284	220	769
25	667	751	596	2014
50	1303	1385	1147	3834
100	2704	2726	2750	8216

Os parâmetros de desempenho na otimização experimental para manganês estão apresentados na Tabela 6.4.5. Os valores de LOD, LOQ e o RSD são melhorados com o emprego da estratégia de somatória de sinais.

TABELA 6.4.5 - Parâmetros de desempenho na determinação de Mn por WCAES

Parâmetros de desempenho	403,07 nm	403,31 nm	403,45 nm	Soma
R	0,9993	0,9998	0,9935	0,9987
Limites de detecção (mg/L)	0,54	0,64	0,65	0,17
Limites de Quantificação (mg/L)	1,79	2,12	2,16	0,58
Desvio padrão relativo (%)	5,9	6,5	8,5	1,7

As amostras de solos, lodo de esgoto e liga metálica foram decompostas empregando radiação micro-ondas de acordo com as especificações no procedimento experimental. A calibração foi feita no mesmo meio do branco analítico. Os teores de Mn nos digeridos foram determinados por WCAES e por ICP OES como método comparativo. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.4.6. Não ocorreram diferenças significativas para um nível de confiança de 95 %, demonstrando assim a exatidão da WCAES.

TABELA 6.4.6 - Teores determinados de manganês por WCAES e por ICP OES

Amostras (mg/kg)	ICP OES (257,61 nm)	403,07 nm	403,31nm	403,45 nm	Soma
Lodo Industrial (NIST 2782)	16,7 ± 1,5	15,9 ± 1,4	15,3 ± 1,4	16,3 ± 1,4	16,6 ± 0,9
Liga Metálica	11,9 ± 0,8	11,0 ± 0,9	11,7 ± 1,0	13,0 ± 1,2	11,8 ± 0,6
Solo San Joaquim (NIST 2709)	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,5 ± 0,5	2,7 ± 0,2	2,4 ± 0,1

As determinações foram realizadas empregando tensão aplicada de 13 V, vazão do gás de proteção/atomização em 0,9 L/min e 100 ms de tempo de integração. A aquisição de dados foi iniciada 1 s antes do início da etapa de atomização para evitar possíveis problemas de sincronismo entre os programas de controle da fonte de potência e do espectrômetro. O aparecimento do sinal de emissão atômica para o manganês ocorreu entre 100 e 300 ms, sendo que a intensidade máxima ocorreu em 200 ms. Em 600 ms, observou-se a saturação do detector causada pelo BG. Os espectros foram coletados a cada 100 ms durante 3 s, gerando 30 espectros para cada medida.

A Figura 6.4.5. mostra os espectros para a amostra de lodo (A), solo (B) e liga metálica (C) na região de 403,0 até 406,0 nm. É possível verificar a nítida formação dos sinais nos comprimentos de onda de 403,0; 403,3 e 403,4 nm, característicos do manganês. No lodo industrial e na liga metálica um sinal no comprimento de onda de 404,7 nm foi observado. Consulta à base de dados do NIST, mostrou uma linha de emissão de manganês em 404,87 nm, a qual pode ser atribuída para esse pico formado nas duas amostras, porém não monitorado.

