

# MANASSÉS ZULIANI JORA

# CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ESTUDOS DE FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DA NUVEM ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM SISTEMA DE DUPLO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

CAMPINAS 2013



### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

### MANASSÉS ZULIANI JORA

# CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ESTUDOS DE FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DA NUVEM ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM SISTEMA DE DUPLO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

### ORIENTADOR: PROF. DR. CELIO PASQUINI CO-ORIENTADOR: PROF. DR. JOAQUIM DE ARAÚJO NÓBREGA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA ÁREA DE QUÍMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR MANASSÉS ZULIANI JORA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. CELIO PASQUINI.

Assinatura do Orientador

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

Jora, Manassés Zuliani, 1987-Construção de um espectrômetro de absorção atômica e estudos de formação e evolução da nuvem atômica com atomização eletrotérmica em sistema de duplo filamento de tungstênio / Manassés Zuliani Jora. – Campinas, SP : [s.n.], 2013. Orientador: Celio Pasquini. Coorientador: Joaquim de Araújo Nóbrega.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Instrumentação analítica. 2. Espectrometria de absorção atômica. 3. Atomização eletrotérmica. 4. Filamento de tungstênio. I. Pasquini, Celio. II. Nóbrega, Joaquim de Araújo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Construction of an atomic absorption spectrometer and studies on the formation and evolution of the atomic cloud with electrothermal atomization in a double tungsten coil system

Palavras-chave em inglês: Analitical instrumentation Atomic absorption spectrometry Electrothermal atomization Tungsten coil Área de concentração: Química Analítica Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica Banca examinadora: Celio Pasquini [Orientador] Francisco José Krug Solange Cadore Data de defesa: 18-12-2013 Programa de Pós-Graduação: Química

# DEDICATÓRIA

Às três pessoas mais importantes da minha vida:

Nilson, Célia e Rebecca.

"Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar para atravessar o rio da vida. Ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos, sem número, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio; mas isso te custaria a tua própria pessoa; tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Onde leva? Não perguntes...siga-o..."

Friedrich Nietzsche

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Celio Pasquini pela amizade, orientação, oportunidade, conselhos e paciência para com as intermináveis dúvidas.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, por todos os conselhos, ajudas, orientações, exemplo de vida e ensinamentos ao longo desses anos de amizade.

Ao Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder pela imensa colaboração ao longo do trabalho, a qual se mostrou vital para o seu desenvolvimento. Obrigado também pelo exemplo de humildade e dedicação que levarei para a minha vida.

Aos meus pais, Nilson e Célia, que sempre fizeram de tudo, e mais um pouco, para que mais essa etapa da minha vida fosse vencida. Espero que saibam que sou e serei eternamente grato por tudo.

Ao meu irmão Manazael pelo auxílio nas obrigações familiares quando eu não pude estar presente.

Um agradecimento muito especial à minha namorada Rebecca, pelo carinho, cuidados, paciência e, principalmente, por todo amor. Isso tem me tornado muito mais forte. Amo-te muito. Não tenho palavras para expressar tamanha gratidão.

Aos familiares da minha namorada, em especial aos seus pais (Célio e Gasparina) e irmã (Verônica) pelo carinho e momentos de descontração propiciados.

Aos companheiros e ex-companheiros de GIA (Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica), LQA (laboratório de Química Ambiental) e GEAton (Grupo de Espectrometria Atômica) do Instituto de Química da Unicamp (IQ) pelo bom ambiente de trabalho e auxílios quando necessários, principalmente à Juliana Santiago, ao Benedito e ao Diego. A todos os professores do IQ com os quais eu tive a oportunidade de trabalhar, aprender e conviver, em especial à Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, Profa. Dra. Daniela Zanchet, Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Júnior, Prof. Dr. Dosil Pereira de Jesus, Prof. Dr. José Alberto Fracassi da Silva, Profa. Dra. Solange Cadore, Prof. Dr. Nivaldo Baccan e Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim.

Ao Dr. Fabiano Barbieri Gonzaga pelo auxílio na programação/instalação de um dos sistemas de detecção utilizados.

À FEMTO, por ter fornecido algumas das partes constituintes do equipamento.

Aos funcionários do IQ pelos auxílios necessários, especialmente à Izabel Aquino Calasso, por tornar toda a parte burocrática menos complicada, e ao Mario Toma, técnico da mecânica fina, por transformar todas as ideias, mesmo quando pareciam impossíveis, em ferramentas magníficas que foram essenciais para o trabalho.

A todos os companheiros de movimento estudantil (APGQ, Pró-Pós e ANPG) com os quais tive o prazer de aprender e discutir sobre política.

Ao Fábio, Daniel, José, Rodrigo e Danilo pela agradável convivência diária ao longo da minha estadia em Campinas.

Aos professores do Departamento de Química (DQ) da UFSCar por todo apoio e contribuição, durante minha formação acadêmica. Em especial ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira, Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Carvalho, Prof. Dr. André Farias de Moura e Prof. Dr. Moacir Rossi Forim.

A todos do Grupo GAIA (Grupo de Analítica Instrumental Aplicada) do DQ-UFSCar, com os quais tive o prazer de conviver durante um período de iniciação científica e onde aprendi muito sobre química analítica. À turma de Licenciatura em Química de 2006 (UFSCar), pelo apoio no difícil início da graduação, e à turma de Bacharelado em Química de 2007 (UFSCar), pelo companheirismo, em especial ao Leonardo pela paciência nas horas de estudo.

Ao Prof. Dr. George Luiz Donati, ao Prof. Dr. Mario Henrique González e ao Dr. Sidnei Gonçalves da Silva pelos auxílios ao longo do trabalho.

À FAPESP, CNPq, CAPES e INCTAA pelo apoio financeiro aos grupos de pesquisa por onde passei, em especial à FAPESP (Processo nº 2012/01957-4) pela bolsa de mestrado concedida.

E, àqueles que não foram citados e fizeram parte do meu dia-a-dia, deixo meu especial agradecimento por enriquecer meu conhecimento cultural e acadêmico com suas convivências e contatos.

# **CURRICULUM VITAE**

## 1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1 – Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Federal de
São Carlos (UFSCar) (2007 – 2011)

1.2 – Mestrado em Química na subárea de Química Analítica pela
 Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) (2011 – 2013)

### 2. ESTÁGIOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

2.1 – Universidade de São Paulo (USP) – Campus São Carlos
Projeto: PERFIL QUANTITATIVO DE RESÍDUOS DE CHUMBO E
ARSÊNIO EM AGUARDENTES
Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco
Bolsista CNPq

2.2 – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Campus São Carlos
Projeto: ANÁLISE QUÍMICA DE PRÓPOLIS
Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Bolsista CNPq

2.3 – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) – Campus Campinas
Projeto: DETERMINAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO EM PAPEL
PARA IMPRESSÃO E ESCRITA POR MEIO DE SINAIS DE CÁLCIO
OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO EM PLASMA
INDUZIDO POR *LASER*Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini
Bolsista CNPq

#### **3. CURSOS COMPLEMENTARES**

3.1 – VIII Workshop Sobre Preparo de Amostras
Local: Universidade de São Paulo (USP) – Campus São Paulo
Ano: 2010
Duração: 33 horas

3.2 – Curso Teórico-Prático sobre Espectrometria de Absorção Atômica e ICP-MS
Local: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis
Ano: 2012

Duração: 48 horas

#### 4. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

**4.1** – AQUINO, F. W. B. ; JORA, M. Z. ; CARDOSO, D. R. ; FRANCO, D. W. *CHARACTERIZATION OF DEXTRANS POLYMERS IN SUGARS USED IN CACHAÇA PRODUCTION*. VI *BRAZILIAN MEETING ON CHEMISTRY OF FOOD AND BEVERAGES*, São José do Rio Preto. Livro de resumos, 2006.

**4.2** – JORA, M. Z.; GALINARO, C. A.; AQUINO, F. W. B.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. *QUANTITATIVE PROFILE OF LEAD IN ARTESIAN CACHAÇA FROM SÃO PAULO STATE*. VI *BRAZILIAN MEETING ON CHEMISTRY OF FOOD AND BEVERAGES*, São José do Rio Preto. Livro de resumos, 2006.

**4.3** – JORA, M. Z. ; AQUINO, F. W. B.; GALINARO, C. A.; RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. PERFIL MINERAL DA AGUARDENTE DE CANA DE AÇÚCAR PRODUZIDA NO ESTADO DE SÃO PAULO. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. CD *Room* e livro de resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

**4.4** – SILVA, A. A.; JORA, M. Z.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. PRESENÇA DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM CACHAÇAS ENVELHECIDAS E OUTROS DESTILADOS. 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. CD *Room* e livro de resumos da 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

**4.5** – JORA, M. Z.; DIONISIO, A. G.; SOUZA, J. P.; NOBREGA, J. A. DETERMINAÇÃO DOS TEORES TOTAIS DE CRÔMIO E VANÁDIO EM PRÓPOLIS E ALECRIM-DO-CAMPO POR GF AAS. XVIII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos. CD *Room* do XVIII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, 2010.

**4.6** – JORA, M. Z.; PASQUINI, C. DETERMINATION OF THE CALCIUM CARBONATE CONTENT IN THE PRINTING AND WRITING PAPER BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY. 6<sup>th</sup> Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Izmir (Turquia). Livro de resumos, 2011. 4.7 – JORA, M. Z.; NÓBREGA, J. A.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI,
C. CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM DUPLO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO. 17º Encontro
Nacional de Química Analítica (ENQA), Belo Horizonte. Livro de resumos,
2013.

#### 5. APRESENTAÇÕES ORAIS EM EVENTOS

**5.1** – JORA, M. Z.; DIONISIO, A. G.; SOUZA, J. P.; NOBREGA, J. A. DETERMINAÇÃO DOS TEORES TATAIS DE CRÔMIO E VANÁDIO EM PRÓPOLIS E ALECRIM-DO-CAMPO POR GF AAS. XVIII Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos, 2010.

5.2 – JORA, M. Z.; NÓBREGA, J. A.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI,
C. CONSTRUCTION OF A DOUBLE TUNGSTEN COIL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER. 17° Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), Belo Horizonte, 2013.

## 6. ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

- 6.1 IV Semana da Química (UFSCar), 2007.
- 6.2 VI Semana da Química (UFSCar), 2009.
- 6.3 VII Semana da Química (UFSCar), 2010.
- 6.4 VIII Semana da Química (UFSCar), 2011.
- 6.5 VI Fórum de Pós-Graduação em Química (Unicamp), 2012.

#### **RESUMO**

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) é adequada para a determinação de metais e semimetais, apresentando alta sensibilidade. Dentre os atomizadores eletrotérmicos, os fornos de grafite destacam-se por sua boa seletividade, exigência de pequenos volumes de amostra e baixos limites de detecção (*i.e.*  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). Porém, esses atomizadores requerem fontes de alta potência (*i.e.* superiores a 2 kW), sistema de resfriamento e, ainda, apresentam alto custo.

Como alternativa, o uso de superfícies metálicas têm sido objeto de pesquisa desde 1970. Dentre todos os metais empregados na fabricação de superfícies metálicas e utilizados para os estudos em ET AAS, o tungstênio é o que vem apresentando maior aplicação. Porém, a espectrometria de absorção atômica baseada em atomizadores de filamento de tungstênio (WC AAS) apresenta vários desafios relacionados ao entendimento da geração da nuvem atômica e dos efeitos de interferência observados.

Dessa maneira, neste trabalho construiu-se um espectrômetro de absorção atômica com duplo filamento de tungstênio, com duas configurações, uma empregando como sistema de detecção um sistema echelle/detector de carga acoplada intensificado (ICCD) e outra um sistema filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF)/fotomultiplicadora. Essas duas configurações do equipamento foram empregadas em estudos de formação e evolução da nuvem atômica de elementos com características voláteis e refratárias (*i.e.* Pb e Cr). Além disso, estudou-se o efeito de Na, K, Ca e Mg, em três diferentes concentrações (*i.e.* 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>) sobre os perfis das nuvens atômicas de Pb e Cr. Esse estudo foi conduzido de tal forma que interferências em fase condensada e gasosa puderam ser avaliadas. Além disso, o equipamento foi empregado em medidas de temperatura na superfície do filamento e na fase gasosa.

xix

#### ABSTRACT

Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS) is suitable for determination of metals and semimetals with high sensitivity. Among the existing electrothermal atomizers, graphite furnace stands out due to its selectivity, requirement of low volume of sample and low limits of detection (*i.e.*  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). Notwithstanding, these atomizers present high cost and requires high power power supply (*i.e.* above 2 kW) and a cooling system.

Alternatively, metallic surfaces have been studied since 1970. Among all metals employed as atomizers in ET AAS studies, tungsten has presented the best results and has found many analytical applications. However, tungsten coil atomic absorption spectrometry (WC AAS) presents several challenges related to understanding the atomic cloud generation and interferences effects.

Thus, in this work, a double tungsten coil atomic absorption spectrometer, with two different configurations was constructed. In one configuration, a detection system based on echelle/intensified charge-coupled device (ICCD) is employed and, in the other, an acousto-optic tunable filter (AOTF)/photomultiplier detection system is used. Both configurations were employed in the atomic cloud generation and evolution studies of Pb and Cr. Furthermore, interferences on the atomic cloud profile of Pb and Cr caused by Na, K, Ca and Mg, at three different concentrations (*i.e.* 1, 10 and 100 mg L<sup>-1</sup>), were studied. This study helped to evaluate the effect of condensed and gas phase interferences. Additionally, the equipment was employed to perform measures of surface and gas phase temperatures.

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Requisitos instrumentais e operacionais necessários para atender ascondições STPF e suas consequências
<b>Tabela 2.</b> Informações das soluções-padrão $1000 \text{ mg L}^{-1}$ 63
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros instrumentais empregando o sistema de detecçãoechelle/ICCD
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros instrumentais empregando o sistema de detecçãoAOTF/PMT64
<b>Tabela 5.</b> Tempo de integração empregado para a obtenção do espectro de emissãodo filamento nas diferentes DDP estudadas.69
<b>Tabela 6.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos71
<b>Tabela 7.</b> Concentrações das soluções-padrão utilizadas na construção das curvasanalíticas
<b>Tabela 8.</b> Tempos de atraso empregados na obtenção das medidas para aconstrução das curvas analíticas.73
<b>Tabela 9.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos de temperatura na fasegasosa
<b>Tabela 10.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapade pirólise
<b>Tabela 11.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapade resfriamento
<b>Tabela 12.</b> Programas de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapade atomização
Tabela 13. Programas de aquecimento empregados nos estudos com Pb.         78
Tabela 14. Programas de aquecimento empregados nos estudos com Cr
<b>Tabela 15.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos quantitativos com Cr
Tabela 16. Soluções empregadas nos estudos de interferência

<b>Tabela 17.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos com Pb.       84
<b>Tabela 18.</b> Programa de aquecimento empregado nos estudos com Cr.       84
<b>Tabela 19.</b> Valores de frequência e respectivos comprimentos de onda empregadosna calibração do AOTF
<b>Tabela 20.</b> DDP aplicadas ao filamento para a observação da fusão dos compostos.
Tabela 21. Temperaturas na superfície do filamento medidas com o pirômetro óptico.
<b>Tabela 22.</b> Dados empregados na construção do modelo de correlação entretemperatura e intensidade normalizada em 476,71 nm
<b>Tabela 23.</b> Melhor condição de secagem para o programa de aquecimento115
<b>Tabela 24.</b> Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Pb ao serem avaliadas em termos de área140
<b>Tabela 25.</b> Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Pb ao serem avaliadas em termos de sinal máximo de absorbância141
<b>Tabela 26.</b> Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Cr ao serem avaliadas em termos de área142
<b>Tabela 27.</b> Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Cr ao serem avaliadas em termos de sinais máximos de absorbância143

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Perfil de temperatura de um atomizador de filamento de tungstênio. Figura adaptada de Donati <i>et al.</i> [52] com permissão da <i>The Royal Society of Chemistry.</i>
<b>Figura 2.</b> Esquema de uma HCL. Figura adaptada de material didático do CENA [68]
<b>Figura 3.</b> Fotografia apresentando a fonte de alimentação e o suporte para HCL desenvolvidos pela FEMTO
<b>Figura 4.</b> Esquema da vista superior de um sistema comum de atomização empregado em WC AAS descrito por Queiroz <i>et al.</i> . Figura adaptada de Queiroz <i>et al.</i> [51] com permissão da Elsevier
<b>Figura 5.</b> Representação da célula de atomização empregada por Salido <i>et al.</i> . Figura adaptada de Salido <i>et al.</i> [26] com permissão da Elsevier
<b>Figura 6.</b> Esquema da célula de atomização proposta por Donati <i>et al.</i> . Figura adaptada de Donati <i>et al.</i> [55] com permissão da Elsevier22
<b>Figura 7.</b> Esquema da célula com duplo filamento de tungstênio proposta por Donati <i>et al.</i> . Figura adaptada de Donati <i>et al.</i> [56] com permissão da <i>The Royal Society of Chemistry</i>
<b>Figura 8.</b> Célula de PTFE empregada neste trabalho. Em (A) e (B) são apresentadas, respectivamente, as vistas frontal e posterior da célula de atomização projetada e manufaturada
<b>Figura 9.</b> Representação do arranjo para suporte dos filamentos de tungstênio, sendo em (A), uma visão do sistema montado e em (B) e (C) duas ponteiras com diferentes distanciamentos entre os filamentos
<b>Figura 10.</b> Representação da vista lateral da célula de atomização contendo o suporte dos filamentos de tungstênio
<b>Figura 11.</b> Fotografia mostrando uma vista superior da célula de atomização após fixação em seu suporte

**Figura 14.** Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o material das lentes utilizadas neste trabalho (*i.e.* sílica fundida)......31

Figura	15.	Representação	do	arranjo	de	lentes	no	sistema	e	sua	influência	no
tamanho	o do	equipamento	•••••									.31

Figura 16. Fotografia mostrando o suporte onde as lentes são fixadas......32

Figura 17. Representação do posicionamento do filtro passa banda no sistema....34

**Figura 25.** Esquema da trajetória da luz através de uma fibra óptica, onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  representam os índices de refração do meio, do material de revestimento e do material da fibra óptica, respectivamente, e  $\theta$  é o ângulo do cone de aceitação. Figura adaptada de Chabay [79] com permissão da *American Chemical Society*...43

Figura 26. Fotografia do sistema de detecção baseado em um AOTF e PMT. ......45

Figura 27. AOTF não colinear com incidência de luz não polarizada. Radiação(o) refere-se à radiação ordinária (i.e. que obedece a lei de Snell) e Radiação(e) referese à radiação extraordinária. Figura adaptada de Bei et al. [59] com permissão da Figura 28. AOTF não colinear com incidência de luz polarizada. Figura adaptada Figura 29. AOTF colinear. Figura adaptada de Bei et al. [59] com permissão da Figura 31. Fotografia do espectrômetro de absorção atômica com duplo filamento Figura 32. Fotografia de parte do equipamento mostrando o posicionamento de Figura 33. Fluxograma do primeiro programa computacional para controle do Figura 35. Interface gráfica do programa computacional escrito em Visual Basic Figura 36. Fluxograma do programa para controle do sistema empregando Figura 37. Interface gráfica do programa escrito em Visual Basic 6.0 para o

Figura 40. Espectro de linhas de Pb e Hg empregado na calibração do AOTF. ....87

Figura 44. Comparação entre as temperaturas medidas com os dois pirômetros...95

**Figura 48.** Correlações entre as temperaturas experimentais e as previstas pelo modelo para DDP entre 2,5 e 14,5 V......100

**Figura 58.** Perfis de temperatura da fase gasosa, empregando-se um e dois filamentos, comparadas às na superfície do filamento, para diferentes DDP aplicadas. Em (a), para 8,0 V, (b), 10,0 V e, (c), 12,0 V......113

**Figura 59.** Perfis das nuvens atômicas para 2 ng de Pb obtidas sob diferentes condições de pirólise. De (a) a (f), a respectiva DDP aplicada na etapa de pirólise

**Figura 68.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Pb empregando-se 5,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.

**Figura 69.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Pb empregando-se 10,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.

**Figura 70.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Cr empregando-se 8,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.

**Figura 71.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Cr empregando-se 12,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.

**Figura 72.** Resultados para Pb empregando 5,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 13.

**Figura 73.** Resultados para Pb empregando 10,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um e dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 13.

**Figura 74.** Resultados para Cr empregando 8,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 14.

**Figura 75.** Resultados para Cr empregando 12,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 14.

**Figura 76.** Demonstração do dinamismo do processo de atomização em filamento de tungstênio, comparando-se os perfis das nuvens atômicas de Cr (15  $\mu$ g L<sup>-1</sup>), obtidas empregando-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 14, na condição sem pirólise, para um (1F) ou dois filamentos (2F), com a respectiva temperatura na superfície do filamento e na fase gasosa, em função do tempo....134

# LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS Espectrometria de Absorção Atômica
- F AAS Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- ET AAS Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
- GF AAS Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
- STPF Forno com Plataforma e Temperatura Estabilizada
- WC AAS Espectrometria de Absorção Atômica com Filamento de Tungstênio
- **DDP** Diferença de Potencial
- $\label{eq:ptfe} PTFE-Politetra fluoretileno$
- AOTF Filtro Óptico-Acústico Sintonizável
- UV Ultravioleta
- Vis Visível
- NIR Infravermelho Próximo
- CCD Dispositivo de Carga Acoplada
- PMT Fotomultiplicadora
- ICCD Dispositivo de Carga Acoplada Intensificado
- HCL Lâmpada de Catodo Oco
- EDL Lâmpada de Descarga sem Eletrodos
- MCP Microchannel Plate Detector
- RF Rádio-Frequência
- **TTL** *Transistor*-*Transistor* Logic
- LOD Limite de Detecção
- CV Coeficiente de Variação
- RMSE Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio

# SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA ÓPTICA E ABSORÇÃO ATÔMICA: UM BREVE HISTÓRICO	1
1.2 – ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA	2
1.3 – SUPERFÍCIES METÁLICAS COMO ATOMIZADORES EM ET AA	AS6
1.4 – FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	7
1.5 – FILTROS ÓPTICO-ACÚSTICO SINTONIZÁVEIS (AOTF) EM ABSORÇÃO ATÔMICA	11
2 – OBJETIVOS	14
3 – PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 – DESENVOLVIMENTO INSTRUMENTAL	15
3.1.1 – CONSTRUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM DUPLO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO	15
3.1.1.1 – FONTE DE RADIAÇÃO	17
3.1.1.2 – CÉLULA DE ATOMIZAÇÃO	19
3.1.1.3 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS FILAMENTOS DE TUNGSTÊNIO	27
3.1.1.4 – LENTES	29
3.1.1.5 – FILTRO	32
3.1.1.6 – FLUXÍMETROS E VÁLVULA SOLENÓIDE	34
3.1.1.7 – MICROCOMPUTADOR E DEMAIS PARTES	36
3.1.1.8 – SISTEMA MONOCROMADOR/DETECTOR	36
3.1.2 – PROGRAMA COMPUTACIONAL DESENVOLVIDO	51
3.1.3 – CALIBRAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	60
3.1.3.1 – CALIBRAÇÃO DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS FILAMENTOS	60
3.1.3.2 – CALIBRAÇÃO DO AOTF E DO ECHELLE	61

3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES	62
3.3 – METODOLOGIAS	63
3.4 – MEDIDAS DE TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAME	ENTO.65
3.4.1 – MEDIDAS DE TEMPERATURA ATÉ 900 °C	65
3.4.2 – MEDIDAS DE TEMPERATURA ACIMA DE 900 °C	66
3.5 – ESTUDOS	67
3.5.1 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA ECHELLE/ICCD.	68
3.5.1.1 – VARIAÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO	68
3.5.1.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICA	S DE
CHUMBO E CRÔMIO	70
3.5.1.3 – CURVAS ANALÍTICAS	72
3.5.2 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA AOTF/PMT	73
3.5.2.1 – TEMPERATURA NA FASE GASOSA	73
3.5.2.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICA	S DE
CHUMBO E CRÔMIO	74
3.5.2.3 – CURVA ANALITICA	79
3.5.2.4 – INTERFERÊNCIAS	79
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – CALIBRAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	
4.1.1 – CALIBRAÇÃO DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS	
FILAMENTOS	
4.1.2 – CALIBRAÇAO DO AOTF E DO ECHELLE	
4.2 – MEDIDAS DE TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAME	ENTO.89
4.3 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA ECHELLE/ICCD	
4.3.1 – VARIAÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NA SUPER DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO	SFÍCIE
4.3.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS E CHUMBO E CRÔMIO	РЕ 102
4.3.3 – CURVAS ANALÍTICAS	111

4.4 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA AOTF/PMT	112
4.4.1 – TEMPERATURA NA FASE GASOSA	112
4.4.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS DE	
CHUMBO E CRÔMIO	115
4.4.3 – CURVAS ANALÍTICAS	135
4.4.4 – INTERFERÊNCIAS	137
5 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	144
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
APÊNDICE 1	158
### 1 – INTRODUÇÃO

# 1.1 – ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA ÓPTICA E ABSORÇÃO ATÔMICA: UM BREVE HISTÓRICO

A observação da luz solar tem um papel importante na história da espectroscopia e espectrometria óptica e, consequentemente, da absorção atômica. Desde Aristófanes, em 423 a.C., um dos primeiros a relatar a decomposição da luz solar, esse fenômeno sempre foi visto apenas como algo curioso [1]. Somente muitos séculos depois, após tanto o professor de medicina da Universidade de Praga, Joannes Marcus Marci von Kronland, em seu livro publicado em 1648, quanto Sir Isaac Newton, em uma carta a Royal Society em 1672, relatarem a decomposição da luz solar em diversas outras cores, quando essa atravessa uma gota d'água ou um prisma, e apresentarem argumentos para explicar tais fenômenos, é que a espectroscopia óptica passa a ser objeto de estudo [2]. Após essas observações, os estudos apresentaram uma evolução significativa e, a partir de 1802, em função da descoberta das linhas escuras por William Hyde Wollaston e, mais tarde, devido a uma investigação mais aprofundada desse fenômeno por Joseph von Fraunhofer, a espectrometria óptica passa a ser uma área de estudo bastante comum. Em 1820, David Brewster atribuiu ao fenômeno de absorção as linhas escuras extensivamente estudadas por Fraunhofer e, em 1859, Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff criaram um espectroscópio que possibilitou observar as linhas de emissão e absorção de elementos químicos com o uso de uma chama não luminosa [3].

A partir da descoberta de Bunsen e Kirchhoff, a emissão atômica chamou a atenção dos pesquisadores da época, ficando a absorção atômica em segundo plano. Somente cerca de 100 anos depois, após um grande avanço na instrumentação, é

que a absorção atômica foi redescoberta. Em 1955, Sir Allan Walsh, Alkemade e Milatz, publicaram artigos apresentando as vantagens dos métodos de absorção atômica sobre os de emissão atômica para análises espectroquímicas quantitativas. Enquanto o primeiro discutiu em sua publicação os problemas gerais da técnica, como por exemplo, a necessidade de fontes de radiação de linhas, o princípio da modulação e o uso de uma chama laminar de relativamente baixa temperatura para atomizar a amostra, Alkemade e Milatz descrevem apenas a maior seletividade da técnica. Em função da maior relevância do seu trabalho, Walsh é considerado o pai da espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês Atomic Absorption Spectrometry) moderna [4]. A partir da publicação do trabalho descrevendo o espectrômetro de absorção atômica com chama por Walsh, surge em 1962 o primeiro equipamento comercial, produzido pela Perkin-Elmer, o modelo 303 [2]. Os posteriores avanços na técnica proporcionaram à mesma uma alta frequência analítica com baixo custo operacional, repetitividade e reprodutibilidade apropriadas, limites de detecção da ordem de mg  $L^{-1}$ , além de muitas outras características que possibilitaram ampla aplicação da técnica [5].

## 1.2 – ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Enquanto Walsh se dedicava ao desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), Boris L'vov tomou conhecimento de uma de suas publicações em 1955, e no intuito de verificar a ideia proposta por Walsh, L'vov decidiu utilizar como atomizador um forno de grafite tubular, semelhante ao desenvolvido por King em 1908, e utilizado em emissão atômica. L'vov não só comprovou a potencialidade da técnica desenvolvida por Walsh como também se tornou pioneiro na utilização de um forno eletricamente aquecido como atomizador, e criou, em

1959, a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), ou ainda, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) [2].

