UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Analítica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DE ASPECTOS CONFIGURACIONAIS E ANALÍTICOS DA TÉCNICA TSFFAAS

Marcel Luis Brancalion

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Campinas - São Paulo

Dezembro de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B733a

Brancalion, Marcel Luis.
Avaliação de aspectos configuracionais e analíticos da técnica TSFFAAS / Marcel Luis Brancalion. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-orientador: Edvaldo Sabadini

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1.TS-FF-AAS. 2. Spray térmico. 3. Nebulização. 4. Filmagem. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Sabadini, Edvaldo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Evaluation of configurational and analytical aspects of the TSFFAAS technique

Palavras-chaves em inglês: TS-FF-AAS (Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry), Thermospray, Nebulization, Filming

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Marco Aurelio Zezzi Arruda (orientador), Prof. Dr. Fábio Augusto, Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM)

Data de defesa: 15/12/2006

PRÓLOGO

Não ouso escrever que as palavras que se seguem são totalmente minhas ou então que as idéias sejam puros frutos dos meus pensamentos, senão são apenas uma compilação de tudo que tenho visto, ouvido, sentido e vivido nestes últimos vinte e três anos. Pois, como já escrevera Newman Ribeiro Simões, meu eterno professor de matemática e grande incentivador, em uma das linhas que cantam no canto de um conto, *"Não escrevo nada que já não tenha lido antes em algum lugar"*, ou algo assim.

E, se ao invés de ter dito, **Deus** tivesse escrito...

0 No princípio o tudo era nada, e o nada era tudo o que existía. Então, Deus escreveu:

$$\upsilon_m = H_0 \cdot r$$

...e, de um único ponto do nada, surgiu o novo tudo, com suas dimensões espaciais e temporais. E Ele viu que isso era bom.

1 O novo tudo era ainda muito parecido com o nada do antigo tudo. Então, Deus escreveu:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \qquad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

...e fez-se a luz. E Ele viu que isso também era bom: primeiro dia.

2 A luz era maravilhosa, mas não havia o que ser iluminado. Então, Deus escreveu:

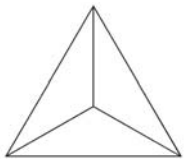
$$\hat{H}\,\psi(x) = E\,\psi(x)$$
$$F = \frac{mMG}{d^2}$$

...e se formaram as poeiras cósmicas que se uniram gerando corpos celestes, inclusive um denominado por Ele de "Terra". E Ele viu que isso era bom: segundo dia.

3 Mas àquele novo corpo não caberia uma eternidade vazia e sem propósitos. Então, Deus escreveu:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

...e fez-se a água. E Ele escreveu ainda:



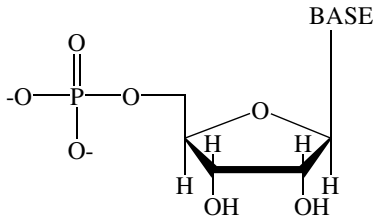
...e, aos aglomerados destes, chamou de continentes. E Ele viu que isso era bom: terceiro dia.

4 Mas as Suas criações ainda caminhavam isoladas e não se encontravam em um ponto comum. Então, Deus escreveu:

$$4\,{}^{1}H + 2\,e^{-} \rightarrow {}^{4}He + 2\,\upsilon + 6\,\gamma$$

...e fizeram-se as estrelas, iluminando e aquecendo seus arredores por todo o Universo, iclusive o corpo chamado Terra. E Ele viu que isso era bom: quarto dia.

5 Mas tudo era ainda tão triste. Então, Deus escreveu:



...e fez-se a vida e toda a sua diversidade. E Ele viu que isso era bom: quinto dia.

6 Mas Deus sentia que sua obra ainda estava incompleta. Então, Deus moldou uma criação especial e, ao invés de escrever ou simplesmente dizer, Ele deu seu coração e amor a estes seres...

...que foram diferenciados entre homens e mulheres. E Ele viu que isso era bom: sexto dia.

7 Ao sétimo dia, Deus viu que tudo que havia feito era bom e estava exausto. Então, Ele descansou e se esqueceu (...ou não) de contar aos homens o que era e como funcionava o novo tudo...

...e fez-se a ciência.

...

Para ler mais...

-1 Sábias palavras, inspirações e incentivos à vida podem ser encontrados em Simões, N.R.; *"A Morte Canta no Canto de um Conto"*, edição própria, Piracicaba, 2004.

0 A Lei de Hubble descreve os movimentos galáticos e é a base da Teoria de Expansão do Universo. Vide: Hawking, S.; *"O Universo numa Casca de Noz"*, 2ª ed.; Mandarim, São Paulo, 2002, pp. 76-77.

1 As Equações de Maxwell são extensões das Leis de Gauss, da indução de Faraday e de Ampère e descrevem o comportamento da luz, bem como sua interação com a matéria. Vide: Halliday, D.; Resnick, R.; Walter, J.; *"Fundamentos de Física - v.3: Eletro-magnetismo"*, 4ª ed.; LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996, pp. 309-316.

2 A Equação de Schrödinger descreve as evoluções temporais de sistemas físicos definidos pela Mecânica Quântica, que caracterizam a matéria. Vide: McQuarrie, D.A.; Simon, J.D.; *"Physical Chemistry: A molecular approach"*, University Science Books, Sausalito, Estados Unidos, 1997, pp. 73-75.

A Lei da Gravitação Universal de Newton define a força de atração entre dois corpos devido às suas massas. Vide: Halliday, D.; Resnick, R.; Walter, J.; *"Fundamentos de Física - v.1: Mecânica"*, 4ª ed.; LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996, pp. 86-87.

3 A água foi primeiramente formada pela reação entre os gases hidrogênio e oxigênio, iniciada por raios elétricos. Vide: Atkins, P.; Jones, L.; *"Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente"*, 3ª ed., Bookman Editora, São Paulo, 2006. E mais: Teixeira, W.; de Toledo, C.M.; Fairchild, T.R.; Taioli, F. (organizadores); *"Decifrando a Terra"*, Oficina de Textos, São Paulo, 2000.

A crosta terrestre é composta essencialmente pelos elementos Si e O que formam, dentre outras, as estruturas dos tectossilicatos. Vide: Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *"Química Inorgânica"*, 3ª ed., Bookman Editora, São Paulo, 2003, pp. 395-400. E mais: Teixeira, W.; de Toledo, C.M.; Fairchild, T.R.; Taioli, F. (organizadores); *"Decifrando a Terra"*, Oficina de Textos, São Paulo, 2000.

4 A energia das estrelas provêm da fusão nuclear de quatro átomos de H, formando um átomo de He e partículas subatômicas. Vide: Halliday, D.; Resnick, R.; Walter, J.; *"Fundamentos de Física - v.4: Ótica e física moderna"*, 4ª ed.; LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996, pp. 285-289.

5 Os ribonucleotídeos se unem formando os ácidos ribonucléicos (RNA), um dos componentes essenciais à auto-replicagem de moléculas, propriedade na qual se baseia a vida. Vide: Voet, D.; Voet, J.G.; Pratt, C.W.; *"Fundamentos de Bioquímica"*, Artmed Editora, São Paulo, 2002, p. 43-50.

6 Inúmeras formas do amor de Deus são narradas na Bíblia Sagrada.

7 O sétimo dia Ele nos deixou como incentivo ao conhecimento e à busca de Seus maiores mistérios.

A CRIAÇÃO

1 [1] No princípio, Deus criou os céus e a terra. [2] A terra estava informe e vazia; as trevas cobriam o abismo e o Espírito de Deus pairava sobre as águas.

[3] Deus disse: "Faça-se a luz!" E a luz foi feita. [4] Deus viu que a luz era boa, e separou a luz das trevas. [5] Deus chamou à luz DIA, e às trevas NOITE. Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o primeiro dia.

[6] Deus disse: "Faça-se um firmamento entre as águas, e separe ele umas das outras." [7] Deus fez o firmamento e separou as águas que estavam debaixo do firmamento daquelas que estavam por cima. [8] E assim se fez, Deus chamou ao firmamento CÉUS. Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o segundo dia.

[9] Deus disse: "Que as águas que estão debaixo dos céus se ajuntem num mesmo lugar, e apareça o elemento árido." E assim se fez. [10] Deus chamou o elemento árido TERRA, e ao ajuntamento das águas MAR. E Deus viu que isso era bom.

[11] Deus disse: "Produza a terra plantas, ervas que contenham semente e árvores frutíferas que dêem fruto segundo a sua espécie e o fruto contenha a sua semente." E assim foi feito. [12] A terra produziu plantas, ervas que contêm semente segundo a sua espécie, e árvores que produzem contendo o fruto a sua semente. E Deus viu que isso era bom. [13] Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o terceiro dia.

[14] Deus disse: "Façam-se luzeiros no firmamento dos céus para separar o dia da noite; sirvam eles de sinais e marquem o tempo, os dias e os anos; [15] e resplandeçam no firmamento dos céus para iluminar a terra." [16] Deus fez os dois grandes luzeiros: o maior para presidir ao dia, e o menor para presidir à noite; e fez também as estrelas. [17] Deus colocou-os no firmamento dos céus para que iluminassem a terra, [18] presidissem ao dia e à noite, e separassem a luz das trevas. E Deus viu que isso era bom. [19] Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o quarto dia.

[20] Deus disse: "Pululem as águas de uma multidão de seres vivos, e voem aves sobre a terra, debaixo do firmamento dos céus." [21] Deus criou os monstros marinhos e toda a

multidão de seres vivos que enchem as águas, segundo a sua espécie, e todas as aves segundo a sua espécie. E Deus viu que isso era bom. **22** E Deus os abençoou: "Frutificai, disse ele, e multiplicai-vos, e enchei as águas do mar, e que as aves se multipliquem sobre a terra." **23** Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o quinto dia.

24 Deus disse: "Produza a terra seres vivos segundo a sua espécie: animais domésticos, répteis e animais selvagens, segundo a sua espécie." E assim se fez. **25** Deus fez os animais selvagens segundo a sua espécie, os animais domésticos igualmente, e da mesma forma todos os animais, que se arrastam sobre a terra. E Deus viu que isso era bom.

26 Então Deus disse: "Façamos o homem à nossa imagem e semelhança. Que ele reine sobre os peixes do mar, sobre as aves dos céus, sobre os animais domésticos e sobre toda a terra, e sobre todos os répteis que se arrastam sobre a terra." **27** Deus criou o homem à sua imagem; criou-o à imagem de Deus, criou o homem e a mulher. **28** Deus os abençoou: "Frutificai, disse ele, e multiplicai-vos, enchei a terra e submetei-a. Dominai sobre os peixes do mar, sobre as aves dos céus e sobre todos os animais que se arrastam sobre a terra." **29** Deus disse: "Eis que eu vos dou toda a erva que dá semente sobre a terra, e todas as árvores frutíferas que contêm em si mesmas as sua semente, para que vos sirvam de alimento. **30** E a todos os animais da terra, a todas as aves dos céus, a tudo que se arrasta sobre a terra, e em que haja sopro de vida, eu dou toda a erva verde por alimento."

E assim se fez. **31** Deus contemplou toda a sua obra, e viu que tudo era muito bom. Sobreveio a tarde e depois a manhã: foi o sexto dia.

2 **1** Assim foram acabados os céus, a terra e todo o seu exército. **2** Tendo Deus terminado no sétimo dia a obra que tinha feito, descansou do seu trabalho. **3** Ele abençoou o sétimo dia e o consagrou, porque nesse dia repousara de toda a obra da Criação.

4 Tal é a história da criação dos céus e da terra.

Gn 1, 1-31; 2, 1-4.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico todo o meu trabalho a Deus, por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Agradeço também:

À Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e ao Instituto de Química - IQ, pela oportunidade de realização do trabalho, e por tão bem me acolherem nos últimos seis anos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela orientação, pelo trabalho conjunto e pelos "puxões de orelha" nos momentos certos.

Ao Prof. Dr. Edvalo Sabadini, pela co-orientação, pela compreensão e pelas agradáveis horas de discussão desprendidas.

A todos os docentes, funcionários e alunos que compõem o Instituto de Química da UNICAMP, e que viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores que constituíram a base da minha formação acadêmica e pessoal, desde o Ensino Fundamental até a conlusão do Mestrado. Agradeço em especial, aos Profs. Alexandre Cavagis, Newman Ribeiro Simões, Dra. Inés Joekes e Dra. Suzanne Rath por estimularem meu espírito crítico e, acima de tudo, pela grande amizade.

Aos amigos de ontem e hoje do Grupo de Espectrometria, Preparo de

Amostras e Mecanização (GEPAM): Adriana, Alessandra, Aline Klassen, Aline Lopes, Américo, Ana Cristi, Araceli, César, Clésia, Cristiana, Edenir, Eduardo, Eraldo, Fabíola, Geraldo, Jerusa, Luciana, Madson, Marcelo, Nathália e Pedro, por constituírem um ótimo ambiente de trabalho, e por agirem como irmãos nos momentos de dificuldade.

À Profa. Dra. Anne Hélène Fostier, ao Prof. Dr. José Alberto Fracassi da Silva, aos colegas André, Andrey, Danilo, Gabriela, Gyda, Janaína, Joselito, Paula, Priscila, Socorro, Thaís e Vanessa pelo ótimo convívio e pela ajuda em certos momentos. Ao Roberto Nicihoka pela adaptação fundamental à execução do trabalho.

À minha mãe Maria Helena por me mostrar o que é amor, carinho e compreensão. Ao meu pai Antonio Marco por me mostrar o que é integridade, seriedade e persistência. Ao meu irmão André por mostrar o que é amizade, companheirismo e cumplicidade. Aos meu primos Gustavão, Junico e Zé pelo total apoio. À toda minha família por estar sempre presente em todos os momentos e por me colocar no caminho certo.

A todos os amigos de Universidade e, em especial aos "Discípulos de Kadu" (Carolina, Claudine, Diego, Eduardo, Flávia, Kadu e Sabrina), por me desviarem do caminho certo. Aos amigos Büll, Camila, Cris e Vivian pelo carinho e compreensão. Aos amigos Áureo, Baiano, Fábio, Fialho, Guilherme e Liza pelo convívio, pelos ótimos momentos juntos e por constituírem uma famíla em Campinas. A todos os amigos e colegas.

À Nossa Senhora Aparecida, Santo Expedito, Santo Antonio, São Benedito e São Bento, pelas interceções nos momentos de dificuldade.

Enfim, a todos aqueles que posso ter me esquecido e que, de alguma maneira, contribuíram à realização deste trabalho, bem como à minha formação pessoal e profissional.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Marcel Luis Brancalion

Brasileiro, Natural de Piracicaba - SP, 23/03/1983.

E-mail: mbrancalion@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

02/2005 - 12/2006 **Mestrado em Química - Química Analítica**

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, Brasil.

03/2001 - 01/2005 **Bacharelado em Química - Modalidade Tecnológica**

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, Brasil.