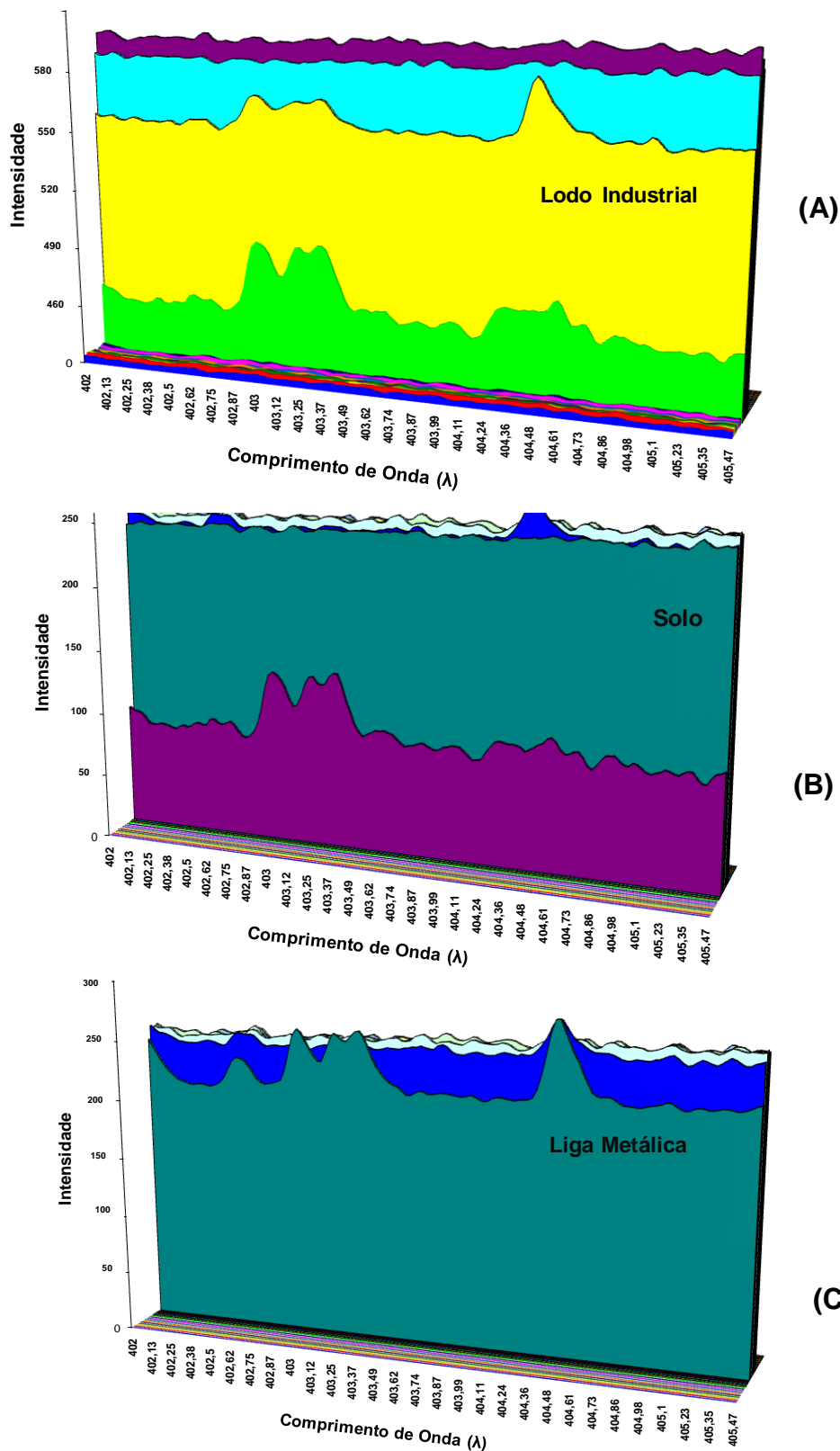


FIGURA 6.4.6 - Espectros de emissão para digeridos de lodo industrial (A), solo (B) e liga metálica (C) obtidos por WCAES entre 403,0 e 406,0 nm

O estudo dos efeitos causados por concomitantes foi executado da mesma forma que o estudo para cobalto. Os sinais de emissão de Mn em

concentrações de 5, 10 e 50 mg/L foram comparados com os sinais de emissão de soluções de Mn contendo Al, Ca, Co, K, Na ou Ni e, ainda na presença de todos concomitantes simultaneamente. As Figuras 6.4.7; 6.4.8 e 6.4.9 apresentam os gráficos de interferentes para soluções 5, 10 e 50 mg/L, respectivamente, para os três comprimentos de onda monitorados.