Posteriormente a essa descoberta e, em função da grande repercussão da publicação de L'vov de 1961, vários pesquisadores se juntaram a ele no desenvolvimento da técnica. Em seu trabalho, L'vov descrevia que a amostra era depositada sobre um eletrodo móvel de grafite que, em seguida, era introduzido em um forno de grafite revestido com uma folha de tântalo e, posteriormente, aquecido eletricamente. Com isso, essa nova técnica possibilitava a atomização da amostra em uma única etapa, e fornecia uma nuvem atômica mais concentrada e, dessa maneira, uma melhor sensibilidade poderia ser alcançada, com menor quantidade da amostra. Dentre os avanços posteriores, podem ser destacadas as contribuições de Koirtyohann, em 1965, Massmann e Pickett, em 1968, e de Slavin *et al.*, em 1981 [6,7]. Koirtyohann [6], propôs o uso de corretores de fundo em absorção atômica.

Massmann e Pickett propuseram a utilização de um forno de grafite com dimensões menores que o utilizado por L'vov (*i.e.* 5 cm de comprimento), e que era aquecido pela aplicação de uma alta corrente elétrica e baixa diferença de potencial (DDP) (*i.e.* 500 A e 10 V), possibilitando assim um controle mais preciso da temperatura [8]. Ainda, eles propuseram a introdução da amostra no tubo de grafite pré-aquecido. Essas contribuições possibilitaram a produção do primeiro espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite comercial pela Perkin-Elmer, o HGA-70 [2].

Porém, todos os esforços de Koirtyohann, L'vov e Massmann e Pickett, além de outros pesquisadores, e a grande difusão da técnica em função da comercialização do equipamento, ainda não foram suficientes para solucionar os problemas causados por interferências espectrais, efeitos de matriz e variações na sensibilidade enfrentadas pela técnica. A partir de 1981, com a introdução do conceito do forno com plataforma e temperatura estabilizada (STPF, do inglês *Stabilized Temperature Platform Furnace*) por Slavin *et al.*, muitos dos problemas que assolavam a técnica foram solucionados e/ou contornados [2,9]. As condições STPF, assim como as consequências obtidas com a utilização dessas condições, são apresentadas na Tabela 1.

Com isso, a técnica passou a ter um lugar de destaque na determinação de metais e semimetais devido aos baixos limites de detecção alcançados (*i.e.* da ordem de  $\mu$ g L<sup>-1</sup>), necessidade de pequenos volumes de amostra (*i.e.* 5 a 50  $\mu$ L) e a possibilidade da inclusão de uma etapa de pirólise anterior à atomização, a qual permite o uso de estratégias para o preparo de amostra no próprio atomizador, ampliando sua aplicação para a análise direta de sólidos e suspensões [5].

Condições STPF	Consequência
Tubo de grafite com plataforma de	Estabelecimento de um ambiente
L'vov	isotérmico durante a atomização
Sinais de absorbância registrados em	Minimização de efeitos cinéticos sobre o
área	processo de atomização
Atomizador construído com grafite	Redução de perdas por difusão através da
pirolítico	parede do atomizador
Aquecimento transversal do tubo de	Estabelecimento de um ambiente
grafite	espacialmente isotérmico
Correção da radiação de fundo por	Correção das interferências espectrais
efeito Zeeman	
Utilização de modificador químico	Aumento da eficiência do tratamento
	térmico durante a pirólise
Interrupção de gás durante a	Aumento do tempo de residência da
atomização	nuvem atômica na zona de observação
Elevada taxa de aquecimento do tubo	Redução de interferência na fase vapor e
de grafite	formação de uma nuvem atômica densa
Eletrônica adequada para permitir a	Obtenção do registro dos sinais de
integração do sinal transiente	absorbância em tempo real

**Tabela 1.** Requisitos instrumentais e operacionais necessários para atender ascondições STPF e suas consequências.

# 1.3 – SUPERFÍCIES METÁLICAS COMO ATOMIZADORES EM ET AAS

Em paralelo ao desenvolvimento da técnica de GF AAS, o uso de superfícies metálicas como atomizadores em ET AAS passou a ser estudado a partir do início dos anos 70 [10]. Esse interesse em atomizadores alternativos aos fornos de grafite surge em função de algumas características menos atrativas da GF AAS, tais como:

- Necessidade de fontes de alta potência elétrica ( $i.e. \ge 2 \text{ kW}$ );
- Necessidade de um sistema de resfriamento adequado;
- Formação de carbetos refratários com alguns analitos (*e.g.* bário e terras raras);
- Elevado custo dos tubos de grafite (*i.e.* da ordem de US\$ 100 por unidade);
- Elevado custo do instrumento (*i.e.* da ordem de US\$ 50.000);

Nesse sentido, vários metais foram empregados como atomizadores, dentre os quais se destacam tântalo, molibdênio, platina e tungstênio, moldados das mais variadas formas, tais como tubos, barcos, fios e filamentos [11-13].

Diversos esforços foram feitos visando à aplicação de superfícies metálicas em ET AAS, porém quando tântalo era utilizado, a formação de compostos intermetálicos foi relatada como uma das desvantagens de sua aplicação, além de uma baixa vida útil do atomizador por não suportar programas sucessivos de aquecimento e resfriamento. Já o molibdênio apresenta o maior calor específico (*i.e.* 0,251 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e relativamente baixo ponto de fusão (*i.e.* 2890 K), frente aos demais metais estudados. O emprego de platina também ficou limitado devido à necessidade de uma limpeza com ácido, após cada programa de atomização, para a remoção dos resíduos da matriz da amostra, além de apresentar um baixo ponto de fusão (*i.e.* 2045 K), restringindo sua aplicação apenas a analitos voláteis (*e.g.* Cd) [10,14].

Dos metais empregados, o tungstênio é o que apresentou maior destaque devido às características listadas abaixo.

- Elevado ponto de fusão (*i.e.* 3680 K);
- Baixo calor específico (*i.e.*  $0,132 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );
- Baixa pressão de vapor a temperaturas acima de 2000 K (*e.g.* 2,62 10<sup>-10</sup> Pa a 2000 K e 1,59 10<sup>-6</sup> Pa a 2400 K);
- Elevada resistência química a ácidos (*e.g.* HNO<sub>3</sub> e HCl);
- Baixa reatividade com a maioria dos elementos (*e.g.* Ba e terras raras);

Dentre as variadas formas empregadas, os filamentos de tungstênio se destacaram devido às seguintes características:

- Baixo custo de cada filamento de tungstênio, já que o mesmo é utilizado em fontes de retroprojetores e projetores fotográficos, resultando em fabricação em alta escala e características físicas e elétricas reprodutíveis;
- Necessidade de uma fonte de alimentação de baixa potência (*e.g.* 150 W);
- Não requer sistema de resfriamento;
- Efeito de memória desprezível, em função da baixa porosidade.

# 1.4 – FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A partir da publicação de Williams e Piepmeier em 1972 [15], e em função das vantagens supracitadas que o uso do filamento de tungstênio poderia agregar à técnica de ET AAS, o interesse na espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio (WC AAS, do inglês *Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry*) se tornou crescente [16-19]. Tal crescimento ficou mais evidente após Berndt e Schaldach [20] proporem o uso de filamentos comerciais de dupla camada e de baixa potência (*i.e.* 150 e 250 W) e demonstrarem o grande potencial

da técnica para diversos analitos quando a mistura gasosa Ar e  $H_2$ , contendo 10% em volume do último, foi utilizada [21-31].

Passados mais de 40 anos de desenvolvimento da técnica, diferentes aplicações, desenvolvimentos e equipamentos têm sido descritos na literatura. Dentre esses se destacam o acoplamento de sistemas de injeção em fluxo [32,33], pré-concentração através da eletrodeposição do analito no filamento de tungstênio [34] ou através de colunas [35,36], utilização de fontes de espectro contínuo [37-39], aplicação de *laser* de diodo semicondutor como fonte de radiação [40], construção de equipamentos portáteis [21,24,41], desenvolvimento de equipamento multielementar [26,42], entre outros. A maioria desses trabalhos foi dedicada a compreender os fenômenos de atomização e suas implicações sobre as severas interferências que afetam a técnica, assim como demonstrar as aplicações da técnica para determinados analitos e matrizes. Outro ponto frequentemente abordado é a potencialidade da técnica quando modificadores químicos permanentes ou adicionados à solução são utilizados [43-49], uma vez que alguns efeitos de matriz têm sido contornados com essas estratégias.

Durante esse período de desenvolvimento, a esmagadora maioria dos trabalhos utilizaram equipamentos adaptados de absorção atômica com chama ou com forno de grafite. Embora várias conclusões relevantes em relação ao desempenho da técnica tenham sido obtidas utilizando esses equipamentos adaptados, há um ponto que preocupa os pesquisadores interessados na técnica, que é o curto tempo de duração da nuvem atômica quando o filamento de tungstênio é utilizado como fonte de atomização (*e.g.* 200 ms) [24].

Normalmente, equipamentos empregados em F AAS e GF AAS não foram construídos para atuar quando fenômenos de curta duração são estudados, e tempos de integração da ordem de 50 a 600 ms são comumente empregados no acompanhamento da nuvem atômica quando esses equipamentos adaptados são

utilizados [50]. Esses elevados tempos de integração comprometem a resolução temporal necessária ao acompanhamento da evolução da nuvem atômica e podem fazer com que importantes informações a respeito desse fenômeno se tornem inacessíveis, dificultando assim o desenvolvimento de protocolos analíticos capazes de minimizar ou eliminar interferências. Ainda, essa adaptação dificulta o sincronismo entre os dispositivos do equipamento, necessário para observações em tempo real do fenômeno de atomização.

Embora, como já mencionado, existam equipamentos construídos e dedicados à WC AAS, esses foram desenvolvidos visando sua portabilidade, redução de custo ou aplicação dedicada, não se atentando assim para uma maior resolução temporal e sincronismo, exigidos pela técnica. Ainda, o relativo recente descobrimento da grande potencialidade do uso de filamentos de tungstênio em estudos de emissão atômica, fez com que grupos, como o do Prof. Bradley T. Jones, que vinham se dedicando à construção de equipamentos, voltassem suas atenções mais para a técnica da espectrometria de emissão atômica com filamento de tungstênio (WC AES).

Outro ponto importante e frequentemente relatado na literatura sobre WC AAS diz respeito à temperatura. É sabido que em atomização eletrotérmica é imprescindível o conhecimento da temperatura alcançada pelo atomizador quando uma determinada DDP é aplicada ao mesmo. Comumente, há um gradiente de temperatura entre a superfície do material e a fase gasosa. Esse gradiente deve ser o menor possível (ou não existir), como demonstrado por Slavin *et al.* ao proporem as condições STPF para atomização eletrotérmica com forno de grafite.

Muitos estudos de temperatura são encontrados na literatura empregando o filamento de tungstênio como atomizador. Em um desses trabalhos, Donati *et al.* apresentaram um perfil de temperatura nesses atomizadores, o qual é mostrado na Figura 1. Esse perfil observado pelos autores demonstra que há um ambiente não-

isotérmico quando um filamento de tungstênio é empregado como atomizador e que isso torna a aplicação da técnica limitada, especialmente para analitos com comportamentos refratários (*e.g.* Cr, o qual apresenta temperaturas de atomização descritas na literatura da ordem de 1800 °C [44]). Também, esse mesmo estudo mostra, assim como já havia sido reportado por Queiroz *et al.* [51], que há uma diminuição de temperatura de até 250 K para cada milímetro de afastamento da nuvem atômica da superfície do filamento [52].

Para a determinação da temperatura na superfície do filamento e na fase gasosa, diferentes métodos são propostos e descritos na literatura, como o uso de equações matemáticas [27], medidas de ponto de fusão de compostos orgânicos ou inorgânicos, medidas voltamperométricas e o uso de pirômetros ópticos [51,52]. Já para a determinação de temperatura na fase gasosa, o método das duas linhas de Sn é o mais encontrado [39,51], embora alguns métodos baseados na emissão de radiação por outros analitos também sejam propostos [51].

Essa questão do gradiente de temperatura é frequentemente reportada na literatura como um dos grandes problemas da técnica e é apontado como o grande responsável pelas interferências sofridas pela mesma.

Diversos esforços no sentido de minimizar esse gradiente têm sido relatados, como por exemplo, a utilização de regiões mais próximas ao filamento para a obtenção das medidas analíticas [53,54], a modelagem de células de atomização em alumínio e de dimensões reduzidas [55] e, ainda, a utilização de um atomizador que emprega dois filamentos de tungstênio [56,57]. Embora essas alternativas tenham se mostrado eficientes e/ou promissoras nesse sentido, a primeira acarreta um aumento significativo da absorção de fundo, em função da radiação emitida pelo filamento de tungstênio, e as duas últimas têm sido mais empregadas em estudos de emissão atômica, não tendo assim seu potencial sido mais profundamente

explorado em espectrometria de absorção atômica, embora os estudos de Aragão [57] tenham mostrado a potencialidade do uso de dois filamentos em AAS.



Figura 1. Perfil de temperatura de um atomizador de filamento de tungstênio.
Figura adaptada de Donati *et al.* [52] com permissão da *The Royal Society of Chemistry*.

# 1.5 – FILTROS ÓPTICO-ACÚSTICO SINTONIZÁVEIS (AOTF) EM ABSORÇÃO ATÔMICA

Equipamentos aplicados em AAS podem empregar diferentes configurações ópticas. Comumente um monocromador convencional é posicionado após o atomizador e é responsável pela seleção do comprimento de onda da radiação absorvida com resolução espectral adequada e intensidade que propiciem uma alta relação sinal-ruído. Com esse intuito, espectrômetros baseados em monocromadores com grades fixas ou móveis e echelle são descritos na literatura. Menos convencionais em AAS são os espectrômetros baseados em filtros ópticoacústicos sintonizáveis (AOTF, do inglês *Acousto-Optic Tunable Filter*).

O AOTF teve seu princípio físico de funcionamento descrito em 1922 por Brillouin e 10 anos depois, em 1932, foi realizada a observação experimental de tal fenômeno, em laboratórios independentes, pelos cientistas americanos Debye e Sears, e pelos franceses Lucas e Biquard [58]. Embora somente em 1980, Korpel e Poon [59] tenham apresentado a descrição matemática do fenômeno físico presente nesses tipos de filtros, o qual possibilitou o maior desenvolvimento de dispositivos baseados em filtros óptico-acústicos, anteriormente, em 1969, Harris e Wallace publicaram um artigo descrevendo o primeiro AOTF, um modelo colinear baseado em um cristal opticamente anisotrópico de niobato de lítio (*i.e.* LiNbO<sub>3</sub>). A partir dessa primeira proposta e do melhor entendimento desse dispositivo, o AOTF passou a ser empregado em diferentes espectrômetros, dentre os quais aqueles que operam nas regiões do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near-Infrared*), monitorando fenômenos de fluorescência, absorção, emissão, Raman, entre outros [60].

Embora sua potencialidade tenha sido descrita para AAS [60], seu emprego continua praticamente negligenciado, tendo sido revisitado recentemente por Tian *et al.*, porém com um caráter apenas demonstrativo [61].

As principais vantagens [59,62] do emprego da AOTF são:

- Rápida seleção do comprimento de onda monitorado (*i.e.* da ordem de alguns milissegundos);
- Acesso aleatório a qualquer comprimento de onda em que o dispositivo opera;
- Ampla faixa espectral;
- Não possui partes mecânicas móveis;

Apresenta alta eficiência de transmissão da radiação selecionada (*i.e.* da ordem de 98 %).

Ainda, o dispositivo não emprega fendas, operando com aberturas da ordem de 1,0 x 1,0 a 10,0 x 10,0 mm [59,63,64]. Com isso, a transmissão da radiação é aumentada, contribuindo para aumentar a razão sinal-ruído do equipamento e reduzir o tempo de integração necessário para a obtenção do sinal.

Com base em suas características, a aplicação desse dispositivo em WC AAS mostra um grande potencial, possibilitando que informações, que podem estar sendo negligenciadas a respeito da nuvem atômica, possam, enfim, ser acessadas e, com isso, contribuir para o maior desenvolvimento de uma técnica elegante, de baixo custo e simples como a WC AAS.

### 2 – OBJETIVOS

Este trabalho visa à construção de um espectrômetro de absorção atômica com duplo filamento de tungstênio e sua aplicação no estudo de formação e evolução das nuvens atômicas de Pb e Cr frente a diferentes protocolos analíticos, assim como na presença, ou não, dos interferentes Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações (*i.e.* 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>). Também, essa configuração com dois filamentos possibilitará avaliar se os fenômenos de interferência acontecem em fase condensada e/ou gasosa, uma vez que permite que analitos e interferentes sejam adicionados ao mesmo filamento ou em filamentos distintos.

Além disso, o trabalho tem por objetivo estudar as temperaturas na superfície do filamento e na fase gasosa, a fim de se obter um maior conhecimento das temperaturas em que os processos de atomização estão ocorrendo.

Com isso, acredita-se que um melhor entendimento do processo de geração da nuvem atômica e da gênese das interferências, ainda não completamente elucidados na literatura, poderão ser alcançados.

### **3 – PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 – DESENVOLVIMENTO INSTRUMENTAL**

# 3.1.1 – CONSTRUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM DUPLO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

Equipamentos empregados em AAS apresentam, de maneira geral, uma fonte de radiação, um atomizador, um seletor de comprimento de onda, um detector e, por fim, um microcomputador para obter e armazenar os dados e, eventualmente, controlar o espectrômetro. De acordo com a aplicação do espectrômetro de absorção atômica, diferentes exigências se fazem necessárias em relação aos seus componentes. Por exemplo, quando se visa à aplicação do espectrômetro de absorção atômica para análises multielementares, um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua é considerado uma alternativa adequada. Este espectrômetro apresenta em sua configuração uma fonte de radiação contínua (e.g. lâmpada de arco de xenônio), uma chama ou um forno de grafite como atomizador (dependendo da sensibilidade necessária e do analito a ser determinado), um seletor de comprimento de onda constituído por um monocromador duplo, com prisma e rede echelle, de alta resolução, devido à elevada complexidade da radiação emitida pelo tipo de fonte empregada [65]. Finalmente, o equipamento emprega um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD, do inglês Charge-Coupled Device), o qual possibilita a obtenção de um espectro em uma ampla faixa, para detecção do sinal analítico. Por outro lado, se a aplicação refere-se a quantificação de algum analito metálico presente na ordem de mg L<sup>-1</sup>, um espectrômetro de absorção atômica que emprega uma fonte de radiação de linha, uma chama como atomizador, uma rede de difração (ou até mesmo um prisma) para seleção de comprimento de onda e uma fotomultiplicadora (PMT) como detector, é suficiente, uma vez que a fonte de linhas produz um espectro de emissão relativamente simples, prescindindo do uso de um monocromador de elevada resolução [66].

Uma vez que o trabalho aqui descrito busca o estudo da geração da nuvem atômica a partir da atomização em filamentos de tungstênio, houve a necessidade da construção de um equipamento que possibilitasse o acesso às informações referentes ao fenômeno de formação e evolução da nuvem atômica, com resoluções temporal e espectral elevadas, e que possibilitasse uma flexibilidade no que diz respeito às condições experimentais empregadas nos estudos. Duas configurações de um espectrômetro de absorção atômica com duplo filamento de tungstênio foram propostas e avaliadas, as quais se diferenciam apenas em relação ao sistema monocromador/detector empregado.

Uma das configurações propõe o emprego de um monocromador com rede echelle como seletor de comprimento de onda e um detector com arranjo bidimensional de dispositivo de acoplamento de carga intensificado (ICCD, do inglês *Intensified Charge-Coupled Device*) para a obtenção dos sinais analíticos. Já a outra configuração, emprega um AOTF para seleção do comprimento de onda e uma PMT como detector.

Visando apresentar o equipamento construído, nos subitens a seguir são descritos, detalhadamente, todos os dispositivos empregados. Também, são descritos os programas desenvolvidos que foram utilizados para o controle e sincronismo dos diferentes dispositivos que compõem o equipamento construído.

### **3.1.1.1 – FONTE DE RADIAÇÃO**

Como mencionado, a espectrometria de absorção atômica exige o emprego de uma fonte de radiação, uma vez que se baseia na radiação transmitida  $I_T$  após a incidência de um feixe de luz com intensidade  $I_0$  sobre uma região que contenha uma espécie atômica, que absorve uma fração dessa radiação incidente, reduzindo, por efeito de absorção, a intensidade inicial. A fração de radiação transmitida é dessa forma definida como a razão I/I<sub>0</sub> e é denominada de transmitância, sendo I a intensidade transmitida na presença das espécies absorventes.

Uma vez que a transmitância não apresenta uma relação linear em função da concentração da espécie absorvente, uma relação matemática do logaritmo do inverso da transmitância, denominada de absorbância, é mais comumente empregada. Essa relação matemática é a expressão da lei de Lambert-Beer [67].

É possível se encontrar uma ampla variedade de fontes de radiação empregadas em AAS, como por exemplo, lâmpada de catodo oco (HCL, do inglês *Hollow Cathode Lamp*), lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL, do inglês *Electrodeless Discharge Lamp*) e lâmpada de espectro contínuo. Novamente, a escolha dentre as fontes de radiação citadas ou outras, dependerá da aplicação do equipamento. A fonte de radiação mais comumente empregada é a HCL [68].

Lâmpadas de catodo oco são manufaturadas em um tubo de vidro, apresentam eletrodos em uma das extremidades e, na outra, uma janela transparente aos comprimentos de onda emitidos, sendo preenchidas com um gás inerte. Os eletrodos consistem de um catodo e um anodo, sendo o catodo confeccionado inteiramente, ou em parte, com o próprio analito de interesse, tendo um formato cilíndrico e oco. O anodo, geralmente é confeccionado com zircônio ou tungstênio. Os processos que ocorrem em seu interior consistem, basicamente, da ionização do gás inerte, geralmente neônio, a posterior ablação do analito de interesse que compõe o catodo, a consequente excitação desse analito e, por fim, a emissão da radiação. Em função de ser uma excelente fonte de linhas espectrais, e devido a sua elevada estabilidade, seu emprego em AAS confere à técnica uma alta seletividade e especificidade. Na Figura 2 é apresentada uma representação esquemática de uma HCL típica, na qual são indicadas as principais partes que a compõe.



**Figura 2.** Esquema de uma HCL. Figura adaptada de material didático do CENA [68].

Com base no que foi descrito, e considerando-se que o trabalho não visa a aplicação do equipamento para análises multielementares, prescindido, assim, de uma fonte de radiação contínua ou multielementar [37-39,69], e nem a sua miniaturização, para o qual *lasers* diodos constituem uma boa opção [40], e considerando-se a maior disponibilidade, simplicidade e eficiência, HCL (não codificadas) de Pb, Cr e Sn foram empregadas como fonte de radiação (*i.e.* Pb (Photron, Narre Warren, VIC, Austrália), Cr e Sn (Heraeus, Hanau, Alemanha)).

Para alimentação das HCL foi utilizada uma fonte estabilizada de corrente contínua e variável, a qual permite o ajuste manual da corrente de 3 a 20 mA. Essa fonte foi desenvolvida, e gentilmente fornecida, pela FEMTO Indústria e Comércio de Instrumentos (São Paulo, SP). Tal fonte pode ser visualizada na Figura 3.



Figura 3. Fotografia apresentando a fonte de alimentação e o suporte para HCL desenvolvidos pela FEMTO.

## 3.1.1.2 – CÉLULA DE ATOMIZAÇÃO

Enquanto as técnicas F AAS e GF AAS, empregam, respectivamente, uma chama e fornos de grafite como atomizadores, a técnica de WC AAS tem como característica o uso de filamento(s) de tungstênio para esse fim. Enquanto as duas primeiras técnicas citadas são amplamente difundidas e consolidadas, e apresentam equipamentos e atomizadores comerciais, WC AAS requer a confecção de células de atomização.

Na literatura é possível se encontrar diferentes células de atomização manufaturadas e empregadas em WC AAS. Queiroz *et al.* [51] empregaram uma célula de atomização construída em vidro, com 100 mm de caminho óptico, duas janelas de quartzo e duas entradas de gás, uma em cada uma das extremidades da célula, e um orifício para a introdução de amostra e saída de gás posicionado paralelo ao filamento. Já para o suporte dos filamentos, foram empregados dois eletrodos de cobre fixados em um cone de Politetrafluoretileno (PTFE). Esse modelo de célula é o mais comum encontrado na literatura. O esquema deste tipo de sistema de atomização é apresentado na Figura 4.



Figura 4. Esquema da vista superior de um sistema comum de atomização empregado em WC AAS descrito por Queiroz *et al*.. Figura adaptada de Queiroz *et al*. [51] com permissão da Elsevier.

Outro modelo de célula encontrado na literatura é utilizado nos trabalhos desenvolvidos pelo grupo do Prof. Jones, EUA. Nesses trabalhos, como descrito por Salido *et al.* [26], também é feito uso de uma célula construída em vidro com 100 mm de caminho óptico e que apresenta duas janelas de quartzo em suas extremidades, porém, diferentemente do modelo descrito anteriormente, a introdução de gás é feita praticamente na região central da célula (um pouco deslocada para a esquerda) e a introdução da amostra e saída de gás é feita através de uma junta de vidro fixada na célula à 120° com relação a base, a qual propicia um melhor acesso para a micropipeta durante a introdução da amostra. Ainda, outro diferencial da célula, é que o filamento é suportado no próprio soquete original da lâmpada, uma vez que os autores fazem uso de lâmpadas de foto-projetores após o bulbo que protege o filamento da oxidação ser retirado. Também, como pode ser verificado na Figura 5, o filamento é posicionado em 90° em relação ao modelo de célula empregado por Queiroz *et al.*.



**Figura 5.** Representação da célula de atomização empregada por Salido *et al.*. Figura adaptada de Salido *et al.* [26] com permissão da Elsevier.

Recentemente, como forma de tentar minimizar o sinal de fundo e aumentar a sensibilidade da técnica, Donati *et al.* [55] propuseram um novo modelo de célula. Essa é manufaturada em um cilindro de alumínio e não faz uso de janelas, pois a radiação passa através da célula por dois orifícios de 1,5 mm posicionados em 180° um em relação ao outro. Assim como a célula apresentada por Salido *et al.*, o filamento empregado é o de uma lâmpada de foto-projetor após o bulbo ter sido removido e também apresenta o mesmo posicionamento. Em 90° em relação aos orifícios de passagem da radiação, encontra-se um orifício para a introdução de amostra. Já a introdução de gás é realizada através de dois orifícios posicionados um em cada lado da base onde o soquete contendo o filamento é suportado. Outro diferencial da célula proposta por Donati *et al.* é a redução do volume interno do atomizador. Na Figura 6 é mostrada uma representação dessa célula.



**Figura 6.** Esquema da célula de atomização proposta por Donati *et al.*. Figura adaptada de Donati *et al.* [55] com permissão da Elsevier.

Donati *et al.* [56] também propuseram o emprego de dois filamentos de tungstênio na célula de atomização. Em tal proposta, eles utilizaram uma célula semelhante à proposta por Salido *et al.*, sendo que em 90° em relação base, e na parte posterior da célula, foi inserido outro suporte para o filamento, idêntico ao já existente na célula. Também, substituíram as janelas de quartzo por janelas de sílica fundida. Para melhor visualização, o esquema apresentado por Donati *et al.* é exibido na Figura 7.



**Figura 7.** Esquema da célula com duplo filamento de tungstênio proposta por Donati *et al*.. Figura adaptada de Donati *et al*. [56] com permissão da *The Royal Society of Chemistry*.

Sendo assim, baseado nos modelos de células de atomização propostos na literatura, considerando-se a maior facilidade de se confeccionar peças em PTFE e em testes preliminares, que mostraram que esse material poderia suportar as elevadas temperaturas atingidas pelos filamentos de tungstênio, projetou-se uma célula de atomização de PTFE, que foi posteriormente manufaturada pela Oficina de Mecânica Fina do Instituto de Química da Unicamp. A célula possui dimensões internas de 30 mm de diâmetro por 24 mm de comprimento e é fechada em suas extremidades por janelas de sílica fundida de 38 mm de diâmetro por 6,35 mm de espessura (Crylight, Fuzhou, China). Para fixação das janelas, são utilizados dois anéis de PTFE, e a célula apresenta, externamente, 65 mm de comprimento, dimensão essa que facilita a fixação da célula no sistema. A célula apresenta também três orifícios com 3,0 mm de diâmetro para a entrada de gás, posicionados na parte de baixo, sendo dois dispostos um em cada extremidade da célula, e um no centro. Esses três orifícios possibilitam que o gás de purga possa ser introduzido pela lateral da célula (*i.e.* dividindo o fluxo de gás pelas duas entradas das

extremidades da célula) ou pelo centro da célula (*i.e.* fazendo uso do orifício central). O(s) orifício(s) que não é(são) utilizado(s) é(são) tampado(s) com o auxílio de pino(s) de PTFE. Ainda, a célula apresenta um outro orifício com 4,3 mm de diâmetro para a introdução de amostra e saída de gás, o qual é posicionado em 120° em relação à entrada de gás. Na parte posterior da célula de atomização, encontra-se um orifício com 20 mm de diâmetro, 90° em relação à entrada de gás, por onde é inserido um arranjo, também de PTFE, no qual os dois filamentos de tungstênio são posicionados paralelamente um acima do outro. Para melhor visualização, um esquema da vista frontal e posterior da célula é apresentado na Figura 8.