PRÊMIO

29/01/2005 **Prêmio Lavoisier - Melhor Aluno do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

Conselho Regional de Química IV Região - CRQ-IV, São Paulo - SP, Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGO PUBLICADO

Brancalion, M.L.; Arruda, M.A.Z.; *"Evaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for Cd determination by TS-FF-AAS"*, **Microchim. Acta**, **2005**, *150*, 283-290.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. Berger, S.B.; Cavalli, V.; **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; Giannini, M.; *"Enamel calcium loss after 35% hydrogen peroxide treatment"*, Adhesion, Ceramics and Bleaching - a critical evaluation, Academy of Dental Materials, São Paulo - SP, 23-25/10/2006. Resumo: **Proceedings of Conference - ADM**, **2006**, *v. 20*, p. 168.

2. Berger, S.B.; Cavalli, V.; **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; Giannini, M.; *"Enamel calcium loss after 35% hydrogen peroxide treatment"*, IV International Dental Meeting - UNICAMP, XIII

Dental Meeting of Piracicaba, Faculdade de Odontologia de Piracicaba - FOP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Piracicaba - SP, 06/10/2006. Resumo: **Braz. J. Oral Sci.**, **2006**, *v. 5*, p. 1145.

3. Cavalli, V.; Rodrigues, L.K.; Paes-Leme, A.F.; Soares, L.E.; Martin, A.A.; **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; Giannini, M.; *"Chemical and mineral evaluation on sound and early caries enamel submitted to different bleaching treatments"*, 23rd Annual SBPqO Meeting, Sociedade Brasileiro de Pesquisa Odontológica - SBPqO, Atibaia - SP, 04-06/09/2006. Resumo: **Braz. Oral Res.**, **2006**, *v. 20*, p. 20.

4. **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; *"Estudo preliminar das variáveis físicas fundamentais à formação do spray térmico na técnica TS-FF-AAS para a determinação de cádmio"*, 13º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica, 1º CIAQA - Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense - UFF, Niterói - RJ, 12-16/09/2005.

5. **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; *"Estudo da eficiência de mini-frascos de polipropileno (PP) na decomposição de plantas medicinais para a determinação de Co"*, XII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Pró-Reitoria de Pesquisa - PRP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 22-23/09/2004.

6. **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; *"Evaluation of medicinal plants decomposition efficiency by employing mini-vials for cadmium determination using TS-FF-AAS"*, Trends in Sample Preparation 2004, Institut für Analytische Chemie und Radiochemie - ACRC (Institute of Analytical Chemistry and Radiochemistry), Technische Universität Graz - TUGraz (Graz University of Technology), Graz, Áustria, 04-07/07/2004. Resumo: **Book of Abstracts - TSP2004**, **2004**, p. 46.

7. **Brancalion, M.L.**; Arruda, M.A.Z.; *"Avaliação da eficiência da decomposição de amostras de fitoterápicos com o emprego de mini-frascos para a determinação de Cd"*, XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Pró-Reitoria de Pesquisa - PRP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 25-26/09/2003.

OUTRAS PRODUÇÕES

01/2004 - 10/2004 **Projeto de Conclusão de Curso**

Título: *"Síntese de nylon na forma do copolímero PA-6,6, PA-6,4 em diferentes proporções"*. Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti. Supervisor: Prof. Dr. José Fernando Gregori Faigle. Instituto de Química - IQ, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, Brasil, Apoio: Rhodia do Brasil.

01/2002 - 01/2004 **Iniciação Científica**

Título: *"Avaliação da eficiência da decomposição de amostras de fitoterápicos com o emprego de mini-frascos para a determinação de Cd e Co"*. Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda. Instituto de Química - IQ, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, Brasil, Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE ASPECTOS CONFIGURACIONAIS E ANALÍTICOS DA TÉCNICA TSFFAAS

Autor: Marcel Luis Brancalion

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Nesta Dissertação foi avaliado o mecanismo de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS (*Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) via filmagens com altas velocidades de aquisição, relacionando estes aspectos com os resultados analíticos obtidos para o elemento Cd. Para isso foram utilizadas uma câmera com arranjos CCD operando à velocidade de 1000 qps (1/1000 s) e outra com sensores CMOS à taxa de até 18000 qps (1/18000 s), observando pela primeira vez que o mecanismo de formação do *spray* é bastante distinto daqueles já descritos na literatura. Operando em baixa pressão de bombeamento (*ca.* 0,15 MPa), os efeitos térmicos se sobressaem à componente mecânica (propulsão) na formação do *spray* térmico, de modo que o mesmo se apresenta na forma de pequenos jatos sendo ejetados pelo capilar cerâmico (320 ± 50 pulsos/s e velocidades *ca.* 40 km h^{-1}), em meio a uma grande fase gasosa, resultado da alta eficiência de vaporização, bem como do efeito de Leidenfrost.

Os aspectos configuracionais foram utilizados de maneira satisfatória para explicar os resultados analíticos obtidos mediante a avaliação dos diversos parâmetros que regem a técnica, baseadas na determinação de Cd. Foram otimizadas as variáveis

físicas: vazão da solução carregadora (0,4 mL min^{-1}), volume da alça de amostragem (200 µL), vazão de água no nebulizador (2-4 mL min^{-1}), vazão de acetileno/ar na chama (1,0/6,0 L min^{-1}), diâmetro interno do capilar cerâmico (0,5 mm) e geometria do forno atomizador (sem furação). Foi avaliada ainda, a variável química, alterando a composição da solução carregadora com o uso de misturas binárias entre água e ácidos inorgânicos, água e solventes orgânicos e soluções aquosas de surfactante. As condições otimizadas foram HNO_3 10% (v/v), HCl 5% (v/v), C_2H_5OH 10% (v/v), CH_3CN 50% (v/v) e Triton® X-100 0,5% (v/v), a partir das quais se obteve uma faixa linear até 20,0 µg L^{-1} e limites de quantificação (LQ) entre 0,8 e 1,8 µg L^{-1}, representando ganhos analíticos significativos com relação à técnica GFAAS, sistemas de concentração e à TSFFAAS operando a altas pressões. Os ganhos são normalmente creditados à alta eficiência de vaporização proporcionada.

A validação dos métodos foi realizada com os materiais certificados (CRM) *Bovine liver* (NIST 1577b), *Trace elements in plankton* (BCR 414) e *Trace elements in rye grass* (BCR 281), e aceita pelos testes estatísticos t e F para as diferentes soluções carregadoras avaliadas. Por fim, foi proposta uma nova estratégia de trabalho com a técnica, baseada no fluxo contínuo, resultando em ganhos em termos de simplicidade e LQ (0,5 µg L^{-1}), porém com a limitação de não poder ser aplicado a sistemas de concentração *on-line*.

ABSTRACT

EVALUATION OF CONFIGURATIONAL AND ANALYTICAL ASPECTS OF THE TSFFAAS TECHNIQUE

Author: Marcel Luis Brancalion

Adviser: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Co-Adviser: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

This work evaluated the mechanism of the thermospray formation on the TSFFAAS technique (Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry), using high-speed cameras and relating the obtained films to the analytical aspects for Cd determination. For such purpose, a CCD camera operating at 1000 fps (shutter: 1/1000 s) acquisition speed and a CMOS one, operating up to 18000 fps (1/18000 s) speed, were used, allowing the observation, firstly reported, that the thermospray formation mechanism related to this thechnique is quite different of the another ones already discribed in the literature. Working at low pumping pressures (*ca.* 0.15 MPa), thermal effects are more pronounced that mechanical ones (pumping propulsion) on the thermospray formation, so that it is composed of small jets being ejected from the ceramic capillary (320 ± 50 pulses/s and *ca.* 40 km h^{-1}), amid a great gasous phase, which is the result of the high efficiency vaporization process inside the capillary tip, as well as the Leidenfrost effect.

The configurational aspects were satisfactorily utilized to explain the analytical results obtained for the evaluation of different parameters guiding the technique, based on the Cd determination. Physical variables were optimized: carrier

flow rate (0.4 mL min^{-1}), loop volume (200 μL), water of nebulizer flow rate (2-4 mL min^{-1}), acetylene/air flow rates (1.0/6.0 L min^{-1}), ceramic capillary inner diameter (0.5 mm) and furnace atomizer furnace (without holes). It was still evaluated the chemical variable, changing the carrier composition, by using binary mixtures of water and inorganic acids, water and organic solvents and surfactant aqueous solutions. The optimized conditions were 10% (v/v) HNO_3, 5% (v/v) HCl, 10% (v/v) C_2H_5OH, 50% (v/v) CH_3CN and 0.5% (v/v) Triton® X-100, being obtained a linear range up to 20.0 μg L^{-1} and limits of quantification (LOQ) between 0.8 and 1.8 μg L^{-1}, representing significant analytical features when compared to the GFAAS technique, concentration systems and to the TSFFAAS technique operating at high pressures. The improvements are usually credited to the high efficiency vaporization.

The validation of the proposed methods was made using the certifed reference materials (CRM) Bovine liver (NIST 1577b), Trace elements in plankton (BCR 414) and Trace elements in rye grass (BCR 281), being acepted by the t and F statistical tests for those different carriers evaluated. Finally, it was proposed a strategy based on continuous flow when working with TSFFAAS, which resulted improvements in terms of simplicity and LOQ (0.5 μg L^{-1}); however, such strategy is not applied for online concentration systems.

SUMÁRIO

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS.....xxiii
LISTA DE FIGURAS.....xxvi
LISTA DE QUADROS.....xxxiv
LISTA DE TABELAS.....xxxv
1. INTRODUÇÃO.....1
1.1. HIPÓTESE E OBJETIVO.....3
2. SÍNTESE TEÓRICA E HISTÓRICA.....4
2.1. CÁDMIO E SUA TOXICIDADE.....4
2.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS).....5
2.3. ATOMIZAÇÃO EM FORNOS, *SPRAY* TÉRMICO E BIFFAAS.....6
2.4. TSFFAAS - *THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*.....9
2.5. CÁDMIO E A ATOMIZAÇÃO EM CHAMAS.....12
2.6. AQUISIÇÃO DE IMAGENS.....14
2.7. IMAGENS DIGITAIS E ESCALA DE CINZA.....18
2.8. PROCESSAMENTO DE IMAGENS E OPERAÇÕES COM INTENSIDADE DE CINZA.....22
2.9. FORMAÇÃO DE *SPRAYS* E AEROSSÓIS.....24
2.10. DESEMPENHO DE NEBULIZADORES POR PRESSÃO.....28
2.11. EFEITO DE LEIDENFROST.....29
3. EXPERIMENTAL.....33
3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....33
3.1.1. ESPECTRÔMETRO.....33
3.1.2. MONTAGEM PARA A TÉCNICA TSFFAAS.....33
3.1.3. MONTAGEM PARA A AQUISIÇÃO DAS IMAGENS.....35
3.1.4. MEDIDAS DA TEMPERATURA DO FORNO ATOMIZADOR.....37
3.2. ABORDAGENS DA TÉCNICA TSFFAAS.....39
3.2.1. ASPECTOS CONFIGURACIONAIS.....39

3.2.2. ASPECTOS ANALÍTICOS....40
3.2.2.1. Absorbância *versus* absorbância integrada no tempo....41
3.2.2.2. Desempenho analítico....42
3.2.2.3. Cálculo dos limites....42
3.2.2.4. Testes estatísticos e apresentação final dos resultados....43
3.3. PLANEJAMENTO DOS ESTUDOS....43
3.3.1. VARIÁVEIS FÍSICAS DA TÉCNICA....44
3.3.2. VARIÁVEL QUÍMICA DA TÉCNICA....46
3.4. DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM MATERIAIS CERTIFICADOS (CRM)....47
3.5. FLUXO CONTÍNUO: UMA NOVA ESTRATÉGIA....48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO....50
4.1. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Aspectos Configuracionais....50
4.1.1. TEMPERATURA DO TUBO: Simulando as condições analíticas....50
4.1.2. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Considerações iniciais....52
4.1.3. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Câmera com arranjos CCD....54
4.1.4. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Câmera com sensores CMOS....56
4.1.5. OPERAÇÕES COM INTENSIDADE DE CINZA: Modelo para reflexão de luz....58
4.1.6. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Ejeção dos jatos....60
4.1.6.1. Câmera com arranjos CCD: 1000 fps....60
4.1.6.2. Câmera com sensores CMOS: 1000 a 18000 fps....63
4.1.7. EVAPORAÇÃO DE GOTAS: Modelo D^2....70
4.1.8. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Evaporação durante o vôo....71
4.1.9. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Impacto na parede oposta....75
4.1.10. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Energia cinética no momento do impacto....79
4.1.11. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Evaporação das gotas e efeito de Leidentrost na parede....80
4.1.12. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Um possível descrição do fenômeno....82

4.1.13. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO *SPRAY* TÉRMICO.....84
4.2. VARIÁVEIS FÍSICAS DA TÉCNICA: Aspectos Analíticos e Configuracionais...86
4.2.1. VAZÃO DA SOLUÇÃO CARREGADORA.....86
4.2.1.1. Aspectos analíticos.....86
4.2.1.2. Aspectos configuracionais.....87
4.2.2. VOLUME DA ALÇA DE AMOSTRAGEM.....90
4.2.3. VAZÃO DE ÁGUA NO NEBULIZADOR DO ESPECTRÔMETRO.....93
4.2.4. COMPOSIÇÃO DA CHAMA: VAZÃO DOS GASES.....95
4.2.4.1. Aspectos analíticos.....95
4.2.4.2. Aspectos configuracionais.....97
4.2.5. DIÂMETRO INTERNO DO CAPILAR CERÂMICO.....101
4.2.5.1. Aspectos analíticos.....101
4.2.5.2. Aspectos confiuracionais.....102
4.2.6. FORNO ATOMIZADOR.....105
4.2.6.1. Área total de furação.....105
4.2.6.2. Diâmetro do forno atomizador.....107
4.2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS: Variáveis físicas.....108
4.3. VARIÁVEL QUÍMICA DA TÉCNICA: Aspectos analíticos e configuracionais..110
4.3.1. ÁCIDOS INORGÂNICOS: Ácido nítrico (HNO_3) e Ácido clorídrico (HCl).111
4.3.1.1. Aspectos analíticos.....111
4.3.1.2. Aspectos configuracionais.....112
4.3.2. SOLVENTES ORGÂNICOS: Etanol (C_2H_5OH) e Acetonitrila (CH_3CN).....114
4.3.2.1. Aspectos analíticos.....114
4.3.2.2. Aspectos configuracionais.....115
4.3.3. SOLUÇÕES DO SURFACTANTE Triton® X-100.....118
4.3.3.1. Aspectos analíticos.....118
4.3.3.2. Aspectos configuracionais.....119
4.3.4. FURAÇÃO DO FORNO ATOMIZADOR: Novas informações.....121
4.3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS: Variável química.....123
4.4. DESEMPENHO DA TÉCNICA.....125
4.4.1. CURVAS ANALÍTICAS E FIGURAS DE MÉRITO.....125

4.4.2. DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM MATERIAIS CERTIFICADOS (CRM).....127
4.5. FLUXO CONTÍNUO: Uma nova estratégia.....128
5. CONCLUSÕES.....131
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....134
ANEXO A.....141
ANEXO B.....147
ANEXO C.....153

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

NOMENCLATURA

A Área.

AA Sinal analítico de absorbância, em inglês: *Atomic absorption*.

AAS *Atomic absorption spectrometry*, do inglês: Espectrometria de absorção atômica.

BG Sinal proveniente da radiação de fundo, do inglês: *Background*.