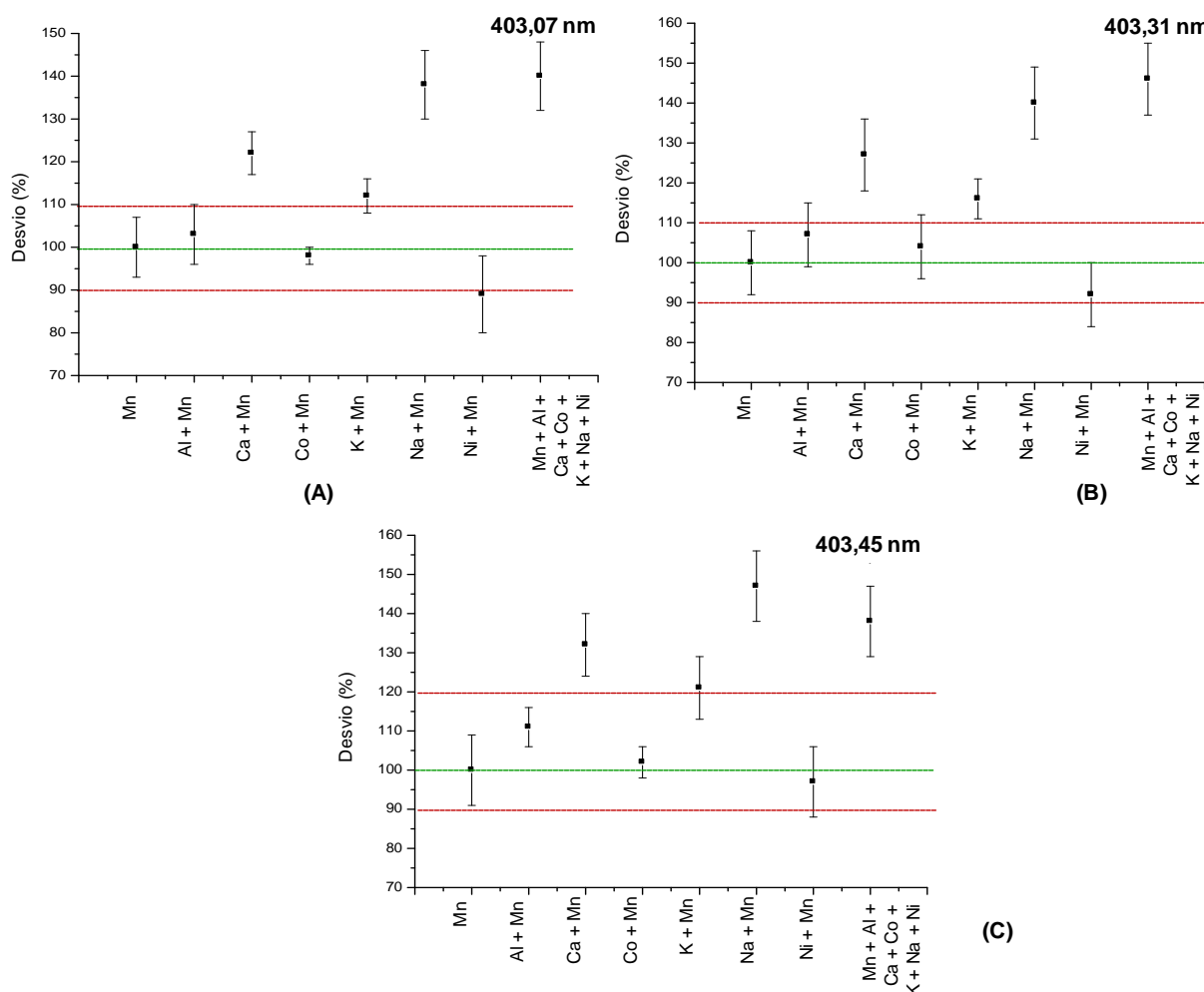


FIGURA 6.4.7 - Gráficos de interferentes para soluções de Mn 5 mg/L nos comprimentos de onda de **(A)** 403,07; **(B)** 403,31 e **(C)** 403,45 nm

Para a concentração de 5 mg/L, observou-se uma variação acima do desvio de 10 % quando a solução de Mn também continha Ca, K, Na, Ni e, ainda, na presença de todos eles simultaneamente. A maioria dos concomitantes causou interferência positiva, ou seja, houve um aumento dos sinais de emissão de Mn na presença de diferentes concomitantes. Para Ni, em 5 mg/L de Co, a interferência foi negativa.