**Figura 8.** Célula de PTFE empregada neste trabalho. Em (A) e (B) são apresentadas, respectivamente, as vistas frontal e posterior da célula de atomização projetada e manufaturada.

No arranjo, os filamentos são suportados em barras de cobre de 3,2 mm de diâmetro, e conectados em pequenos orifícios de 0,5 mm de diâmetro e 4,5 mm de profundidade, e fixados por pequenos parafusos (*i.e.* M2), localizados em uma das

extremidades das barras. Na outra extremidade, é feito o contato elétrico, também com auxílio de pequenos parafusos, com fios de cobre de 1,0 mm de diâmetro que são conectados à fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio.

Para possibilitar uma maior flexibilidade nos experimentos, um arranjo para os filamentos de tungstênio contendo uma ponteira facilmente substituível, por meio de uma conexão em forma de rosca, foi manufaturado. A ponteira projetada apresenta uma configuração com os filamentos distanciados 5,0 mm, porém outra com menor distanciamento poderia ser facilmente manufaturada (*e.g.* 2,5 mm). Nessa configuração, os filamentos são posicionados horizontalmente e paralelos (*i.e.* um acima do outro), assim como no modelo proposto por Aragão [57]. Ainda, o arranjo pode ser facilmente retirado e colocado na célula, o que possibilita a troca rápida e reprodutível dos filamentos, quando necessária. Na Figura 9 esse arranjo, assim como as ponteiras, podem ser visualizados.

Na Figura 10 é apresentada a vista lateral da célula de atomização com o suporte dos filamentos de tungstênio introduzido.

Finalmente, como já mencionado, a célula de atomização é fixada em uma base, também de PTFE, a qual está montada em um suporte de alumínio com ajustes precisos de posicionamento nos eixos y e z (Optron, Campinas, SP). Para melhor visualização, é apresentada na Figura 11 uma fotografia da célula de atomização fixada neste suporte.

25



**Figura 9.** Representação do arranjo para suporte dos filamentos de tungstênio, sendo em (A), uma visão do sistema montado e em (B) e (C) duas ponteiras com diferentes distanciamentos entre os filamentos.



Figura 10. Representação da vista lateral da célula de atomização contendo o suporte dos filamentos de tungstênio.



Figura 11. Fotografia mostrando uma vista superior da célula de atomização após fixação em seu suporte.

# 3.1.1.3 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS FILAMENTOS DE TUNGSTÊNIO

Uma vantagem da WC AAS frente a GF AAS é o emprego de fontes de alimentação de baixa potência. Existem diversas fontes comerciais que podem ser empregadas para esse fim, como as descritas na literatura [70,71]. Sistemas que empregam dois filamentos utilizaram duas fontes independentes [56,57]. No trabalho aqui descrito, para acionar os dois filamentos com maior flexibilidade e para permitir o sincronismo com o sistema de detecção, empregou-se uma fonte especialmente construída.

Essa fonte de alimentação (20 V, 20 A) apresenta controle independente para cada um dos filamentos de tungstênio e foi construída pela Connect Soluções Integradas LTDA (João Pessoa, PB). A fonte possibilita que ambos os filamentos sejam aquecidos de forma independente e, dessa forma, permite que se realizem variações nas condições de geração da nuvem atômica, como por exemplo,

aquecimento simultâneo de ambos os filamentos sob mesma DDP aplicada ou sob variadas DDP, aquecimento isolado de um único filamento, aquecimento do segundo filamento somente na etapa de atomização, etc. Também, a fonte pode ser programada de forma manual, através de controles presentes no painel frontal, ou permite seu controle através de uma porta serial de um microcomputador (*i.e.* controle remoto), bastando apenas que um programa seja desenvolvido. A opção de controle remoto da fonte foi escolhida e foi escrito um programa em linguagem *Basic* (*Visual Basic* 6.0, Microsoft, Redmond, WA, EUA), o qual será posteriormente apresentado e descrito.

A fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio é apresentada na Figura 12. Como pode ser visto, ela oferece duas saídas positivas e negativas, as quais são controladas independentemente. Ainda, cada par de saídas positiva e negativa, chamados de fonte A e B, possui um terminal denominado *feedback*, o qual é utilizado para medir a DDP no ponto de aplicação para que o circuito de controle possa compensar a queda de corrente causada pelos fios de conexão da fonte dos filamentos de tungstênio. As outras opções de controle apresentadas no painel são úteis apenas para acionamento manual.



Figura 12. Representação da fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio. Figura gentilmente cedida pela Connect Soluções Integradas LTDA.

### 3.1.1.4 – LENTES

A lente é outro componente importante em espectrômetros de absorção atômica, uma vez que é empregada para focalizar a radiação no atomizador e, posteriormente, na entrada do monocromador ou fibra óptica.

Existe, comercialmente, uma ampla gama de lentes, produzidas de diferentes materiais, distâncias focais e formatos. Novamente, a escolha da lente também deve ser feita de acordo com a aplicação do equipamento. Comumente, equipamentos construídos e empregados em WC AAS empregam lentes biconvexas, produzidas de quartzo ou sílica fundida, em função da elevada transmitância desses materiais na região do UV/Vís e de diferentes distâncias focais, dependendo da necessidade de compactação, ou não, do equipamento.

Equipamentos comerciais adaptados para WC AAS também apresentam em sua configuração diversas lentes, porém, dispostas de maneira mais complexa do que nos equipamentos construídos em laboratórios, em função de se tratarem de sistemas de duplo feixe contendo dispositivos para correção de fundo. Ainda, como o trabalho aqui desenvolvido não visa à comparação do equipamento construído com equipamentos comerciais adaptados para WC AAS, maiores detalhes a respeito da configuração desses serão omitidos.

Dessa maneira, o equipamento empregou lentes biconvexas de sílica fundida (Crylight), porém, diferentemente dos outros instrumentos em que lentes com distâncias focais de 50 [41], 75 mm [30] e 100 mm [72] foram utilizadas, optou-se pelo emprego de lentes de 200 mm de distância focal. A escolha de lentes com 200 mm de foco se deu em função de uma cintura do feixe de radiação mais longa (*beam waist*) propiciada por essas lentes quando comparada às de 50, 75 e 100 mm de distância focal. Essa região, denominada de cintura do feixe de radiação, é a que está localizada nas vizinhanças do ponto focal. Na Figura 13 é mais bem ilustrado

como maiores distâncias focais da lente empregada apresentam uma região de foco com cinturas do feixe de radiação mais longas. Na Figura 14 é apresentado o espectro de transmitância em função do comprimento de onda para as lentes utilizadas.

O emprego dessas lentes, aliado ao uso de uma célula de atomização com dimensões reduzidas, pode fazer com que o feixe de radiação fique mais restrito à região contendo a nuvem atômica e, dessa maneira, menos sujeito a interferências em função da absorção da radiação por espécies moleculares que podem se formar à medida que as espécies inicialmente atomizadas se afastam dos filamentos.

Uma desvantagem do uso de lentes com elevadas distâncias focais, como as de 200 mm, é o maior tamanho do equipamento após montado, uma vez que só entre a fonte de radiação e a fibra óptica, onde são posicionadas 2 lentes, são 4 vezes a distância focal de comprimento, ou seja, 80,0 cm (vale mencionar que a lente posicionada após a célula de atomização pode ser substituída por uma de menor distância focal, porém a lente com 200 mm de foco foi mantida). Na Figura 15 há uma ilustração do arranjo de lentes e o distanciamento entre a fonte de radiação e a fibra óptica.



Figura 13. Representação do maior alongamento da região de foco em função do aumento da distância focal.



**Figura 14.** Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o material das lentes utilizadas neste trabalho (*i.e.* sílica fundida).



**Figura 15.** Representação do arranjo de lentes no sistema e sua influência no tamanho do equipamento.

Na Figura 16 é apresentada uma fotografia do sistema onde as lentes são fixadas. Como pode ser observado, as lentes são colocadas em anéis de PTFE, os quais são fixados a um suporte de alumínio que possibilita um ajuste fino de posicionamento nos eixos x, y e z (Optron).



Figura 16. Fotografia mostrando o suporte onde as lentes são fixadas.

### 3.1.1.5 – FILTRO

Quando filamentos de tungstênio são utilizados como atomizadores, há uma elevada emissão de radiação de fundo, embora menos intensa que a tipicamente observada em tubos de grafite. A separação temporal entre a emissão de fundo e o sinal analítico, causada pela alta taxa de aquecimento, pode reduzir esse problema. No entanto, esse tipo de interferência é frequentemente reportado na literatura. Algumas alternativas têm sido avaliadas visando contornar esse problema, dentre as quais se destacam o uso de um orifício entre a segunda lente focalizadora e a entrada do monocromador [73-75] e também alterações na altura de observação [39]. Embora ambas as alternativas tenham se mostrado eficientes, o emprego de filtros passa banda também se apresenta como alternativa, tendo sido empregado e relatado na literatura uma única vez [40]. O filtro empregado pelos autores apresentava uma ampla banda de elevada transmitância e, ainda assim, se mostrou eficiente.

Filtros passa banda são filtros ópticos que permitem a passagem de somente uma faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético, sendo a radiação restante absorvida pelos materiais que compõem os filtros. Assim como as lentes, existem diversos filtros comerciais, apresentando variações na largura da banda e região espectral transmitida.

Para esse trabalho, utilizou-se um filtro passa banda de vidro colorido (330FCS2500, Knight Optical, Kent, Inglaterra), o qual foi posicionado antes da entrada da fibra óptica. Tal posicionamento pode ser visualizado na Figura 17. Na Figura 18 é apresentado o espectro de transmitância desse filtro em função do comprimento de onda, podendo-se observar que apenas uma pequena faixa de aproximadamente 250 a 380 nm apresenta maior transmitância. Mesmo essa faixa sendo relativamente estreita, o uso do filtro passa banda não influencia negativamente os resultados uma vez que as principais linhas espectrais da maioria dos elementos se encontram dentro dessa janela espectral, incluindo as dos analitos aqui estudados (*i.e.* Sn, Pb e Cr).

A escolha desse filtro passa banda se deu em função da capacidade de absorver a radiação emitida pelo filamento de tungstênio, cujo espectro de emissão mostra maior intensidade acima do comprimento de onda de corte do filtro, e pelo fato de que ele absorve as raias na região do visível com altas intensidades relativas, emitidas pela HCL, que não apresentam nenhuma utilidade no estudo aqui apresentado, diminuindo assim a possibilidade de possíveis interferências. Com isso, interferências desta natureza que poderiam afetar os estudos podem ser contornadas.



Figura 17. Representação do posicionamento do filtro passa banda no sistema.



**Figura 18.** Espectro de transmitância em função do comprimento de onda do filtro passa banda [76].

## 3.1.1.6 – FLUXÍMETROS E VÁLVULA SOLENÓIDE

Uma condição bastante comum em programas de aquecimento de fornos de grafite é a interrupção da vazão de gás durante a etapa de atomização. Assim, minimiza-se a dispersão da nuvem atômica, obtendo-se um ganho no sinal analítico, em função do maior tempo de permanência das espécies atomizadas no caminho óptico [50]. Gradientes de temperatura também são atenuados ao interromper o fluxo do gás de purga durante a etapa de atomização.

Visando ao emprego desse procedimento no equipamento construído, foram utilizados dois fluxímetros (PMR1-010754, Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, EUA) com faixas de vazões diferentes, sendo um de 500 a 2500 mL min<sup>-1</sup> e outro de 20 a 200 mL min<sup>-1</sup>. Ambos os fluxímetros foram posicionados na linha contendo o gás empregado, sendo esse uma mistura gasosa de Ar e H<sub>2</sub> (White Martins, Campinas, SP), contendo 10% em volume do último.

Por meio do controle (realizado pelo programa desenvolvido) de uma válvula solenóide de três vias (NResearch, West Caldwell, NJ, EUA) inserida ao arranjo, é possível variar a vazão do gás introduzido na célula, ou até mesmo interrompê-lo, em diferentes etapas do programa de aquecimento. Na Figura 19 está representado o arranjo contendo os fluxímetros e a válvula solenóide.



Figura 19. Representação do sistema de controle da vazão de gás do equipamento. Em (A) está representada a conexão ao cilindro da mistura de gases (Ar/H<sub>2</sub> 90:10 v v<sup>-1</sup>). Em (B), conectores de PTFE em forma de "T". Em (C) e (D), os fluxímetros de maior e menor vazão, respectivamente. Em (E), a válvula solenóide. Em (F), a célula de atomização.

### **3.1.1.7 – MICROCOMPUTADOR E DEMAIS PARTES**

Um microcomputador munido de uma interface tipo USB (USB-6501, National Instruments, Austin, TX, EUA) executando o programa escrito em *Visual Basic 6.0* foi utilizado para controlar a fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio, a válvula solenóide, para acionar a câmera ICCD ou a PMT visando o início da detecção e para a aquisição e armazenamento dos dados.

Todo o instrumento foi montado sobre um perfil de alumínio de 1,00 m de comprimento (60 x 90 M12 6R, Famak, Joinville, SC) de forma a permitir um alinhamento mais fácil do sistema.

Os filamentos empregados para os estudos foram os de 150 W (Osram, Munique, Alemanha), os quais permitem o trabalho com volumes de 10 a 25  $\mu$ L de solução da amostra.

#### **3.1.1.8 – SISTEMA MONOCROMADOR/DETECTOR**

Como mencionado no início deste texto, ao longo do desenvolvimento deste trabalho, duas configurações de um espectrômetro de absorção atômica foram propostas e avaliadas. Entre os subitens 3.1.1.1 e 3.1.1.7 foram apresentados os dispositivos e demais partes que foram mantidas inalteradas nas duas configurações. Como também já mencionado, as duas configurações de equipamento propostos se diferenciam apenas no que diz respeito aos sistemas monocromador/detector empregados, os quais serão a seguir apresentados.

Ao se fazer um levantamento na literatura, diversos são os seletores de comprimentos de onda (*e.g.* filtros de interferência, prismas, redes holográficas e AOTF) e detectores (*e.g.* células fotovoltáicas, fototubos, PMT e transdutores de transferência de carga) empregados em AAS. Os parâmetros técnicos desses dispositivos (*i.e.* resolução e dispersão linear recíproca, para os seletores de
comprimento de onda e, sensibilidade e faixa espectral de trabalho, para os detectores) influenciam diretamente o desempenho analítico do equipamento (*e.g.* sensibilidade, razão sinal-ruído e linearidade das curvas de calibração). Dessa maneira, e considerando-se o custo desses dispositivos, sua escolha e avaliação são importantes.

Com base nisso, e também se considerando a disponibilidade no laboratório de dois sistemas de detecção diferentes e que apresentavam condições de serem empregados no equipamento construído, avaliou-se o emprego de um monocromador tipo echelle e uma câmera ICCD, em uma das configurações, e de um AOTF e uma PMT, na outra.

O sistema echelle (Mechelle 5.000, Andor Tehnology, Belfast, Irlanda do Norte)/ICCD (iStar DH734, Andor Technology) se encontra disponível no laboratório em função do seu emprego em um espectrômetro de emissão em plasma induzido por *laser* [77]. Uma fotografia desse sistema é apresentada na Figura 20.



**Figura 20.** Fotografia do monocromador Mechelle 5.000 e ICCD iStar DH734 produzidos pela Andor Technology.

Um monocromador com rede echelle é constituído de dois elementos dispersivos, sendo uma rede echelle, que é uma rede muito grosseira em comparação com as outras redes de difração, pois possui apenas cerca de 300 ranhuras por milímetro, e um prisma de baixa dispersão ou outra rede. Esses dois

elementos dispersivos posicionam-se em 90° um em relação ao outro, como mostrado na Figura 21. Esse tipo de sistema tem sido empregado em espectrometria devido a sua alta resolução e larga faixa espectral de trabalho. Comparado com outros monocromadores convencionais, possui uma alta dispersão linear, boa resolução espectral e um grande poder de coleta de radiação. Outra vantagem desse tipo de monocromador é que se consegue obter uma boa eficiência em cada ordem espectral, ao contrário de redes convencionais que apresentam bom desempenho para uma faixa de comprimento de onda e para uma única ordem espectral [77].



**Figura 21.** Diagrama esquemático de um monocromador echelle produzido pela Andor Technology. Figura extraída de Cortez [77] e gentilmente cedida pela Andor Technology.

A câmera empregada para a detecção dos sinais transientes rápidos gerados em WC AAS consiste de um arranjo bidimensional de detectores CCD e um sistema de intensificação (*i.e.* tubo intensificador de imagem), o qual amplifica a intensidade da imagem e mantém suas dimensões.

Nos detectores CCD bidimensionais, os elementos transdutores são dispostos em linhas e colunas. Cada transdutor individual é denominado *pixel* e o seu tamanho varia de 6 a 30  $\mu$ m, e são capazes de armazenar a carga gerada pelos fótons. Cada *pixel* é composto de três eletrodos que estão sobre uma camada isolante de sílica que separa os eletrodos de uma região constituída de silício dopado tipo p de alta pureza.

O funcionamento desse tipo de detector é baseado nas propriedades do silício. A ligação silício-silício pode ser quebrada por fótons na região do UV/Vís. Quando a ligação é quebrada, ocorre a liberação de um elétron no interior da estrutura cristalina e uma vacância é formada na estrutura. Uma DDP é aplicada ao bloco de silício e os elétrons livres se movem na direção oposta ao campo elétrico ou junto à interface silício-dióxido de silício enquanto a vacância se move em outra direção, ou na mesma direção do campo elétrico, criando uma região de excesso de carga positiva. O movimento do elétron e da vacância pela estrutura cristalina cria uma corrente que é proporcional à quantidade de fótons que se chocaram com a estrutura (i.e. quanto maior a quantidade de radiação que incide na estrutura cristalina do silício, maior será a quantidade de elétrons livres na interface silíciodióxido de silício). Essa carga gera uma imagem no arranjo de sensores. Quando cessa a exposição à radiação, uma série de eletrodos horizontais transparentes, presentes na superfície do dióxido de silício, começa a fazer a leitura e a transferência de carga para um amplificador sensível, realizando uma varredura linha-a-linha da superfície bidimensional do detector. Nesse processo, a carga acumulada é consumida [77].

Na Figura 22 é demonstrado, de uma maneira geral, o processo de leitura dos *pixels* por meio do qual os dados são extraídos do CCD e armazenados na memória do computador. Isso pode ser visto na sequência de a 1 a 6 na Figura 22. Nesse processo, os *pixels* são arranjados em uma linha (registrador de posição) e são registrados individualmente e na sequência, até que toda a estrutura seja

examinada. O registrador de posição consiste de uma única linha de *pixels*, abaixo da última linha dos *pixels* que coletam radiação (*i.e.* área de imagem) do CCD.



**Figura 22.** Processo de leitura do CCD. Figura extraída de Cortez [77] e gentilmente cedida pela Andor Technology.

Os *pixels* do registrador de posição são protegidos da radiação e possuem uma maior capacidade para armazenar carga que os outros *pixels* do CCD e, portanto, podem ser utilizados para armazenar a carga dos outros *pixels*, no processo de leitura. Esse processo envolve amplificação de cargas em cada *pixel*, execução de uma conversão analógico-digital e armazenamento dos dados no computador.

O tubo intensificador de imagem consiste de um tubo sob vácuo que compreende o fotocátodo, a placa de microcanais (MCP, do inglês *Microchannel Plate Detector*) e uma placa de fósforo. A saída do tubo intensificador de imagem é conectada ao CCD, por meio de uma fibra óptica, e é resfriada para melhorar o

desempenho do ICCD, diminuindo a corrente de fundo e o ruído. O fotocátodo reveste o interior da superfície do intensificador e a imagem do CCD é projetada no fotocátodo. Os fótons dessa imagem atingem o fotocátodo, ocorrendo a emissão de elétrons que são posteriormente atraídos ao MCP através de uma pequena fenda, devido a uma alta DDP aplicada. Esses elétrons quando atingem o MCP, provocam o desalojamento de mais elétrons da parede do canal, formando uma avalanche. A quantidade de elétrons desalojada depende do ganho aplicado ao MCP, ou seja, da DDP aplicada.

Essa avalanche de elétrons é acelerada através de outra pequena fenda, por uma DDP de algumas centenas de volts, até alcançar a tela de fósforo. A alta DDP adiciona energia aos elétrons e também garante que eles se movam diretamente para a tela de fósforo. Quando os elétrons alcançam a tela, esses são transformados em luz visível que pode ser registrada com eficiência pelo CCD. Geralmente, essas telas são constituídas de fósforo tipo 43 ou fósforo tipo 46. O fósforo 43 tem um tempo de decaimento mais lento que o fósforo 46, mas emite em um comprimento de onda mais sensível ao CCD.

A câmera ICCD pode fornecer sensibilidade adequada às linhas de baixa intensidade, alta velocidade de resposta e amostrar radiação em janelas temporais em intervalos de tempo de segundos a nanosegundos. Ainda, o uso de um intensificador de imagem acoplado ao CCD apresenta a vantagem de aumentar significativamente a sua sensibilidade, podendo gerar ganhos maiores que 10<sup>4</sup> e até detectar eventos que envolvem um único fóton, além de atuar como um obturador ultrarápido. Os tempos de acionamento, processo no qual o intensificador aciona o obturador permitindo que o sinal óptico atinja o CCD, podem ser menores que 2 ns, tornando esse tipo de intensificador, um dos mais rápidos obturadores ópticos disponíveis [77]. Nas Figuras 23 e 24 são apresentados, respectivamente, os esquemas da câmera ICCD e do tubo intensificador.



**Figura 23.** Esquema geral de um detector de carga acoplada intensificado. Figura extraída de Cortez [77] e gentilmente cedida pela Andor Technology.



Revestimento de lostoro

**Figura 24.** Esquema de um tubo intensificador. Figura extraída de Cortez [77] e gentilmente cedida pela Andor Technology.

Para a coleta e transmissão da radiação até o monocromador echelle, empregou-se uma fibra óptica (Ceram Optec, São Francisco, CA, EUA) de 200  $\mu$ m de diâmetro e 150 mm de comprimento. Na Figura 17 pode ser verificado o posicionamento da fibra óptica no sistema.

Fibras ópticas têm sido empregadas em equipamentos aplicados à química analítica desde o final dos anos 60. Essas são compostas de filamentos finos, com diâmetros variando de 0,05 µm até 0,6 cm, produzidas de vidro ou de plástico, e que são capazes de transmitir a radiação por longas distâncias. A transmissão da radiação ocorre através da reflexão interna total da radiação. Para que essa transmissão seja possível, a fibra óptica é constituída por uma camada feita de material que tenha um índice de refração menor que o do material que compõe o seu núcleo. Ainda, para que a radiação seja corretamente captada e transmitida, há um ângulo limite ao qual a radiação deve ser incidida na fibra óptica, o qual é denominado de cone de aceitação [78,79]. Na Figura 25 é mostrado um esquema de uma fibra óptica.



Figura 25. Esquema da trajetória da luz através de uma fibra óptica, onde n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> e n<sub>3</sub> representam os índices de refração do meio, do material de revestimento e do material da fibra óptica, respectivamente, e θ é o ângulo do cone de aceitação.
Figura adaptada de Chabay [79] com permissão da *American Chemical Society*.

Esse conjunto monocromador-detector (echelle/ICCD) apresenta-se adequado para uso em WC AAS, pois ele possibilita a medida de radiação com elevado controle e resolução temporal, oferecendo assim o acesso a informações referentes ao processo de atomização em função do tempo. O sistema permite que uma ampla faixa espectral seja observada de forma simultânea (*i.e.* 230 a 900 nm), com elevada resolução espectral (*i.e.* 0,04 nm em 250 nm) e elevada sensibilidade,

possibilitando que métodos de correção de fundo sejam empregados simultaneamente à medida (*e.g.* método da linha vizinha) [24,80].

O outro sistema monocromador/detector emprega um arranjo AOTF/PMT. Esse sistema também se encontrava disponível no laboratório e foi construído por Gonzaga para ser empregado em um espectrômetro de emissão em plasma induzido por *laser* [81]. Uma fotografia desse sistema é apresentada na Figura 26.

O sistema de detecção é composto por uma lente plano convexa de quartzo de 38 mm de foco (Edmund Optics, Barrington, NJ, EUA), dois polarizadores de α-borato de bário (Glan Thompson, Edmund Optics) posicionados um na entrada do AOTF e outro na saída, 90° um em relação ao outro, um AOTF colinear de quartzo com faixa espectral de 271 a 453 nm (QZAF5-0.25-0.4, Brimrose, Sparks, MD, EUA), um gerador de rádio-frequência (RF) para controle do AOTF (VFI122.5-85-PPS B2-C12, Brimrose) e uma PMT (H7468-03, Hamamatsu, Shizuoka, Japão).

Um AOTF opera com base no fenômeno de difração de um feixe de luz por uma onda acústica. Esse fenômeno pode ser explicado por meio de interações de onda ou colisões entre partículas. Quando uma onda acústica de alta frequência, e variável, é aplicada em um meio opticamente transparente por um transdutor piezoelétrico, essa onda passa através do material a uma velocidade próxima a 6000 m/s. Devido à elevada frequência da onda acústica aplicada ao meio, é gerada uma modulação periódica e igualmente espaçada da densidade e índice de refração do material (*i.e.* são geradas regiões de compressão e rarefação ao longo do cristal espaçadas na proporção da frequência da onda acústica) [58,59,62].



Figura 26. Fotografia do sistema de detecção baseado em um AOTF e PMT.

Alternativamente, a operação de um AOTF pode ser explicada com base na interação entre as partículas que descrevem uma onda eletromagnética (fótons) e uma onda acústica (fônons). Nesses termos, colisões fótons-fônons levam a aniquilação destes e a simultânea criação de um fóton difratado, de frequência superior ou inferior à do fóton incidente, a qual é determinada pela direção da onda acústica em relação ao feixe incidente [59,62].

O efeito óptico-acústico pode ocorrer em meios isotrópicos (*i.e.* que apresentam o mesmo índice de refração para os feixes de radiação incidente e refratada), sendo que nesses a polarização da radiação difratada permanece

inalterada, e a difração é extremamente dependente do ângulo de incidência. Ou ainda, em meios anisotrópicos (*i.e.* que apresentam índice de refração diferentes de acordo com a direção de propagação do feixe de radiação), no qual a interação óptica-acústica pode ser de dois tipos: colinear e não-colinear. Essa divisão existe em função da direção de propagação da radiação devido à interação com a onda acústica [58,62].

De maneira simplificada, filtros não-colineares possibilitam que radiação não polarizada, ou polarizada, seja incidida em sua entrada e a radiação difratada e a não difratada são angularmente separadas na saída do AOTF. Nas Figuras 27 e 28 tal fenômeno é mais bem ilustrado.

Já os filtros colineares exigem a incidência de uma radiação polarizada. Dependendo da frequência da onda acústica gerada no meio, uma determinada faixa de comprimento de onda da radiação (a qual é mais estreita quanto menor for o comprimento de onda) incidente sofrerá uma polarização ortogonal em relação à de incidência, e que será colinear a não ortogonalmente polarizada na saída do AOTF e, através do emprego de um polarizador na saída do AOTF, a radiação difratada será separada da não difratada. Esse fenômeno é ilustrado na Figura 29.

Como já mencionado, o AOTF empregado é colinear, apresenta em sua composição um cristal opticamente anisotrópico de quartzo e possui uma abertura óptica de 5,0 x 5,0 mm. Ligado a esse cristal, é posicionado um transdutor piezoelétrico, o qual, quando excitado pelo gerador de RF, gera as ondas acústicas no meio. O gerador de RF possibilita uma aplicação de até 12 W de potência no transdutor piezoelétrico e frequências de trabalho na faixa de 80 a 165 MHz, os quais são controlados via interface RS-232. Ainda, o sistema apresenta um polarizador posicionado na entrada do AOTF a fim de polarizar a radiação eletromagnética que será incidida, e um segundo polarizador após a saída do AOTF

e ortogonal ao primeiro, o qual possibilita a separação do feixe de radiação difratado do não difratado.



**Figura 27.** AOTF não colinear com incidência de luz não polarizada. Radiação(o) refere-se à radiação ordinária (*i.e.* que obedece a lei de Snell) e Radiação(e) refere-se à radiação extraordinária. Figura adaptada de Bei *et al.* [59] com permissão da Elsevier.



**Figura 28.** AOTF não colinear com incidência de luz polarizada. Figura adaptada de Bei *et al.* [59] com permissão da Elsevier.