BIFFAAS *Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry*.

BPP *Bits-per-pixel*.

ca. Cerca de.

CCD *Charge coupled device*, do inglês: Dispositivo de carga acoplada.

CMOS *Complementary metal-oxide semiconductor*, do inglês: Semicondutor óxido-metálico complementar.

comp. Comprimento.

CRM *Certified reference material*, do inglês: Material certificado de referência.

D(t) Variação do diâmetro da gota em função do tempo.

d Diâmetro; m.

d.e. Diâmetro externo.

d.i. Diâmetro interno.

E Transferência de massa por evaporação.

EDX *Energy dispersive X-ray*, do inglês: Energia dispersiva de raios X

ETAAS *Electrothermal atomic absorption spectrometry*, do inglês: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

F Parâmetro estatístico F.

F Vazão volumétrica; $m^3\ s^{-1}$.

FAAS *Flame atomic absorption spectrometry*, do inglês: Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.

FIA *Flow injection analysis*, do inglês: Análise por injeção em fluxo.

GFAAS *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*, do inglês: Espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite.

H Entalpia; $kJ\ mol^{-1}$.

HG *Hydride generation*, do inglês: Geração de hidretos.

I Intensidade de cinza, do inglês: *Graylevel*; número real entre 0 e 255.

HPLC *High performance liquid chromatography*, do inglês: Cromatografia líquida de alta eficiência.

ICP *Inductively coupled plasma*, do inglês: Plasma acoplado indutivamente.

ICPOES	*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, do inglês: Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.
K	Energia cinética.
l	Comprimento do furo.
LC	*Liquid chromatography*, do inglês: Cromatografia líquida.
LD	Limite de detecção.
LQ	Limite de quantificação.
m	Massa.
$m(t)$	Massa variável no tempo.
M	Massa molar.
MS	*Mass spectrometry*, do inglês: Espectrometria de massas.
n	Número de mols.
N	Número total de réplicas.
OD	*Optical density*, do inglês: Densidade óptica; adimensional.
P	Potência de luz.
Δp	Variação de pressão; Pa.
Q	Transferência de energia térmica (calor).
qps	Quadros por segundo.
r	Coeficiente de correlação linear.
r	Raio.
R	Reflectância; adimensional.
s	Estimativa do desvio padrão.
SMD	*Sauter mean diameter*, do ingês: Diâmetro médio de Sauter; m.
SPE	*Solid-phase extraction*, do inglês: Extração em fase sólida.
T	Temperatura absoluta; K.
t	Parâmetro estatístico t de Student.
t	Tempo.
Δt	Diferença de tempo entre os jatos líquidos; ms.
TSFFAAS	*Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*.
x	Variável de interesse.
$\overline{x}$	Valor médio.
y	Posição espacial.
Ø	Diâmetro de um orifício.
-	Acoplamento entre técnicas.
ε	Resistividade elétrica.
λ	Constante de evaporação.
μ	Viscosidade dinâmica; kg m^{-1} s^{-1}.
ν	Viscosidade cinemática; m^2 s^{-1}.
ρ	Densidade; kg m^{-3}.
σ	Tensão superficial; kg s^{-2}.
υ	Velocidade; m s^{-1}.

SUBSCRITO

(k,j)	Posicionamento de um *pixel* em uma imagem (linha, coluna).
0	Nulo, preto aparente.
100	Total, branco aparente.
br	Branco da amostra.
C	Processo de condução.
fon	Fonte de luz.
G	Fase gasosa.

i	Inicial.	*R*	Processo de radiação.
K	Processo de convecção.	*ref*	Refletido.
L	Fase líquida.	*superf*	Superfícies.
O	Orifício do nebulizador.	*vap*	Processo de vaporização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da técnica BIFFAAS. **C:** Solução carregadora, **B:** Bomba de HPLC, **I:** Válvula de injeção, **F:** Filtro de 3 µm, **CM:** Capilar metálico 3,0 cm *x* 50 µm (comp. *x* d.i.), **J:** Jato líquido e **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama. Adaptação da figura de Gáspár e Berndt [10].....8

Figura 2. Representação esquemática da técnica TSFFAAS. **C:** Solução carregadora, **A:** Auto-amostrador, **B:** Bomba peristáltica, **CC:** Capilar cerâmico 10,0 cm *x* 500 µm (comp. *x* d.i.) e **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama. Figura adaptada de Gáspár e Berndt [11].....10

Figura 3. Evolução da produção científica relacionada à técnica TSFFAAS em termos do número total de publicações (−●−) e citações (···■···). Dados obtidos na base de dados *Web of Science* do *Institute for Scientific Information (ISI)* referentes às buscas com os termos "TSFFAAS" e "TS-FF-AAS".....11

Figura 4. Representação esquemática do processos físico-químicos mais importantes possíveis na chama. A maioria deles é resultado direto da energia térmica proveniente da combustão (*E*). Figura adaptada de Welz [5].....13

Figura 5. Representação esquemática da aquisição, digitalização e exibição de uma imagem. A luz refletida no objeto passa por um sistema de lentes e sensibiliza as unidades do arranjo CCD, gerando pequenas tensões elétricas. Este sinal analógico (SA) é convertido em um sinal digital (SD) na placa de aquisição de imagens (conversor A/D). A imagem gerada, agora no domínio digital, é armazenada em dispositivos de memória ou, então, pode ser reconvertida em corrente elétrica (SA) nas placas de imagens (conversor D/A) e, assim, ser exibida em um monitor de vídeo.....16

Figura 6. Representação esquemática da aquisição e exibição de uma imagem. A luz refletida no objeto passa por um sistema de lentes e sensibiliza as unidades dos sensores CMOS, gerando sinais digitais que são amplificados e transmitidos por um conjunto de transistores (SD). A imagem no domínio digital pode ser armazenada em dispositivos de memória ou, então, pode ser convertida em corrente elétrica (SA) nas placas de imagens (conversor D/A) e, assim, ser exibida em um monitor de vídeo.....17

Figura 7. Representação esquemática de uma imagem digitalizada, com algumas de suas propriedades e limitações. A dimensão d na imagem mantém uma proporção proporcional calibrável com a dimensão D real.....19

Figura 8. Representação das 256 variações na escala de intensidade de cinza (*Graylevel*),

identificadas de 0 a 255, para imagens de 8 BPP.....23

Figura 9. Etapas do processo de desintegração de um líquido.....25

Figura 10. Representação esquemática do processo de nebulização em duas etapas: nebulização primária com a formação de gotas maiores, de acordo com o nebulizador utilizado, e nebulização secundária com a desintegração em gotas menores devido à ação do meio de gasoso de dispersão.....27

Figura 11. Representação esquemática do efeito de Leidenfrost: a gota fica "protegida" da superfície quente pela camada de vapor superaquecido.....30

Figura 12. Representação dos processos de transferências de energia térmica (calor) e de massa, postulados para o efeito de Leidenfrost.....31

Figura 13. Tempo total de evaporação de uma gota à temperatura T_1 sobre uma superfície aquecida (T_2).....32

Figura 14. Montagem para a técnica TSFFAAS: o capilar cerâmico **(a)** é inserido, por um orifício frontal, no forno atomizador **(b)** aquecido sobre o queimador de um espectrômetro de FAAS **(c)**.....35

Figura 15. Representação esquemática do sistema em fluxo na montagem para a técnica TSFFAAS: **C:** Solução carregadora, **A:** Amostra ou solução padrão, **B:** Bomba peristáltica, **I:** Injetor/comutador em linha, **D:** Descarte, **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama do queimador.....35

Figura 16. Representação esquemática da montagem utilizada para a aquisição e tratamento das imagens do *spray* térmico. As letras indicam os componentes individuais, explicados na Tabela 2.....35

Figura 17. Posições de medida da temperatura da parede externa do forno atomizador, para o mesmo preparado para as condições de medida analítica **(a)** e adaptado às filmagens **(b)**.38

Figura 18. Sinais analíticos de absorbância (AA) e sinal de fundo (BG) obtidos para uma solução de Cd 12,0 μg L^{-1} na condição inicial, apresentados na freqüência de 2 Hz.....41

Figura 19. Dimensões do forno atomizador confeccionado em liga metálica de níquel 99,1% (m/m) e, em destaque, as diferentes áreas de furação para a entrada parcial da chama.....45

Figura 20. Representação esquemática do sistema com fluxo contínuo na montagem para a técnica TSFFAAS: **A:** Amostra ou solução padrão, **B:** Bomba peristáltica, **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama do queimador.....48

Figura 21. Variação da temperatura ao longo dos fornos atomizadores: preparado para a condição de medida analítica (−●−) e adaptado às filmagens (···■···). A imagem do forno

ilustra a condição de medida analítica.....51

Figura 22. Primeira imagem da formação do *spray* térmico formado dentro do forno aquecido, obtida com o auxílio de um espelho e uma câmera fotográfica digital de baixa resolução. A seta indica o jato sendo formado.....52

Figura 23. Imagem de um *spray* mecânico à temperatura ambiente, obtida com a câmera CCD, iluminação externa de 300W a uma taxa de 500 qps.....53

Figura 24. Imagem do *spray* térmico (1,0 mL min^{-1}) obtida com a câmera CCD, iluminação externa de 300W a uma taxa de 1000 qps.....53

Figura 25. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evolução de um jato sendo ejetado do capilar cerâmico **(a)** e o seu impacto com a parede oposta do forno atomizador **(b)**. As imagens foram obtidas com a câmera CCD a uma taxa de aquisição de 1000 qps, tempo de abertura do obturador de 1/1000 s e sem iluminação externa.....55

Figura 26. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evolução do jato sendo ejetado do capilar cerâmico **(a)** e o seu impacto com a parede oposta do forno atomizador **(b)**. As imagens foram obtidas com a câmera CMOS a uma taxa de 3000 qps, tempo de abertura do obturador de 1/3000 s e sem iluminação externa.....57

Figura 27. Imagens obtidas com a câmera CCD e regiões delimitadas para as medidas de reflectância com intensidade de cinza. As caixas amarelas, vermelhas e azuis definem, respectivamente, os parâmetros I, I_{100} e I_0.....59

Figura 28. Imagem obtida com a câmera CMOS e regiões delimitadas para as medidas de reflectância com intensidade de cinza. As caixas amarelas, vermelhas e azuis definem, respectivamente, os parâmetros I, I_{100} e I_0.....60

Figura 29. Três seqüências de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1} otidas com a câmera CCD a 1000 qps e 1/1000 s, onde se observa a ejeção dos jatos do capilar cerâmico. As seqüências mostram os diferentes tempos de duração dos pulsos.....61

Figura 30. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem realizada com a câmera CCD (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir da ejeção dos jatos do capilar cerâmico. A caixa vermelha determina o sinal de fundo, enquanto as letras (A-D) indentificam os diferentes comportamentos apresentados.....62

Figura 31. Exemplos dos diferentes comportamentos apresentados para a ejeção dos jatos líquidos do capilar cerâmico. As letras **(A-C)** correspondem aos pulsos identificados na Figura 30.....63

Figura 32. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção dos jatos. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS à taxas de aquisição de 1000 qps **(a)**, 3000 qps **(b)**, 6000 qps **(c)**, 10000 qps **(d)** e 18000 qps **(e)**, com tempo de abertura do obturador de 1/taxa.....64

Figura 33. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção dos jatos. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS à taxas de aquisição de 3000 qps com tempos de abertura do obturador de 1/3000 s **(a)**, 1/10000 s **(b)** e 1/15000 s **(c)**.....65

Figura 34. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 6000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/6000 s.....66

Figura 35. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção das porções líquidas. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....67

Figura 36. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir da ejeção dos jatos. As informações foram obtidas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....68

Figura 37. Calibração espacial da ejeção líquida por meio da imagem obtida com a câmera CMOS a 18000 qps e 1/18000 s.....69

Figura 38. Distribuição do número de ocorrências das diferenças de tempo (Δt) entre os sinais referentes às ejeções líquidos.....70

Figura 39. Representação dos processos de transferências de energia térmica (calor) e de massa, postulados para o modelo D^2 de evaporação de gotas.....71

Figura 40. Variação da temperatura ao longo do forno atomizador com um fluxo de água a 0,4 mL min^{-1}: parede externa do forno (—●—) e gases internos (···■···).....72

Figura 41. Exemplo do processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro (D). As imagens foram obtidas com a câmera CCD operando a 1000 qps e 1/1000 s e à vazão de água de 1,5 mL min^{-1}.....73

Figura 42. Exemplo de uma curva obtida para o processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro quadrático (D^2). As imagens foram obtidas usando a câmera CCD a 1000 qps e 1/1000 s à vazão de água de 1,5 mL min^{-1}.....73

Figura 43. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evaporação das porções líquidas durante o vôo. Filmagens

realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000s.....74

Figura 44. Exemplo de uma curva obtida para o processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro quadrático (D^2). As imagens foram obtidas usando a câmera CMOS a 18000 qps e 1/18000 s à vazão de água de 0,4 mL min^{-1}. 75

Figura 45. Três seqüências de imagens da formação do *spray* térmico com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa o impacto na parede oposta do tubo. As seqüências mostram os diferentes tempos de duração dos jatos.....76

Figura 46. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir do impacto na parede oposta do tubo. A caixa vermelha determina o sinal de fundo, enquanto as letras (A-D) indentificam os diferentes comportamentos apresentados.....77

Figura 47. Exemplos dos diferentes comportamentos apresentados para o impacto na parede oposta do forno. As letras **(A-C)** conrrespondem aos pulsos identificados na Figura 45.....77

Figura 48. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa impactos sucessivos das porções líquidas na parede do forno atomizador. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 3000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/3000 s.....78

Figura 49. Evolução espacial do pulso líquido ao longo do tempo.....80

Figura 50. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa o ricocheteamento das gotas na parede do forno atomizador após o impacto do jato. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.....81

Figura 51. Representação esquemática do processo de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS, dividido em diferentes etapas no tempo *t*, como explicado ao longo do texto.. .83

Figura 52. Influência da vazão da solução carregadora na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....87

Figura 53. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da vazão da solução carregadora: 0 (—■—), 0,1 (···●···), 0,3 (···▲···), 0,5 (—▼—), 1,0 (—◆—), 1,5 (—◄—) e 2,0 mL min^{-1} (—►—).....88

Figura 54. Sinais de reflectância para as vazões de 0,1 **(a)**, 0,4 **(b)**, 1,0 **(c)** e 1,5 mL min^{-1} **(d)**. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CCD à velocidade de aquisição de

1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.....89

Figura 55. Incidência das ejeções para as vazões de 0,1 **(a)**, 0,4 **(b)**, 1,0 **(c)** e 1,5 mL min^{-1} **(d)**. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s. † À vazão de 1,5 mL min^{-1} ocorre um fluxo quase contínuo de líquido.....89

Figura 56. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 µg L^{-1} para diferentes volumes da alça de amostragem, em µL.....91

Figura 57. Influência do volume da alça de amostragem na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....92

Figura 58. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação do volume da alça de amostragem: 50 (—■—), 100 (···●···), 200 (···▲···), 300 (—▼—), 500 (—◆—) e 1000 µL (—◀—).....92

Figura 59. Influência da vazão de água no nebulizador do espectrômetro na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....94