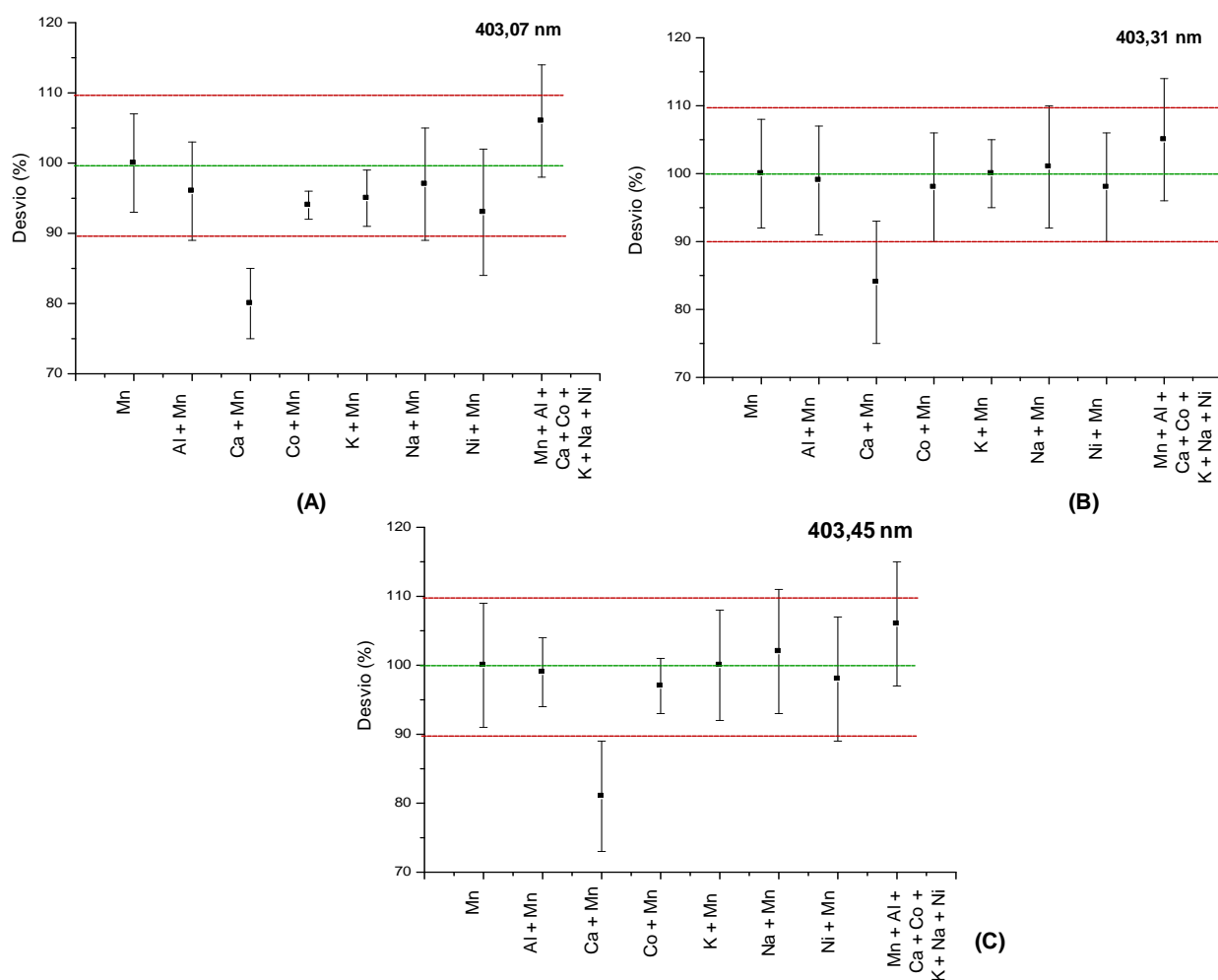


FIGURA 6.4.8 - Gráficos de interferentes para soluções de Mn 10 mg/L nos comprimentos de onda de **(A)** 403,07; **(B)** 403,31 e **(C)** 403,45 nm

Para a concentração de 10 mg/L, a presença de Al, Ca e Ni causou uma interferência negativa, com diminuição na intensidade do sinal de Mn. Em 50 mg/L, o Ni causou interferência negativa e na presença de todos concomitantes a interferência foi positiva.

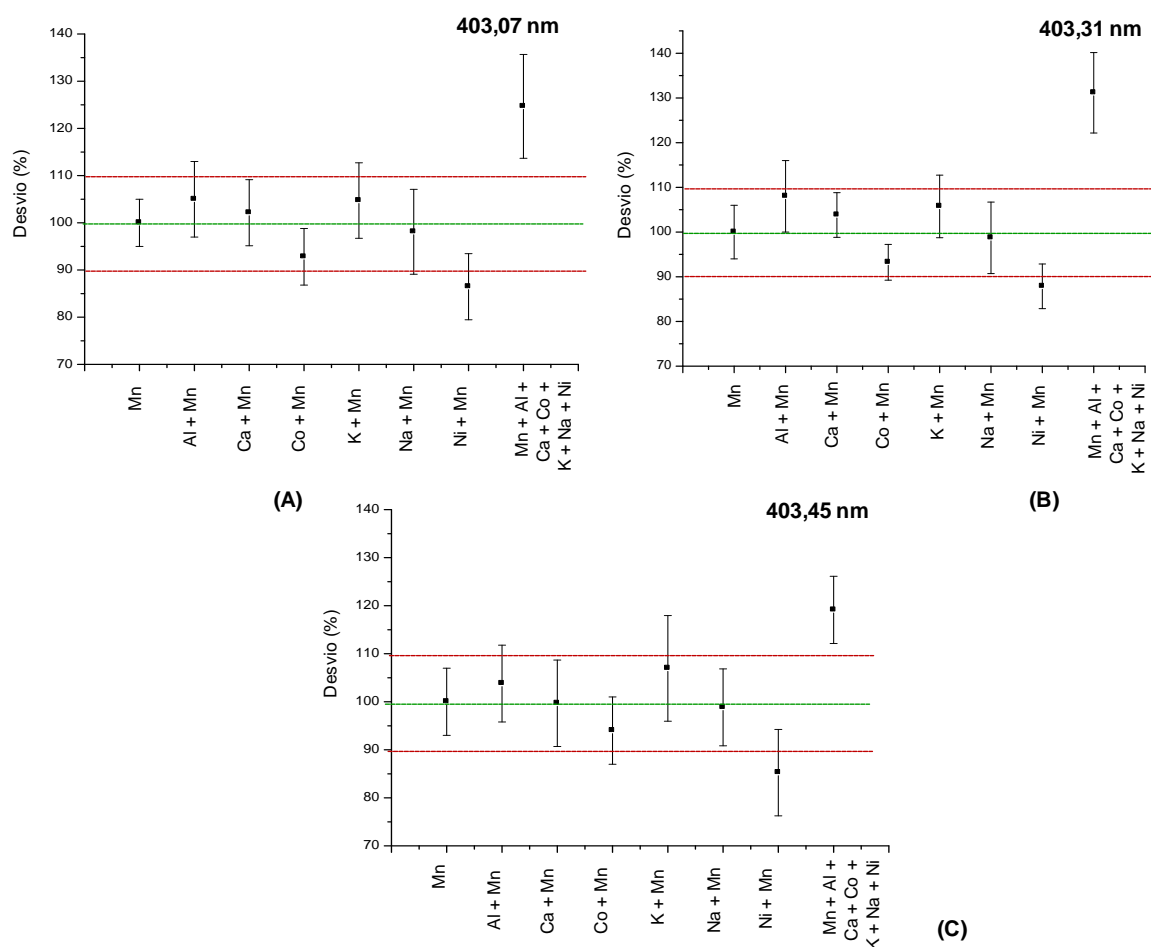


FIGURA 6.4.9 - Gráficos de interferentes para soluções de Mn 50 mg/L nos comprimentos de onda de **(A)** 403,07; **(B)** 403,31 e **(C)** 403,45 nm

Esses dados podem ser visualizados na Tabela 6.4.7. O uso de modificadores químicos para Mn foi descrito por XIAO-QUAN *et al.* (1993). Nesse estudo a determinação direta de Mn foi feita para amostras de água de rio e mar pelo WETA-90. As interferências causadas pelos componentes matriciais foram eliminadas usando ácido ascórbico como modificador químico.