**Figura 29.** AOTF colinear. Figura adaptada de Bei *et al.* [59] com permissão da Elsevier.

Para a detecção do sinal analítico, como parte desse sistema monocromador/detector, é empregada uma PMT.

Uma PMT é composta basicamente por um fotocátodo e eletrodos adicionais denominados dinodos. Seu funcionamento baseia-se na aceleração de elétrons do catodo em direção ao primeiro dinodo em função desse último apresentar uma DDP mais positiva que a do fotocátodo. Posteriormente, ao atingirem o primeiro dinodo, cada fotoelétron provoca a emissão de vários elétrons adicionais, que são, em seguida, acelerados em direção ao segundo dinodo, o qual também apresenta uma DDP maior que a do primeiro dinodo. Esse fenômeno se repete ao longo de todos os dinodos que compõem a PMT até que esses elétrons atinjam o anodo, onde a corrente resultante é eletronicamente amplificada e medida. Ao longo desse processo de multiplicação de elétrons, para cada fóton incidente, são gerados cerca de  $10^7$  elétrons [79,82]. Uma ilustração deste processo é apresentada na Figura 30.



Figura 30. Seção transversal de uma PMT.

A PMT empregada no sistema de detecção é parte integrante de um módulo fotosensor, o qual também conta com uma fonte de alta tensão controlável, com circuito conversor analógico-digital e um microcontrolador. Esse módulo opera com uma fonte de alimentação externa de +5 V e converte os sinais analógicos da PMT em sinais digitais de 12 bits que podem ser enviados para um computador via interface RS-232. Ainda, a PMT pode ser acionada e controlada pela mesma interface, possui uma faixa de trabalho de 185 a 650 nm, possibilita tempos de integração de 0,04 a 500 ms, tempo morto de 0,01 a 500 ms (*i.e.* tempo de atraso entre integrações sequenciais) e permite que até 127 aquisições de dados sequenciais sejam realizadas em uma mesma medida (*e.g.* ao se fixar um tempo de integração de 10 ms, um tempo morto de 1 ms e realizar-se 100 medidas, a PMT fará 100 aquisições de dados sequenciais de 10+1 ms de duração, realizando assim medidas sequenciais por 1,1 s). Também, a PMT oferece a possibilidade de uma aplicação de DDP de 0 a 1000 V, permitindo ganhos de até 10<sup>5</sup>.

Para coleta e transmissão da radiação eletromagnética até a entrada desse sistema monocromador/detector, foi empregada uma fibra óptica (Ceram Optec) de 2,4 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Na Figura 26 pode ser visualizado o posicionamento da fibra óptica nesse sistema.

O sistema de detecção baseado em um AOTF e uma PMT mostra um grande potencial para ser aplicado em WC AAS. Esse sistema possibilita que mais radiação atinja o detector e, com isso, menores tempos de integração podem ser empregados, sem que a razão sinal-ruído seja comprometida. Assim, informações que podem estar sendo negligenciadas a respeito da nuvem atômica podem ser acessadas. Ainda, apesar de possibilitar que apenas um comprimento de onda seja acompanhado por medida, o AOTF permite de forma aleatória, e rápida, que qualquer comprimento de onda de sua faixa de trabalho seja monitorado em uma nova medida. Assim, o método da linha vizinha poderia ser empregado para correção de fundo. Outro ponto interessante é que, por não apresentar partes móveis, e ser relativamente compacto (*i.e.* 385 mm de comprimento x 170 mm de altura x 140 mm de largura), esse sistema pode ser empregado em equipamentos móveis.

Na Figura 31 é apresentada uma fotografia do equipamento completo. Como é possível visualizar na fotografia, os dois sistemas de detecção são posicionados lado a lado. Para que um ou outro seja empregado no equipamento, basta que a fibra óptica que faz a coleta da radiação seja trocada e conectada ao seu respectivo sistema de detecção, e que o programa que controla esse sistema seja iniciado. Com isso, o equipamento está apto a fazer medidas.



Figura 31. Fotografia do espectrômetro de absorção atômica com duplo filamento de tungstênio construído.

Na Figura 32 é mostrada uma fotografia da parte do equipamento que está posicionada no perfil de alumínio e que foi representada nas Figuras 15 e 17.



Figura 32. Fotografia de parte do equipamento mostrando o posicionamento de alguns de seus constituintes no perfil de alumínio.

### 3.1.2 – PROGRAMA COMPUTACIONAL DESENVOLVIDO

Para o controle e aquisição dos dados pelo equipamento construído foram desenvolvidos dois programas computacionais escritos em Visual Basic 6.0

(Microsoft). Esses programas permitem o controle dos diferentes dispositivos que constituem o equipamento desenvolvido, tais como a fonte de alimentação dos filamentos, válvula solenóide, *trigger* externo para iniciar a aquisição de dados pelo sistema echelle/ICCD e acionamento/aquisição de dados do sistema AOTF/PMT. Os controles foram realizados através da porta serial RS-232 do computador e de uma interface USB. A programação dos parâmetros da câmera ICCD foi feita com o próprio programa computacional do fabricante, sendo que o momento de iniciar a aquisição dos dados é definido por um sinal TTL (do inglês, *Transistor-Transistor Logic*) (*trigger*) gerado pelo programa desenvolvido, através da interface USB.

O fluxograma do primeiro programa computacional desenvolvido é mostrado na Figura 33.

Ao ser iniciado, o programa computacional desenvolvido ativa o fluxo da mistura gasosa Ar/H<sub>2</sub> (90:10 v v<sup>-1</sup>) proveniente de um cilindro cuja vazão de 1,0 L mim<sup>-1</sup> (denominada de vazão alta) é controlada por um fluxímetro. Posteriormente, é realizada a configuração dos parâmetros da câmera ICCD (programa comercial) a serem empregados nas medidas. Os seguintes parâmetros foram definidos:

- Temperatura da câmera ICCD: -10 °C;
- Modo de aquisição de dados: *Single Scan*;
- Tipo de acionamento da câmera: *Trigger* externo;
- Ganho do MCP: 100;
- Tempos de atraso (*i.e.* tempo em que o ICCD aguarda para iniciar a aquisição de dados após ter recebido o *trigger* externo) e de integração (*i.e.* tempo em que a câmera realiza medida), os quais foram variados ao longo das medidas;
- Além de definir o nome e destino do arquivo a ser armazenado.



**Figura 33.** Fluxograma do primeiro programa computacional para controle do sistema echelle/ICCD.

Após definir os parâmetros desejados, ativa-se o início da leitura no programa computacional da câmera ICCD, a qual fica aguardando o *trigger* externo para iniciar, efetivamente, a aquisição dos dados (*i.e.* espectro). Na Figura 34 é ilustrado o programada da câmera ICCD.

Em seguida, é necessário configurar os parâmetros do programa de aquecimento dos filamentos utilizando o programa computacional desenvolvido. Neste caso o usuário pode definir:

- As DDP que serão aplicadas ao filamento, com incrementos de 0,1 V;
- Tempo de aplicação da DDP, com incrementos de ns;
- Etapas que serão efetivamente aplicadas ao sistema, selecionando os boxes na coluna Sel (Seleção);

 Momento em que o *trigger* será enviado à câmera ICCD durante o programa de aquecimento, selecionando-o no *box* da coluna Trig. (*Trigger*).

Basicamente, o programa controla, através da interface padrão RS-232, a fonte que aplica a DDP nos filamentos e gera o *trigger* através da interface USB. A Figura 35 mostra a janela principal do programa. Nos estudos empregados neste trabalho não foram utilizadas rampas de DDP (Pot<sub>i</sub>  $\neq$  Pot<sub>f</sub>) e variação da DDP em função do tempo (*i.e.* taxa), mas somente valores de pulso de DDP aplicados sobre o(s) filamento(s). O gráfico contido na Figura 35 mostra um exemplo de um diagrama de pulso de DDP (*i.e.* aquecimento dos filamentos) sendo que neste caso o usuário define o mesmo valor para a DDP inicial e final (Pot<sub>i</sub> = Pot<sub>f</sub>).

Como é possível observar na Figura 35, as duas fontes podem ser configuradas de forma independente. Pode-se ativar apenas a fonte A, apenas a fonte B, ou ambas durante programas de aquecimentos diferentes. Para tal, basta que o usuário marque os *boxes* na coluna Sel.



Figura 34. Interface gráfica do programa da câmera ICCD.

Em seguida, pode-se ou não alterar como se comportará a vazão de gás ao longo do programa de aquecimento. Para tal, basta selecionar os *boxes* apropriados na régua "fluxo de gás". A condição padrão é manter a vazão constante e alta ao longo de todo o programa de aquecimento. As outras três configurações possíveis são:

- Fluxo baixo *Default*: torna padrão a liberação do fluxo de gás oriundo do fluxímetro de menor faixa de vazão (*i.e.* 20 a 200 mL min<sup>-1</sup>);
- Fluxo Baixo Aquecimento: mantém como padrão a vazão alta, porém, altera a vazão para baixa assim que é iniciado o programa de aquecimento, posteriormente retornando para alta ao fim do programa de aquecimento;

 Fluxo Baixo Atomização: Apenas na etapa de atomização a vazão é mantida baixa.

Definidos todos os parâmetros da câmera de ICCD e da fonte, é feita a introdução da amostra no(s) filamento(s) de tungstênio e, posteriormente, inicia-se a execução do programa acionando-se executar. Após receber o *trigger*, a câmera dá início à obtenção do espectro que é prontamente armazenado no disco rígido.

Para o controle e aquisição de dados no sistema AOTF/PMT, foi necessário escrever um novo programa computacional tendo como base o anterior. As principais modificações estão associadas ao seletor de comprimento de onda (AOTF) e ao detector (PMT), os quais não apresentam programas comerciais. Na Figura 36 é apresentado o fluxograma descrevendo as etapas deste novo programa, enquanto que na Figura 37, observa-se a sua janela principal.

Ao iniciar o programa, o fluxo de gás é ativado da mesma maneira. Porém, diferentemente do programa anterior, só é possível alterar a vazão do gás ao longo do programa de aquecimento durante a etapa de atomização. Dessa maneira, só é possível manter a vazão sempre alta ou baixa, ao longo de todo o programa de aquecimento, ou alterá-la na etapa de atomização. Novamente, a vazão alta é a padrão, devendo ser ativado o *box* Fluxo Baixo (caso a vazão baixa seja objeto de estudo), ou ativar o *box* da opção Atomização Fluxo Baixo (caso a alteração da vazão do gás durante a atomização seja estudada).

Bata	NIEA		-	T	6.4		FO	NIE B-		+100	÷	C-1	4
FUIE	Pot i	Potf	Segundo	V/S	361.	rng.	rote	Doti I	Dot f	Segundo	V/S	361.	"
1	0.7	0.7	38		2	2	1	0	0	38	0		г
2	13	13	1	0	2	Г	2	13	13	1	0		г
3	0	0	10	0	5	Г	3	0	0	10	0	•	г
4	6	6	2	0	2	Г	4 [	6	6	2	0	•	Г
5	0	0	0	0	Г	Г	5	0	0	0	0	Г	Г
6	0	0	0	0	Г	Г	6	0	0	0	0	Г	ſ
7	0	0	0	0	Г	Г	7 [	0	0	0	0	Г	ſ
8	0	0	0	0	Г	Г	8	0	0	0	0	Г	г
9	0	0	0	0	Г	Г	9	0	0	0	0	Г	r
10	0	0	0	0	Г	Г	10	0	0	0	0	Г	Г
	Exec	utar	Parar		Fluxo de Fluxo Defai	Gás Alto 🗆	Fluxo Baix Default		uxo Baixo quecimento	Fluxo Ba Atomizaç	ко ão		
13.0													
i.5													
_	1200-1000-000 1200-100-000-000										1		

Figura 35. Interface gráfica do programa computacional escrito em *Visual Basic* 6.0 para o sistema echelle/ICCD. Programação meramente ilustrativa.

Posteriormente, é necessário a configuração das condições que serão empregadas para a aquisição de dados. Primeiro programa-se a PMT:

- DDP (de 0 a 1000 V);
- Tempo de integração (0,04 a 500 ms);
- Tempo morto (0,01 a 500 ms);
- Número de leituras sequenciais (1 a 127).
   Então, programa-se o gerador de RF:
- Comprimento de onda em que as medidas serão realizadas, entre 271 e 453 nm, com incrementos da ordem de 0,05 nm;
- Potência que será aplicada ao AOTF pelo gerador de RF.

A seguir, define-se o número de filamentos que serão empregados, ativandose o *box* da opção Fonte A = Fonte B, caso se deseje empregar dois filamentos. Por não ter sido programado, não é possível empregar dois programas de aquecimento independentes ao se utilizar dois filamentos no programa de aquecimento (essa programação encontra-se em desenvolvimento). Neste caso, quando os dois filamentos forem empregados, ambos terão o mesmo programa de aquecimento (*i.e.* aplicarão as mesmas DDP e com a mesma duração em todas as etapas do programa de aquecimento).



Figura 36. Fluxograma do programa para controle do sistema empregando echelle/ICCD

Então, da mesma maneira que anteriormente, programam-se as etapas que serão empregadas no programa de aquecimento. No caso do emprego de dois filamentos, é apenas necessário configurar os parâmetros da fonte A. Os parâmetros a serem configurados são:

• As DDP na coluna Pot i, com incrementos de 0,1 V;

- Tempo de aplicação da DDP, na coluna Tempo, com incrementos da ordem de ns;
- Número de etapas, ativando-se os *boxes* na coluna Sel.;
- Na coluna Trig., define-se, ao selecionar um dos *boxes*, em qual etapa do programa de aquecimento será enviado o sinal de TTL para que se inicie a aquisição de dados pela PMT.

Em seguida, depois de introduzida a amostra, executa-se a programação como mencionado anteriormente. Diferentemente do programa anterior, o sinal de TTL é enviado no início da etapa (DDP e tempo) configurada na mesma linha em que foi selecionado o *box* para o seu envio. Ao ser enviado o sinal TTL, a PMT inicia a obtenção dos dados, até que o número de leituras pré-estabelecido seja realizado. Cada leitura corresponde ao somatório de tempo morto (*i.e.* tempo entre uma medida e outra) e do tempo de integração. Ao finalizar a execução da programação, abre-se uma caixa de diálogo, na qual o usuário define se deseja ou não salvar o arquivo, assim como estabelecer um nome para tal. Esses dados são salvos em uma pasta definida ao longo da programação.

É importante esclarecer que embora na Figura 37 haja um espaço para se configurar o *delay*, essa ferramenta encontra-se em desenvolvimento. Também, no canto superior direito da figura, há uma caixa de ferramentas que são utilizadas *offline*, para ajustes do equipamento. No canto inferior direito, há ferramentas para se obter espectros em função de comprimento de onda e frequência.

FONTE A					FONTE B								
Potencial	Tempo	Таха	Sel	Trig	Potencial	Tempo	Таха	Sel.	Trig.				
Poti Potf	Segundo	V/S			Poti Potf	Segundo	V/S				MANUAL		
1 0.7 0.7	12	0	•	Г	1 0.7 0.7	12	0	•	г	Fluxo de Gás		Aplicar Tensão	
2 0.6 0.6	12	0		-	2 0.6 0.6	12	0		F	Fluxo Baixo	Fonte	A For	te R
					3						0	0	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
3   U.4   U.4	<b>D</b>	U	2		°   0.4  0.4	<b>D</b>	0	2	Г		i i	Trigger	
4 0 0	15	0	₹	Г	4 0 0	15	0	4	Г				
5 1.3 1.3	5	0	V	п	5 1.3 1.3	5	0	4	E				
<sup>6</sup> 10 10	1	0			<sup>6</sup> 10 10	1	0	₽	<b>V</b>				
7 12 12	3	0	¥	п	7 12 12	3	0	P	E.				
8 0 0	0	0	⊽	Γ	8 0 0	0	0	₽	г				
9 0 0	0	0	Г	-	9 0 0	0	0	г	г	ESPECTRO			
10 0 0			-		10 0 0			-	-	Tempo Integração 0,04 a 500 ms	Tempo morto 0,01 a 500 ms	No. de Leitura 1 a 127	Voltager 0 a 10
										5	1.01	127	950
Executar	Parar	1	ΓA	tomização	i Fluxo Baixo	Fonte A =	Fonte B			Potência AOTF 0 a 12 W	Ci	omprimeto de ida (271 a 453)	Delay
12.0	1			1	1	1	1				2	83.15	0
									2		1	Leitura PMT	Delay
										Inicial [271 [45	Final Reso	lução	Espectro
												F	pectro Fre
										80 16	.5 0.01	6	un Eanrah
0.0		2.50		-	07.00	40	50		54	1.00			a ar c shect

**Figura 37.** Interface gráfica do programa escrito em *Visual Basic 6.0* para o sistema AOTF/PMT. Programação meramente ilustrativa

### 3.1.3 – CALIBRAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

## 3.1.3.1 – CALIBRAÇÃO DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS FILAMENTOS

Antes de iniciar qualquer tipo de experimento, buscou-se avaliar se as fontes de alimentação dos filamentos de tungstênio encontravam-se calibradas (*i.e.* se a DDP aplicada nos filamentos realmente condizia com o programado/nominal). Para tal, foi utilizado um multímetro (DM 311, GoldStar, Gongdan-Dong, Coréia do Sul). Esse foi conectado em paralelo com os fios de cobre que conduziam a DDP aplicada até os filamentos. Foram aplicadas DDP de 0,0 a 15,0 V, com incrementos de 0,5 V. Cada fonte foi avaliada individualmente e em conjunto. Nesse segundo

caso, foi empregado um segundo multímetro do mesmo modelo e a DDP foi aplicada simultaneamente nas duas fontes. Após cada aplicação de DDP, o(s) valor(es) aferido(s) pelo(s) multímetro(s) foi(foram) registrado(s).

### 3.1.3.2 – CALIBRAÇÃO DO AOTF E DO ECHELLE

Como mencionado, o echelle, empregado em uma das configurações do equipamento construído, foi utilizado anteriormente para medidas em um espectrômetro de emissão em plasma induzido por *laser*. Por ser uma técnica de emissão, e com isso apresentar um espectro de emissão mais complexo, fibras ópticas da ordem de 50 a 100  $\mu$ m são comumente empregadas na coleta da radiação para que a resolução espectral não seja comprometida. Sempre que uma fibra óptica de dimensões diferentes é utilizada, o monocromador echelle deve ser recalibrado (informações encontradas no manual do usuário). Para tal, o próprio programa do dispositivo já conta com uma ferramenta de calibração, bastando apenas que uma fonte de linhas seja utilizada. Dessa maneira, como se empregou uma fibra de 200  $\mu$ m, fez-se a calibração do echelle empregando uma fonte de linhas espectrais de Hg/Ar (HG-1, Ocean Optics, Dunedin, FL, EUA)

O AOTF, por não apresentar um programa comercial, teve que ser calibrado através do emprego de uma equação matemática. Para tal, a mesma lâmpada de mercúrio foi empregada. Dessa maneira, utilizando o programa escrito, obteve-se um espectro das diferentes linhas de emissão dessa lâmpada em função da frequência aplicada no AOTF pelo gerador de RF. A resolução empregada nessas medidas foi a maior possível (*i.e.* 16 Hz), e fez-se uma varredura de 80 a 165 MHz, a qual corresponde a toda a faixa de trabalho do modelo de AOTF/gerador de RF empregado. Outros parâmetros empregados nas medidas foram: DDP de 500 V aplicados à PMT, potência de 10 W aplicados à AOTF e o espectro obtido

corresponde a uma média de 127 medidas de 5 ms de integração e 10 µs de tempo morto entre as medidas, para cada frequência varrida.

O mesmo procedimento foi repetido, porém empregando uma HCL de chumbo acionada por uma corrente elétrica de 9,5 mA. Para as medidas com a HCL, todos os parâmetros empregados foram os mesmos, com exceção da DDP aplicada à PMT que foi de 950 V. O emprego da segunda lâmpada foi necessário em função da fonte de linhas espectrais de Hg/Ar apresentar poucas linhas de emissão na região onde a principal linha de chumbo se encontra (*i.e.* 283,3 nm). Com isso, obteve-se a equação matemática empregada para correlacionar as frequências aplicadas pelo gerador de RF com comprimentos de onda.

## **3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES**

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água destiladadesionizada (Milli-Q, Millipore, Billerica, MA, EUA), ácido nítrico subdestilado (Merck, Darmstadt, Alemanha) e soluções-padrão 1000 mg L<sup>-1</sup> dos elementos. As diferentes composições e marcas dessas soluções-padrão são apresentadas na Tabela 2.

As soluções empregadas em todos os estudos foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> em tubos cônicos de polipropileno (tipo Falcon, Sarstedt, Nümbrecht, Alemanha) de 15,0 mL. Todas foram avolumadas para 10,0 mL e a concentração ácida final foi de 0,014 mol L<sup>-1</sup> (*i.e.* 0,1 % v v<sup>-1</sup>).

Flamanta	Composto precursor do analito na solução	Marca
Elemento	estoque*	
Pb	Nitrato de chumbo	Merck
Cr	Nitrato de crômio	Merck
Sn	Óxido de estanho	Merck
Na	Nitrato de sódio	Fluka
Κ	Nitrato de potássio	Fluka
Ca	Nitrato de cálcio	Fluka
Mg	Óxido de magnésio	Merck

**Tabela 2.** Informações das soluções-padrão  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

\*todas as soluções-padrão se encontravam preparadas em ácido nítrico subdestilado.

#### **3.3 – METODOLOGIAS**

Os parâmetros instrumentais empregados para a obtenção dos sinais analíticos referentes às nuvens atômicas, utilizando-se as duas configurações do equipamento construído, são apresentados nas Tabelas 3 e 4. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros quando a configuração composta pelo echelle/ICCD foi utilizada. Na Tabela 4, são apresentados os parâmetros empregados pelo sistema composto pelo AOTF/PMT.

Parâmetro	Pb	Cr
Temperatura do ICCD / °C	-10	-10
Modo de aquisição	Single scan	Single scan
Acionamento	Externo	Externo
Ganho do MCP	100	100
Tempo de atraso / ms	variável*	variável*
Tempo de integração / ms	30	30
Corrente da HCL / mA	9,5	8,5

**Tabela 3.** Parâmetros instrumentais empregando o sistema de detecçãoechelle/ICCD.

\*o tempo de atraso foi variável ao longo do acompanhamento das nuvens atômicas com incrementos de 30 ms.

Tabela	4.	Parâmetros	instrumentais	empregando	0	sistema	de	detecção
AOTF/P	MT							

Pb	Cr	Sn
950	800	950
10	10	10
202.2	257.0	284,0 e
285,5	557,9	286,3
127	127	127
5	5	5
3	3	3
10	10	10
9,5	8,5	13,7
	Pb         950         10         283,3         127         5         10         9,5	Pb         Cr           950         800           10         10           283,3         357,9           127         127           5         5           10         10           950         8,5

Em todos os experimentos em que se visava a obtenção do perfil da nuvem atômica, foram realizadas medidas da radiação da HCL, do branco analítico e da solução do analito. Essas três medidas sempre foram obtidas nas mesmas condições. A medida da radiação da HCL foi realizada após a execução do programa de aquecimento sem nenhuma solução introduzida no filamento de tungstênio. Essas medidas foram necessárias para os posteriores tratamentos dos dados para a obtenção dos sinais em termos de absorbância.

# 3.4 – MEDIDAS DE TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAMENTO

## 3.4.1 – MEDIDAS DE TEMPERATURA ATÉ 900 °C

Para se estimar a temperatura do filamento até 900 °C observou-se o ponto de fusão de compostos orgânicos ou inorgânicos [51]. Para tal, ácido benzóico (Synth, São Paulo, SP), nitrato de sódio (Synth), nitrato de cálcio (Synth), brometo de potássio (Synth) e sulfato de sódio (Merck) foram empregados. Todos esses compostos foram secos em estufa a 50 °C por 24 h e deixados em um dessecador por 10 dias. Após secos, uma massa de aproximadamente 5,0 mg de um dos compostos foi adicionada na superfície do filamento. Em seguida, DDP crescentes, com incrementos de 0,1 V e duração de 10 s, para cada incremento, foram aplicadas ao filamento, até que a fusão do composto fosse observada. Depois de observada a fusão do composto em estudo, registrou-se a DDP aplicada ao filamento no momento de fusão e esse foi correlacionado com a temperatura de fusão do composto. Esse mesmo procedimento foi repetido para os outros 4 compostos, sempre em duplicata.

#### 3.4.2 – MEDIDAS DE TEMPERATURA ACIMA DE 900 °C

Para se determinar as temperaturas atingidas na superfície dos filamentos de tungstênio em função da DDP aplicada pela fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio, um pirômetro óptico (IS 50-LO *plus*, LumaSense, Alemanha) foi empregado. O pirômetro óptico pode ser utilizado para determinações de temperatura na faixa de 900 a 3300 °C, e apresenta um tempo de resposta de 1 ms para alcançar 95% da leitura final.

Neste estudo, posicionou-se o pirômetro óptico a uma distância focal de 105 mm, direcionado para o filamento inferior através do orifício de introdução de amostra. Então, variou-se a DDP aplicada a este filamento de 1,5 a 15,0 V, com incrementos de 0,5 V e duração da aplicação da DDP de 5 s. Esse tempo foi necessário para que o valor aferido pelo pirômetro óptico permanecesse constante, tendo sido determinado em testes preliminares.

Para se verificar possíveis variações na temperatura em função da vazão do gás de purga e do filamento de tungstênio utilizado, foram realizados testes com diferentes vazões de gás (*i.e.* 1,0 L min<sup>-1</sup> e 50 mL min<sup>-1</sup>) e a substituição do filamento. Em ambos os casos, o procedimento foi realizado em triplicata para se estimar as incertezas. Avaliou-se também a incerteza relacionada ao valor de emissividade configurado no pirômetro óptico. Para tal, empregaram-se três diferentes valores de emissividade (*i.e.* 0,35, 0,39 e 0,43) e, para cada condição, foram feitas medidas em triplicata.

Por fim, para se comparar as temperaturas aferidas por diferentes dispositivos, um segundo pirômetro óptico (Marathon MR1S, Raytec, Santa Cruz, CA, EUA) foi utilizado.

#### 3.5 – ESTUDOS

Como já apresentado ao longo da descrição sobre o equipamento construído, este oferece uma ampla gama de condições experimentais que podem ser empregadas nos estudos (*e.g.* parada/mudança de vazão do gás durante etapas do programa de aquecimento, uso de dois filamentos com programas de aquecimento independentes, emprego de ponteiras com diferente distanciamento entre os dois filamentos, emprego de volumes de solução entre 5 e 25  $\mu$ L, possibilidade de adição de solução nos dois filamentos, variação da altura de observação entre os filamentos, entre outros). Considerando-se o tempo investido na construção do equipamento e em função do relativo curto tempo para o desenvolvimento e conclusão do atual trabalho, com relação a essa ampla gama de estudos possíveis, apenas uma pequena parcela de condições experimentais foi avaliada.

Dessa maneira, todos os estudos aqui apresentados tiveram as seguintes condições fixadas:

- Utilização do suporte dos filamentos de tungstênio contendo a ponteira em que esses se distanciam em 5,0 mm;
- Gás de purga composto da mistura gasosa Ar/H<sub>2</sub>, contendo 10% em volume do último;
- Vazão do gás constante durante todo o programa de aquecimento e igual a 1,0 L min<sup>-1</sup>;
- Adição de 10 μL de solução com o auxílio de uma micro-pipeta (Transferpette 10-100 μL, Brandtech, Essex, CT, EUA);
- As medidas foram realizadas sempre no ponto central entre os filamentos. Na Figura 38 é ilustrado esse posicionamento. O *spot* do feixe de radiação, posicionado entre os dois filamentos, possui cerca de 4,0 mm de diâmetro.

Essas condições foram baseadas ou em testes preliminares e/ou nas discussões apresentadas na literatura.



Figura 38. Posicionamento do feixe de radiação entre os filamentos para a obtenção das medidas experimentais.

#### 3.5.1 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA ECHELLE/ICCD

# 3.5.1.1 – VARIAÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

Devido ao aumento do sinal de fundo medido em testes preliminares durante o acompanhamento da evolução da nuvem atômica em função do tempo, supôs-se que a temperatura na superfície do filamento poderia estar variando ao longo desse processo. Dessa maneira, baseando-se na informação contida na radiação emitida pelo filamento de tungstênio em função do tempo, um novo método para a determinação de temperatura na superfície do filamento foi proposto.