Figura 60. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da vazão de água no nebulizador do espectrômetro: 0 (—■—), 1 (···●···), 2 (···▲···), 3 (—▼—), 5 (—◆—) e 10 mL min^{-1} (—◀—).....94

Figura 61. Influência da vazão de acetileno (gás combustível) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···), com uma vazão de 10,0 L min^{-1} de ar (gás comburente).....96

Figura 62. Influência da vazão de ar (gás comburente) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···), com uma vazão de 1,0 L min^{-1} de acetileno (gás combustível).....96

Figura 63. Influência da vazão dos gases componentes da chama (acetileno e ar) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (variando de 0,114 a 0,154 s L μg^{-1}) **(a)** e comportamento esperado para uma dependência exclusiva da vazão total dos gases **(b)**.....97

Figura 64. Variação da temperatura média do forno (de 945 a 1030 ºC) mediante a variação da vazão dos gases componentes da chama (acetileno e ar).....98

Figura 65. Forno atomizador aquecido sobre a chama nas condições oxidante **(a)** e redutora

(b), respectivamente, às vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 e 4,0/6,0 L min^{-1}.....99

Figura 66. Sinais de reflectância para as vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 **(a)** e 4,0/6,0 L min^{-1} **(b)**, condições respectivamente oxidante e redutora. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CCD à velocidade de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.....99

Figura 67. Incidência dos jatos para as vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 **(a)** e 4,0/6,0 L min^{-1} **(b)**, condições respectivamente oxidante e redutora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....100

Figura 68. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 µg L^{-1} para capilares cerâmicos com diferentes diâmetros internos: 0,5, 1,0 e 1,5 mm.....101

Figura 69. Influência do diâmetro interno do capilar cerâmico na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....102

Figura 70. Sinais de reflectância para capilares cerâmicos com diâmetro interno de 0,5 **(a)** e 1,5 mm **(b)**. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera baseada no arranjo de CCD à velocidade de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s. 103

Figura 71. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação do diâmetro interno do capilar cerâmico: 0,5 (—■—), 1,0 (···●···) e 1,5 mm (···▲···).....104

Figura 72. Influência da área total de furação do forno atomizador na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....106

Figura 73. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da área total de furação do forno atomizador: 0 (—■—), 19 (···●···), 43 (···▲···), 67 (···▼···), 91 (···◆···) e 115 mm^2 (···◀···).....106

Figura 74. nfluência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1}, pela variação do diâmetro interno do forno atomizador de acordo com a área total de furação do mesmo: 0 (▭) e 19 mm^2 (▨).....108

Figura 75. Variação da temperatura ao longo da parede externa do forno atomizador operando nas condições otimizadas (variáveis físicas) com a utilização de HNO_3 10% (v/v) como solução carregadora.....110

Figura 76. Utilização de misturas binárias entre água e os ácidos nítrico **(a)** e clorídrico **(b)** como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (−●−) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....111

Figura 77. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e ácido nítrico 10% (v/v) **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....113

Figura 78. Utilização de misturas binárias entre água e os solventes orgânicos etanol **(a)** e acetonitrila **(b)** como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (−●−) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....115

Figura 79. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e acetonitrila 50% (v/v) **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....117

Figura 80. Utilização de soluções aquosas do surfactante Triton® X-100 como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (−●−) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).....118

Figura 81. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e solução aquosa de Triton® X-100 0,5% (v/v) - 8,2 mmol L^{-1}, **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.....119

Figura 82. Influência da área total de furação do forno atomizador, 0 (□) e 19 mm^2 (▨), na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1}, utilizando diferentes soluções carregadoras: água, ácido nítrico 10% (v/v) - 1,4 mol L^{-1}, ácido clorídrico 5% (v/v) - 0,6 mol L^{-1}, etanol 10% (v/v), acetonitrila 50% (v/v) e Triton® X-100 0,5% (v/v) - 0,9 mmol L^{-1}.....122

Figura 83. Imagens representativas das ejeções obtidas para as diferentes soluções carregadoras: água **(a)**, HNO_3 10% (v/v) **(b)**, CH_3CN 50% (v/v) **(c)** e Triton® X-100 0,5% (v/v) **(d)**. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 3000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/3000 s.....124

Figura 84. Curva analítica para Cd nas condições otimizadas utilizando água como solução carregadora.....125

Figura 85. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 µg L^{-1}, nas condições otimizadas para água, utilizando diferentes volumes da alça de amostragem, em µL.....128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Aplicações da técnica TSFFAAS para análise de diversas amostras.....11

Quadro 2. Comparação entre as principais características e propriedades dos sistemas de aquisição baseados em arranjos CCD e sensores CMOS.....18

Quadro 3. Classes de imagens mais utilizadas, de acordo com o número de cores definidas pelos bits (BBP) da imagem.....21

Quadro 4. Principais tipos de nebulizadores representados esquematicamente e descrição de seus funcionamentos.....26

Quadro 5. Exemplos de equações empíricas definidas para o cálculo do diâmetro médio de Sauter (*SMD*) para nebulizadores com um único orifício plano.....29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da liga metálica utilizada para a confecção do forno atomizador….34

Tabela 2. Descrição dos componentes individuais utilizados na aquisição, digitalização e tratamento das imagens do *spray* térmico (complemento da Figura 16).....36

Tabela 3. Velocidades de aquisição das imagens utilizadas com tempo de abertura do obturador de 1/taxa para as filmagens com a câmera com sensores CMOS e suas aplicações 40

Tabela 4. Comparação das figuras de mérito obtidas para a utilização da absorbância e da absorbância integrada no tempo como respostas analíticas, para o elemento Cd.....41

Tabela 5. Variáveis físicas estudadas e suas condições avaliadas analítica e configuracionalmente.....44

Tabela 6. Variável química estudada (solução carregadora) e suas condições avaliadas analítica e configuracionalmente. Quando possível, as concentrações foram também apresentadas em mol L^{-1}.....46

Tabela 7. Comparação das principais condições operacionais entre um *spray* térmico convencional utlizado em AAS e as diferentes abordagens da técnica TSFFAAS.....85

Tabela 8. Condições otimizadas das variáveis físicas avaliadas e sensibilidades analíticas obtidas para Cd (2,0 a 20,0 μg L^{-1}).....109

Tabela 9. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações dos ácidos inorgânicos avaliados como solução carregadora.....112

Tabela 10. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações dos solventes orgânicos avaliados como solução carregadora.....116

Tabela 11. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações das soluções aquosas do surfactante Triton® X-100 avaliadas como solução carregadora.....120

Tabela 12. Condições otimizadas das soluções carregadoras avaliadas e sensibilidades analíticas obtidas para Cd (2,0 a 20,0 μg L^{-1}).....123

Tabela 13. Limites de quantificação (LQ) obtidos para as diferentes soluções carregadoras avaliadas em suas condições otimizadas e ganhos analíticos obtidos.....126

Tabela 14. Resultados obtidos para a determinação de Cd nos materias certificados (*Bovine*

liver, *Trace elements in plankton* e *Trace elements in rye grass*) empregando diferentes soluções carregadoras.....127

Tabela 15. Comparação entre a utilização da técnica TSFFAAS baseada na injeção em fluxo e em fluxo contínuo para o elemento Cd.....129

1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações da química analítica diz respeito à determinação de elementos químicos em diferentes matrizes, uma vez que, mesmo em baixas concentrações, podem ser tóxicos aos organismos vivos. Dentre estes, alguns se destacam negativamente por serem abundantes em determinadas regiões, como o crômio em rejeitos industriais [1], por serem facilmente assimilados pelos organismos, como o mercúrio nas vias respiratórias [2] ou por se tratarem de elementos lipossolúveis, como o cádmio e o chumbo [2,3], facilmente acumulados nos organismos e na cadeia alimentar até níveis nocivos de concentração.

Neste contexto, existe uma série de técnicas analíticas destinadas à determinação de baixas concentrações dessas espécies químicas em diversas matrizes, baseadas principalmente nas suas propriedades espectroquímicas ou eletroquímicas. Dentro do primeiro grupo, se destaca a espectrometria de absorção atômica (AAS) e, em especial, aquela baseada na atomização em chama (FAAS), devido à sua simplicidade, robustez, baixos custos relativos (aquisição e manutenção) e por possuir boa seletividade [4,5]. No entanto, uma limitação desta técnica se caracteriza no fato de, muitas vezes, não possuir a sensibilidade adequada.

Com o intuito de melhorar essa caracterísitica, aproveitando parte das vantagens já proporcionadas pela FAAS, foram propostas novas técnicas baseadas em tubos posicionados sobre a chama, que atuam como diferentes atomizadores [6]. Nesses casos, a melhora em termos de detectabilidade é creditada a uma maior disponibilidade de átomos do(s) elemento(s) de interesse no caminho óptico do sistema de detecção, resultado direto de aprisionamento atômico[1] [7], concentração

1 Aprisionamento atômico: em inglês, *Atomic trapping*.

por geração de hidretos (HG-AAS) [8,9] e sistemas nebulizadores totais com maior eficiência de atomização (BIFFAAS e TSFFAAS) [10,11], que permite, ainda, o aumento de sua potencialidade com o uso de métodos de concentração [12,13].

Dentre a última classe descrita, destaca-se a técnica TSFFAAS, que se baseia na atomização das espécies via formação de um *thermospray*[2,3] (TS) na extremidade de um capilar inserido em um tubo aquecido (FF) na chama de um espectrômetro de absorção atômica (FAAS), que atua como o sistema de nebulização total [11]. Essa proposta foi resultado de uma simples combinação entre a espectrometria de absorção atômica com atomização em fornos aquecidos [6] e a eficiente nebulização via formação de *sprays* térmicos, já utilizada na inserção de amostras em outras técnicas como ICPOES [14,15] e espectrometria de massas [16], bem como, ainda, no acomplamento de diferentes técnicas, como LC-MS [17], ICP-MS [18,19], dentre outras aplicações [20,21].

O processo de vaporização do líquido no *spray*, em sua concepção inicial, era baseado em uma grande variação de pressão do líquido, onde se trabalhava com bombas de alta pressão em sistemas de fluxo [22-26]. Com essa configuração o *spray* foi extensivamente estudado, principalmente com relação às aplicações na área de espectrometria de massas (MS) [15,17]. No entanto, observou-se que no sistema TSFFAAS adaptado sobre um queimador de FAAS, mesmo a baixas pressões, seria possível formar o *spray* e aproveitar os benefícios da eficiente nebulização obtida para a detecção por AAS [12,13,27-31].

2 *Thermospray*: do inglês, *Spray* térmico.
3 *Spray* é definido como um conjunto de gotas dispersas em uma fase gasosa contínua.

1.1. HIPÓTESE E OBJETIVO

Como as condições de operação diferiam grandemente daquelas empregadas nos *sprays* térmicos convencionais, levantou-se a hipótese de que o mecanismo de nebulização fugisse àquele referente a estes processos. Assim sendo, no sentido de entender tal mecanismo e correlacioná-lo com os aspectos analíticos, teve-se como objetivos:

a) Envolver elementos de físico-química para seu entendimento;

b) Realizar filmagens em altas velocidades do evento de nebulização;

c) Correlacionar as análises das imagens com os aspectos analíticos obtidos da determinação de Cd;

d) Melhorar o desempenho da técnica à partir do estudo proposto.

2. SÍNTESES TEÓRICA E HISTÓRICA

2.1. CÁDMIO E SUA TOXICIDADE

O elemento cádmio foi primeiramente descrito em 1817 pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer, porém somente depois de muito tempo foram observados os seus efeitos tóxicos, mesmo em baixas concentrações. Ele possui ocorrência natural e é comumente obtido como "impureza" em minas de zinco, de chumbo e de cobre, na forma de sulfeto (CdS). Seus resíduos facilmente chegam às águas e solos, sendo absorvidos por plantas, entrando nas cadeias alimentares e se acumulando devido à sua alta lipofilicidade e ao seu grande tempo de meia-vida (até 30 anos). Além disso, sua alta volatilidade relativa contribui para contaminações do ar [1].

A Organização Mundial de Saúde (OMS[4]) e a Organização para Alimentos e Agricultura dos Estados Unidos[5] estabelecem o valor de 7 μg de Cd por kg de massa corpórea como o limite de absorção semanal (PTWI[6]) [2,32]. Uma vez que o meio mais eficiente de absorção do metal pelo organismo é via gastro-intestinal, deve-se ter certa atenção com o efeito cumulativo do mesmo encontrado em plantas (1 a 150 ng g^{-1}), carnes bovinas (10 a 50 ng g^{-1}) e, principalmente, em fígados bovinos, moluscos e ostras (100 a 1000 ng g^{-1}). Outra importante via de contaminação é a respiratória, acarretando na redução da eficiência dos pulmões (de 15 a 50%) [1].

Depois de absorvido, o cádmio tem boa afinidade com as correntes sangüíneas e é rapidamente distribuído em todo o corpo, se acumulando principalmente em tecidos moles, como o fígado e rins, além dos próprios pulmões (região de alta

4 OMS: do inglês, *WHO - World Health Organization*.
5 Do inglês, *FAO - Food and Agriculture Organization of United States*.
6 PTWI: do inglês, *Provisional tolerable weekly intake*.

absorção). Isso gera uma série de disfunções nesses órgãos, chegando até a bloquear os seus funcionamentos devido à produção irregular de proteínas de baixa massa molecular sem atividades bioquímicas. Outro efeito bastante comum é a formação de tumores e desenvolvimento de cânceres nessas regiões, dentre outros problemas graves que caracterizam efeitos de toxicidade crônicos do elemento [1,33].

2.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

Existem três principais técnicas espectrométricas de análise: a espectrometria óptica (absorção, emissão ou fluorescência), a espectrometria de raios X (absorção, emissão ou fluorescência) e a espectrometria de massas. Apesar das técnicas de espectrometria de raios X e de massas serem de grande importância, a espectrometria óptica destaca-se no uso de fundamentos de espectroscopia[7] para descrever qualitativamente e quantifiar diferentes espécies químicas de interesse.

Dentro dessa classe, destaca-se ainda a espectrometria de absorção atômica (AAS), por ser o conjunto de técnicas mais utilizado para a determinação de elementos individuais em diversos tipos de amostras por, aproximadamente, meio século [5,34]. Dentro desse grupo, as técnicas são classificadas de acordo com as formas de atomização envolvidas, onde se pode citar a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) [35], com atomização eletrotérmica (ETAAS) e em forno de grafite (GFAAS) [36], via geração de hidretos (HG-AAS) [8], dentre outras.

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foi proposta e aplicada em 1955 por Walsh, a qual se baseou, inicialmente, na redução de íons metálicos em uma chama, sendo as concentrações dos mesmos determinadas pela

7 A espectroscopia se refere aos estudos físicos das interações dos diferentes tipos de radiação eletromagnética com a matéria, relacionando, em geral, a intensidade de radiação com a sua freqüência (diretamente ligada ao comprimento de onda) [37].

absorção de uma luz monocromática incidente, caracterizando o método espectrométrico de análise [5,38].