Poucas discussões sobre a ação dos interferentes em medidas de emissão atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio foram apresentadas na literatura. Pode-se afirmar que esses processos estão relacionados com o ambiente não isotérmico do atomizador aberto com filamento de tungstênio e com a disponibilidade de hidrogênio durante as várias etapas do

programa de aquecimento, sendo que na maioria dos trabalhos a conclusão é que ainda há necessidade de investigação desses processos (SANTOS *et al.* 2000).

TABELA 6.4.7 - Percentuais de interferências em WCAES sobre o sinal de manganês para soluções contendo idênticas concentrações do analito e concomitante

Interferentes	Manganês		
	403,07 nm	403,31 nm	403,45 nm
5 mg/L Al	+ 3	+ 7	+ 11
10 mg/L Al	- 40	- 1	- 1
50 mg/L Al	+ 5	+ 8	+ 4
5 mg/L Ca	+ 22	+ 27	+ 32
10 mg/L Ca	- 20	- 16	- 9
50 mg/L Ca	+ 2	+ 4	+ 1
5 mg/L Co	- 2	+ 4	+ 2
10 mg/L Co	- 6	- 2	- 3
50 mg/L Co	- 7	- 7	- 7
5 mg/L K	+ 12	+ 16	+ 21
10 mg/L K	- 5	0	0
50 mg/L K	+ 5	+ 5	+ 7
5 mg/L Na	+ 38	+ 40	+ 47
10 mg/L Na	- 3	+ 1	+ 2
50 mg/L Na	- 2	- 2	- 2
5 mg/L Ni	- 11	- 8	- 3
10 mg/L Ni	- 7	- 2	- 2
50 mg/L Ni	- 14	- 13	- 15
5 mg/L Al + Ca + Co + K + Na + Ni	+ 40	+ 46	+ 38
10 mg/L Al + Ca + Co + K + Na + Ni	+ 6	+ 5	+ 6
50 mg/L Al + Ca + Co + K + Na + Ni	+ 24	+ 31	+ 19

Os sistemas de atomização eletrotérmica empregados neste trabalho foram de diferentes configurações. Nos estudos realizados na Wake Forest University, o atomizador era disposto verticalmente em relação à entrada do espectrômetro e o gás de purga era introduzido abaixo das hastes de suporte do filamento. O espectrômetro apresentava uma resolução superior à obtida nos estudos com o protótipo construído no DQ/UFSCar. Nos laboratórios do Departamento de Química da UFSCar, o forno de borossilicato foi construído com entradas laterais simétricas de gases e os sinais de emissão foram obtidos somente quando o filamento era disposto na posição horizontal. Essa entrada de

gases realizada de forma diferente (i.e. um único orifício inferior na Wake Forest University e entradas simétricas laterais no DQ / UFSCar) implica que o comportamento da nuvem atômica e os gradientes de temperatura são diferentes em ambos os sistemas.

O programa de aquecimento foi promovido controlando-se a tensão aplicada nas etapas de secagem, pirólise e atomização. Nos experimentos no laboratório americano controlava-se a corrente elétrica aplicada, porém ambos os programas devem gerar temperaturas similares no filamento, visto que o comportamento frente aos interferentes foi semelhante, e para o cobalto os parâmetros de desempenho foram similares.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÃO

Usando medidas de emissão atômica busca-se abrir uma nova fronteira para uso do atomizador com filamento de tungstênio e demonstrar que o arranjo tem potencial para o desenvolvimento de um equipamento portátil que poderá complementar o trabalho analítico atualmente efetuado com técnicas tradicionais. A instrumentação apresenta baixo custo e tem capacidade para determinação simultânea de metais.

Os parâmetros de desempenho obtidos para cobalto nos estudos da Wake Forest foram: limite de detecção (LOD) de 0,63 – 1,1 mg/L, sendo esse valor de 0,29 mg/L para a estratégia da somatória dos sinais e repetibilidade (RSD) entre 3,8 – 4,7 % e de 2,2 % para a somatória de sinais. Usando o equipamento montado na UFSCar, o LOD foi da ordem de 0,33 – 0,48 mg/L e repetibilidade entre 4,3 – 6,5%. Pode se aferir que ambos os protótipos são adequados para medidas de emissão atômica.

Para manganês, os melhores parâmetros de desempenho foram obtidos na Wake Forest, com LOD entre 14,5 – 21,6 µg/L e RSD de 5,5 – 6,3 %. No DQ/UFSCar os valores de LOD foram de 0,54 – 0,65 mg/L e RSD entre 5,9 – 6,5 %. Com o uso da somatória de sinais o LOD foi de 0,17 mg/L e RSD de 1,7 %.