Para tal, posicionou-se a radiação emitida pelo filamento na fibra óptica, e realizou-se medidas dessa radiação para diferentes DDP aplicadas (*i.e.* 2,0 a 15,0 V, com incrementos de 0,5 V). O espectro de emissão foi medido após 5 s de

aplicação da DDP no filamento. As medidas realizadas com o pirômetro óptico mostraram que após esse tempo, o filamento se encontrava em sua temperatura máxima estabilizada. As DDP de 2,0 a 15,0 V, com incrementos de 1,0 V, foram utilizadas para desenvolver um modelo matemático para correlacionar a informação contida no espectro de emissão com a temperatura do filamento. Já as DDP de 2,5 a 14,5 V, com incrementos de 1,0 V, foram empregadas para validar o modelo. Os tempos de integração empregados nas medidas variaram de acordo com a DDP aplicada ao filamento. Essas informações são apresentadas na Tabela 5.

Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento de medida, porém para cada DDP aplicada, fez-se um acompanhamento do perfil da radiação emitida em função do tempo. Para tal, fixou-se o tempo de integração e variou-se o tempo de atraso das medidas. Esse procedimento foi realizado para 5,0, 8,0, 10,0, 12,0 e 13,0 V. Por fim, as informações referentes aos espectros de emissão foram empregadas no modelo desenvolvido e o perfil da temperatura na superfície do filamento em função do tempo para as DDP aplicadas foi encontrado.

DDP / V	Tempo de integração empregado pelo ICCD / ms
2,0	50
2,5	50
3,0	30
3,5	30
4,0	5,0
4,5	5,0
5,0	5,0
5,5	5,0

**Tabela 5.** Tempo de integração empregado para a obtenção do espectro de emissão do filamento nas diferentes DDP estudadas.

6,0	1,0
6,5	1,0
7,0	1,0
7,5	1,0
8,0	0.4
8,5	0,4
9,0	0,4
9,5	0,4
10,0	0,4
10,5	0,4
11,0	0,4
11,5	0,4
12,0	0,4
12,5	0,3
13,0	0,3
13,5	0,3
14,0	0,3
14,5	0,2
15,0	0,2

# 3.5.1.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS DE CHUMBO E CRÔMIO

Inicialmente, diferentes soluções contendo 200  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada um dos dois analitos em questão (*i.e.* Pb e Cr) foram preparadas.

Para os estudos de formação e evolução das nuvens atômicas dos diferentes analitos, a solução foi adicionada ao filamento inferior, mesmo quando os dois filamentos foram empregados. Nesse caso, ambos os filamentos tiveram programas de aquecimento independentes.

Os programas de aquecimento empregados nessa etapa foram baseados no descrito por Oliveira *et al.* [83], eliminando-se a etapa de pirólise, uma vez que apenas padrões aquosos com composições simples foram utilizados. Uma etapa de limpeza dos filamentos foi adicionada, na qual, após a atomização, os filamentos eram acionados a uma DDP de 6,0 V. Esta etapa visou eliminar qualquer resíduo que poderia se depositar no filamento superior. Também, durante a etapa de secagem, apenas o filamento contendo a solução foi acionado. Os programas de aquecimento empregados são apresentados na Tabela 6.

Devido à morosidade do estudo, pois para a medida de cada ponto da curva do perfil da nuvem atômica uma introdução de amostra era necessária, e à boa repetitividade dos perfis das nuvens atômicas observados em estudos prévios, apenas uma medida por ponto foi realizada, não possibilitando assim obter uma estimativa da incerteza.

Etana	DDP / V (filamento	DDP / V (filamento	Tempo /	Leitura
пара	inferior)	superior)	S	
Secagem	0,7	0	38	Não
Atomização	13,0	0,0 <sup>a</sup> / 13,0 <sup>b</sup>	1	Sim
Resfriamento	0	0	10	Não
Limpeza	6,0	6,0	2	Não
Resfriamento	0	0	30	Não

Tabela 6. Programa de aquecimento empregado nos estudos.

<sup>a</sup> apenas um filamento foi empregado, e <sup>b</sup> quando ambos os filamentos foram utilizados.

### 3.5.1.3 – CURVAS ANALÍTICAS

Baseado nos sinais de absorbância obtidos nos estudos citados no item anterior, diferentes faixas de concentração foram selecionadas para cada um dos analitos, as quais são apresentadas na Tabela 7. Esse estudo foi realizado para se verificar qual seria o comportamento do sinal analítico obtido com o equipamento ao se variar a concentração do analito em estudo.

**Tabela 7.** Concentrações das soluções-padrão utilizadas na construção das curvas analíticas.

Analito		Concentração / µg L <sup>-1</sup>								
Pb	50	75	100	125	150	175	200			
Cr	1	5	10	20	30	40	50	60		

As medidas foram realizadas em triplicata para se estimar a precisão. O tempo de atraso empregado na medida variou de acordo com o analito e com o uso de um ou dois filamentos. Essa variação ocorreu em virtude de se buscar utilizar apenas a região de máxima absorbância verificada nos estudos de formação e evolução da nuvem atômica. Na Tabela 8 são apresentadas as condições experimentais (*i.e.* um ou dois filamentos) e os tempos de atraso utilizados para as medidas de cada analito. Ainda, o mesmo programa de aquecimento citado no item 3.5.1.2 foi empregado. Foram realizadas 10 leituras do branco analítico para serem empregadas na obtenção do limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*) das condições empregadas.
Analito	Filamento(s)	Tempo de atraso / ms
Pb	1	120
Pb	2	120
Cr	1	210
Cr	2	240

**Tabela 8.** Tempos de atraso empregados na obtenção das medidas para a construção das curvas analíticas.

#### 3.5.2 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA AOTF/PMT

#### **3.5.2.1 – TEMPERATURA NA FASE GASOSA**

Além do conhecimento da temperatura na superfície do filamento, avaliou-se também o gradiente de temperatura existente na fase gasosa da célula de atomização. Para tal, utilizou-se o método das duas linhas de Sn [51,52], empregando-se uma solução de 1,0 mg  $L^{-1}$ .

As medidas foram realizadas utilizando-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 9. As DDP aplicadas na etapa de atomização foram de 8,0, 10,0 e 12,0 V. As duas linhas de Sn acompanhadas foram 284,0 e 286,3 nm. Por possibilitar que apenas uma linha seja medida por vez, para o acompanhamento de cada linha, uma nova introdução de amostra foi necessária (*i.e.* as duas linhas não são medidas simultaneamente). O procedimento foi realizado em triplicata, para cada condição, a fim de se estimar a precisão.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	1,3	5	Não
Resfriamento	0	15	Não
Atomização	Variável	1	Sim
Limpeza	12,0	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

**Tabela 9.** Programa de aquecimento empregado nos estudos de temperatura na fase
 gasosa.

Os estudos foram conduzidos empregando-se um e dois filamentos. Para todos estes estudos a solução foi adicionada ao filamento inferior, mesmo quando dois filamentos foram empregados. Neste caso, ambos os filamentos foram acionados ao mesmo tempo durante todas as etapas dos programas de aquecimento utilizados.

## 3.5.2.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS DE CHUMBO E CRÔMIO

Baseado em testes iniciais de otimização, soluções contendo 200  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb e 15  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Cr foram empregadas nos estudos de formação e evolução da nuvem atômica.

Nessa etapa, uma ampla variedade de estudos foi desenvolvida empregandose as soluções de Pb e Cr. Para que esses estudos fossem conduzidos da melhor maneira possível, primeiramente, buscou-se a otimização da etapa de secagem do programa de aquecimento descrito no item 3.5.1.2. Sucessivos experimentos foram conduzidos com diferentes condições empregadas na etapa de secagem (*i.e.* usando DDP gradualmente decrescentes, ou não, e com variações nos tempos e DDP aplicadas em cada etapa). O mesmo estudo foi conduzido com as soluções de Pb e Cr.

Nos estudos posteriores, variações no programa de aquecimento foram avaliadas objetivando a obtenção de informações a respeito da formação e evolução das nuvens atômicas.

- (A) Empregando-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 10, variou-se a DDP aplicada na etapa de pirólise. Para o Pb, variou-se a DDP aplicada durante essa etapa de 0,5 a 1,7 V, com incrementos de 0,2 V. Já para o Cr, essa DDP foi variada de 1,0 a 4,5 V, com incrementos de 0,5 V.
- (B) Avaliou-se também o acréscimo de uma etapa de resfriamento entre as etapas de pirólise e de atomização. Para tal, empregaram-se tempos de 0, 5, 15, 30 e 45 s e avaliou-se a influência desses tempos no comportamento das nuvens atômicas estudadas. O programa de aquecimento empregado é apresentado na Tabela 11.
- (C) Também foram estudadas variações na etapa de atomização, empregando-se o programa de aquecimento da Tabela 12. Pb foi estudado com DDP de 5,0 a 12,0 V, com incrementos de 1,0 V, e Cr com DDP de 8,0 a 15,0 V, com incrementos de 1,0 V.

(D) Por último, foram feitas variações nos programas de aquecimento apresentados anteriormente para se verificar a influência sobre os perfis das nuvens atômicas, a inclusão, ou não, da etapa de pirólise, e o uso de um e dois filamentos. Os programas de aquecimento empregados são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Para todos esses estudos a solução foi adicionada ao filamento inferior, mesmo quando dois filamentos foram empregados. Nesse caso, ambos os filamentos foram acionados ao mesmo tempo durante todas as etapas dos programas de aquecimento utilizados.

**Tabela 10.** Programa de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapa de pirólise.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	Variável	5	Não
Atomização	$5,0^{\rm a}$ / $8,0^{\rm b}$	1	Sim
Limpeza	12	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

<sup>a,b</sup> experimentos conduzidos com soluções de Pb e Cr, respectivamente.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	$1,3^{\rm a}/2,5^{\rm b}$	5	Não
Resfriamento	0	Variável	Não
Atomização	$5,0^{a} e 10,0^{a} / 8,0^{b} e 12,0^{b}$	1	Sim
Limpeza	12	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

**Tabela 11.** Programa de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapa de resfriamento.

<sup>a,b</sup> experimentos conduzidos com soluções de Pb e Cr, respectivamente.

**Tabela 12.** Programas de aquecimento empregado nos estudos variando-se a etapade atomização.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	1,3 <sup>a</sup> / 2,5 <sup>b</sup>	5	Não
Resfriamento	0	15	Não
Atomização	Variável	1	Sim
Limpeza	12,0	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

<sup>a,b</sup> experimentos conduzidos com soluções de Pb e Cr, respectivamente.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
*Pirólise	1,3	5	Não
Atomização	5,0 <sup>a</sup> / 10,0 <sup>b</sup>	1	Sim
Limpeza	12,0	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

Tabela 13. Programas de aquecimento empregados nos estudos com Pb.

\*quando dois filamentos foram empregados essa etapa foi eliminada. <sup>a</sup> e <sup>b</sup> referemse às duas variações de atomização avaliadas.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
*Pirólise	2,5	5	Não
<sup>1/</sup> *Resfriamento	0	15	Não
Atomização	8,0 <sup>a</sup> / 12,0 <sup>b</sup>	1	Sim
Limpeza	12,0	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

Tabela 14. Programas de aquecimento empregados nos estudos com Cr.

\*quando dois filamentos foram empregados, essas etapas foram eliminadas. <sup>a</sup> e <sup>b</sup> referem-se às duas variações de atomização avaliadas. Quando a condição <sup>a</sup> foi estudada, a etapa <sup>1</sup> foi eliminada.

#### 3.5.2.3 – CURVA ANALITICA

Visando uma avaliação da sensibilidade da configuração do equipamento que inclui o sistema echelle/ICCD, foi realizado um estudo empregando soluções de Cr com as concentrações 1, 5, 10, 15, 20 e 25  $\mu$ g L<sup>-1</sup>.

O programa de aquecimento utilizado é apresentado na Tabela 15. Apenas um filamento foi empregado. Para verificar o LOD do protocolo analítico em estudo, foram feitas 20 medidas do branco. Todos os pontos da curva foram medidos em triplicata para que a incerteza fosse avaliada.

 Tabela 15. Programa de aquecimento empregado nos estudos quantitativos com

 Cr.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	2,5	5	Não
Resfriamento	0	15	Não
Atomização	12,0	1	Sim
Limpeza	12,0	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

### 3.5.2.4 – INTERFERÊNCIAS

Como etapa final do trabalho desenvolvido, avaliou-se também o efeito de concomitantes no perfil das nuvens atômicas de Pb e Cr. Nesse estudo, quatro

interferentes foram escolhidos, baseado na elevada concentração e conhecida interferência desses quando amostras são analisadas. Os interferentes escolhidos foram Na, K, Ca e Mg. Os estudos foram conduzidos empregando-se 3 diferentes concentrações, 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, as quais são compatíveis com algumas amostras [84,85]. As soluções de Pb e Cr empregadas nesses estudos foram de 200 e 15  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Diferentes soluções foram preparadas para serem empregadas nesses estudos, as quais são apresentadas na Tabela 16.

Número	Composição
1	Branco
2	Pb (200 $\mu g L^{-1}$ )
3	$Cr (15 \mu g  L^{-1})$
4	Na $(1 \text{ mg } \text{L}^{-1})$
5	Na $(10 \text{ mg L}^{-1})$
6	Na (100 mg $L^{-1}$ )
7	$K (1 mg L^{-1})$
8	$K (10 \text{ mg L}^{-1})$
9	$K (100 \text{ mg } \text{L}^{-1})$
10	$Ca (1 mg L^{-1})$
11	Ca $(10 \text{ mg L}^{-1})$
12	Ca $(100 \text{ mg L}^{-1})$
13	$Mg (1 mg L^{-1})$
14	Mg $(10 \text{ mg L}^{-1})$
15	Mg $(100 \text{ mg L}^{-1})$
16	Na $(1 \text{ mg } L^{-1}) + K (1 \text{ mg } L^{-1}) + Ca (1 \text{ mg } L^{-1}) + Mg (1 \text{ mg } L^{-1})$

Tabela 16. Soluções empregadas nos estudos de interferência.

17	Na $(10 \text{ mg L}^{-1})$ + K $(10 \text{ mg L}^{-1})$ + Ca $(10 \text{ mg L}^{-1})$ + Mg $(10 \text{ mg L}^{-1})$
10	Na (100 mg $L^{-1}$ ) + K (100 mg $L^{-1}$ ) + Ca (100 mg $L^{-1}$ ) +
18	Mg (100 mg $L^{-1}$ )
19	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Na (1 mg L <sup>-1</sup> )
20	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1})$ + Na $(10 \ mg \ L^{-1})$
21	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1})$ + Na $(100 \ mg \ L^{-1})$
22	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1}) + K \ (1 \ mg \ L^{-1})$
23	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1}) + K \ (10 \ mg \ L^{-1})$
24	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1}) + K \ (100 \ mg \ L^{-1})$
25	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1}) + Ca \ (1 \ mg \ L^{-1})$
26	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1})$ + Ca $(10 \ mg \ L^{-1})$
27	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Ca (100 mg L <sup>-1</sup> )
28	Pb $(200 \ \mu g \ L^{-1}) + Mg \ (1 \ mg \ L^{-1})$
29	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Mg (10 mg L <sup>-1</sup> )
30	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Mg (100 mg L <sup>-1</sup> )
21	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Na (1 mg L <sup>-1</sup> ) + K (1 mg L <sup>-1</sup> ) + Ca (1 mg L <sup>-1</sup> ) +
51	$Mg (1 mg L^{-1})$
20	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Na (10 mg L <sup>-1</sup> + K 10 mg L <sup>-1</sup> + Ca (10 mg L <sup>-1</sup> ) +
32	Mg (10 mg $L^{-1}$ )
22	Pb (200 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Na (100 mg L <sup>-1</sup> ) + K (100 mg L <sup>-1</sup> ) +
33	Ca $(100 \text{ mg L}^{-1})$ + Mg $(100 \text{ mg L}^{-1})$
34	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Na (1 \ mg \ L^{-1})$
35	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Na (10 \ mg \ L^{-1})$
36	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Na (100 \ mg \ L^{-1})$
37	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + K (1 \ mg \ L^{-1})$
38	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + K (10 \ mg \ L^{-1})$
39	Cr $(15 \mu g  L^{-1}) + K  (100  mg  L^{-1})$

40	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Ca (1 \ mg \ L^{-1})$
41	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Ca (10 \ mg \ L^{-1})$
42	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Ca (100 \ mg \ L^{-1})$
43	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Mg (1 \ mg \ L^{-1})$
44	Cr $(15 \ \mu g \ L^{-1}) + Mg \ (10 \ mg \ L^{-1})$
45	Cr $(15 \ \mu g \ L^{-1})$ + Mg $(100 \ mg \ L^{-1})$
16	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Na (1 \ mg \ L^{-1}) + K (1 \ mg \ L^{-1}) + Ca (1 \ mg \ L^{-1}$
40	Mg $(1 \text{ mg } L^{-1})$
17	$Cr (15 \ \mu g \ L^{-1}) + Na (10 \ mg \ L^{-1}) + K (10 \ mg \ L^{-1}) + Ca (10 \ mg \ L^{-1}) +$
47	Mg (10 mg $L^{-1}$ )
48	Cr (15 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) + Na (100 mg L <sup>-1</sup> ) + K (100 mg L <sup>-1</sup> ) +
	Ca $(100 \text{ mg L}^{-1})$ + Mg $(100 \text{ mg L}^{-1})$

Como pode ser observado na Tabela 16, cada solução foi preparada em uma determinada concentração e as soluções de 2 a 15 são soluções individuais de cada analito e interferente. As soluções de 16 a 18 são misturas dos quatro interferentes. As soluções de 19 a 30 e 34 a 45 são misturas dos analitos com cada um dos interferentes em suas diferentes concentrações. As soluções de 31 a 33 e 46 a 48, são misturas de cada um dos analitos com os 4 interferentes, também nas suas diferentes concentrações. A solução 1 é o branco analítico. Empregando-se essas soluções, investigaram-se os processos de interferências.

(A) Primeiramente, realizaram-se os estudos de interferências empregando-se apenas um filamento. Nesse caso, a solução foi adicionada apenas no filamento inferior. Então, os estudos foram desenvolvidos empregando-se as soluções de 19 a 48, e os programas de aquecimento apresentados nas Tabelas 17 e 18.

- (B) A segunda etapa consistiu do estudo de interferência ao se empregar dois filamentos. O experimento foi desenvolvido nas mesmas condições apresentadas acima, com a diferença de que os dois filamentos foram acionados simultaneamente e com o mesmo programa de aquecimento.
- (C) Os dois experimentos supracitados avaliaram interferências, porém sem poder distinguir se elas ocorrem em fase condensada ou gasosa. De modo a verificar as interferências somente em fase gasosa, realizaram-se novos experimentos empregando-se dois filamentos, dessa vez introduzindo analito e concomitante(s) em filamentos diferentes. Nesse caso, o analito em estudo (*i.e.* Pb ou Cr) foi sempre adicionado no filamento inferior, e o(s) concomitante(s) no filamento superior. Para esses estudos, foram empregadas as soluções 2 e 3, e de 4 a 18, e os programas de aquecimento apresentados nas Tabelas 17 e 18.
- (D) Por fim, realizaram-se medidas das nuvens atômicas de Pb e Cr sem a presença de interferentes (*i.e.* soluções 2 e 3), empregando-se um e dois filamentos, e com os programas de aquecimento mencionados. Esse estudo foi necessário para ser empregado como referência nas avaliações de interferências.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	1,3	5	Não
Atomização	10	1	Sim
Limpeza	12	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

Tabela 17. Programa de aquecimento empregado nos estudos com Pb.

**Tabela 18.** Programa de aquecimento empregado nos estudos com Cr.

Etapa	DDP / V	Tempo / s	Leitura
Secagem	0,7	12	Não
Secagem	0,6	12	Não
Secagem	0,4	6	Não
Resfriamento	0	10	Não
Pirólise	2,5	5	Não
Resfriamento	0	15	Não
Atomização	12	1	Sim
Limpeza	12	3	Não
Resfriamento	0	30	Não

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 – CALIBRAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

# 4.1.1 – CALIBRAÇÃO DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO DOS FILAMENTOS

Inicialmente, avaliou-se a calibração da fonte de alimentação dos filamentos de tungstênio. Como é possível verificar na Figura 39, tanto a fonte A, quanto a fonte B, acionadas individualmente ou simultaneamente, apresentaram uma ótima correlação entre a DDP aplicada nominal e o valor real, além de apresentar um perfil linear ao longo de toda a faixa de DDP avaliada. Sendo assim, nenhum procedimento para calibração foi necessário.



**Figura 39.** Gráficos indicando a correlação entre a DDP nominal e o valor real das fontes. Em (a) e (b), respectivamente, correlação para as fontes A e B acionadas individualmente. Em (c) e (d), respectivamente, correlação para as fontes A e B acionadas simultaneamente.

### 4.1.2 – CALIBRAÇÃO DO AOTF E DO ECHELLE

O sistema echelle possui um programa para sua calibração, o qual é apresentado no manual do usuário. Dessa maneira, qualquer discussão a respeito de sua calibração será omitida.

Com relação ao sistema baseado no AOTF como monocromador, por se tratar de um sistema construído pelo grupo, não possui nenhum programa para calibração.

Na Figura 40 é apresentado um espectro obtido empregando-se as duas fontes de linhas, uma de chumbo (*i.e.* HCL) e uma de mercúrio e argônio (*i.e.* fonte de linhas espectrais de Hg/Ar). Essas duas fontes de radiação foram necessárias para que comprimentos de onda representativos de toda a faixa do UV/Vis fossem varridos e uma melhor calibração fosse alcançada. Como é possível observar, o espectro foi obtido em função da frequência aplicada ao AOTF pelo gerador de RF (*i.e.* empregando-se a ferramenta de obtenção de espectros apresentada na discussão do programa desenvolvido).



Figura 40. Espectro de linhas de Pb e Hg empregado na calibração do AOTF.

Empregando-se então uma correlação entre as frequências e os comprimentos de onda referentes a cada linha, obteve-se uma equação para ser introduzida no programa desenvolvido. Na Tabela 19 são apresentadas as frequências e os respectivos comprimentos de onda para cada linha empregada na obtenção da equação. A equação que apresentou melhor correlação e, dessa

maneira, melhor descreveu o comportamento da variação de comprimento de onda em função da frequência aplicada ao AOTF, é apresentada na Figura 41. Essa equação descreve uma exponencial decrescente e foi necessária para facilitar a programação do sistema durante as medidas, uma vez que é mais conveniente empregar comprimentos de onda do que frequência. Valores de comprimento de onda são facilmente encontrados na literatura [86].

Linha	Elemento	Frequência / MHz	Comprimento de onda / nm
1	Pb	147,16	280,1995
2	Pb	144,92	283,3053
3	Pb	142,136	287,3311
4	Hg	136,056	296,728
5	Hg	132,792	302,15
6	Hg	116,584	334,148
7	Hg	104,488	365,015
8	Hg	92,392	404,656
9	Hg	91,56	407,783
10	Hg	84,744	435,833

**Tabela 19.** Valores de frequência e respectivos comprimentos de onda empregados na calibração do AOTF.



**Figura 41.** Correlação entre frequência e comprimento de onda empregado para a calibração do AOTF.

# 4.2 – MEDIDAS DE TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAMENTO

Em função do pirômetro óptico disponível no laboratório poder ser empregado somente em medidas de temperatura entre 900 e 3300 °C, esse procedimento foi realizado em duas etapas. Uma das etapas empregou medidas de fusão de compostos (até 900 °C) e na outra utilizou-se o pirômetro óptico (acima de 900 °C). Na

Tabela 20 são apresentadas as DDP aplicadas ao filamento para que fossem observadas as fusões dos diferentes compostos empregados.

Composto	Ponto de Fusão / ºC	DDP / V
Ácido benzóico	122	0,4
Nitrato de sódio	310	0,6
Nitrato de cálcio	561	0,9
Brometo de potássio	730	1,1

Tabela 20. DDP aplicadas ao filamento para a observação da fusão dos compostos.

Sulfato de sódio 884	1,3
	1,5

Embora as medidas de ponto de fusão tenham sido realizadas em duplicata, não houve variação entre as DDP aplicadas para a fusão das duas réplicas dos compostos.

Um ponto importante a ser colocado é que esse método possibilitou que a temperatura fosse apenas estimada, embora a incerteza dessa estimativa não deva ser elevada. Essa incerteza decorre do fato da fonte possibilitar variações nas DDP aplicadas com incrementos de 0,1 V. Dessa maneira, como incrementos de 0,1 V podem levar a um aumento significativo de temperatura, o valor experimental obtido pode ser considerado como uma estimativa da temperatura do filamento.

A utilização de pirômetros ópticos para medidas de temperatura é certamente o método mais empregado [51,52], e também o que aparenta ser o mais exato e preciso. Porém, o emprego desse dispositivo exige alguns cuidados, tais como o seu correto posicionamento e a configuração do dispositivo. Quanto ao correto posicionamento (*i.e.* distância focal e alinhamento com o alvo), parece evidente que os devidos cuidados são tomados. Com relação à configuração, não se pode afirmar que o mesmo rigor experimental seja empregado nas medidas, uma vez que na literatura não é relatada quais foram as configurações adotadas, de acordo com as informações contidas nos manuais dos pirômetros ópticos.

Uma das variáveis a ser configurada em pirômetros ópticos é a emissividade do material a ser medido. Essa configuração é importante, pois o dispositivo emprega modelos matemáticos baseados na emissão da radiação para efetuar as medidas de temperatura. Para os dois pirômetros ópticos utilizados, o manual do usuário chamava a atenção para a configuração dessa variável. Porém, o manual do equipamento da LumaSense não dava informações a respeito do valor dessa variável e o equipamento da Raytek possibilitava que dois métodos de medida fossem empregados. Um dos métodos baseava-se na emissividade (denominado de *1-color*) e o outro em um modelo matemático no qual não era necessária a configuração dessa variável, uma vez que ele se baseava em razões nas medidas (denominado de *2-colors*). Ainda, no manual do usuário do equipamento da Raytek, havia informações de que esse segundo método não estava livre de incertezas relacionadas a essa variável.

Como pode ser verificado na Figura 42, a emissividade ( $\epsilon$ ) do filamento de tungstênio varia em função do comprimento de onda e da temperatura do filamento em que as medidas são realizadas [87]. Porém, se o comprimento de onda é variável ao longo da medida e a temperatura é exatamente o que se busca determinar, medidas com um pirômetro óptico possuem uma incerteza associada adicional, além daquela que pode ser estimada por réplicas e variações experimentais.



**Figura 42.** Variação da emissividade do filamento de tungstênio em função do comprimento de onda e temperatura.

Dessa maneira, durante as medidas de temperatura com o pirômetro óptico, além de variar o filamento utilizado e a vazão do gás, variou-se a emissividade configurada no dispositivo para se estimar a incerteza associada a esse parâmetro. Como o equipamento realizava medidas entre 700 e 1100 nm, empregaram-se 3 diferentes emissividades nas medidas: 0,43, 0,39 e 0,35. Esses valores foram baseados nos dados apresentados na Figura 42, e são médias de emissividade em diferentes temperaturas para um determinado comprimento de onda (*i.e.* 700, 900 e 1100 nm). O valor de emissividade em 1100 nm foi determinado por extrapolação dos dados da Figura 42.

Na Tabela 21 são apresentados os valores médios de temperatura para as DDP aplicadas, assim como os coeficientes de variação (CV) das medidas ao se variar o filamento, vazão do gás e diferentes emissividades.

	Temperatura CV (variando		CV (entre os	
DDP / V	/ °C	filamento e vazão) / %	diferentes ε) / %	
1.5	1009	0,6	0,4	
2,0	1203	0,6	1,1	
2,5	1352	0,7	1,2	
3,0	1478	0,5	1,4	
3,5	1585	0,6	1,4	
4,0	1678	0,5	1,4	
4,5	1761	0,5	1,4	
5,0	1838	0,4	1,4	
5,5	1907	0,4	1,4	
6,0	1970	0,4	1,5	
6,5	2031	0,4	1,5	
7,0	2088	0,4	1,5	

 Tabela 21. Temperaturas na superfície do filamento medidas com o pirômetro óptico.

-	7,5	2141	0,4	1,6
	8,0	2193	0,4	1,6
	8,5	2242	0,4	1,6
	9,0	2290	0,3	1,7
	9,5	2335	0,4	1,7
	10,0	2379	0,4	1,7
	10,5	2422	0,4	1,8
	11,0	2465	0,4	1,8
	11,5	2506	0,4	1,9
	12,0	2545	0,4	1,9
	12,5	2586	0,4	1,9
	13,0	2625	0,4	1,9
	13,5	2661	0,4	1,9
	14,0	2700	0,4	2,0
	14,5	2738	0,4	2,0
	15,0	2776	0,5	2,0

Pelos dados apresentados na Tabela 21, é possível verificar que a incerteza associada às medidas de réplicas variando-se a vazão do gás de purga e o filamento utilizado, é da ordem de 0,5 %. Também, é possível verificar que a incerteza associada ao valor de emissividade utilizado nas medidas varia de 0,4 a 2,0 %, sendo maior quanto maior for a temperatura. Sendo assim, como o CV associado às medidas variando-se a vazão do gás e o filamento foi, de maneira geral, menor que o associado à emissividade empregada, esse último foi o CV associado a incerteza da medida. Na Figura 43 é apresentada a correlação entre as temperaturas determinadas em função das DDP aplicadas.