Na atomização em chama, o analito (geralmente em solução) é aspirado por um tubo capilar, convertido em um aerossol (por um sistema nebulizador) e carregado em fluxo para dentro do queimador, onde se mistura aos gases combustível e comburente e segue até a chama. Nela, o analito passa por uma série de processos físicos (dessolvatação, liquefação, vaporização) até sua atomização [5,39,40].

A técnica é bastante empregada devido à sua estabilidade, simplicidade e baixo custo. Contudo, sua principal limitação se caracteriza pela baixa sensibilidade analítica quando comparada a outras técnicas também baseadas na AAS. Este problema, no entanto, vem sendo muitas vezes contornado por meio de diferentes estratégias, como o uso de sistemas de injeção em fluxo (FIA-AAS), sistemas concentradores, mecanização dos mesmos [41-43], e ainda, com a proposição de novas técnicas baseadas no uso de aprisionadores atômicos [7] e sistemas nebulizadores eficientes [10,11].

2.3. ATOMIZAÇÃO EM FORNOS, *SPRAY* TÉRMICO E BIFFAAS

Buscando potencializar a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), Robinson, em 1962, propôs o uso de um tubo de quartzo aquecido sobre a chama de um queimador para atomização em chama. Nessa proposta, os átomos provenientes da chama eram aprisionados dentro desse forno (com formas linear ou em "T"), atuando como um concentrador atômico, fator responsável pelo incremento em termos de sensibilidade analítica [6]. Baseado nessa idéia de aprisionamento atômico, uma série de outras alternativas foram propostas e aplicadas. Algumas se

basearam em recipientes metálicos para líquidos [44] e outras utilizaram diferentes composições de tubo, como ligas metálicas, sílica ou alumina fundida e até fornos cerâmicos [7,45]. No entanto, foi na técnica HG-AAS, proposta por Holak em 1969 [8] e bastante aplicada por Dědina para elementos formadores de hidretos voláteis estáveis, que o uso de tubos sobre a chama atingiu seus resultados mais expressivos nos anos seguintes [9] até os dias atuais [38,46].

Ao mesmo tempo, porém seguindo um caminho bastante distinto, a primeira aplicação analítica de *sprays* térmicos foi feita em 1978 por Blakley, McAdams e Vestal, no interfaciamento entre um cromatógrafo líquido e um espectrômetro de massas (LC-MS) [47]. Desde então, seu maior uso relatado foi diretamente ligado à espectrometria de massas, tanto nos acoplamentos LC-MS e ICP-MS, como na sua nova forma elétrica chamada de *electrospray*[8] [16]. Já as primeiras aplicações do *thermospray* em espectrometria de absorção atômica (FAAS e GFAAS) datam da transição entre as décadas de 1980 e 1990, trabalhos nos quais se buscava melhoras nos processos de nebulização e atomização das amostras [48-51].

Dessa forma, unindo os fundamentos do aprisionamento atômico no tubo sobre chama à comprovada eficiência dos *sprays* térmicos, Gáspár e Berndt, no ano 2000, propuseram a técnica chamada de BIFFAAS [10], que consiste no uso de um jato a alta velocidade para introduzir a amostra líquida dentro de um tubo aquecido sobre a chama formada pela combustão entre ar e acetileno, em um queimador para atomização em chama. Um arranjo esquemático da montagem deste sistema é mostrado na Figura 1.

Nessa técnica espectrométrica, os autores preservaram o caráter original do *spray* térmico, que é formado pelo impacto do jato líquido impulsionado a uma grande pressão, na parede interna do forno aquecido. Tal característica foi garantida

8 *Electrospray*: do inglês, *Spray* produzido por dispositivo elétrico.

por uma bomba de HPLC operando a uma vazão de 1,5 mL min^{-1} que, atuando em um capilar cerâmico de diâmetro interno de 50 µm, impulsionava o jato líquido a uma velocidade aproximada de 12 m s^{-1} (43 km h^{-1}, *ca.* 1,6 MPa de pressão) viajando por 10 cm até colidir com a parede interna do forno aquecido, onde ocorrería a nebulização e atomização da amostra. Condição esta, já bastante conhecida e extensivamente estudada devido aos diversos trabalhos relacionados ao *electrospray* em espectrometria de massas [16].

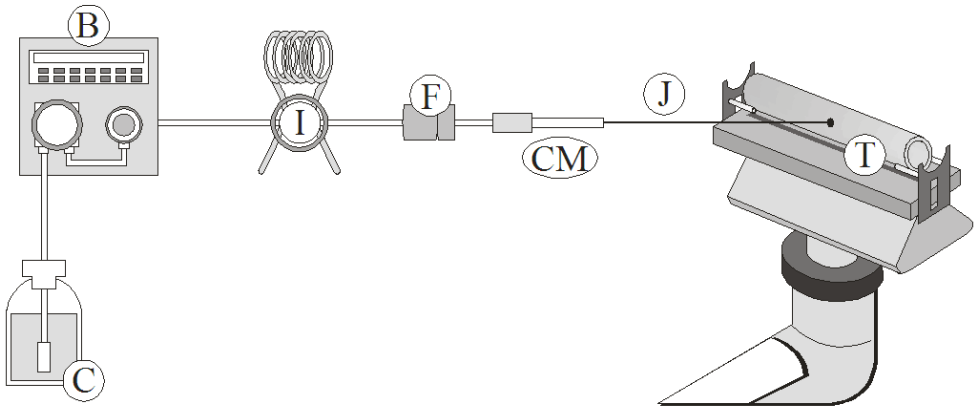


Figura 1. Representação esquemática da técnica BIFFAAS. **C:** Solução carregadora, **B:** Bomba de HPLC, **I:** Válvula de injeção, **F:** Filtro de 3 µm, **CM:** Capilar metálico 3,0 cm *x* 50 µm (comp. *x* d.i.), **J:** Jato líquido e **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama. Adaptação da figura de Gáspár e Berndt [10].

Para o elemento Cd, foi obtido um limite de detecção de 0,25 µg L^{-1}, em torno de 17 vezes melhor que aquele referente a um sistema FAAS convencional. A princípio, esse ganho foi creditado ao aumento do "tempo de residência" do analito no caminho óptico, então calculado como sendo em torno de 54 ms [10]. No entanto, a melhora deve ser resultado direto do aumento do número de átomos do analito[9] no caminho óptico, isto é, nada mais que uma maior eficiência de nebulização em comparação à técnica em chama convencional e aprisionamento atômico no tubo posicionado no caminho óptico. Uma série de outros fatores foram ainda avaliados e estudados por Berndt neste trabalho, e em outros subseqüentes, envolvendo o forno

9 Analito: espécie química de interesse.

aquecido (composição do tubo), o capilar cerâmico (configuração do nebulizador), a vazão da bomba de HPLC e a pressão do jato, novos carregadores (fluídos supercríticos) e outros elementos [22,52,53].

2.4. TSFFAAS - *THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*

Ainda no ano 2000, baseados na técnica BIFFAAS, os mesmos Gáspár e Berndt propuseram uma nova técnica, nomeada por eles de TSFFAAS [11]. Nesta nova configuração, como ilustrado na Figura 2, se conecta o capilar diretamente no tubo aquecido sobre a chama e, ao invés se impulsionar o jato em direção ao forno à longa distância, o líquido já é injetado diretamente dentro do mesmo, através da extremidade aquecida do capilar. Em outras montagens com *sprays* térmicos já existentes para AAS, o líquido era impulsionado em um capilar (d.i. $\leq$ 0,3 mm) uniformemente aquecido. Já nesta nova técnica, o capilar de maior diâmetro interno (d.i. $\leq$ 0,7 mm) é aquecido até cerca de 800-900 ºC, somente na extremidade (*ca.* 1 cm) em contato direto com a chama [50]. Essa diferença conformacional é apontada pelos autores como o principal motivo da eficiência no sistema de nebulização, uma vez que a formação do *thermospray* é creditado ao efeito de Leidenfrost (vide item 2.11).

Ao contrário do que se podería esperar, o *spray* térmico só era formado a baixas vazões (menores que 1,0 mL min^{-1}), e a sensibilidade analítica obtida foi inversamente proporcional à vazão da solução carregadora bombeada para o sistema. A exemplo da técnica BIFFAAS, o ganho em sensibilidade analítica (LD de 0,19 μg L^{-1} para Cd), foi novamente explicado em termos de tempo de residência, calculado

como sendo cerca de 134 ms a uma vazão de 0,6 mL min^{-1}. Outro fator bastante importante observado no trabalho foi o grande ruído presente nos sinais registrados, atribuído às gotas maiores também formadas no capilar e dispersas dentro do tubo atomizador [11].

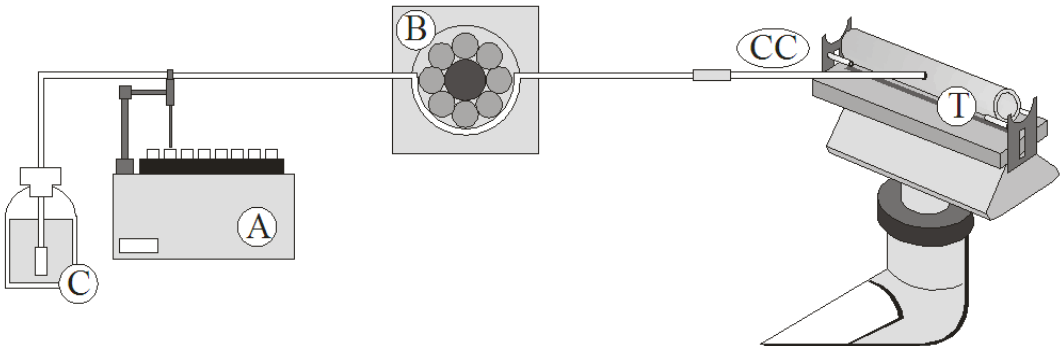


Figura 2. Representação esquemática da técnica TSFFAAS. **C:** Solução carregadora, **A:** Auto-amostrador, **B:** Bomba peristáltica, **CC:** Capilar cerâmico 10,0 cm *x* 500 µm (comp. *x* d.i.) e **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama. Figura adaptada de Gáspár e Berndt [11].

Pouco tempo depois apareceram na literatura mais alguns estudos relacionados à nova técnica e as suas primeiras aplicações a suspensões. Foram testados, nesse período, novas condições de trabalho, como vazão e natureza do líquido transportador, tempo de leitura, volume de amostragem, diâmetro interno do capilar, composição do forno atomizador, dentre outros [23,24]. Por fim, em 2003, um trabalho de Davies e Berndt discutiu o uso de outros tipos de bombas para impulsionar a solução carregadora até o tubo aquecido [25]. Foram testadas, além da bomba de HPLC, as bombas de diafragma e peristáltica. Operando à mesma vazão, nenhuma diferença significativa foi observada em termos de sensibilidade analítica ou perfil de sinal, isto é, mesmo utilizando bombas que apresentassem menor pulsação, os sinais ainda permanecíam ruidosos.

Após os estudos iniciais, diversas aplicações diretas foram propostas para a técnica TSFFAAS, resultando em um grande aumento no número de publicações e, conseqüentemente, citações referentes ao assunto, como é apresentado na Figura 3.

Além disso, muitos dos trabalhos aplicaram sistemas concentradores acoplados à técnica TSFFAAS, o que permitiu um incremento maior na sensibilidade analítica, resultando em métodos com limites (LD e LQ) ainda mais baixos. O Quadro 1 mostra, de maneira resumida, os princpiais desenvolvimentos realizados visando a aplicação para diferentes amostras.

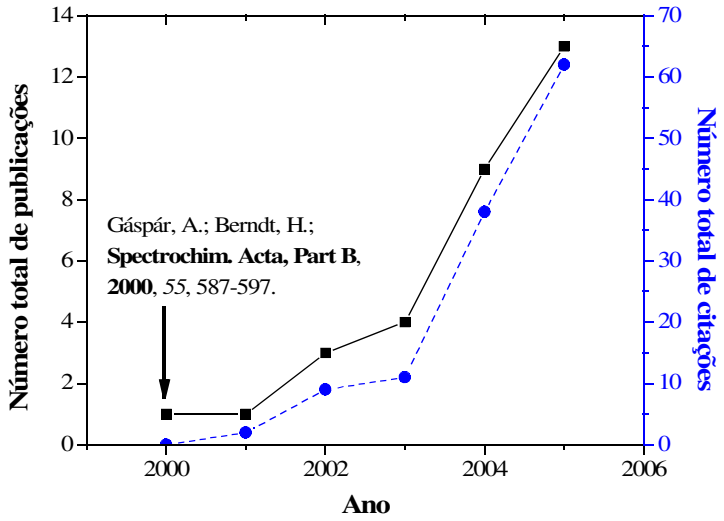


Figura 3. Evolução da produção científica relacionada à técnica TSFFAAS em termos do número total de publicações (—●—) e citações (···■···). Dados obtidos na base de dados *Web of Science* do *Institute for Scientific Information (ISI)* referentes às buscas com os termos "TSFFAAS" e "TS-FF-AAS".

Quadro 1. Aplicações da técnica TSFFAAS para análise de diversas amostras

Amostras analisadas	Elementos determinados	Peculiaridades do método	LD para Cd[(a)]	Referência
Rim suíno, espinafre, fígado bovino e massa de tomate	Cd, Cu e Pb	Amostragem de suspensões	0,5 μg g^{-1}	[24]
Gramínea e rim suíno	Cd e Pb	Concentração em fulereno (C-60 e C-70)	0,1 μg L^{-1}	[12]
Águas mineral e de lagoa, soro fisiológico e soluções intravenosas	Cd	Concentração em espuma de poliuretano (PUF)[(b)]	0,12 μg L^{-1}	[13]

Quadro 1. Aplicações da técnica TSFFAAS para análise de diversas amostras (continuação)

Amostras analisadas	Elementos determinados	Peculiaridades do método	LD para Cd[(a)]	Referência
Folhas de pomar e fígado bovino	Cd e Pb	Concentração em coluna C-18 (SPE)	0,007 μg L^{-1}	[26]
Sucos de frutas e leite bovino	Cu e Zn	Solubilização das amostras em aminas terciárias	–	[27]
Águas superficiais e sedimentos marinhos	Cd, Pb e Zn	Determinação direta	0,32 μg L^{-1}	[28]
Cerveja	Cu, Mn, Pb e Zn	Determinação direta	–	[29]
Plantas medicinais	Cd	Decomposição das amostras em mini-frascos	5,2 μg L^{-1}	[30]
Água e vegetais	Pb	Concentração em colunas de PUF[(b)] e DDTP[(c)]	–	[31]
Água	Cu	Concentração em PUF[(b)]	–	[54]
Amostras vegetais e animais	Co	Preparo de amostras por extrações ácida e por ponto nuvem	–	[55]

[(a)] Caso o Cd tenha sido um dos elementos determinados; [(b)] PUF: do inglês, *Polyurethane foam*; [(c)] DDTP: em inglês, *0,0-Diethyl-dithiophosphate*.