Uma vantagem do sistema empregado no DQ/UFSCar é a portabilidade, já que o espectrômetro tem dimensões reduzidas quando comparado com o sistema ótico usado na Wake Forest.

Foi possível determinar quantitativamente cobalto e manganês em amostras de medicamentos, liga metálica, solo e lodo industrial. Os resultados obtidos por WCAES estão de acordo com os valores determinados por ICP OES e com os teores certificados. A somatória de sinais para Co e Mn aperfeiçoou os parâmetros de desempenho (LOD, LOQ e RSD).

Para cobalto, as interferências foram na maioria das vezes menores que 10 %, porém na presença de Ni esses valores foram superiores a 35 % devido à interferência espectral. Para Mn em 5 mg/L, houve variação acima do desvio de 10 % em meio contendo Ca, K, Na, Ni e na presença de

todos eles simultaneamente. Para a concentração de 10 mg/L, a presença de cálcio causou uma interferência negativa, e em 50 mg/L o Ni causou interferência negativa e na presença de todos concomitantes a interferência foi positiva.

A WCAES apresenta algumas vantagens quando comparada com as técnicas tradicionais, tais como portabilidade, baixo custo, uso de pequenos volumes de amostra e possibilidade de análises multielementares, que a tornam uma alternativa para aplicações analíticas em medidas *in situ*.

Considerando-se as perspectivas de trabalhos futuros, o uso de dois filamentos de tungstênio deve ser um dos caminhos para atomização de outros elementos que necessitam de maior temperatura na etapa de atomização, ampliando as potencialidades do arranjo para determinações multielementares.

Por outro lado, é necessário tornar a técnica mais robusta e dois pontos são fundamentais: contornar os problemas decorrentes do gradiente de temperatura e estudar os processos de interferência. Contudo, é pouco provável que esses avanços ocorram sem que exista disponível um equipamento comercial e um maior número de pesquisadores esteja envolvido. Esta tese demonstra a viabilidade da construção de um protótipo de WCAES de baixo custo e desempenho adequado

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKEMADE, C.T.J.; HOLLANDER, T.; SNELLEMAN, W.; ZEEGERS, P.J.T. *Metal Vapours in Flames*. 1ª ed. Pergamon Press, Oxford, 1982.

BATCHELOR, J.D.; THOMAS, S.E.; JONES, B.T. "Determination of cadmium with a portable, battery-powered tungsten coil atomic absorption spectrometer". *Appl. Spectros*, 52 (8): 1086, 1998.

BERNDT, H.; SCHALDACH, G. "Simple low-cost tungsten-coil atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 3: 709, 1988.

BRUHN, C.G.; AMBIADO, F.E.; CID, H.J.; WOERNER, R.; TAPIA, J.; GARCIA, R. "Analytical evaluation of tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt determination by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 306: 183, 1995.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1982.

COZZOLINO, S.M.F.; *Biodisponibilidade de nutrientes*. 1ª ed, Editora Manole, Barueri-SP, 2005.

DONATI, G.L.; GU, J.; NÓBREGA, J.A.; CALLOWAY JR., C.P.; JONES, B.T. "Simultaneous determination of the lanthanides by tungsten coil atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 23: 361, 2008.

DONATI, G. L.; KRON, B. E.; JONES, B. T. "Simultaneous determination of Cr, Ga, In and V in soil and water by tungsten coil atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 64: 559, 2009a.

DONATI, G. L.; CALLOWAY JR., C.P.; JONES, B. T. "Double tungsten coil atomic emission spectrometry: signal enhancement and a new gas phase temperature probe, An overview of electrothermal excitation sources for atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 24: 1105, 2009b.

DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A.; NASCENTES, C. C.; JONES, B. T. "Indirect determination of iodine by tungsten coil atomic emission spectrometry". *Microchem. J.*, 93: 242, 2009c.

DONATI, G.L. *Avaliação da viabilidade da determinação de cobalto e cromo em alimentos por espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Dissertação de Mestrado, 79p.

DONATI, G.L.; GONZALEZ, M.H.; NÓBREGA, J.A.; JONES, B.T. "Multi-wavelength determination of cobalt by tungsten coil atomic emission spectrometry". *Anal. Lett.*, 43: 1723, 2010.

EMSLEY, J.; *The Elements*, 1^a ed. Clarendon Press, Oxford, 1989.

GINÉ, M.F.; KRUG, F.J.; SASS, V.A.; REIS, B.F.; NÓBREGA, J.A.; BERNDT, H. "Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 8: 243, 1993.

HARRIS, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 4^a ed. Pergamon Press, New York, 1995.

HOU, X.; JONES, B.T. "Field instrumentation in atomic spectroscopy". *Microchem. J.*, 66: 115, 2000.

HOU, X.; JONES, B.T. "Tungsten devices in analytical atomic spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 57: 659, 2002.

HOU, X.; LEVINE, K.E.; SALIDO, A.; JONES, B.T.; EXER, M.; ELWOOD, S.; SIMEONSSON, J.B. "Tungsten coil devices in atomic spectrometry: absorption, fluorescence, and emission". *Anal. Sci.*, 17: 175, 2001.