A título de comparação, como já mencionado, foram realizadas medidas empregando-se outro pirômetro óptico, sendo esse configurado no modo 2-colors. As incertezas associadas às diferentes condições de medidas (*i.e.* vazão do gás e filamento) foram da mesma ordem (*i.e.* 0,5 %), e a temperatura aferida para as DDP foram sempre maiores que as aferidas pelo equipamento da LumaSense nas três diferentes configurações de emissividade. Na Figura 44 são apresentadas essas informações.



**Figura 43.** Correlação entre a temperatura e a DDP aplicada pela fonte de alimentação.

Em resumo, a incerteza associada à emissividade utilizada é maior que aquela associada às diferentes condições de medida. Ainda, essa incerteza pode ser maior quando se comparam dois equipamentos que empregam dois métodos de medida diferentes e pode ser considerado como sendo da ordem de 4,0 %. Portanto, é prudente que um erro de até 4,0 % seja associado às medidas sempre que se aferir a temperatura com um pirômetro óptico.



Figura 44. Comparação entre as temperaturas medidas com os dois pirômetros.

#### 4.3 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA ECHELLE/ICCD

A primeira configuração de equipamento avaliada foi a baseada no monocromador tipo echelle e na câmera ICCD.

## 4.3.1 – VARIAÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NA SUPERFÍCIE DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

A primeira potencialidade do sistema echelle/ICCD avaliada foi a aplicação para medidas de temperatura na superfície do filamento em função do tempo.

O fenômeno de aumento do sinal de fundo é bastante comum quando filamento de tungstênio é empregado como atomizador [55,88], e está relacionado com a emissão da radiação pelo filamento incandescente. Baseado nisso, supôs-se que a temperatura da superfície do filamento poderia estar variando ao longo do processo de atomização.

A tentativa de correlação da temperatura com o espectro de emissão do filamento de tungstênio baseou-se nos estudos de Wilhelm Wien. Wien formulou, em 1893 [89], uma expressão que correlaciona o comprimento de onda do máximo de emissão de um corpo negro com a temperatura. Segundo Wien, esse máximo se desloca para menores comprimentos de onda, quanto maior for a temperatura.

O filamento de tungstênio quando aquecido possui características de um corpo negro e, portanto, pode ser tratado como tal [90]. Dessa maneira, supõe-se que, em diferentes temperaturas, o máximo de emissão da radiação por parte do filamento seja deslocado para menores comprimentos de onda quanto maiores forem as temperaturas alcançadas.

Assim, efetuaram-se medidas de emissão de radiação emitida pelo filamento sob diferentes DDP aplicadas, conforme apresentado no item 3.5.1.1. Os espectros obtidos tiveram sua intensidade normalizada de 0 a 1. Esse procedimento foi necessário, pois o filamento emite radiação com diferentes intensidades de acordo com a DDP aplicada. Na Figura 45 são apresentados esses espectros normalizados.

Como esperado, pode-se observar na Figura 45 que o comprimento de onda do máximo de emissão variou para menores valores quanto maior foi a DDP aplicada. Então, buscando-se encontrar a melhor correlação das informações contidas nesses espectros com a temperatura, sucessivos testes foram realizados. A melhor correlação encontrada foi com a intensidade normalizada em 476,71 nm. A Figura 46 apresenta uma aproximação nessa região de melhor correlação.



Figura 45. Espectros de emissão de radiação pelo filamento de tungstênio com intensidades normalizadas para as diferentes DDP aplicadas.



Figura 46. Representação da aproximação na região de melhor correlação entre intensidade normalizada e temperatura.

Na Tabela 22 são apresentadas as temperaturas medidas com o pirômetro óptico e a intensidade normalizada em 476,71 nm para as diferentes DDP empregadas na construção do modelo. Na Figura 47 encontra-se a representação gráfica do modelo propriamente dito.

DDP aplicada / V	Temperatura / °C	Intensidade Normalizada
2	1203	0,04418
3	1478	0,08774
4	1678	0,13537
5	1838	0,19471
6	1970	0,25356
7	2088	0,31238
8	2193	0,36553
9	2290	0,40693
10	2379	0,46950
11	2465	0,50933
12	2545	0,54510
13	2625	0,56481
14	2700	0,59000
15	2776	0,61039

**Tabela 22.** Dados empregados na construção do modelo de correlação entre temperatura e intensidade normalizada em 476,71 nm.

Visando testar a validade do modelo desenvolvido, compararam-se as temperaturas medidas com o pirômetro óptico entre 2,5 e 14,5 V, com incrementos de 1,0 V, com as previstas pelo modelo. Essa correlação é apresentada na Figura 48. Como observado, a correlação foi excelente, e a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE, do inglês *Root-Mean-Square Error*) calculada foi de 15 °C.



**Figura 47.** Modelo de correlação entre a temperatura e a intensidade normalizada em 476,71 nm.

É importante explicar que o modelo foi construído correlacionando temperatura com intensidade normalizada porque tal modelo seria aplicado na predição da temperatura na superfície do filamento em função do tempo. Como apresentado no item 3.5.1.1, foram obtidos sucessivos espectros de emissão de radiação do filamento de tungstênio fixando-se um tempo de integração e variando-se o tempo de atraso. Em seguida, esses espectros foram normalizados, assim como descrito para os espectros utilizados na construção do modelo. Então, essas informações foram convertidas em temperatura. Na Figura 49 são apresentadas as variações de temperatura previstas pelo modelo em função do tempo, para as DDP de 5,0, 8,0, 10,0, 12,0 e 13,0 V. Observa-se que a mudança da vazão do gás não influencia na temperatura do filamento de tungstênio. Também, a taxa de aquecimento é diferente para cada DDP, e variável conforme o filamento atinge maiores temperaturas.



**Figura 48.** Correlações entre as temperaturas experimentais e as previstas pelo modelo para DDP entre 2,5 e 14,5 V.

Essa questão (*i.e.* variação de temperatura em função do tempo) já foi apresentada na literatura [39], porém a discussão foi sucinta e os autores provavelmente basearam-se em modelos matemáticos. Dessa maneira, o método aqui proposto é novo e possibilita que informações mais exatas a respeito do gradiente de temperatura possam ser obtidas. O conhecimento da temperatura será importante para posteriores estudos de atomização e de interferência empregando-se o filamento de tungstênio como atomizador.



**Figura 49.** Variação temporal de temperatura na superfície do filamento. Essa informação é apresentada para duas vazões do gás de purga (*i.e.* 1,0 L min<sup>-1</sup> e 50 mL min<sup>-1</sup>) e cinco diferentes DDP aplicadas. (a) a (e) equivalem, respectivamente, a DDP de 5,0, 8,0, 10,0, 12,0 e 13,0 V. As linhas contínuas correspondem à temperatura medida com o pirômetro óptico, após o equilíbrio térmico ter sido atingido.

## 4.3.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS DE CHUMBO E CRÔMIO

Como já mencionado, o sistema echelle/ICCD possibilita que todo o espectro de 230 a 900 nm seja registrado em uma única medida. Porém, em função do echelle formar uma imagem bidimensional (*i.e.* comprimento de onda em função da ordem espectral) no ICCD, apenas uma condição pré-estabelecida de medida (*i.e.* para um determinado tempo de integração e de atraso) pode ser realizada em cada programa de aquecimento. Dessa forma, apenas informações referentes a um determinado instante da evolução da nuvem atômica podem ser acessadas em cada processo de atomização. Para que todo o perfil seja acessado, medidas sucessivas de uma mesma solução são necessárias.

Aplicando-se essa configuração do equipamento, inicialmente realizaram-se estudos de formação e evolução das nuvens atômicas de Pb e Cr. Na Figura 50 é apresentado um espectro característico obtido por esse sistema de detecção, o qual é exemplificado para a HCL de Pb. Na Figura 51 são apresentados os perfis das nuvens atômicas empregando-se um e dois filamentos nas medidas de Pb e Cr, respectivamente. Estes perfis foram obtidos após sucessivas adições de solução e medidas realizadas com diferentes tempos de atraso até que a absorbância fosse nula. As linhas 283,3 e 357,9 nm foram utilizadas para a construção do perfil das nuvens atômicas de Pb e Cr, respectivamente.



Figura 50. Espectro de emissão de uma HCL de Pb obtido pelo sistema de detecção echelle/ICCD



**Figura 51.** Perfis das nuvens atômicas de Pb e Cr obtidas empregando-se o sistema echelle/ICCD. Em ambas as figuras, os perfis foram obtidos empregando-se um e dois filamentos no programa de aquecimento apresentado na Tabela 6. 1 F = 1

filamento e 2 F = 2 filamentos.

Ao se avaliar os perfis das nuvens atômicas apresentadas na Figura 51, verifica-se que os tempos de formação e evolução das nuvens atômicas para os dois analitos, são diferentes. Pode-se inferir que o precursor de Pb apresenta comportamento térmico com caráter menos refratário que o de Cr, sendo assim

atomizado após tempos de aquecimento do filamento mais curtos (*i.e.* sob menores temperaturas). Também, observa-se que Pb possui mais de uma rota de atomização, ou diferentes precursores, enquanto Cr apenas um.

Na mesma figura, observa-se uma diferença no comportamento das nuvens atômicas quando um ou dois filamentos são empregados no programa de aquecimento. Em (a), observa-se que, para Pb, o emprego do segundo filamento contribuiu para que fosse observado um perfil de nuvem atômica com maior absorbância e largura. Já para Cr, esse perfil foi apenas deslocado para tempos de atraso mais longos.

Esse alargamento e aumento de absorbância observados para o perfil de Pb quando dois filamentos foram empregados, pode ser explicado com base nos argumentos apresentados por Oliveira em sua tese de doutorado [91]. Esse autor mencionou que, após a introdução e secagem de uma solução contendo 200  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb, análises por difração de raios-X revelaram a presença de óxidos de tungstênio na superfície do filamento. Ainda, o autor argumentou que essa espécie, na presença de H<sub>2</sub> e calor, pode levar a formação de WOH<sub>2</sub><sup>+</sup> na superfície do filamento. Então, essa espécie (*i.e.* WOH<sub>2</sub><sup>+</sup>), já discutida na literatura como um bom trocador iônico com íons de elevada densidade de carga (*e.g.* Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>) [92], pode causar a adsorção de Pb<sup>2+</sup> na superfície do filamento através de uma troca iônica H<sup>+</sup>/Pb<sup>2+</sup>. Assim, somente maiores temperaturas na etapa de atomização é que poderiam provocar a dessorção de Pb<sup>2+</sup> da superfície do filamento. Essa maior temperatura é fornecida ao sistema quando dois filamentos são empregados na atomização.

No que diz respeito à não ocorrência de alargamento, ou aumento de absorção do perfil da nuvem atômica de Cr, quando o segundo filamento foi empregado (*i.e.* ambos os perfis só diferenciam-se por um deslocamento temporal), tal observação corrobora a discussão também apresentada por Oliveira [91]. Em

outras palavras, Cr não é adsorvido ao filamento de tungstênio e, assim, o aumento de temperatura possibilitado pelo uso do segundo filamento não proporciona nenhum ganho de sinal analítico.

No que diz respeito aos mecanismos de atomização envolvidos, hipóteses para Pb são mais complexas com base apenas nos resultados observados ao longo dos estudos, enquanto que uma hipótese mais simples pode ser elaborada para Cr.

Com relação ao Cr, é possível inferir que sua atomização ocorre completamente, ou majoritariamente, na fase gasosa. Oliveira [91] observou que o sinal de Cr foi extremamente afetado pela ausência de hidrogênio durante a etapa de atomização. O uso do segundo filamento possibilita que uma maior temperatura seja alcançada na fase gasosa [56]. Essas duas informações, aliadas aos perfis das nuvens atômicas de Cr da Figura 51, corroboram essa hipótese. Assim, é provável que em decorrência do aumento de temperatura na fase gasosa (*i.e.* mistura Ar/H<sub>2</sub>), há um aumento da energia cinética dessa fase. Em função disso, pode haver uma expansão dessa e, consequentemente, um relativo decréscimo da concentração de hidrogênio por volume de fase gasosa. Logo, o provável mecanismo que pode estar ocorrendo é:

$$\begin{split} & CrO_{3(s,l)} \rightarrow CrO_{3(g)} \\ & CrO_{3(g)} + 3 \mathrel{H_{2(g)}} \rightarrow Cr_{(g)} + 3 \mathrel{H_2O_{(g)}} \end{split}$$

Para Pb, Oliveira [91] observou que este deve possuir duas rotas de atomização e propôs que nitrato de chumbo é convertido em óxido de chumbo durante a etapa de pirólise, e que o mecanismo que rege a atomização é:

$$PbO_{(s,l)} + \frac{1}{2} \operatorname{H}_{2(g)} \rightarrow PbOH_{(g)}$$
$$PbOH_{(g)} + \frac{1}{2} \operatorname{H}_{2(g)} \rightarrow Pb_{(g)} + \operatorname{H}_{2}O_{(g)}$$

$$\begin{array}{c} PbO_{(s,l)} \rightarrow PbO_{(g)} \\ PbO_{(g)} \rightarrow Pb_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \end{array}$$

Santos *et al.* [93] observaram que  $Pb(NO_3)_2$  se decompõe igualmente em atmosfera com e sem a presença de hidrogênio sob temperaturas entre 180 e 380 °C. Observaram também que a 532 °C, PbO e óxidos de tungstênio estão presentes na superfície do filamento. E, ainda, que a 630 °C, espécies de  $Pb_{(1)}$  também são formadas e que essas, já a 700 °C, são volatilizadas, propondo o seguinte mecanismo:

$$\begin{split} PbO_{(s,l)} + H_{2(g)} &\rightarrow Pb_{(l)} + H_2O_{(g)} \\ Pb_{(l)} &\rightarrow Pb_{(g)} \end{split}$$

Porém, Oliveira realizou seus estudos em um atomizador eletrotérmico de filamento de tungstênio, enquanto que Santos *et al.* [93] simularam o processo de atomização em pequenas placas de tungstênio inseridas em um módulo termogravimétrico acoplado a um analisador térmico. Embora ambos tenham realizados experimentos empregando a mesma composição das fases condensada e gasosa, é evidente que em cada um dos trabalhos condições experimentais diferentes foram avaliadas. Tal afirmação toma como base as diferentes taxas de aquecimento empregadas nos estudos (*vide* Figura 49 para se ter uma ideia da taxa alcançada nos estudos de Oliveira, enquanto que Santos *et al.* empregaram taxas de 10 °C min<sup>-1</sup>).

Assim, com base no supracitado, e considerando-se as observações experimentais apresentadas na Figura 51, qualquer tipo de suposição a respeito do mecanismo envolvido na atomização de Pb precisa ser avaliado criteriosamente. Porém, é evidente que dependendo das condições experimentais empregadas (*i.e.* 

temperatura, composição do gás de purga e taxa de aquecimento), diferentes conclusões a respeito desse mecanismo são plausíveis.

Certamente estudos com diferentes condições experimentais possibilitariam uma melhor interpretação do mecanismo de atomização, porém, em função da morosidade dos estudos empregando essa configuração do equipamento (*i.e.* echelle/ICCD) e do relativamente elevado tempo de integração empregado nas medidas (*i.e.* 30 ms), o qual influencia na resolução temporal das medidas, esse sistema de detecção não foi empregado para o acompanhamento do perfil da nuvem atômica em diferentes condições experimentais. Essa discussão será retomada ao apresentar os experimentos com o sistema AOTF/PMT.

Ao se avaliar o apresentado no item 4.3.1, onde se discutiu a respeito das medidas de temperatura em tempo real durante a aplicação da DDP no filamento, e observar-se a Figura 51, verifica-se que todo o processo de atomização e o aquecimento do filamento ocorre de forma dinâmica (*i.e.* com a atomização e o aquecimento drástico do filamento ocorrendo simultaneamente). Isso é mais bem ilustrado na Figura 52. Tal observação traz mais evidências a respeito do processo de atomização.

Antes de avançar na discussão dos outros tópicos desse texto, ressalta-se um fenômeno que foi observado ao longo das medidas de Pb e Cr. Considerando-se que esse fenômeno foi similar para ambos os analitos, o mesmo será apresentado apenas para Pb.

Como o equipamento empregado nesse estudo registra espectros de transmitância, manipulações algébricas empregando a Lei de Beer são necessárias para a obtenção dos perfis das nuvens atômicas de Pb em termos de absorbância. Porém, ao se construir um gráfico dos sinais de transmitância em função do tempo para as medidas após programas de aquecimento sem solução, do branco e da solução de Pb, e realizar o acompanhamento dos sinais na linha 283,3 nm, observa-

se o comportamento apresentado na Figura 53. Como é possível verificar, há absorção de radiação nesse comprimento de onda após 90 ms de atraso, tanto para um quanto para dois filamentos, mesmo quando nenhuma solução é adicionada ao filamento. Esse fenômeno de absorbância possui um caráter não seletivo, como pode ser verificado na Figura 54, ao se acompanhar o sinal para a linha 284,15 nm.



**Figura 52.** Demonstração do dinamismo do processo de atomização em filamento de tungstênio, comparando-se os perfis das nuvens atômicas de Pb e Cr, com a respectiva temperatura na superfície do filamento, em função do tempo. Em (a), perfis das nuvens atômicas de Pb ( $200 \ \mu g \ L^{-1}$ ), e em (b), de Cr ( $200 \ \mu g \ L^{-1}$ ), para um (1F) ou dois filamentos (2F). O programa de aquecimento empregado para a atomização é apresentado na Tabela 6.

Em um primeiro momento, os dados experimentais levam a interpretar tais observações como fenômenos de absorção molecular e que podem ser atribuídos às espécies de tungstênio, uma vez que houve absorção de radiação mesmo quando nenhuma solução foi adicionada ao filamento (*i.e.* linhas vermelhas das Figuras 53 e 54). Porém, ao se avaliar esse fenômeno em diferentes comprimentos de onda, observa-se o perfil apresentado na Figura 55.


Figura 53. Transmissão da radiação em 283,3 nm para os três experimentos necessários para a obtenção do perfil de absorção da nuvem atômica de Pb. Em (a), perfil de transmissão quando um filamento foi empregado e, em (b), perfil quando se empregou dois filamentos.



**Figura 54.** Perfis de transmissão para a linha 284,15 nm. Em (a), empregando-se um filamento no programa de aquecimento e, em (b), empregando-se dois filamentos.



Figura 55. Perfis da absorção não seletiva da radiação em diferentes comprimentos de onda após 90 ms de aquecimento do filamento.

Como verificado, esse fenômeno é diretamente proporcional ao comprimento de onda (sendo maior para menores comprimentos de onda). Esse fato, somado à não observação do mesmo quando o sistema AOTF/PMT foi empregado (possivelmente por permitir que uma maior fração da radiação atinja o detector), leva a atribuir esse fenômeno à variação de índice de refração causada pela drástica mudança de temperatura que deve ocorrer na fase gasosa nesse determinado instante [94]. Por isso tal observação se repetiu para Cr, pois o programa de aquecimento empregado foi o mesmo.

A observação desse fenômeno foi importante e pode explicar a dificuldade, já conhecida, de se realizar medidas muito próximas ao filamento de tungstênio. Em função desse fenômeno, é possível inferir que analitos que são atomizados em menores temperaturas (*i.e.* tempo de aplicação da DDP mais curto) e que são medidos em menores comprimentos de onda (*e.g.* Cd, 228,8 nm), poderão ter suas determinações comprometidas quanto mais próximo do filamento for realizada a medida (*i.e.* menor altura de observação).

# 4.3.3 – CURVAS ANALÍTICAS

Buscando-se avaliar a resposta analítica do equipamento em função de variações nas concentrações dos analitos e condições experimentais, foram construídas as curvas analíticas apresentadas nas Figuras 56 e 57.



Figura 56. Curvas analíticas para Pb. Em (a) para um filamento e em (b), dois filamentos.



**Figura 57.** Curvas analíticas para Cr. Em (a) para um filamento e em (b), dois filamentos.

De maneira geral, verifica-se que o equipamento pode responder bem a variações de concentração, mostrando-se assim com potencial para futuras aplicações em quantificações analíticas. Ainda, de forma grosseira, uma vez que não foram realizadas otimizações nos programas de aquecimento, o emprego de um ou dois filamentos não gerou diferenças significativas em termos quantitativos. Porém, baseando-se nos perfis das nuvens atômicas observadas, é de se esperar que após um estudo mais minucioso, o uso de dois filamentos traga benefícios na determinação de Pb. Esperar-se-ia que o uso do segundo filamento trouxesse mais vantagens para determinações de Cr, em vista deste elemento apresentar compostos intermediários com características refratárias. Porém, baseando-se nos perfis de nuvens atômicas observados e no que foi discutido, há indícios de que determinações de Pb sejam mais dependentes das maiores temperaturas atingidas ao se empregar o segundo filamento. Ainda, acredita-se que o uso do segundo filamento possa minimizar interferências decorrentes de matrizes complexas.

#### 4.4 – ESTUDOS EMPREGANDO O SISTEMA AOTF/PMT

Em função da morosidade dos experimentos e da dificuldade de empregar menores tempos de integração para o equipamento configurado com o sistema echelle/ICCD, o sistema AOTF/PMT foi empregado. Como já discutido, esse sistema apresenta grande potencialidade para o acompanhamento da nuvem atômica, pois possibilita uma maior frequência analítica e permite o emprego de menores tempos de integração.

#### 4.4.1 – TEMPERATURA NA FASE GASOSA

O uso do sistema AOTF/PMT possibilitou o acompanhamento da temperatura na fase gasosa. Os perfis de temperatura para um e dois filamentos são apresentados na Figura 58. Para a conversão dos sinais de absorbância medidos, em temperatura, utilizou-se a versão atualizada da típica equação empregada para este fim [52] (*i.e.* T (K) = 2141 / log (4,28 (A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>)), onde A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> correspondem às

absorbâncias medidas nas linhas 286,3 e 284,0 nm para estanho, respectivamente). A incerteza média associada às medidas é de 5,3 %.



**Figura 58.** Perfis de temperatura da fase gasosa, empregando-se um e dois filamentos, comparadas às na superfície do filamento, para diferentes DDP aplicadas. Em (a), para 8,0 V, (b), 10,0 V e, (c), 12,0 V.

O emprego do método das duas linhas de Sn permite que a temperatura seja estimada somente dentro do intervalo de tempo de formação, evolução e extinção da nuvem atômica de Sn. O perfil dessa nuvem atômica varia de acordo com a DDP empregada [24,95]. Quanto maior a DDP aplicada para a atomização, mais estreito e alto é o perfil. Dessa forma, é possível entender o porquê das diferentes escalas temporais apresentadas na Figura 58.

Ao comparar temporalmente as temperaturas da fase gasosa, para uma mesma DDP, observa-se que as temperaturas alcançadas pelo emprego de dois filamentos são maiores. Isso corrobora os dados reportados por Donati *et al.* [56]. Ainda, essa diferença é maior, quanto maior for a DDP aplicada. Também, em todos os casos, quando o segundo filamento foi empregado, o perfil temporal da temperatura foi praticamente igual ao medido para a superfície do filamento (*i.e.* medido utilizando o sistema echelle/ICCD).

Outra observação é que a temperatura da fase gasosa, quando apenas um filamento foi empregado, foi praticamente igual para as três DDP estudadas, e permaneceu constante em torno de 1700 °C ao longo de todo o processo de atomização. Isso indica que ao longo deste processo, a nuvem atômica de Sn é gerada basicamente após o filamento atingir uma determinada temperatura (*i.e.* 1700 °C). Essa observação corrobora as observações de Queiroz *et al.* [51], que para as mesmas DDP estudadas neste trabalho também não constataram nenhuma variação apreciável na temperatura da fase gasosa quando diferentes DDP foram aplicadas ao filamento. Também, esses valores de temperatura medidos estão de acordo com aqueles observados por Donati *et al.* [56] em outras condições experimentais.

Com isso, verifica-se que há um gradiente de temperatura quando apenas um filamento é empregado, e que esse aumenta conforme a nuvem atômica evolui, e é maior, quanto maior a DDP aplicada no filamento de tungstênio. Também, observa-se que o uso do segundo filamento reduz esse gradiente de temperatura, fazendo com que a fase gasosa e a superfície do filamento apresentem perfis temporais de temperatura semelhantes. Assim, é possível supor que estudos realizados empregando-se dois filamentos estão livres de problemas decorrentes de gradientes de temperatura.

Dessa maneira, verifica-se que a célula de atomização em conjunto com o arranjo composto por dois filamentos construídos surgem como ótimas ferramentas para eliminar/minimizar os gradientes de temperatura.

# 4.4.2 – FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DAS NUVENS ATÔMICAS DE CHUMBO E CRÔMIO

Ao longo dos estudos de secagem, observou-se que se uma etapa de resfriamento de 10 s for aplicada após a etapa de secagem, há uma melhora significativa na repetitividade das medidas. A explicação provável para essa observação pode estar relacionada ao fato de que ao adicionar essa etapa, a sua precedente partirá de temperaturas semelhantes, logo, os mesmos processos que ocorrem na superfície do filamento ocorrerão para todas as replicatas de uma mesma condição experimental estudada.

Com relação à etapa de secagem em si, a que emprega DDP aplicadas gradualmente decrescentes [91], conforme condições apresentadas na Tabela 23, foi a melhor encontrada. É provável que essa foi a melhor condição por realizar todo o processo de secagem a uma temperatura relativamente constante.

Etapa	DDP / V	Tempo / s
1	0,7	12
2	0,6	12
3	0,4	6

**Tabela 23.** Melhor condição de secagem para o programa de aquecimento.

Nos estudos posteriores, variando-se tempo de resfriamento, condição de pirólise, condição de atomização, emprego de dois filamentos, entre outros, muitas

informações relevantes a respeito do processo de atomização foram obtidas. Nas Figuras 59 a 75, são apresentados os perfis das nuvens atômicas de Pb e Cr, assim como algumas informações quantitativas, em termos de sinal máximo e de área. Essas observações fornecem novas evidências, corroboram aspectos discutidos nos itens anteriores e possibilitam algumas conclusões importantes.

Primeiramente, antes de elaborar qualquer conclusão, é importante destacar algumas observações feitas após análise das informações contidas nas Figuras 59 a 75.

A partir das Figuras 59 a 62, que mostram os perfis das nuvens atômicas ao se avaliar as condições de pirólises apresentadas na Tabela 10, aponta-se:

- Observa-se que inicialmente há três rotas de atomização, ou três precursores, de Pb atômico e que conforme a DDP aplicada vai sendo aumentada, vão ocorrendo interconversões.
- Há indícios de que há predominância de apenas um precursor de Cr e que conforme se aumenta a DDP aplicada, o tempo necessário para que esse precursor seja atomizado vai diminuindo (observe que na Figura 60 (a) (DDP = 0,7 V), o máximo está deslocado mais para a direita, enquanto que em (c) (DDP = 1,1 V), esse máximo está mais deslocado para a esquerda).
- Nas Figuras 59 e 60, a partir de (d) (DDP = 1,3 e 3,5 V, respectivamente), são observadas perdas de sinais em função das respectivas temperaturas empregadas na pirólise, além de ser observado o deslocamento da formação da nuvem atômica para tempos mais curtos.
- Assim como observado para o sistema echelle/ICCD, os precursores de Pb são menos estáveis que os de Cr (observe diferença no tempo de aparecimento das nuvens atômicas, lembrando que para Cr, por empregar

temperaturas de pirólise maiores, o processo de atomização parte de uma temperatura mais elevada).

 Para ambos os analitos, ao avaliar o processo de atomização em termos de sinal máximo e área, chega-se a conclusão de que a temperatura de pirólise otimizada para Pb é de 884 °C, e para Cr, 1352 °C.

Das Figuras 63 a 66, que mostram os perfis das nuvens atômicas ao se avaliar as condições de atomização apresentadas na Tabela 12, aponta-se:

- Para ambos os analitos, ao se aumentar a DDP aplicada na atomização, a nuvem atômica vai se formando com menores tempos, até que, em um determinado momento, pouca ou nenhuma alteração é observada.
- Para Pb, já a partir da Figura 63 (b) (DDP = 7,0 V), um pico duplo foi formado.
- Para Cr, o perfil da nuvem atômica apenas ficou mais estreito e alto.
- Em termos quantitativos, verifica-se que, para ambos os analitos, ao se avaliar os resultados em termos de área, menores DDP aplicadas na etapa de atomização apresentam maiores valores de área integrada, enquanto que ao se avaliar em termos de sinal máximo, maiores DDP é que apresentam maiores sinais.