2.5. CÁDMIO E A ATOMIZAÇÃO EM CHAMAS

Os processos físico-químicos possíveis para as espécies químicas na chama de um espectrômetro de absorção atômica são representados esquematicamente na Figura 4, desde a aspiração no sistema de nebulização até a própria formação dos átomos ou de algumas espécies químicas indesejadas. A solução de medida é aspirada por pressão negativa (efeito de Venturi) para dentro do queimador e impulsionada até

uma superfície de impacto, formando o aerossol terciário (vide item 2.9). O resto do material condensado (*ca.* 95%) é drenado para fora do sistema. Na condição ideal, o aerossol entra na chama onde, com a ação da energia térmica (indicado na figura pela letra *E*), o solvente é evaporado, as partículas são vaporizadas e as moléculas dissociadas em átomos livres. No entanto, alguns processos paralelos indesejados podem resultar em espécies excitadas, iônicas, radicais ou moléculas não dissociáveis, dependendo do elemento estudado e das condições de oxidorredução disponíveis [5].

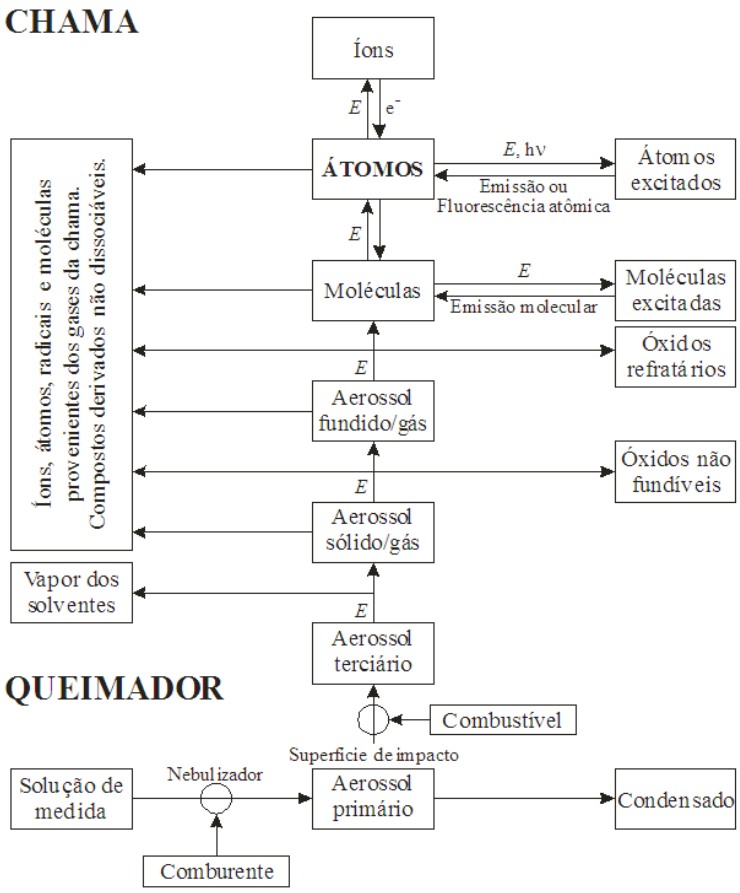


Figura 4. Representação esquemática do processos físico-químicos mais importantes possíveis na chama. A maioria deles é resultado direto da energia térmica proveniente da combustão (*E*). Figura adaptada de Welz [5].

O mecanismo de atomização do elemento cádmio depende fundamentalmente de duas etapas principais. A primeira é a oxidação da matriz que suporta o Cd,

formando o seu monóxido (CdO). A seguir, é necessária a dissociação da molécula diatômica em seus átomos livres, que pode ocorrer tanto como uma dissociação térmica, quanto como um processo redutor [5]. Dessa maneira, a atomização do cádmio em chamas depende de uma condição oxidante inicial, seguida de uma condição redutora ou fundamentalmente de altas temperaturas.

Em condições de chama oxidante, o cádmio facilmente atinge a forma de seu monóxido (CdO)[10] [56] e depende de uma situação especial para promover sua redução. Tal condição é geralmente atingida com componentes redutores presentes na chama devido aos próprios gases, matrizes ou solventes. Algumas dessas espécies são C, C_2, CH, CO, H e CN, que geram uma situação ideal à atomização do Cd [5].

2.6. AQUISIÇÃO DE IMAGENS

Diferentemente de algumas décadas atrás, o uso de imagens é bastante difundido e aplicado, tanto nas áreas de atividade humana, quanto em atividades tecnológicas, com diversas aplicações diretas na indústria, setores de comunicação e, seguindo a mesma tendência, nas diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento. O principal fator que culminou no crescimento do setor foi a redução dos custos envolvidos, à medida que novas tecnologias foram sendo desenvolvidas, caminhando lado-a-lado com o *boom* tecnológico da microeletrônica. O grande avanço das aplicações pode ser creditado ao fato de que, em poucas décadas, saltou-se de simples fotografias em papel à filmagens em grande velocidade com altas resoluções, com posterior tratamento digital [57].

O primeiro obstáculo enfrentado no desenvolvimento de novas tecnologias de filmagens foi o armazenamento da seqüência de imagens que compõem o filme. A

10 Entalpia de formação do CdO: $\Delta_f H(T=298,15K) = -258,4$ kJ mol^{-1} [58].

princípio, a solução encontrada foi o uso das fitas e dos discos magnéticos, opções analógicas que não resistiram às vantagens proporcionadas pela era digital. Com o advento dos microcomputadores, tornou-se mais simples armazenar e manipular imagens, facilitando também, a obtenção de informações a partir das mesmas. No entanto, da mesma forma que os equipamentos digitais de aquisição de imagens representaram facilidades, também significaram perdas de qualidade nas filmagens. Fato que exigiu o rápido avanço dos digitalizadores de imagens para determinadas aplicações [57,59].

Hoje, a aquisição e o uso de imagens para aplicações diversas, na maior parte dos casos, ainda se baseia em sistemas analógico-digitais. Isso porque os dispositivos de captura de imagens dependem de unidades de microeletrônica foto-sensíveis que geram sinais elétricos (corrente ou tensão elétrica). Este processo é responsável pela decodificação de uma imagem em pontos, que podem ser armazenados em memórias e/ou transformadas em sinais digitais. As unidades de reconhecimento, ou seja, os detectores, mais utilizadas e amplamente aplicadas são os dispositivos acoplados por carga (CCD[11]) e os sensores semicondutores óxido-metálicos complementares (CMOS[12]), que consistem em arranjos de pequenos semicondutores distribuídos em matrizes retangulares [57,60].

Os arranjos CCD operam no domínio analógico, enquanto que os sistemas de armazenamento e tratamento das imagens operam no ambiente digital, impossibilitando uma comunicação simples entre ambos. Sensibilizados por fótons de luz, o CCD gera diferenças de potencial elétrico (domínio analógico), que são transmitidos por pequenos circuitos elétricos até conversores analógico/digitais (A/D). Estes dispositivos constituem a interface entre ambos os domínios, realizando a digitalização das imagens, e podem ser desde simples *scanners* até complexos

11 CCD, em inglês: *Charge coupled device*.
12 CMOS, em inglês: *Complementary metal-oxide semiconductor*.

circuitos integrados [60].

De maneira análoga funciona a exibição das imagens, que depende dos conversores digital/analógicos (D/A). Também constituídos de circuitos integrados, eles atuam no sentido de transformar as informações digitais em sinais elétricos que, transmitidos aos dispositivos de exibição (telas, monitores, projetores, etc.) irão gerar respostas visuais. Dentre os mais utilizados, destacam-se os sistemas baseados em canhões de elétrons por varredura e os *displays* de cristal líquido (LCD[13]). A Figura 5 representa esquematicamente a aquisição de uma imagem com arranjos CCD, sua digitalização e posterior exibição.

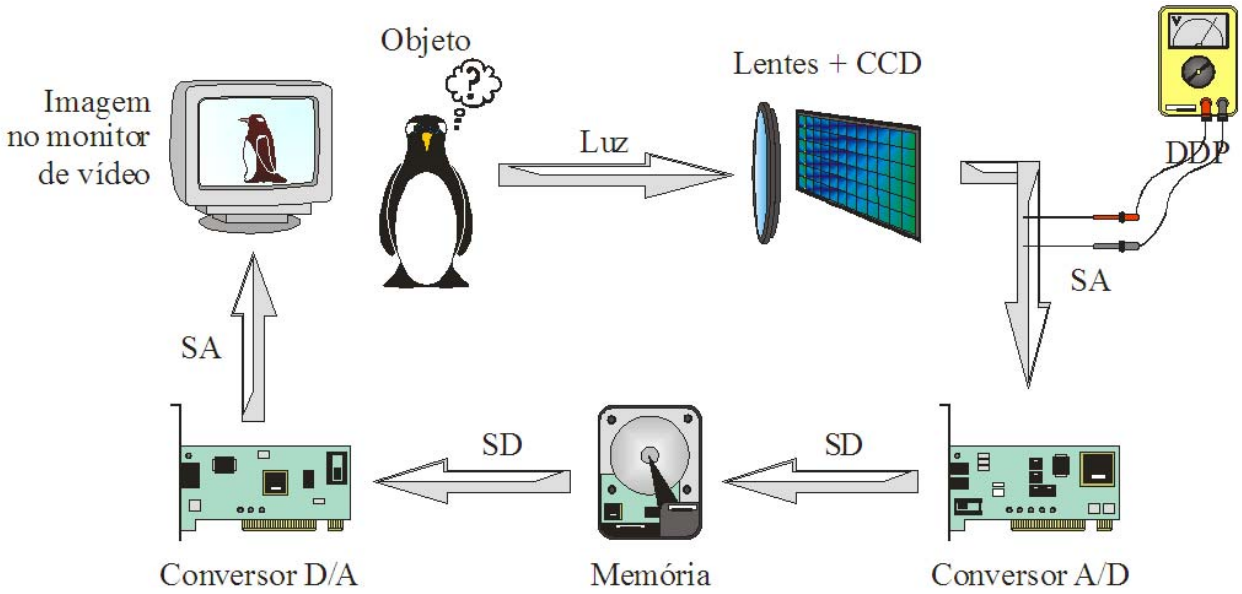


Figura 5. Representação esquemática da aquisição, digitalização e exibição de uma imagem. A luz refletida no objeto passa por um sistema de lentes e sensibiliza as unidades do arranjo CCD, gerando pequenas tensões elétricas. Este sinal analógico (SA) é convertido em um sinal digital (SD) na placa de aquisição de imagens (conversor A/D). A imagem gerada, agora no domínio digital, é armazenada em dispositivos de memória ou, então, pode ser reconvertida em corrente elétrica (SA) nas placas de imagens (conversor D/A) e, assim, ser exibida em um monitor de vídeo.

Enquanto isso, as unidades dos sensores CMOS operam diretamente no domínio digital, onde um conjunto de transistores são responsáveis pela amplificação

13 LCD: do inglês, *Liquid-crystal display*.

e transmissão dos sinais individualmente para cada pixel. Dessa maneira, se tem uma simplificação da aquisição e posterior exibição das imagens, como é esquematicamente representado na Figura 6.

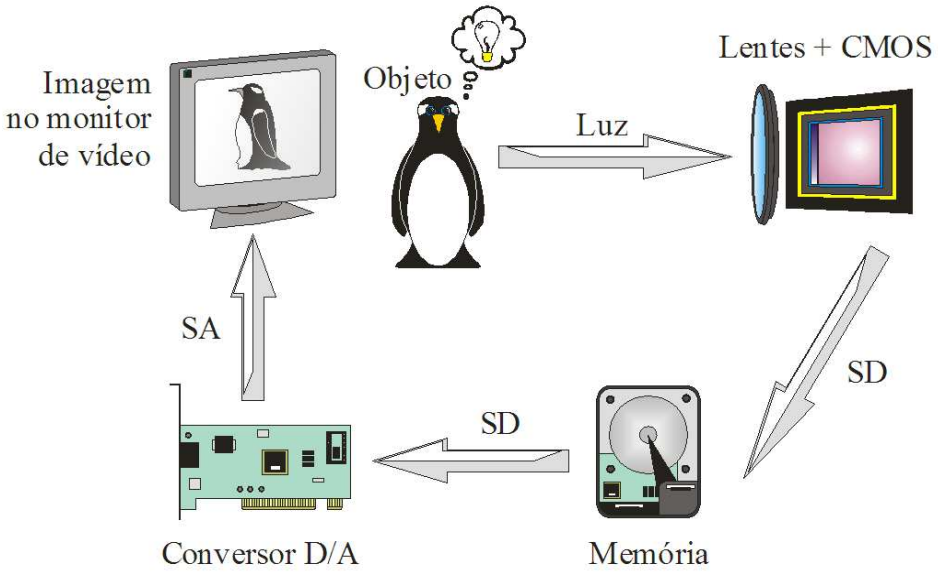


Figura 6. Representação esquemática da aquisição e exibição de uma imagem. A luz refletida no objeto passa por um sistema de lentes e sensibiliza as unidades dos sensores CMOS, gerando sinais digitais que são amplificados e transmitidos por um conjunto de transistores (SD). A imagem no domínio digital pode ser armazenada em dispositivos de memória ou, então, pode ser convertida em corrente elétrica (SA) nas placas de imagens (conversor D/A) e, assim, ser exibida em um monitor de vídeo.

Voltando ao sistema de aquisição de imagens, como as imagens são decodificadas em pontos para serem armazenados, fica claro que a resolução das imagens está diretamente ligada ao número de unidades de aquisição, isto é, proporcional ao tamanho dos arranjos CCD ou unidades CMOS, que define o número de pontos por unidade de área da imagem gerada (dpi[14]). Outro fator que afeta a qualidade da imagem e, por conseqüência o tamanho da memória necessária para armazená-la, é o número de cores que a representa. Ela pode ser representada por uma série de diferentes combinações de dados, podendo gerar desde imagens monocromáticas (1 bit), passando por sistemas de 16 cores (4 bits), até os bastante

14 dpi: em inglês, *Dots per inch*.

utilizados padrões de 24 bits, com suas 16.777.216 cores [60]. Cabe então ao operador escolher o sistema e padrões a ser utilizado, de acordo com as suas necessidades e disponibilidades. Por fim, o Quadro 2 apresenta uma comparação entre as principais características de ambos os sistemas de aquisição.

Quadro 2. Comparação entre as principais características e propriedades dos sistemas de aquisição baseados em arranjos CCD e sensores CMOS

Características e propriedades	**CCD**	**CMOS**
	Couple charged device	***Complementary metal-oxide semiconductor***
Nome	Dispositivo acoplado por carga	Semicondutor óxido-metálico complementar
Natureza dos sinais gerados	Sinais analógicos transmitidos por circuitos integrados (*chips*)	Sinais digitais amplificados e transmitidos por um conjunto de transistores
Manufatura	Alta tecnologia: sensores de qualidade, sinais limpos de ruído e fiéis	Tecnologia comum (de microprocessadores): altos níveis de ruído
Sensibilidade	Alta	Baixa
Consumo de energia	Alto	Baixo
Arranjo 1-D e 2-D	Altamente compactado	Perda de espaço devido aos transistores
Custo	Alto	Baixo
Vantagens	Alta qualidade, alta resolução e alta sensibilidade	Simplicidade, obtenção de sinais digitais e alta velocidade

2.7. IMAGENS DIGITAIS E ESCALA DE CINZA[15]

A maior parte das pessoas tem uma boa idéia do que é uma imagem e/ou como definí-la, seja em uma fotografia, em uma imagem de televisão, monitor ou

15 Escala de cinza: em inglês, *Gray Scale*.

projeção. Tecnicamente, uma imagem é um registro finito (espaciamente limitado) bi ou tridimensional, de diferentes intensidades de luz, que representam algo real (um objeto, uma situação, um fenômeno, etc.), mantendo proporções dimensionais calibráveis [61]. Sua forma mais comum e de maior aplicação é a de duas dimensões (2-D) em sistemas digitais, que projeta a realidade 3-D, porém mantendo as propriedades dimensionais anteriormente descritas. Neste formato, as imagens ocupam uma posição importante em termos de aplicações em ciências, como em química, biologia, geologia, geografia, agricultura, física, medicina e outras [62].