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html> (consultado em 29/03/2009).

KRAKOVSKÁ, E. "Utilisation of a WETA 82 tungsten atomizer for the determination of rare earth elements. Electrothermal atomization from metallic

surfaces. Part 3. Some New Developments in Design and Performance of a Tungsten-tube atomizer". *J. Anal. At. Spectrom.*, 5: 205, 1990.

KRAKOVSKÁ, E.; REMETEIOVÁ, D. "Tungsten atomizer – theory of atomization mechanism of some volatile analytes". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366: 127, 2000.

KUCHARKOWSKI, R.; VOGT, C.; HERRMANN, E.; JOHN, A. "Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements applications for the analysis of premalloy". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361: 532, 1998.

KUCHARKOWSKI, R.; VOGT, C.; MARQUARDT, D. "Accurate and precise spectrochemical analysis of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O high temperature superconductor materials". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366: 146, 2000

KUCHARKOWSKI, R.; VOGT, C. "Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi_2B_2C superconducting material system". *J. Anal. At. Spectrom.*, 17: 263, 2002.

LUCAS, P.O. *Avaliação de procedimentos para a correção de interferências em atomização eletrotérmica em forno com filamento de tungstênio*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1999. Tese de Doutorado, 94p.

LUCAS, P.O.; NÓBREGA, J.A.; OLIVEIRA, P.V.; KRUG, F.J. "Atomization of Al in a tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrophotometer". *Talanta*, 48: 695, 1999.

LUND, W.; LARSEN, B.V. "Application of electrodeposition techniques to flameless atomic-absorption spectrometry.1. Determination of cadmium with a tungsten filament". *Anal. Chim. Acta*, 70: 299, 1974.

MOLNAR, C.J.; CHUANG, F.S.; WINEFORDNER, J.D. "Emission from atomic vapor produced in a tubular vitreous carbon-furnace". *Spectrochim. Acta B*, 30: 183, 1975.

NEWTON, M.P.; DAVIS, D.G. "Flameless atomic absorption spectrometry employing a wire loop atomizer". *Anal. Chem.*, 47: 2003, 1975.

NÓBREGA, J.A. *Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamentos de tungstênio*. Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, 2000. Tese para obtenção do título de Livre Docente na disciplina Espectroquímica Analítica, 64 p.

NÓBREGA, J.A.; RUST, J.; CALLOWAY JR, C.P.; JONES, B.T. "Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal atomic absorption spectrometry: a short review". *Spectrochim. Acta B*, 59: 1337, 2004.

NÓBREGA, J.A.; RUST, J.A.; Jr CALLOWAY JR, C.P.; JONES, B.T. "Evaluation of a continuum source tungsten coil atomic absorption spectrometer: a study of Zn behavior". *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (3b), 136, 2005.

NÓBREGA, J.A.; SILVA, M.M.; OLIVEIRA, P.V.; KRUG, F.J.; BACCAN, N. "Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas". *Quim. Nova*, 18(6), 555, 1995.

OHTA, K. "Atomic emission spectrometry of sodium with electrothermal metal microtube". *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326: 132, 1987.

OHTA, K.; ITOH, S.; MIZUNO, T. "Electrothermal atomic-emission spectrometric determination of lithium with a metal-tube atomizer and matrix modifier". *Talanta*, 38: 325, 1991.

OLIVEIRA, P.V. *Mecanismos de atomização de bário, cádmio, cromo e chumbo por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1997. Tese de Doutorado, 94p.

OLIVEIRA, P.V.; CATANHO, M.; NÓBREGA, J.A.; LUCCAS, P.O. "Avaliação de programas de aquecimento para espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio". *Quim. Nova*, 23 (5), 706, 2000.

OLIVEIRA, P.V.; KRUG, F.J.; SILVA, M.M.; NÓBREGA, J.A.; QUEIROZ, Z.F.; ROCHA, F.R.P. "Influence of Na, K, Ca and Mg on lead atomization by tungsten coil atomic absorption spectrometry". *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2), 136, 2000.

OTTAWAY, J.M.; SHAW, F. "Carbon furnace atomic-emission spectrometry-preliminary appraisal". *Analyst*, 100: 438, 1975.

PÜSCHEL, P.; FORMÁNEK, Z.; HLAVÁČ, R.; KOLIHOVÁ, D.; SYCHRA, V. "Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 3. Some new developments in design and performance of a tungsten-tube atomizer". *Anal. Chim. Acta*, 127: 109, 1981.

QUEIROZ, Z.F.; OLIVEIRA, P.V.; NÓBREGA, J.A.; SILVA, C.S.; RUFINI, I.A.; SOUSA, S.S.; KRUG, F.J. "Surface and gas phase temperatures of a tungsten coil atomizer". *Spectrochim. Acta B*, 57: 1789, 2002.

REID, R.D.; PIEPMEIER, E.H. "Horizontal tungsten coil atomizer and integrated absorbance readout for atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.*, 48: 338, 1976.

RIBEIRO, A.S.; ARRUDA, M.A.Z.; CADORE, S. "Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma re-visão crítica". *Quim. Nova*, 25 (3): 396, 2002.