**Figura 59.** Perfis das nuvens atômicas para 2 ng de Pb obtidas sob diferentes condições de pirólise. De (a) a (f), a respectiva DDP aplicada na etapa de pirólise foi de 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5 e 1,7 V. A DDP empregada na etapa de atomização foi de 5,0 V.



**Figura 60.** Perfis das nuvens atômicas para 150 pg de Cr obtidas sob diferentes condições de pirólise. De (a) a (f), a respectiva DDP aplicada na etapa de pirólise foi de 1,0, 2,0, 2,5, 3,5, 4,0 e 4,5 V. A DDP empregada na etapa de atomização foi de 8,0 V.



Figura 61. Valores de absorbância e absorbância integrada para os perfis das nuvens atômicas de Pb obtidos sob as diferentes condições de pirólise apresentados na Figura 59. Em (a), avaliando-se os perfis com relação ao sinal de absorbância máxima e, em (b), avaliando-se em termos de área.



Figura 62. Valores de absorbância e absorbância integrada para os perfis das nuvens atômicas de Cr obtidos sob as diferentes condições de pirólise apresentados na Figura 60. Em (a), avaliando-se os perfis com relação ao sinal de absorbância máxima e, em (b), avaliando-se em termos de área.



Figura 63. Sinais transientes para 2 ng de Pb obtidos variando-se a DDP aplicada na etapa de atomização. De (a) a (f), são apresentados os perfis das nuvens atômicas para 5,0, 7,0, 9,0, 10,0, 11,0 e 12,0 V. As outras condições do programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 12.



**Figura 64.** Sinais transientes para 150 pg de Cr obtidos variando-se a DDP aplicada na etapa de atomização. De (a) a (f), são apresentados os perfis das nuvens atômicas para 8,0, 10,0, 11,0 12,0, 13,0 e 15,0 V. As outras condições do programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 12.



Figura 65. Valores de absorbância e absorbância integrada para os perfis das nuvens atômicas de Pb obtidos sob as diferentes condições de atomização apresentados na Figura 63. Em (a), avaliando-se os perfis com relação ao sinal máximo de absorbância e, em (b), avaliando-se em termos de área.



Figura 66. Valores de absorbância e absorbância integrada para os perfis das nuvens atômicas de Cr obtidos sob as diferentes condições de atomização apresentados na Figura 64. Em (a), avaliando-se os perfis com relação ao sinal máximo de absorbância e, em (b), avaliando-se em termos de área.

Entre as Figuras 67 e 71, que mostram os perfis das nuvens atômicas ao se avaliar as condições de resfriamento apresentadas na Tabela 11, aponta-se:

- Em termos qualitativos, para ambos os analitos, ao se acrescentar a etapa de resfriamento, os perfis das nuvens atômicas ficaram mais bem definidos a partir de um determinado intervalo de tempo de resfriamento. E, para ambos, esse tempo foi de 15 s, a partir do qual, uma pequena ou nenhuma diferença foi observada.
- Para Pb, ao se avaliar a área, o resfriamento levou a diminuição de valores de área integrada (*i.e.* da ordem de 30 %), enquanto que o sinal máximo de absorbância permaneceu constante.
- Para Cr, em termos de área, o resfriamento não causou nenhuma alteração quantitativa, enquanto que medindo-se o sinal máximo de absorbância, essa etapa levou a ganhos significativos de sinal (*i.e.* da ordem de 100 %).

Entre as Figuras 72 e 75, que mostram os perfis das nuvens atômicas ao se avaliar as diferentes condições de aquecimento (*i.e.* com e sem pirólise, empregando-se um ou dois filamentos) apresentadas nas Tabelas 13 e 14, aponta-se:

- Em termos qualitativos, para todos os casos, o emprego de um ou dois filamentos exerceu uma pequena influência sobre os perfis das nuvens atômicas geradas.
- Sempre que a etapa de pirólise não foi empregada, os tempos gastos para a formação das nuvens atômicas foram maiores.
- Em termos quantitativos, os comportamentos corroboram as informações apresentadas nas Figuras 59 a 71.
- Além do mencionado acima, para os estudos de Pb sem a etapa de pirólise, sempre que dois filamentos foram empregados, os valores de área foram maiores. Ainda, os sinais de área foram próximos ou iguais aos obtidos para os procedimentos com pirólise.

 Para Cr, só houve diferenciação quantitativa entre os procedimentos com e sem pirólise, quando os estudos foram conduzidos empregando-se maiores DDP aplicadas na etapa de atomização.



**Figura 67.** Perfis de nuvens atômicas de Pb e Cr ao se variar o tempo de resfriamento entre as etapas de pirólise e atomização. Em (a) e (b), perfis para Pb, empregando atomização de 5,0 e 10,0 V, respectivamente. Em (c) e (d), perfis para Cr empregando atomização de 8,0 e 12,0 V, respectivamente. As outras condições do programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 11.



**Figura 68.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Pb empregando-se 5,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.



**Figura 69.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Pb empregando-se 10,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.



**Figura 70.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Cr empregando-se 8,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.



**Figura 71.** Influência da etapa de resfriamento sobre os valores de absorbância integrada (a) e sinal máximo de absorbância (b) para Cr empregando-se 12,0 V na etapa de atomização. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 11.



**Figura 72.** Resultados para Pb empregando 5,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 13.



**Figura 73.** Resultados para Pb empregando 10,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um e dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 13.



**Figura 74.** Resultados para Cr empregando 8,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 14.



**Figura 75.** Resultados para Cr empregando 12,0 V na etapa de atomização. Em (a), os perfis das nuvens atômicas obtidos empregando um ou dois filamentos, com ou sem a etapa de pirólise. Em (b), dados de absorbância integrada desses estudos. As condições empregadas no programa de aquecimento são apresentadas na Tabela 14.

Inicialmente, ao se observar esses dados experimentais de forma global, é possível afirmar que além dos processos de atomização envolvidos serem termoquímicos, esses possuem uma grande dependência da cinética e da taxa de aquecimento. Ou seja, dependem de calor (*i.e.* processo térmico) e de hidrogênio (*i.e.* processo químico) para que a atomização ocorra, porém, dependem também da velocidade de com que a reação ocorre (*i.e.* processo cinético) e da taxa com que o filamento é aquecido. Em outras palavras, ao se aumentar a DDP aplicada ao filamento na etapa de atomização, os precursores, ou são volatilizados sem que boa parte dos processos de atomização tenha ocorrido em fase condensada, conforme observado para Pb, ou podem ser volatilizados a uma velocidade tão elevada que não irão reagir completamente com hidrogênio presente na fase gasosa, conforme observado para Cr. Logo, há perda de sinal.

As Figuras 72 a 75 evidenciam que o processo de atomização de Pb ocorre predominantemente em fase condensada, enquanto que o de Cr ocorre em fase gasosa. Ainda, estas mesmas figuras corroboram o já discutido ao longo dos estudos de formação e evolução das nuvens atômicas empregando o sistema echelle/ICCD. Ou seja, o uso de dois filamentos aumenta o sinal medido para Pb, e não traz nenhum ganho para Cr.

Outra afirmação que pode ser feita diz respeito à fase gasosa, e que também corrobora o apresentado para os estudos com o sistema echelle/ICCD. Ao se aplicar a etapa de pirólise, eleva-se a temperatura da fase gasosa, o que faz com que se aumente a energia cinética dos gases. Consequentemente, há uma expansão dessa fase, levando-se a uma diminuição da concentração de hidrogênio por volume de gás. Com isso, ao se volatilizar precursores que requerem que o processo de atomização ocorra em fase gasosa nessa atmosfera aquecida, o processo, que possui uma grande dependência de hidrogênio [20], será promovido em uma atmosfera deficiente desse gás. Logo, a atomização será mais demorada e, consequentemente, apresenta uma nuvem atômica com perfil mais alargado. Ao se resfriar após a etapa de pirólise, diminui-se a temperatura da fase gasosa, a qual se contrai novamente e,

consequentemente, há mais hidrogênio por volume de gás disponível para que a atomização ocorra de maneira mais rápida.

Além disso, é possível afirmar que há pelo menos três rotas de atomização de Pb, e que uma delas leva a formação de uma espécie facilmente volatilizada e com elevada pressão de vapor, haja visto que ao acrescentar uma etapa de resfriamento entre a pirólise e a atomização, parte do sinal de Pb é perdido. É provável, ainda, que essa espécie seja Pb<sub>(1)</sub> e que ao cessar a aplicação da DDP e iniciar o resfriamento, a temperatura permanece elevada (*i.e.* da ordem de 700 °C) durante algum tempo. Logo, Pb<sub>(1)</sub> pode ser volatilizado sem ser medido. Ainda, é possível afirmar que essa espécie foi gerada por reações em fase condensada em uma atmosfera rica em H<sub>2</sub>. A segunda espécie pode ser composta pelo monohidróxido de chumbo, o qual é gerado a partir da reação, em fase condensada, do óxido de chumbo com H<sub>2</sub> em uma atmosfera deficiente desse gás. Já a terceira espécie pode ser fruto da decomposição térmica do monohidróxido de chumbo em uma atmosfera pobre em H<sub>2</sub>. Tal mecanismo é representado abaixo.

 $\begin{aligned} PbO_{(l)} + H_{2(g)} &\rightarrow Pb^{0}{}_{(l)} + H_{2}O_{(g)} \\ Pb^{0}{}_{(l)} &\rightarrow Pb^{0}{}_{(g)} \end{aligned}$ 

$$\begin{aligned} &PbO_{(l)} + \frac{1}{2} \operatorname{H}_{2(g)} \to PbOH_{(g)} \\ &PbOH_{(g)} + \frac{1}{2} \operatorname{H}_{2(g)} \to Pb_{(g)} + \operatorname{H}_2O_{(g)} \end{aligned}$$

#### $PbOH_{(g)} \rightarrow Pb_{(g)} + OH_{(g)}$

Quanto ao Cr, há evidências de que o processo de atomização ocorra predominantemente em fase gasosa e que o mecanismo é o mesmo que o apresentado ao longo dos estudos empregando o sistema echelle/ICCD e apresentado abaixo. Essa suposição é evidenciada ao considerarmos comentários anteriores e a informação contida na Figura 75 (a).

$$CrO_{3(s,l)} \rightarrow CrO_{3(g)}$$
 
$$CrO_{3(g)} + 3 \mathrel{H_{2(g)}} \rightarrow Cr_{(g)} + 3 \mathrel{H_{2}O_{(g)}}$$

Outro aspecto evidenciado por esses estudos é a importância de buscar o máximo de informações possíveis para que interpretações equivocadas dos resultados sejam evitadas. Como exemplo disso, podemos utilizar as informações contidas nas Figuras 67 a 71. Se avaliássemos os sinais transientes apenas em termos de sinais máximos de absorbância conforme a maioria dos trabalhos da literatura, concluiríamos que acrescentar a etapa de resfriamento entre as etapas de pirólise e de atomização, não traria vantagens para Pb, enquanto que levaria a um ganho de sinal para Cr (*i.e.* da ordem de 100 %).

Também, vale a pena reforçar que todas essas observações somente foram possíveis, pois o sistema AOTF/PMT possibilitou que menores tempos de integração fossem adotados para o acompanhamento da nuvem atômica gerada, além de ter proporcionado maior facilidade de coleta de dados que possibilitou que, em um curto período de tempo, muitos experimentos fossem realizados. Isso é evidenciado ao compararmos o volume de informações obtidas empregando esse sistema com o obtido pelo sistema echelle/ICCD. Em ambas as etapas, praticamente o mesmo tempo foi despendido.

Toda essa discussão possibilita inferir que assim como as condições STPF trouxeram vantagens para a GF AAS, algumas condições podem ser definidas para que ganhos significativos no que diz respeito aos resultados obtidos empregando-se WC AAS possam ser alcançados. Como exemplo dessas condições pode-se citar a avaliação dos resultados em termos de área. Essa condição é possível com o emprego de um sistema de detecção que possibilite a obtenção do máximo de informações contidas no rápido sinal transiente gerado na atomização empregando filamento de tungstênio. Outras condições que também podem ser definidas são a geração de  $H_2$  *in situ*, talvez utilizando o segundo filamento e/ou empregando-se modificadores químicos, e processo de atomização sob baixas taxas de aquecimento. Ou seja, gerando-se hidrogênio *in situ* na etapa onde este é mais crítico para o processo de atomização do analito em estudo, diminuiria a perda de sinal. Também, o uso de baixas DDP para a atomização possibilitaria que as reações ocorressem de maneira mais lenta e, assim, se completassem, também se evitando a perda de sinal, além de diminuir o desgaste do atomizador em decorrência da aplicação de elevadas temperaturas.

Como essa configuração do equipamento (*i.e.* AOTF/PMT) possibilitou o acompanhamento da temperatura na fase gasosa, ao fazermos o mesmo que descrito no item 4.3.2, e ilustrado na Figura 52, porém acrescentando a informação a respeito da temperatura na fase gasosa (tomando o perfil da nuvem atômica de Cr obtido empregando-se um ou dois filamentos, sem pirólise, apresentada na Figura 75 para essa comparação), observa-se a informação ilustrada na Figura 76. Como pode ser visto, além do processo ser dinâmico em fase condensada, esse também o é em fase gasosa. Essas informações mostram a elevada complexidade de interpretações dos processos que ocorrem em sistemas de filamento de tungstênio, além de enfatizar a grande potencialidade do equipamento construído para estudos mais minuciosos envolvendo filamento de tungstênio.

Para finalizar, baseando-se nos resultados dos estudos apresentados ao longo do texto, pode-se questionar se o grande problema do emprego do filamento de tungstênio em ET AAS, por ser um atomizador aberto, está relacionado ao gradiente de temperatura, como tem sido frequentemente apontado. Há indícios de que os problemas estejam mais relacionados ao entendimento insuficiente do processo de atomização nesse tipo de sistema, a qualidade da etapa de pirólise empregada e ao pronunciado efeito cinético sobre o processo de atomização. Parece evidente que em WC AAS as etapas de pirólise e atomização devem ser tratadas diferentemente do que em GF AAS.



**Figura 76.** Demonstração do dinamismo do processo de atomização em filamento de tungstênio, comparando-se os perfis das nuvens atômicas de Cr ( $15 \ \mu g \ L^{-1}$ ), obtidas empregando-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 14, na condição sem pirólise, para um (1F) ou dois filamentos (2F), com a respectiva temperatura na superfície do filamento e na fase gasosa, em função do tempo.

## 4.4.3 - CURVAS ANALÍTICAS

A curva analítica de Cr apresentada na Figura 77, mostra a potencialidade dessa configuração instrumental. Alguns parâmetros de desempenho são:

- LOD de 0,24  $\mu$ g L<sup>-1</sup>;
- Massa característica de 1,1 pg;
- Repetitividade maior que 97,0 %.

Esses estudos foram conduzidos empregando-se apenas um filamento, pois, como já mencionado, o uso do segundo filamento não proporcionou nenhum ganho de sensibilidade para Cr. Logo, assim como apresentado para o sistema echelle/ICCD, as curvas provavelmente apresentariam comportamentos semelhantes.

A titulo de comparação, Leme [96], em sua dissertação de mestrado, ao desenvolver estudos quantitativos com Cr em um espectrômetro de absorção atômica comercial adaptado para estudos com filamento de tungstênio como atomizador, e empregar o método das médias móveis de ordem 9 para o tratamento matemático dos resultados obtidos, alcançou LOD e massa característica de 0,4  $\mu$ g L<sup>-1</sup> e 6,6 pg, respectivamente.

No que diz respeito ao Pb, uma curva analítica foi construída em estudos prévios. Essa é apresentada na Figura 78. Esta curva é aqui apresentada apena com um caráter demonstrativo. A curva foi obtida empregando-se apenas um filamento e o mesmo programa de aquecimento apresentado na Tabela 13, para a condição b (*i.e.* 10,0 V), com pirólise. Como já mencionado, embora não tenha sido demonstrado, é esperado que o uso do segundo filamento leve a um ganho significativo no sinal de Pb.



Figura 77. Curvas analíticas para Cr. Em (a), os perfis das nuvens atômicas para diferentes concentrações e, em (b) e (c), as curvas analíticas em termos de área e sinal máximo de absorbância, respectivamente.



Figura 78. Curva analítica para Pb obtida em testes preliminares.

### 4.4.4 – INTERFERÊNCIAS

Como última etapa deste trabalho, os processos de interferência foram investigados. Nas Tabelas 24 a 27, são apresentadas as interferências observadas, em termos de porcentagem com relação aos sinais do analito livre de interferência. Os perfis das nuvens atômicas obtidos nesses estudos são apresentados no Apêndice 1. É muito importante, para uma melhor compreensão dos fenômenos de interferência, que sejam avaliados os perfis qualitativos (*i.e.* figuras apresentadas no Apêndice 1) e quantitativos (*i.e.* Tabelas 24 a 27) dos sinais obtidos.

Ao se avaliar as informações contidas nas Tabelas 24 a 27, verifica-se que ao se comparar as interferências em termos de área e sinal máximo de absorbância, essas podem levar a diferentes conclusões, chegando a apresentar um comportamento contrário no caso de Pb quando apenas um filamento é empregado na atomização.

Diferentemente dos estudos apresentados no item 4.4.2, no qual os processos de atomização de Pb e Cr foram minuciosamente estudados, poucas variáveis foram avaliadas nesta etapa. Certamente, para que um maior conhecimento seja obtido a respeito do fenômeno de interferência, uma série de variações nas condições experimentais deve ser empregada, baseando-se em processos previamente observados e discutidos.

Porém, a realização de estudos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e em filamentos diferentes, além do emprego de um e dois filamentos no programa de aquecimento, possibilitaram o acompanhamento de processos de interferência que ocorrem em fase condensada e gasosa, e de processos de interferência que ocorrem apenas em fase gasosa. Com isso, algumas hipóteses podem ser formuladas.

137

A primeira delas diz respeito ao Pb. Há evidências de que existe a manifestação de interferências tanto em fase condensada quanto em fase gasosa. Ainda, de maneira geral e em termos de área (pois mostra o processo como um todo), essas interferências levam a uma diminuição do sinal medido quando acontecem em fase condensada (i.e. interferência negativa) e a um aumento do sinal quando ocorrem em fase gasosa (i.e. interferência positiva). Uma possível explicação para as interferências negativas são os processos em fase condensada de formação de compostos intermetálicos (e.g. óxidos duplos) [91,93] e de oclusão [97-99]. Já para as interferências positivas, o processo de supressão de ionização surge como provável justificativa. Sódio, K, Ca, Mg e Pb possuem energias de ionização de 5,14; 4,34; 6,11; 7,65 e 7,42 eV, respectivamente [100]. Ao se avaliar os valores quantitativos e os perfis das nuvens atômicas, observa-se que as maiores interferências em fase gasosa são as causadas por Na e K. Verifica-se também que as interferências causadas por Na e K apresentam-se maiores para Na, quando, em termos de supressão de ionização, as interferências deveriam ser maiores para K. Porém, o efeito de supressão de ionização só existe se o analito e o interferente possuírem temperaturas de atomização semelhantes (i.e. coexistirem em fase gasosa) [101]. Estudos desenvolvidos por Oliveira et al. [84] e Queiroz et al. [85] demonstraram que Na é o elemento que possui curva de pirólise semelhante ao Pb, enquanto que K e Mg apresentam temperaturas de pirólise um pouco maiores que as de Pb (*i.e.* da ordem de 200 °C) e, Ca, bem maiores (*i.e.* da ordem de 600 °C). Essas evidências, mais os valores de energia de ionização, explicam a ordem das interferências em fase gasosa observadas. Logo, há indícios de que o efeito de supressão de ionização deve prevalecer em fase gasosa. Porém, essa é apenas uma hipótese, haja vista que não há informações referentes as temperaturas nos exatos momentos em que ocorrem as interferências. Para tal, um estudo mais minucioso deveria ser desenvolvido.

Uma outra hipótese que também pode ser a explicação para as interferências positivas que ocorrem em fase gasosa é o caráter redutor dos interferentes Na e K. Logo, em fase gasosa, estes podem substituir o hidrogênio no processo de atomização, o que leva há um ganho de sinal. Porém, novamente, estudos mais minuciosos deveriam ser desenvolvidos para comprovar tal hipótese.

Com relação a Cr, uma afirmação possível é de que praticamente não há interferência em fase gasosa para Cr. Essa observação é esperada, ao se considerar o discutido para Pb. Embora em termos de supressão de ionização (*i.e.* energia de ionização para Cr é de 6,77 eV [100]) e potencial de redução dos interferentes também seria possível que os mesmos efeitos se manifestassem, a temperatura de pirólise de Cr é maior que a dos interferentes em questão, logo, interferentes e Cr praticamente não coexistem em fase gasosa, minimizando seu efeito. Já em fase condensada, as interferências ocorrem e também devem ser semelhantes às que ocorrem para Pb (*i.e.* formação de compostos intermetálicos e oclusão).

Outra observação importante diz respeito à diminuição da interferência em fase condensada quando o segundo filamento foi empregado (*i.e.* maiores temperaturas). Aragão [57], em sua tese de doutorado, também observou que o uso do segundo filamento, aliado a algumas variações nas condições do programa de aquecimento (*e.g.* acionar o segundo filamento alguns milissegundos antes da etapa de atomização), também podem minimizar tais efeitos. Porém, como já mencionado, outros estudos devem ser conduzidos para que tais hipóteses sejam comprovadas, e alternativas para eliminar ou diminuir os efeitos de interferência sobre os sinais analíticos possam ser propostas.

Interferente	1F_J / %	CV	2F_J / %	CV	2F_S / %	CV
Na1	2,2	3,5	4,3	1,0	13,0	2,1
Na10	-33,1	1,0	-16,4	3,4	12,8	0,7
Na100	-52,7	2,9	-31,3	2,5	15,4	2,1
K1	-25,1	9,8	-6,1	4,2	10,3	3,1
K10	-33,3	9,6	-30,7	3,4	-0,9	7,4
K100	-47,3	3,9	-33,8	6,9	11,7	4,0
Ca1	-6,3	9,0	12,3	3,4	4,9	5,8
Ca10	-9,3	2,5	1,6	3,7	16,9	2,0
Ca100	-25,4	3,5	-2,6	5,9	-1,5	3,6
Mg1	-9,8	5,5	-7,1	9,6	7,5	3,8
<b>Mg10</b>	-11,2	7,9	8,0	4,9	5,2	1,8
<b>Mg100</b>	-0,4	2,8	14,8	1,8	-0,7	3,2
Tudo1	-13,1	8,9	-8,0	4,9	10,4	4,1
Tudo10	-20,6	5,3	-24,3	0,6	14,5	0,7
Tudo100	14,7	4,8	3,6	1,9	16,6	1,2

**Tabela 24.** Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Pb ao serem avaliadas em termos de área.

Os estudos foram conduzidos empregando-se 200  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb. O programa de aquecimento empregado é descrito na Tabela 17. 1F e 2F, referem-se aos experimentos conduzidos empregando-se um ou dois filamentos, respectivamente. J (juntos) refere-se aos experimentos onde analito e interferente(s) foram adicionados ao mesmo filamento, e S (separados), quando esses foram adicionados em filamentos diferentes. Os números 1, 10 e 100, colocados juntamente com o símbolo do interferente, referem-se à respectiva concentração, em mg L<sup>-1</sup>.

Interferente	1F_J / %	CV	2F_J / %	CV	2F_S / %	CV
Na1	75,0	3,5	31,9	1,0	10,2	2,1
Na10	16,9	1,0	-5,2	3,4	32,2	0,7
Na100	-31,1	2,9	-11,1	2,5	47,8	2,1
K1	10,7	9,8	17,8	4,2	22,3	3,1
K10	-9,9	9,6	-11,8	3,4	15,8	7,4
K100	-31,4	3,9	-9,1	6,9	25,9	4,0
Ca1	46,2	9,0	12,4	3,4	24,5	5,8
<b>Ca10</b>	37,0	2,5	12,0	3,7	6,7	2,0
Ca100	10,5	3,5	-7,6	5,9	-14,8	3,6
Mg1	49,3	5,5	0,4	9,6	5,5	3,8
Mg10	9,9	7,9	10,1	4,9	-3,8	1,8
<b>Mg100</b>	49,8	2,8	17,9	1,8	-11,3	3,2
Tudo1	12,4	8,9	9,6	4,9	5,4	4,1
Tudo10	11,8	5,3	-15,0	0,6	19,7	0,7
Tudo100	77,9	4,8	39,0	1,9	16,1	1,2

**Tabela 25.** Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Pb ao serem avaliadas em termos de sinal máximo de absorbância.

Os estudos foram conduzidos empregando-se 200  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb. O programa de aquecimento empregado é descrito na Tabela 17. 1F e 2F, referem-se aos experimentos conduzidos empregando-se um ou dois filamentos, respectivamente. J (juntos) refere-se aos experimentos onde analito e interferente(s) foram adicionados ao mesmo filamento, e S (separados), quando esses foram adicionados em filamentos diferentes. Os números 1, 10 e 100, colocados juntamente com o símbolo do interferente, referem-se à respectiva concentração, em mg L<sup>-1</sup>.

Interferente	1F_J / %	CV	2F_J / %	CV	2F_S / %	CV
Na1	-8,4	3,5	27,4	1,0	21,9	2,1
Na10	-4,1	1,0	13,2	3,4	10,0	0,7
Na100	-43,5	2,9	-25,1	2,5	-19,1	2,1
K1	0,0	9,8	8,9	4,2	-7,9	3,1
K10	4,6	9,6	1,5	3,4	-1,3	7,4
K100	-29,8	3,9	-21,5	6,9	3,3	4,0
Ca1	-12,8	9,0	-23,4	3,4	11,7	5,8
Ca10	-64,9	2,5	-70,6	3,7	-7,0	2,0
Ca100	-57,7	3,5	-21,6	5,9	-33,6	3,6
Mg1	-13,0	5,5	-1,8	9,6	-3,6	3,8
Mg10	-16,1	7,9	-15,9	4,9	18,3	1,8
Mg100	-38,0	2,8	-23,1	1,8	10,2	3,2
Tudo1	-17,5	8,9	4,2	4,9	15,8	4,1
Tudo10	-49,3	5,3	-24,1	0,6	-2,3	0,7
Tudo100	-72,9	4,8	-43,1	1,9	-13,6	1,2

**Tabela 26.** Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Cr ao serem avaliadas em termos de área.

Os estudos foram conduzidos empregando-se 15  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb. O programa de aquecimento empregado é descrito na Tabela 18. 1F e 2F, referem-se aos experimentos conduzidos empregando-se um ou dois filamentos, respectivamente. J (juntos) refere-se aos experimentos onde analito e interferente(s) foram adicionados ao mesmo filamento, e S (separados), quando esses foram adicionados em filamentos diferentes. Os números 1, 10 e 100, colocados juntamente com o símbolo do interferente, referem-se à respectiva concentração, em mg L<sup>-1</sup>.

Interferente	1F_J / %	CV	2F_J / %	CV	2F_S / %	CV
Na1	0,0	3,5	2,2	1,0	8,8	2,1
Na10	-11,3	1,0	-12,2	3,4	-0,1	0,7
Na100	-73,8	2,9	-66,0	2,5	-3,3	2,1
K1	-2,2	9,8	3,0	4,2	-1,8	3,1
K10	-5,7	9,6	-14,1	3,4	1,7	7,4
K100	-59,9	3,9	-51,9	6,9	-4,5	4,0
Ca1	-15,3	9,0	-10,7	3,4	0,9	5,8
Ca10	-47,1	2,5	-60,9	3,7	2,0	2,0
Ca100	-75,1	3,5	-58,1	5,9	-3,1	3,6
Mg1	-2,1	5,5	1,7	9,6	-0,5	3,8
Mg10	-13,0	7,9	-8,3	4,9	0,7	1,8
Mg100	-36,5	2,8	-19,2	1,8	6,7	3,2
Tudo1	-8,9	8,9	-0,4	4,9	2,6	4,1
Tudo10	-49,3	5,3	-23,5	0,6	3,8	0,7
Tudo100	-67,5	4,8	-42,8	1,9	-22,9	1,2

**Tabela 27.** Interferências de Na, K, Ca e Mg, em diferentes concentrações, nos sinais de Cr ao serem avaliadas em termos de sinais máximos de absorbância.

Os estudos foram conduzidos empregando-se 15  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Pb. O programa de aquecimento empregado é descrito na Tabela 18. 1F e 2F, referem-se aos experimentos conduzidos empregando-se um ou dois filamentos, respectivamente. J (juntos) refere-se aos experimentos onde analito e interferente(s) foram adicionados ao mesmo filamento, e S (separados), quando esses foram adicionados em filamentos diferentes. Os números 1, 10 e 100, colocados juntamente com o símbolo do interferente, referem-se à respectiva concentração, em mg L<sup>-1</sup>.