Atualmente, quando se pensa na aplicação de imagens, se está referindo diretamente às imagens digitais, que trouxeram grandes avanços e facilidades à área. Passando do objeto real para a imagem digital, trabalha-se com o inconveniente de mudar a "linguagem de programação" das coisas, ou seja, se sai do mundo contínuo[16] e se passa para o mundo discreto. Essa transformação é ilustrada e explicada de forma simplificada na Figura 7.

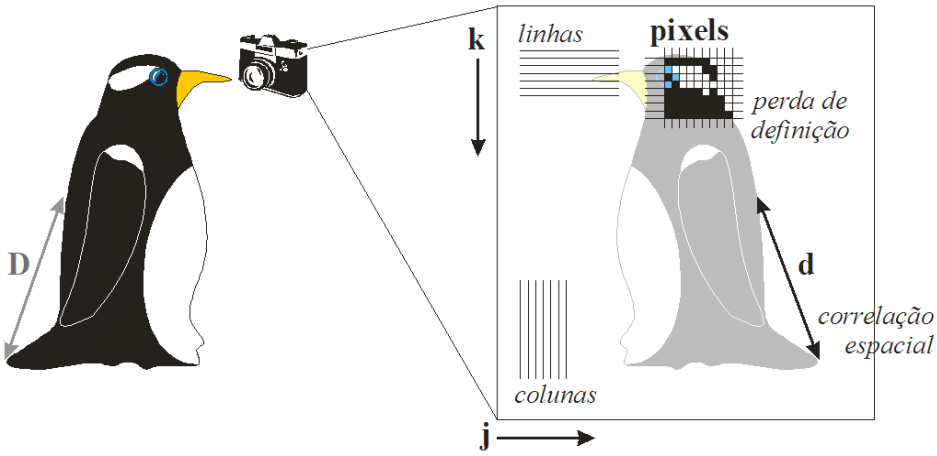


Figura 7. Representação esquemática de uma imagem digitalizada, com algumas de suas propriedades e limitações. A dimensão d na imagem mantém uma proporção proporcional calibrável com a dimensão D real.

O processo de digitalização divide a imagem em duas grades, uma horizontal

16 Trabalhos recentes, no entanto, supõem que as propriedades mais básicas do Universo podem ser também discretas e quantizadas. Consultar as referências: Baez, J.; *"The quantum of area?"*, **Nature**, **2003**, *421*, 702-703 e Smolin, L.; *"Welcome to quantum gravity"*, **Physics World**, **2003**, *16*, 27-50.

(as linhas) e outra vertical (as colunas), que são definidas vetorialmente pelos seus respectivos eixos, **k** e **j**. A interpolação dessas grades divide a imagem em um grande número de pequenas regiões, chamadas *picture elements*[17] ou, de maneira mais simples, *pixels*. Assim, os *pixels* são as unidades discretas, facilmente codificadas para a linguagem computacional que compõem a imagem digital. Como em uma representação vetorial, associa-se números (0,1,2,...) aos versores (**k** e **j**) e cada *pixel* é lido como uma coordenada (**k**,**j**), de acordo com sua posição geométrica. Por convenção, a coordenada (0,0) é definida como sendo o ponto superior à esquerda da imagem [57].

A união dos *pixels* ("tijolos") resulta na imagem ("construção final"), oportunamente transcrita como *bitmap*, ou seja, um mapa de bits. Essa divisão da imagem resulta em uma esperada perda de definição, como é também ilustrado na Figura 7, e a inversão deste efeito é claramente conseguido com o aumento do número de *pixels* que representa a imagem (resultando na redução de suas dimensões[18]). Apesar disso, a figura mantém, ainda, uma correlação espacial de uma distância arbitrária (**d**), que mantém uma proporção calibrável com o objeto real (**D**), propriedade fundamental ao seu uso para diversas aplicações [61].

Como se sabe, a linguagem computacional trabalha no universo binário, ou seja, em uma linguagem de base 2 (2^n), que pode ser resultado de sistemas fechado/aberto (válvulas), corrente/não corrente (transistores), campo magnético posito/negativo (drives de armazenamento) ou, simplesmente representados pelos números 0 ou 1. Cada posição que permite ser atribuído o valor 0 ou 1 é chamada, então, de bit (binário inteiro), unidade fundamental no mundo digital [57]. Assim, para a imagem digital, cada *pixel* deve ser representado por essa combinação binária, que define as cores que compõem a imagem. Com apenas duas possibilidades, tem-se

17 *Picture elements*: do inglês, Unidades da figura.
18 Um *pixel* possui área da ordem de 2 mm^2.

que o 0 representa o preto e o 1 representando o branco, permitindo construir uma imagem simples, porém bastante limitada, porque se sabe que o universo não possui apenas duas cores.

A maneira de se vencer essa limitação é a utilização de mais bits para representar um único *pixel* e, assim, criou-se a unidade *pixel depth*, também chamada de *bits-per-pixel* (BPP) ou, simplesmente, bits [57]. Assim, o número de cores que representa uma imagem é dada por 2^n, onde *n* é o número de bits por cada pixel, como é exemplificado no Quadro 3.

Quadro 3. Classes de imagens mais utilizadas, de acordo com o número de cores definidas pelos bits (BBP) da imagem

BPP	Número de cores	Nome da classe
1	2	*Bilevel*
4	16	*16 Colors*
8	256	*256 Colors, Gray scale 8*
12	4096	*Gray scale 12*
16	65 mil	*Gray scale 16*
24	*ca.* 16 milhões	*24 bits Colors*
32	*ca.* 4 bilhões	*32 bits Colors*

Dentre as classes exemplificadas, o *Bilevel* resulta nas imagens monocromáticas (preto/branco, preto/verde, etc.) dos primeiros PCs[19] concebidos. Já as classes denominadas *Colors* representam os sistemas policromáticos dos PCs atuais, desde os mais simples (16 cores) até os mais completos com bilhões de cores. Por fim, deve-se destacar as classes em Escala de Cinza (*Gray Scale*) que, nos três formatos apresentados (8, 12 e 16 bits) compõem o tipo de imagem com maior aplicação nas áreas científicas, por serem facilmente processadas e transformadas em dados numéricos, como será discutido posteriormente.

19 PCs: em inglês, *Personal computers*.

Dentre essas classes, o sistema de cores mais utilizado é o *Gray Scale 8*, que contém 254 diferentes intensidades de cinza, além do branco e do preto. Este sistema é amplamente utilizado, em relação aos de maior definição de cores, por ser potencialmente suficiente para a maioria das aplicações, uma vez que o próprio olho humano não é capaz de distinguir mais do que 200 diferentes tons de cinza [57,61-64]. Assim, o sistema *Gray Scale de 8 bits* foi estipulado como o padrão a ser utilizado aqui para se trabalhar com o processamento das imagens.

2.8. PROCESSAMENTO DE IMAGENS E OPERAÇÕES COM INTENSIDADE DE CINZA[20]

Processar dados significa, de forma simplificada, tratar dados numéricos. Dessa forma, o processamento de imagens é simplesmente o tratamento aplicado às imagens, de modo a se obter as informações desejadas com respeito ao objeto, fenômeno ou processo estudado. Isso acarreta em operações matemáticas diretas, o que não é um grande problema para imagens que já estão digitalizadas, isto é, escritas em forma numérica. Apesar disso, a linguagem binária não é tão eficicaz nas operações matemáticas.

Como já foi dito anteriormente, utilizando o sistema de cores *Gray Scale 8*, tem-se que cada cor é representada por 8 bits de código binário. O preto, por exemplo, é codificado pelo número 00000000, enquanto o 11111111 representa o branco, e os tons de cinza são as combinações intermediárias. Somente como exemplo para se ilustrar a dificuldade em realizar operações matemáticas com números deste tipo (8 algarismos em uma base binária), a soma 00000001 + 00000001 resulta no valor 00000010, diferentemente do que uma lógica matemática decimal segere [65].

20 Intensidade de cinza: em inglês, *Graylevel*.

Para isso então, foi criado o parâmetro intensidade de cinza (*Graylevel*) que não passa da transformação dos números binários para uma base decimal. Em suma, as mesmas 256 cores mencionadas anteriormente são representadas por números reais, desde o 0 (preto) até o 255 (branco), passando pelos 254 diferentes tons de cinza, como é mostrado na Figura 8.

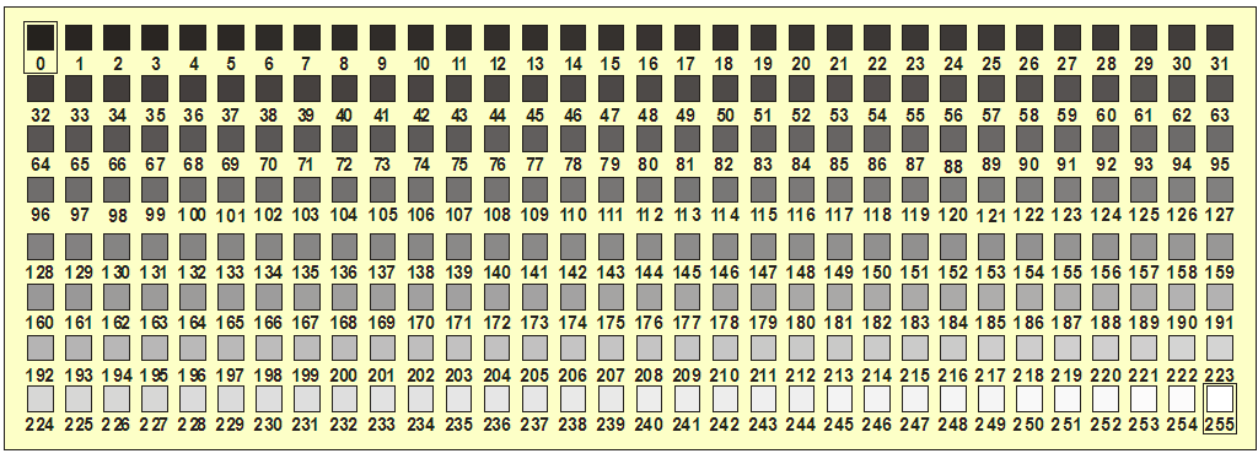


Figura 8. Representação das 256 variações na escala de intensidade de cinza (*Graylevel*), identificadas de 0 a 255, para imagens de 8 BPP.

Assim, cada *pixel* da imagem em escala de cinza de 8 BPP pode ser representado numericamente por um valor entre 0 e 255, indicando a intensidade do mesmo. No entanto, quando se trabalha com imagens, se tem regiões de interesse, que abrangem um grande número de *pixels*, sendo necessário então, o uso de médias aritméticas do parâmetro *graylevel* dentro dessas regiões definidas, como foi aplicado ao longo do trabalho. Apesar disso, as informações que se deseja obter a partir das imagens não são diretamente relacionadas com a intensidade de cinza presente na mesma, e neste ponto dá-se espaço ao processamento dos dados, por meio de transformações matemáticas [57].

O caso mais comumente encontrado na literatura diz respeito à utilização de imagens estáticas para se calcular massas totais de proteína presentes em diferentes bandas em separações eletroforéticas [66,67], onde se usa transformações baseadas na

transmissão de luz, gerando como resposta a densidade óptica[21], que não passa do valor de transmitância, em analogia aos métodos espectroquímicos de análise. No entanto, outros fenômenos de luz (reflexão, dispersão, interferência, etc.) podem estar envolvidos na obtenção das imagens, que irão gerar a necessidade de outros tratamentos, como é mostrado e aplicado no item 4.1.5.

2.9. FORMAÇÃO DE *SPRAYS* E AEROSSÓIS

A formação de sprays ou outras dispersões de partículas menores em meio gasoso, a partir de líquidos (na forma *bulk*[22]), caracteriza um processo bastante importante, com aplicações diversas na indústria (processos de combustão), na agricultura (irrigação e pulverização de agentes controladores), na medicina (medicamentos), na meteorologia (métodos de amplitude térmica) e nas áreas de pesquisa e desenvolvimento (síntese de estruturas nanocristalinas em alto vácuo) [68]. Na área de química analítica, em específico, os *sprays* são bastante utilizados como interface no acomplamento entre diferentes técnicas (LC, ICP, MS, AAS, etc.) [69,70].

Ao processo de conversão da fase líquida em pequenas gotas, dá-se o nome de nebulização, como ilustrado na Figura 9. Ela é resultado direto do balanço entre as forças de coesão e de desintegração aplicadas sobre o líquido, respeitando um compromisso entre as propriedades físico-químicas do mesmo (viscosidade, densidade e tensão superficial) e as energias aplicadas (mecânica, elétrica ou térmica). Enquanto a tensão superficial impele o líquido a adquirir uma forma esférica estável,

21 A equação tem o formato $OD(k,j)=[-\log[I(k,j)-I_0]]/[I_{100}-I_0]$, onde *OD(k,j)* é a densidade óptica do *pixel (k,j)*, *I* é a intensidade de cinza do mesmo *pixel* e I_0 *e* I_{100} são, respectivamente, as intensidades de transmissões nula e total.

22 *Bulk* é uma porção de um material qualquer na sua fase condensada (sólido ou líquido), que mantém suas propriedades físico-químicas macroscópicas.

a viscosidade do material impõe uma resistência à mudança de sua geometria [68,71-75].

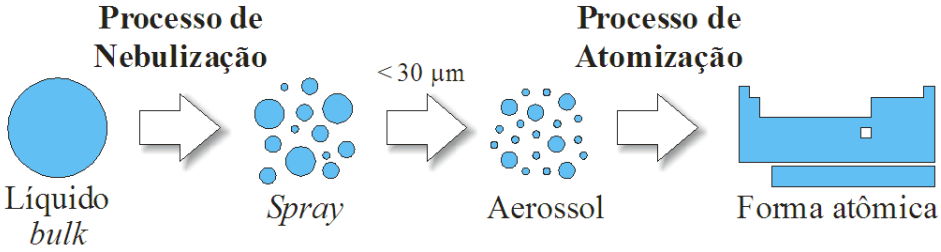


Figura 9. Etapas do processo de desintegração de um líquido.