RUST, J.A.; DONATI, G.L.; AFONSO, M.T.; NÓBREGA, J.A.; JONES, B.T. "An overview of electrothermal excitation sources for atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 64: 191, 2009.

RUST, J.A.; NÓBREGA, J.A.; CALLOWAY JR, C.P.; JONES, B.T. "Tungsten coil atomic emission spectrometry" *Spectrochim. Acta B*, 61: 225, 2006.

RUST, J.A.; NÓBREGA, J.A.; CALLOWAY JR, C.P.; JONES, B.T.; "Advances with tungsten coil atomizer: continuum source atomic absorption spectrometry and atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 60: 589, 2005.

RUST, J.A.; NÓBREGA, J.A.; CALLOWAY JR, C.P.; JONES, B.T. "Analytical characteristics of a continuum-source tungsten coil atomic absorption spectrometer". *Anal. Sci.*, 21: 1009, 2005.

SALIDO, A.; JONES, B.T. "Simultaneous determination of Cu, Cd and Pb in drinking-water using W-Coil AAS". *Talanta*, 50: 649, 1999.

SANTOS, D.M.; LUCCAS, P.O.; NÓBREGA, J.A.; CAVALHEIRO, E.T.G. "Thermogravimetric investigations on the mechanism of decomposition of Pb compounds on a tungsten surface". *Thermochim. Acta*, 362, 161, 2000.

SATO, T.; KATO, M.; KIMIJIMA, K.; OKUYAMA, M.; CHIBA, K. "Use of a coil atomizer in metastable transfer emission spectroscopy". *Spectrochim. Acta B*, 55: 383, 2000.

SCHIAVO, D.; TREVIZAN, L. C.; PEREIRA FILHO, E. R.; NÓBREGA, J. A. "Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by ICP OES". *Spectrochim. Acta. B*, 64: 544, 2009.

SILVA, M.M.; KRUG, F.J.; OLIVEIRA, P.V.; NÓBREGA, J.A.; REIS, F.R.; PENTEADO, D.A.G. "Separation and preconcentration by flow injection coupled to tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 51: 1925, 1996.

SILVA, M.M.; SILVA, R.B.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; BERNDT, H. "Determination of barium in water by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 9: 861, 1994.

SLAVIN, W. "The present and future of graphite-furnace atomic absorption spectrometry". *Trends Anal. Chem.*, 6: 194, 1987.

STURGEON, R.E.; CHAKRABARTI, C.L. "The temperature of atomic vapor in graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B*, 32: 231, 1977.

SUZUKI, M.; OHTA, K. "Electrothermal atomization of calcium and strontium in a molybdenum micro-tube". *Talanta*, 28: 177, 1981.

SUZUKI, M.; OHTA, K. "Atomic emission spectrometry with metal microtube atomization". *Anal. Chem.*, 57: 26, 1985.

SUZUKI, M.; OHTA, K. "Determination of strontium in biological samples by atomic emission spectrometry with electrothermal atomization". *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 313: 34, 1982.

SUZUKI, M.; OHTA, K.; YAMAKITA, T. "Atomic emission spectrometry of barium with a metal electrothermal atomizer", *Anal. Chem.*, 53: 1796, 1981.

SYCHRA, V.; DOLEZAL, J.; HLAVÁČ, R.; PETROS, L.; VYSKOCILOVÁ, O.; KOLIHOVÁ, D.; PÜSCHEL, P. "Tungsten-tube atomizer, WETA-90. Part 1. Design and performance of the atomizer". *J. Anal. At. Spectrom.*, 6: 521, 1991.

SYCHRA, V.; DOLEZAL, J.; HLAVÁČ, R.; PETROS, L.; VYSKOCILOVÁ, O.; KOLIHOVÁ, D.; PÜSCHEL, P. "Tungsten-tube atomizer, WETA-90. Part 1. Design and performance of the atomizer". *J. Anal. At. Spectrom.*, 6: 521, 1991.

SYCHRA, V.; KOLIHOVÁ, D.; VYSKOCILOVÁ, O.; HLAVÁČ, R.; PÜSCHEL, P. "Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 1. Design and performance of a tungsten-tube atomizer". *Anal. Chim. Acta*, 105: 263, 1979.

VYSKOCILOVÁ, O.; SYCHRA, V.; KOLIHOVÁ, D.; PÜSCHEL, P. "Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 2. Atom formation processes in the tungsten-tube atomizer". *Anal. Chim. Acta*, 105: 271, 1979.

XIAO-QUAN, S.; RADZIUK, B.; WELZ, B.; VYSKOCILOVÁ, O. "Determination of manganese in river and sea-water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten atomizer". *J. Anal. At. Spectrom.*, 8: 409, 1993.

WAGNER, K.A.; LEVINE, K. E.; JONES, B.T. "A simple, low cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer". *Spectrochim. Acta B*, 11: 1507, 1998.

WEAST, R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 64a ed. CRC Press, Boca Raton, 1989.

WILLIAMS, M.; PIEPMEIER, E.H. "Commercial tungsten filament atomizer for analytical spectrometry". *Anal. Chem.*, 44: 1342, 1972.