### 5 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos e apresentados ao longo deste trabalho, pode-se afirmar que ambas as configurações instrumentais construídas apresentaram vantagens e desvantagens. Enquanto a configuração que emprega o sistema echelle/ICCD se mostrou bastante morosa e não possibilitava que tempos de integração menores que 30 ms fossem adotados, o emprego do sistema AOTF/PMT proporcionou maior facilidade de execução do trabalho experimental e possibilitou empregos de tempo de integração de 5 ms. Porém, enquanto o primeiro sistema possibilitava que em uma mesma medida fossem obtidas informações na faixa de 230 a 900 nm, o segundo permitia que apenas uma linha atômica fosse acompanhada por programa de aquecimento. Com isso, verifica-se que ambas as configurações possuem um caráter complementar, tornando-se assim, em conjunto, uma poderosa ferramenta instrumental para investigações de processos de atomização e interferências em sistemas com filamento de tungstênio.

Com relação ao equipamento em geral, verificou-se que o mesmo apresenta um grande sincronismo entre os dispositivos que o compõem e possibilita uma ampla gama de variações nas condições experimentais a serem estudadas. Também, a célula de atomização construída, juntamente com o suporte contendo dois filamentos de tungstênio, possibilitou que o gradiente de temperatura existente entre a superfície do filamento e a fase gasosa fosse minimizado.

O emprego do sistema echelle/ICCD possibilitou o desenvolvimento de um método que permite que medidas de temperatura na superfície do filamento sejam realizadas em função do tempo. Com isso, medidas em tempo real da temperatura ao longo do processo de atomização podem ser realizadas, oferecendo mais subsídios para o entendimento desse fenômeno. Assim, juntamente com as medidas de temperatura na fase gasosa empregando o sistema AOTF/PMT, permitiram
verificar que todo o processo de atomização em sistemas baseado em filamento de tungstênio ocorre de maneira dinâmica (*i.e.* ocorre enquanto as temperaturas na superfície do filamento de tungstênio e na fase gasosa estão se alterando abruptamente).

Os estudos de formação e evolução das nuvens atômicas de Pb e Cr possibilitaram inferir que, nas condições experimentais empregadas, Pb possui três rotas de atomização, as quais variam de acordo com a condição cinética (*i.e.* taxa de aquecimento e velocidade de reação) e termoquímica empregada para o estudo, enquanto que Cr apresenta apenas uma rota e que o processo de atomização ocorre, preferencialmente, em fase gasosa.

Com relação aos estudos de interferência com Na, K, Ca e Mg, observou-se que, em fase condensada, Pb e Cr sofrem interferências negativas, provavelmente em função de oclusão e formação de compostos intermetálicos. Já em fase gasosa, apenas Pb sofre interferência, a qual, de maneira geral, é de caráter positivo, e provavelmente seja decorrência de processos de supressão de ionização e/ou potencial redutor dos interferentes. Ainda, observou-se que o uso do segundo filamento minimizou interferências que ocorrem em fase condensada.

É possível afirmar que o equipamento aqui apresentado poderá trazer avanços no que diz respeito ao maior conhecimento dos fenômenos de atomização e interferência empregando-se WC AAS, uma vez que possui um atomizador livre de gradiente de temperatura com o uso de dois filamentos, possibilita a medida de temperatura na superfície do filamento e na fase gasosa em função do tempo, além de possuir um elevado sincronismo e garantir que os fenômenos sejam observados em tempo real, e com grande resolução temporal. Estudos empregando-se modificadores químicos (permanentes ou não) e métodos de digestão *in situ* já provaram sua grande potencialidade relatada na literatura, porém o estudo desses processos empregando-se o equipamento desenvolvido apresenta grande potencialidade para trabalhos futuros. Ainda, o uso de dois filamentos permite a modificação química da fase gasosa, oferecendo, assim, um novo método para se contornar efeitos de interferências que ocorrem na fase gasosa.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, observou-se que cada analito estudado exige condições experimentais otimizadas diferentes e apresenta mecanismos de atomização bastante distintos. Juntando estas informações ao que foi discutido ao longo deste trabalho, e considerando a elevada sensibilidade e possibilidade de aplicações para determinados analitos relatadas na literatura, é plausível se esperar que a técnica tenha grandes chances de se consolidar e ser difundida se forem produzidos equipamentos comerciais dedicados. Dependendo da aplicação, diferentes configurações de equipamentos podem ser comercializadas, com preços variando de US\$ 8.000 a US\$ 20.000.

Ainda, é de se esperar que filamentos de tungstênio não ofereçam muitas vantagens para aplicações em determinações mulielementares frente às técnicas já consolidadas, uma vez que por gerar sinais transientes de curta duração, e realizar a atomização do analito em um atomizador, no qual a temperatura se altera substancialmente na superfície do filamento e na fase gasosa durante o processo de atomização, é pouco provável que vários analitos possam ser determinados simultaneamente, a não ser que estes apresentem características físico-químicas semelhantes. Assim, como mencionado acima, a comercialização de equipamentos dedicados parece definir a maior potencialidade para a técnica.

146

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. TKACHENKO, N. V. "Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentation", 1<sup>a</sup> ed., Elsevier: Amsterdam, 2006.
- **2.** WELZ, B.; SPERLING, M. "Atomic Absorption Spectrometry", 3<sup>a</sup> ed., Wiley: Weinheim, 1999.
- **3.** AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. "Espectrometria de Absorção Atômica: O Caminho para Determinações Multi-Elementares". Quim. Nova, v. 31, p. 1784-1790, 2008.
- **4.** LINDON, J.; TRANTER, G.; KOPPENAAL, D. "Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry". 2<sup>a</sup> ed., Elsevier: Amsterdam, 2010.
- **5.** GODOI, Q. "Avaliação da Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Filamento de Tungstênio para Determinação de Alumínio". Dissertação de Mestrado, 74 f., Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- **6.** KOIRTYOHANN, S. R.; PICKETT, E. E. "Background Corrections in Long Path Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., v. 37, p. 601-603, 1965.
- **7.** GAIÃO, E. N. "Desenvolvimento de um Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica Empregando Filamento de Tungstênio e Detecção com Arranjo de Fotodiodos". Tese de Doutorado, 83 f., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- **8.** ANJOS, A. P. "Estudo de Modificadores Químicos e Superfícies Modificadas para a Determinação de Estanho por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite". Tese de Doutorado, 99 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- **9.** CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. "Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar: Desafios e Perspectivas". Revista Analytica, v. 5, p. 52-59, 2003.
- **10.**NÓBREGA, J. A. "Atomização Eletrotérmica de Cádmio, Chumbo e Níquel em Filamento de Tungstênio". Tese de Doutorado, 115 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

- 11.NÓBREGA, J. A.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J.; BACCAN, N. "Espectrometria Atômica com Atomização Eletrotérmica em Superfícies Metálicas". Quim. Nova, v. 18, p. 555-562, 1995.
- **12.**HOU, X.; JONES, B. T. "Tungsten Devices in Analytical Atomic Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 57B, p. 659-688, 2002.
- 13.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, v. 64B, p. 191-198, 2009.
- 14.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. Atom. Spec., v. 8, p. 243-245, 1993.
- **15.**WILLIAMS, M.; PIEPMEIER, E. H. "Commercial Tungsten Filament Atomizer for Analytical Atomic Spectrometry". Anal. Chem., v. 44, p. 1342-1344, 1972.
- **16.**CHAUVIN, J. V.; NEWTON, M. P.; DAVIS, D. G. "The Determination of Lead and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry with a Flameless Wire Loop Atomizer". Anal. Chim. Acta, v. 65, p. 291-302, 1973.
- **17.**NEWTON, M. P.; CHAUVIN, J. V.; DAVIS, D. G. "The Determination of Lead and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry with a Flameless Wire Loop Atomizer". Anal. Lett., v. 6, p. 89-100, 1973.
- **18.**NEWTON, M. P.; DAVIS, D. G. "Flameless Atomic Absorption Spectrometry Employing a Wire Loop Atomizer". Anal. Chem., v. 47, p. 2003-2009, 1975.
- **19.**REID, R. D.; PIEPMEIER, E. H. "Horizontal Tungsten Coil Atomizer and Integrated Absorbance Readout for Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., v. 48, p. 338-341, 1976.
- **20.**BERNDT, H.; SCHALDACH, G. "Simple Low-cost Tungsten-coil Atomiser for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". J. Anal. Atom. Spec., v. 3, p. 709-712, 1988.

- **21.**SANFORD, C. L.; THOMAS, S. E.; JONES, B. T. "Portable, Battery-Powered, Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometer for Lead Determinations". Appl. Spectrosc., v. 50, p. 174-181, 1996.
- **22.**KNOCHEN, M.; SARITSKY, E.; DOL, I. "Evaluation of a Modifier Spectrometer for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Tungsten Coils: Determination of Chromium". Quim. Anal., v. 15, p. 184-190, 1996.
- **23.**BRUHN, C. G.; AMBIADO, F. E.; CID, H. J.; WOERNER, R.; TAPIA, J.; GARCIA, R. "Determination of Heavy Metals in Waters and Drinks by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with a Tungsten Coil Atomizer". Quim. Anal., v. 15, p. 191-200, 1996.
- **24.**BATCHELOR, J. D.; THOMAS, S. E.; JONES, B. T. "Determination of Cadmium with a Portable, Battery-Powered Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometer". Appl. Spectrosc., v. 52, p. 1086-1091, 1998.
- **25.**LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. "Determination of Ytterbium in Animal Faeces by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Talanta, v. 47, p. 613-623, 1998.
- **26.**SALIDO, A.; JONES, B. T. "Simultaneous Determination of Cu, Cd and Pb in Drinking-Water Using W-Coil AAS". Talanta, v. 50, p. 649-659, 1999.
- **27.**LOPES, G. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A. "Determination of Cobalt in Animal Feces by Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrophotometry". Anal. Sci., v. 15, p. 165-171, 1999.
- **28.**SILVA, J. C. J.; GARCIA, E. E.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. "Determination of Dysprosium and Europium in Sheep Faeces by Graphite Furnace and Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Talanta, v. 55, p. 847-854, 2001.
- **29.**ZHOU, Y.; PARSONS, P. J.; ALDOUS, K. M.; BROCKMAN, P.; SLAVIN, W. "Atomization of Lead from Whole Blood Using Novel Tungsten Filaments in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". J. Anal. At. Spectrom., v. 16, p. 82-89, 2001.
- **30.**DONATI, G. L.; PHARR, K. E.; CALLOWAY Jr., C. P.; NÓBREGA, J. A.; JONES, B. T. "Determination of Cd in Urine by Cloud Point Extraction-

Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry". Talanta, v. 76, p. 1252-1255, 2008.

- **31.**ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; NÓBREGA, J. A. "Green Strategies in Trace Analysis: A Glimpse of Simple Alternatives for Sample Pretreatment and Analyte Determination". Spectrosc. Lett., v. 42, p. 418-429, 2009.
- **32.**NEIRA, J. Y.; MENDOZA, J.; BRUHN, C. G. "Flow Analysis by Using Solenoid Valves for As(III) Determination in Natural Waters by an On-Line Separation and Pre-Concentration System Coupled to a Tungsten Coil Atomizer". Quim. Nova, v. 28, p. 217-223, 2005.
- **33.**ALP, O.; ERTAS, N. "Determination of Inorganic and Total Mercury by Flow Injection Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry Using a W-Coil Atomizer". J. Anal. At. Spectrom., v. 24, p. 93-96, 2009.
- **34.**BARBOSA Jr., F.; KRUG, F. J.; LIMA, E. C. "On-Line Coupling of Electrochemical Preconcentration in Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Lead in Natural Waters". Spectrochim. Acta, v. 54B, p. 1155-1166, 1999.
- **35.**SILVA, M. M.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A.; REIS, B. F.; PENTEADO, D. A. G. "Separation and Preconcentration by Flow Injection Coupled to Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 51B, p. 1925-1934, 1996.
- **36.**SILVA, M. M.; ARRUDA, M. A. Z.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; QUEIROZ, Z. F.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. "On-Line Separation and Preconcentration of Cadmium, Lead and Nickel in a Fullerene (C<sub>60</sub>) Minicolumn Coupled to Flow Injection Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta, v. 368, p. 255-263, 1998.
- **37.**RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY Jr., C. P.; JONES, B. T. "Advances with Tungsten Coil Atomizers: Continuum Source Atomic Absorption and Emission Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 60B, p. 589-598, 2005.
- **38.**NÓBREGA, J. A.; RUST, J.; 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., v. 16, p. 639-642, 2005.

- **39.**RUST, J.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY Jr., C. P.; JONES, B. T. "Analytical Characteristics of a Continuum-Source Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometer". Anal. Sci., v. 21, p. 1009-1013, 2005.
- **40.**KRIVAN, V.; BARTH, P. "An Electrothermal Atomic Absorption Spectrometer Using Semiconductor Diode Lasers and a Tungsten Coil Atomizer: Design and First Applications". Anal. Chem., v. 70, p. 3525-3232, 1998.
- **41.**ZENG, C.; WEN, X.; TAN, Z.; CAI, P.; HOU, X. "Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Extraction for Ultrasensitive Determination of Trace Lead by Portable Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Microchem. J., v. 96, p. 238-242, 2010.
- **42.**WAGNER, K. A.; LEVINE, K. E.; JONES, B. T. "A Simple, Low Cost, Multielement Atomic Absorption Spectrometer with a Tungsten Coil Atomizer". Spectrochim. Acta, v. 53B, p. 1507-1516, 1998.
- **43.**BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D.; NÓBREGA, J. A. "Chemical Modifiers in a Tungsten Coil Electrothermal Atomizer. Part 1. Determination of Lead in Hair and Blood". J. Anal. At. Spectrom., v. 13, p. 29-35, 1998.
- **44.**BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; GUSMÁN, M. I.; DARDER, M. M.; NÓBREGA, J. A. "Study of Chemical Modifiers for the Determination of Chromium in Biological Materials by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Fresenius J. Anal. Chem., v. 364, p. 273-278, 1999.
- **45.**BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D.; NÓBREGA, J. A. "Determination of Cadmium in Hair and Blood by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Chemical Modifiers". Talanta, v. 48, p. 537-549, 1999.
- **46.**HOU, X.; YANG, Z.; JONES, B. T. "Determination of Selenium by Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry Using Iridium as a Permanent Chemical Modifier". Spectrochim. Acta, v. 56B, p. 203-214, 2001.
- **47.**ZHOU, Y.; PARSONS, P. J.; ALDOUS, K. M.; BROCKMAN, P.; SLAVIN, W. "Rhodium as Permanent Modifier for Atomization of Lead from Biological Fluids Using Tungsten Filament Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 57B, p. 727-740, 2002.

- **48.**NÓBREGA, J. A.; RUST, J.; CALLOWAY Jr.; C. P.; JONES, B. T. "Use of Modifiers with Metal Atomizers in Electrothermal AAS: A Short Review". Spectrochim. Acta, v. 59B, p. 1337-1345, 2004.
- **49.**BRUHN, C. G.; HUERTA, V. N.; NEIRA, J. N. "Chemical Modifiers in Arsenic Determination in Biological Materials by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Bioanal. Chem., v. 378, p. 447-455, 2004.
- **50.**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, v. 25, p. 396-405, 2002.
- **51.**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, v. 57B, p. 1789-1799, 2002.
- **52.**DONATI, G. L.; JONES, B. T. "Development of a Novel Spectrometric-Based Temperature Probe and the Investigation of Atomic Cloud Generation in a Tungsten Coil Atomizer". J. Anal. At. Spectrom., v. 26, p. 838-844, 2011.
- **53.**RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY Jr., C. P.; JONES, B. T. "Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 61B, p. 225-229, 2006.
- **54.**SANTOS, L. N.; GONZALEZ, M. H.; MOURA, M. F.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. "In Situ Digestion for the Determination of Ca in Beverages by Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry". Talanta, v. 97, p. 285-290, 2012.
- **55.**DONATI, G. L.; WILDMAN, R. B.; JONES, B. T. "A New Atomization Cell for Trace Metal Determinations by Tungsten Coil Atomic Spectrometry". Anal. Chim. Acta, v. 688, p. 36-42, 2011.
- **56.**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". J. Anal. At. Spectrom., v. 24, p. 1105-1110, 2009.

- **57.**ARAGÃO, K. A. S. "Interferências na Fase Condensada em Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica Empregando Filamento de Tungstênio". Tese de Doutorado em Química Analítica, 70 f., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- **58.**GONZAGA, F. B. "Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para a Região do Infravermelho Próximo". Tese de Doutorado em Química Analítica, 106 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- **59.**BEI, L.; DENNIS, G. I.; MILLER, H. M.; SPAINE, T. W.; CARNAHAN, J. W. "Acousto-Optic Tunable Filters: Fundamentals and Applications as Applied to Chemical Analysis Techniques". Prog. Quant. Eletron., v. 28, p. 67-87, 2004.
- **60.**FULTON, G.; HORLICK, G. "AOTFs as Atomic Spectrometers: Basic Characteristics". Appl. Spectrosc., v. 50, p. 885-892, 1996.
- **61.**TIAN, Y.; ZHAO, L. W.; SUN, Z.; ZHANG, Y. H.; SONG, D. Q.; ZHANG, H. Q.; JIN, Q. H.; JIN, D. H. "Studies on AOTF as the Wavelength Selector for ETV AAS". Chem. Res. Chinese U., v. 23, p. 41-44, 2002.
- **62.**TRAN, C. D. "Acousto-Optic Devices: Optical Elements for Spectroscopy". Anal. Chem., v. 64, p. 971-981, 1992.
- **63.**GILLESPIE, S. R.; CARNAHAN, J. W. "Ultraviolet Quartz Acousto-optic Tunable Filter Wavelength Selection for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry". Appl. Spectrosc., v. 55, p. 730-738, 2001.
- **64.**XU, J.; STROUD, R. "Acousto-Optic Devices: Principles, Design, and Applications", 1<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons: Toronto, 1992.
- **65.**GUNDUZ, S.; AKMAN, S. "Determination of Lead in Rice Grains by Solid Sampling HR-CS GFAAS". Food Chem., v. 141, p. 2634-2638, 2013.
- **66.**WALSH, A. "The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis". Spectrochim. Acta, v. 7, p. 108-117, 1955.
- **67.**HARRIS, D. C.; "Análise Química Quantitativa", 6<sup>a</sup> ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- **68.**Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1. Fundamentos e Atomização com<br/>Chama.2004.Disponívelem

<http://apostilas.cena.usp.br/Krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pd f>.acesso em 20/10/2013.

- **69.**RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY Jr., C. P.; JONES, B. T. "Fraunhofer Effect Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., v. 77, p. 1060-1067, 2005.
- **70.**GONZALEZ, M. H.; SANTOS, L. N.; NÓBREGA, J. A.; ROCHA, F. R. P. "Construção de Espectrômetro de Emissão Atômica com Atomização Eletrotérmica em Filamento de Tungstênio (WCAES)". Quim. Nova, v. 33, p. 2266-2271, 2010.
- **71.**DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A.; NASCENTES, C. C.; JONES, B. T. "Indirect Determination of Iodide by Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry". Microchem. J., v. 93, p. 242-246, 2009.
- **72.**WEN, X.; WU, P.; CHEN, L.; HOU, X. "Determination of Cadmium in Rice and Water by Tungsten Coil Electrothermal Vaporization-Atomic Fluorescence Spectrometry and Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction". Anal. Chim. Acta, v. 650, p. 33-38, 2009.
- **73.**GU, J.; CALLOWAY Jr., C. P.; JONES, B. T. "A Portable Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometer with Two Coils". Instrum. Sci. Technol., v. 39, p. 324-332, 2011.
- **74.**GU, J.; HANNA, S.; JONES, B. T. "A Portable Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometer for the Simultaneous Determination of Metals in Water and Soil Samples". Anal. Sci., v. 27, p. 523-527, 2011.
- **75.**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., v. 23, p. 361-366, 2008.
- **76.**Informações Técnicas do filtro empregado. 2013. Disponível em <a href="http://www.knightoptical.com/documentManagement/Optical%20Filters/Schott%20Colour%20Glass%20Filters/ug11.pdf">http://www.knightoptical.com/documentManagement/Optical%20Filters/Schott%20Colour%20Glass%20Filters/ug11.pdf</a>>. Acesso em 20/08/2011.
- 77.CORTEZ, J. "Construção e Avaliação de um Instrumento para Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS): Aplicação em Ligas

Metálicas". Dissertação de Mestrado em Química Analítica, 133 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

- **78.**SKOOG, D. A.; WEST, D. M. "Fundamentos de Química Analítica". 8<sup>a</sup> ed., Thomson: São Paulo, 2004.
- **79.**CHABAY, I. "Optical Waveguides. Photon Plumbing for the Chemistry Lab: Fiber Optics, Waveguides, and Evanescent Waves as Tools for Chemical Analysis". Anal. Chem., v. 54, p. 1071A-1080A, 1982.
- **80.**SALIDO, A.; SANFORD, C. L.; JONES, B. T. "Determination of Lead in Blood by Chelation with Ammonium Pyrrolidine Dithio-Carbamate Followed by Tungsten-Coil Atomic Absorption Spectrometry". Spectrochim. Acta, v. 54B, p. 1167-1176, 1999.
- **81.**GONZAGA, F. B.; PASQUINI, C. "A New Detection System for Laser Induced Breakdown Spectroscopy Based on an Acousto-Optical Tunable Filter Coupled to a Photomultiplier: Application for Manganese Determination in Steel". Spectrochim. Acta, v. 63B, p. 1268-1273, 2008.
- 82.BALL, D. W. "Field Guide to Spectroscopy". 1<sup>a</sup> ed., SPIE: Washington, 2006.
- **83.**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, v. 23, p. 706-708, 2000.
- 84.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 bu Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry". J. Braz. Chem. Soc., v. 11, p.136-142, 2000.
- **85.**QUEIROZ, Z. F.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; SILVA, M. M.; NÓBREGA, J. A. "Electrothermal Behavior of Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium in a Tungsten Coil Atomizer and Review of Interfering Effects". Spectrochim. Acta. v. 57B, p. 49-61, 2002
- **86.**NIST Atomic Spectra Database Lines Form. Disponível em <<u>http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\_form.html</u>>.

- **87.**Tungsten Filament Emissivity Behavior. Disponível em <a href="http://pyrometry.com/farassociates\_tungstenfilaments.pdf">http://pyrometry.com/farassociates\_tungstenfilaments.pdf</a>>. Acesso em 10/12/2012.
- **88.**DONATI, G. L.; GONZALES, M. H.; NÓBREGA, J. A.; JONES, B. T. "Multi-Wavelength Determination of Cobalt by Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry". Anal. Lett., v. 43, p. 1723-1733, 2010.
- **89.**Wien's Law. Disponível em <a href="http://mintaka.sdsu.edu/faculty/wfw/CLASSES/ASTROBIO/LECTURES/wie">http://mintaka.sdsu.edu/faculty/wfw/CLASSES/ASTROBIO/LECTURES/wie</a> n\_law.pdf>. Acesso em 10/02/2013.
- **90.**Developing Research and Experimentation Skills: Demonstrated using a Black Body Radiation Experiment. Disponível em <http://mintaka.sdsu.edu/faculty/wfw/CLASSES/ASTROBIO/LECTURES/wie n\_law.pdf>. Acesso em 13/03/2013.
- **91.**VITORIANO, P. V. "Mecanismos de Atomização de Bário, Cádmio, Crômio e Chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Filamento de Tungstênio". Tese de Doutorado em Química Analítica, 120 f., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- **92.**NEWTON, M. P.; CHAUVIN, J. V.; DAVIS, D. G. "A New Highly Sensitive Preconcentrating Sampling Technique for Flameless Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Lett., v. 6, p. 89-100, 1973.
- **93.**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". Termochim. Acta, v. 362, p. 161-168, 2000.
- **94.**SHELDON, S. J.; KNIGHT, L. V.; THORNE, J. M. "Laser-Induced Thermal Lens Effect: A New Theoretical Model". Appl. Optics, v. 21, p. 1663-1669, 1982.
- **95.**SILVA, M. M.; SILVA, R. B.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; BERNDT, H. "Determination of Barium in Waters by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". J. Anal. At. Spectrom., v. 9, p. 861-865, 1994.
- **96.**LEME, F. O. "Avaliação do Método das Médias Móveis no Tratamento de Sinais de Absorção Atômica de Cádmio, Chumbo e Crômio obtidos por

Atomização Eletrotérmica em Filamento de Tungstênio". Dissertação de Mestrado em Química Analítica, 133 f., Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- **97.**SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C. "Magnesium Nitrate as a Matrix Modifier in the Stabilized Temperature Platform Furnace". Anal. Chem., v. 54, p. 621-624, 1982.
- **98.**WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVL, J. R. "Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Part 5. Performance for the Determination of 21 Elements". J. Anal. At. Spectrom., v. 7, p. 1257-1271, 1992.
- **99.**TERUI, Y.; YASUDA, K.; HIROKAWA, K. "Metallographical Consideration on the Mechanism of Matrix Modifier in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Sci., v. 7, p. 397-402, 1991.
- 100. NISTAtomicSpectraDatabase<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/linesform.html>.Acessoem29/09/2013.29/09/2013.Acessoem
- 101. SILVA, S. G.; DONATI, G. L.; SANTOS, L. N.; JONES, B. T.; NÓBREGA, J. A. "Cobalt as Chemical Modifier to Improve Chromium Sensitivity and Minimize Matrix Effects in Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry". Anal. Chim. Acta, v. 780, p. 7-12, 2013.

## **APÊNDICE 1**

Nas figuras deste apêndice, 1F e 2F, referem-se aos experimentos conduzidos empregando-se um ou dois filamentos, respectivamente. J (juntos), diz respeito aos experimentos onde analito e interferente(s) foram adicionados ao mesmo filamento, e S (separados), quando esses foram adicionados em filamentos diferentes.



Figura 1. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Na. Em (a)
e (b) comparação da interferência causada por Na em três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento,

respectivamente, e adicionando-se interferente e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferente e analito em filamentos diferentes.



Figura 2. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Na. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Na em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.







Figura 4. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente K. Em (a),
(b) e (c), comparação da interferência causada por K em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



**Figura 5.** Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Ca. Em (a) e (b) comparação da interferência causada por Ca em três concentrações diferentes

empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento, respectivamente, e adicionando-se interferente e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferente e analito em filamentos diferentes.



**Figura 6.** Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Ca. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Ca em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Figura 7. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Mg. Em (a)
e (b) comparação da interferência causada por Mg em três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento,
respectivamente, e adicionando-se interferente e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferente e analito em filamentos diferentes.



**Figura 8.** Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença do interferente Mg. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Mg em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Figura 9. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença dos interferentes Na, K, Ca e Mg. Em (a) e (b) comparação da interferência causada por Na, K, Ca e Mg em três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento, respectivamente, e adicionando-se interferentes e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferentes e analito em filamentos diferentes.



Figura 10. Perfis das nuvens atômicas de Pb na presença dos interferentes Na, K,
Ca e Mg. Em (a), (b) e (c), comparação das interferências causadas por Na, K, Ca e
Mg em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Figura 11. Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente Na. Em (a) e (b) comparação da interferência causada por Na em três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento, respectivamente, e adicionando-se interferente e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferente e analito em filamentos diferentes.



Figura 12. Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente Na. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Na em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.







Figura 14. Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente K. Em (a),
(b) e (c), comparação da interferência causada por K em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.







**Figura 16.** Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente Ca. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Ca em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Figura 17. Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente Mg. Em (a) e (b) comparação da interferência causada por Mg em três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento, respectivamente, e adicionando-se interferente e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos, porém adicionando-se interferente e analito em filamentos diferentes.



**Figura 18.** Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença do interferente Mg. Em (a), (b) e (c), comparação da interferência causada por Mg em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.



**Figura 19.** Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença dos interferentes Na, K, Ca e Mg. Em (a) e (b) comparação da interferência causada por Na, K, Ca e Mg em

três concentrações diferentes empregando-se apenas um ou dois filamentos no programa de aquecimento, respectivamente, e adicionando-se interferentes e analito no mesmo filamento. Em (c), a mesma comparação empregando-se dois filamentos,

porém adicionando-se interferentes e analito em filamentos diferentes.



Figura 20. Perfis das nuvens atômicas de Cr na presença dos interferentes Na, K,
Ca e Mg. Em (a), (b) e (c), comparação das interferências causadas por Na, K, Ca e
Mg em três condições experimentais diferentes (*i.e.* um e dois filamentos adicionando-se analito e interferente no mesmo filamento, e dois filamentos adicionando-se analito e interferente em filamentos diferentes) para as concentrações de interferente de 1, 10 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.