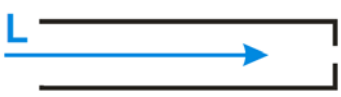
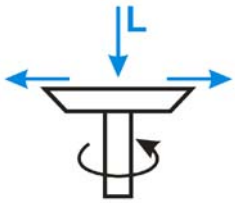
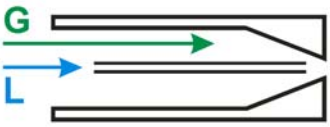
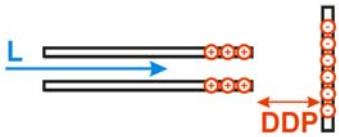
Os processos de nebulização com aplicações práticas são, em geral, bastante eficientes e resultam na formação de *sprays* finamente divididos, com tamanho médio de gotas menor que 30 µm, sendo então denominados aerossóis [68,76,77]. Em uma etapa posterior, existem ainda, outros processos nos quais as condições são tão favoráveis, que se tem a passagem dos elementos químicos às suas formas atômicas, denominados de processos de atomização [68]. Com a finalidade de se obter ganhos nas etapas citadas, diversos mecanismos de nebulização e atomização foram estudados e uma série de formalismos matemáticos propostos e desenvolvidos [68-82].

A nebulização ocorre em duas etapas, identificadas como nebulizações primária e secundária. A primeira é diretamente ligada à instrumentação utilizada, ou seja, os nebulizadores[23], definidos por suas configurações, características e mecanismo utilizado (vide Quadro 4), gerando grandes gotas viajando em altas velocidades no meio gasoso de dispersão (formação do *spray*). A partir daí se inicia a segunda etapa, onde as gotas sofrem desintegração devido às forças de resistência do meio gasoso em oposição às suas grandes energias cinéticas, gerando um *spray* mais finamente dividido ou um aerossol [68]. A Figura 10 ilustra as duas etapas para os principais tipos de sistemas nebulizadores. Em suma, os *sprays* e os aerossóis podem

23 Atomizadores, no caso de se atingir a forma atômica dos elementos.

ser produzidos de diversas maneiras desde que as forças coesivas do líquido (viscosidade, tensão superficial e densidade em alguns casos) sejam vencidas pelas energias externas aplicadas.

Quadro 4. Principais tipos de nebulizadores representados esquematicamente e descrição de seus funcionamentos

Nebulizador	"Força motriz" do processo de nebulização (vide Figura 10)	Representação esquemática	Exemplo de aplicações
Pressão (Pneumático)	O líquido (L) é ejetado por um pequeno orifício sob uma alta pressão aplicada. A pressão é convertida em energia cinética para a nebulização primária.		Orifício plano, simplex, duplex, *spray* [68,83]
Rotativo	O líquido (L) é introduzido no centro de um disco rotativo, que descarrega o líquido de forma periférica.		Sistemas de irrigação [68]
Auxiliado por ar	Um fluxo de gás (G) com alta energia cinética arrasta o líquido (L) antes de atravessar um pequeno orifício, atingindo maiores velocidades e reduzindo o tamanho das gotas.		Introdução de amostra em equipamentos de ICPOES [84]
Eletrostático	O jato líquido (L) é exposto a um intenso campo elétrico (DDP) e que, por repulsão eletrostática, tende a expandir sua área, formando gotas menores (*electrospray*).		Interface com espectrômetros de massas (MS) [69]
Ultra-sônico	O líquido (L) é injetado através de um transdutor e um sensor piezoelétrico que vibra em freqüências ultra-sônicas (US) promovendo a nebulização.		Interfaceamento com a técnica ICPOES [70]

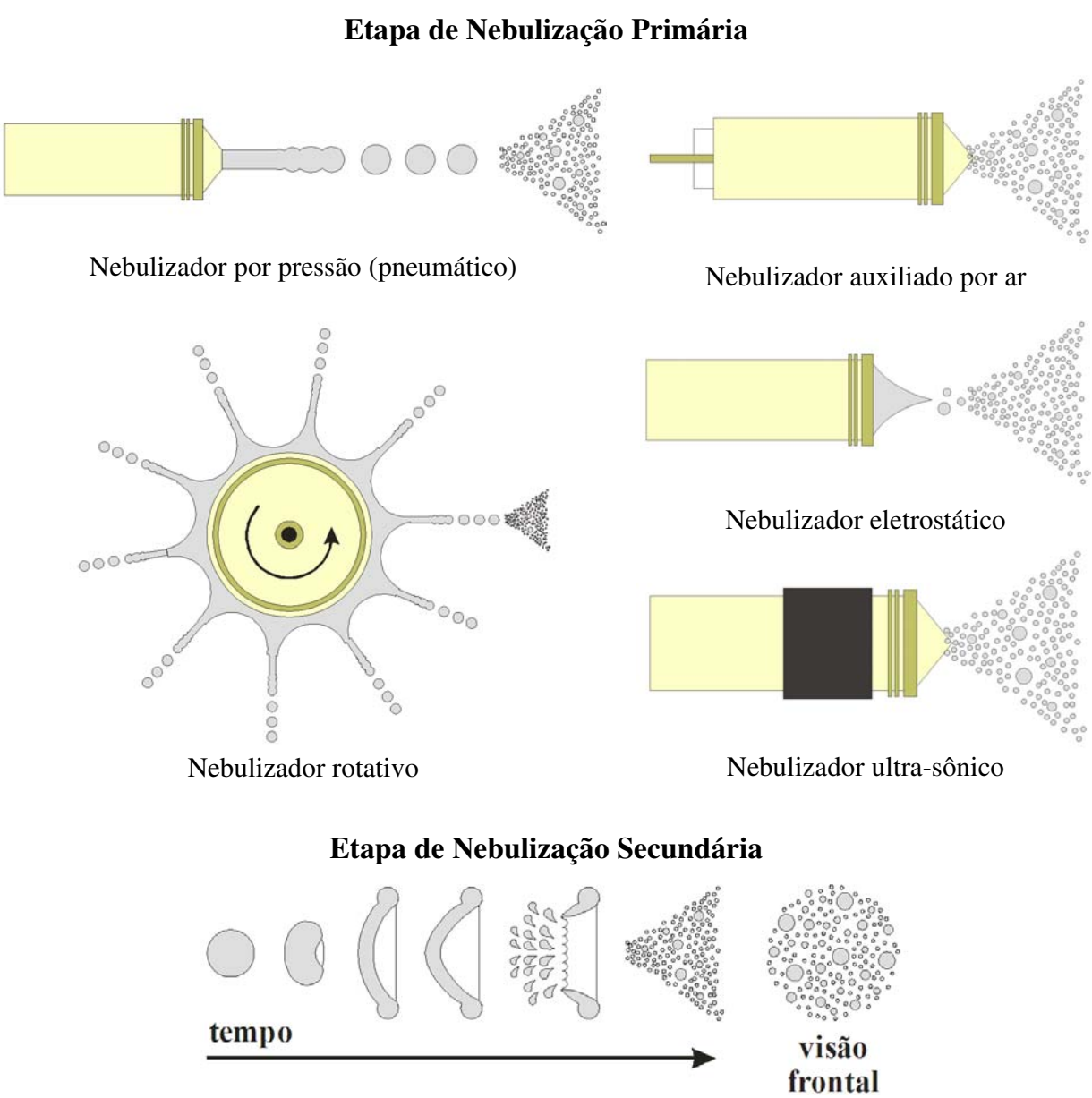


Figura 10. Representação esquemática do processo de nebulização em duas etapas: nebulização primária com a formação de gotas maiores, de acordo com o nebulizador utilizado, e nebulização secundária com a desintegração em gotas menores devido à ação do meio de gasoso de dispersão. Figura adaptada de Lefebvre [68].

2.10. DESEMPENHO DE NEBULIZADORES POR PRESSÃO

Existem uma série de parâmetros utilizados para descrever um *spray*. Dentre eles, se pode citar o tamanho médio das gotas e sua distribuição, padrões radial e circunferencial, densidade de gotas, ângulo de cone e penetração. Cada um possui diversas definições e diferentes abordagens, de acordo com o sistema utilizado e a informação desejada. Dentre todos, destaca-se o diâmetro médio de Sauter (*SMD*), que é definido como a relação entre o volume e a área superficial das gotas do *spray*. Esta grandeza tem grande importância por ser bastante utilizada como um indicador direto da eficiência de nebulização, uma vez que demonstra o quão finamente divididas estão as gotas que compõem o *spray* [68].

O parâmetro *SMD* pode ser facilmente medido experimentalmente com o auxílio da aquisição e do processamento de imagens. Apesar disso, devido ao insuficiente entendimento dos processos físicos envolvidos nas diferentes etapas de nebulização, é difícil relacioná-lo com as características do sistema. Dessa forma, a relação é geralmente feita de forma aproximada, com o cálculo de equações empíricas, como função das propriedades físicas do sistema de nebulização. Alguns exemplos dessas equações para nebulizadores de orifício plano único são apresentadas no Quadro 5.

Como foi explicado anteriormente, as propriedades do líquido mais relevantes nos processos de nebulização são a tensão superficial (σ_L) e a viscosidade (μ_L e ν_L), que atuam como forças coesivas do líquido, dificultando a sua desintegração. Além disso, as densidades do líquido (ρ_L) e do ar (ρ_A) também possuem grande importância, uma vez que determinam as condições de turbulência do jato líquido no meio gasoso, responsável pelas nebulizações primária e secundária.

Quadro 5. Exemplos de equações empíricas definidas para o cálculo do diâmetro médio de Sauter (*SMD*) para nebulizadores com um único orifício plano

Equação		Pesquisador
$SMD = 500 \cdot d_O^{1,2} \cdot \nu_L^{-0,2} \cdot \upsilon_L^{-1}$	(1)	Merrington e Richardson [85]
$SMD = 330 \cdot d_O^{0,3} \cdot \mu_L^{0,07} \cdot \rho_L^{-0,648} \cdot \sigma^{-0,15} \cdot \upsilon_L^{-0,15} \cdot \mu_G^{0,78} \cdot \rho_G^{-0,052}$	(2)	Harmon [68]
$SMD = 47 \cdot d_O \cdot \upsilon_L^{-1} \cdot \sigma^{0,25} \cdot \rho_G^{-0,25} \cdot (1 + 331 \cdot \mu_L \cdot (\rho_L \cdot \sigma \cdot d_O)^{-0,5})$	(3)	Tanasawa e Toyoda [86]
$SMD = 2330 \cdot \rho_G^{0,121} \cdot F^{0,131} \cdot \Delta p_L^{-0,135}$	(4)	Hiroyasu e Katoda [87]
$SMD = 3,08 \cdot \nu^{0,385} \cdot \sigma^{0,737} \cdot \rho_L^{0,737} \cdot \rho_G^{0,06} \cdot \Delta p_L^{-0,54}$	(5)	Elkobt [88]

Por fim, um dos parâmetros mais importantes está relacionado com a natureza do nebulizador e suas dimensões. No caso de um nebulizador de pressão com um único orifício plano, a desintegração do jato em gotas é promovida pelo aumento da velocidade de fluxo (υ), que resulta no aumento da turbulência e das forças aerodinâmicas exercidas pelo meio de dispersão. Essa velocidade de fluxo está diretamente ligada à pressão exercida pelo líquido ao ser ejetado (Δp_L), resultado da vazão volumétrica de propulsão do líquido (F) e do diâmetro do orifício do nebulizador plano (d_O) [68,85-88].

2.11. EFEITO DE LEIDENFROST

O termo “efeito de Leidenfrost” é comumente utilizado para descrever qualitativamente o conjunto de efeitos observados quando pequenas porções de água são postas sobre uma superfície quente [89]. Uma simples demonstração deste fenômeno pode ser realizada jogando-se algumas gotas de água sobre uma placa metálica aquecida. O rápido movimento desordenado das gotas, “correndo” e “saltando” sobre a superfície é bastante conhecido, tanto no meio científico, como popularmente, já que se trata de um experimento realizado diariamente nas cozinhas

de casas. Existem outras demonstrações simples que também ilustram o fenômeno, mas não serão abordadas aqui [90].

Os fenômenos recebem este nome porque foram primeiramente estudados pelo pesquisador alemão Johann Gottlob Leidenfrost, registrado em seu *"Tratado sobre água comum"* no ano de 1756 [91]. No entanto, somente após 200 anos as observações foram sistematicamente descritas e avaliadas no trabalho de Gottfried *et al.* [89], que perdura como melhor referência sobre o assunto, e cujo modelo desenvolvido ainda vigora. O modelo postulado para uma gota sobre uma superfície bastante quente é ilustrado na Figura 11. Nele, assim como já descrito pelo próprio Leidenfrost [91], o ponto principal é a formação de uma camada de vapor entre a gota e a superfície quente, que "protege" a gota da troca direta de calor, mantendo-a na fase líquida. Isso é responsável, também, pelo rápido movimento da mesma, uma vez que a camada gasosa atua como um redutor de atrito.

Figura 11. Representação esquemática do efeito de Leidenfrost: a gota fica "protegida" da superfície quente pela camada de vapor superaquecido.

O desenvolvimento teórico para o efeito de Leidenfrost postula alguns processos físicos de transferências de massa e energia térmica (calor) ocorrendo simultaneamente, que são responsáveis por manter a condição praticamente estacionária, como é resumido na Figura 12. Ao entrar em contato com a superfície quente, a parte inferior da gota é aquecida por condução (Q_C) até sua temperatura de saturação à pressão ambiente. Durante o processo de aquecimento, parte da massa (da

porção inferior da gota) passa à fase gasosa, formando o filme de vapor (vide Figura 11) até atingir uma condição semi-estática.

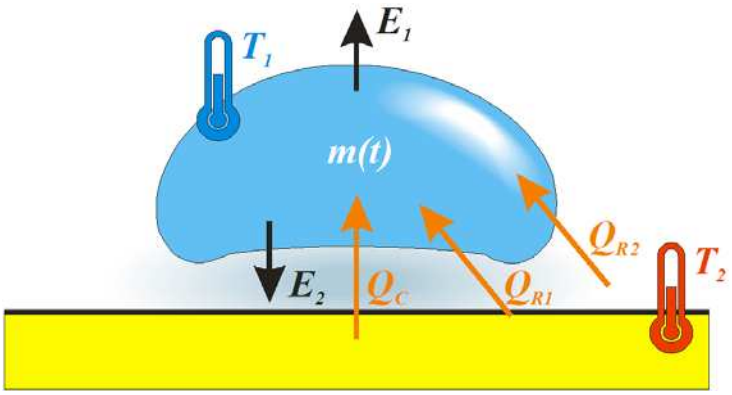


Figura 12. Representação dos processos de transferências de energia térmica (calor) e de massa, postulados para o efeito de Leidenfrost.

No modelo proposto (Figura 12), o filme de vapor não permite a condução direta de calor (troca mais eficiente) entre a superfície aquecida e a gota ($T_2 > T_1$); porém, existem ainda a condução de calor através do próprio filme (Q_C) e as trocas por radiação da placa (Q_{R1}) e do vapor (Q_{R2}), menos expressivas. Como a gota está praticamente em condição isotérmica na sua temperatura de saturação (T_1), as trocas de calor geram processos de evaporação do líquido (E_1 e E_2), sendo que o primeiro resulta em perda de massa para o ambiente, enquanto que o segundo atua como um alimentador do filme gasoso abaixo da gota. Assim, o excesso de pressão deste filme suporta a gota líquida, que tem sua massa *m(t)* sendo "perdida" ao longo do tempo [89].

Como já foi dito anteriormente, a principal conseqüência do efeito de Leidenfrost, ou seja, da formação do filme de vapor abaixo da gota, é a redução da eficiência da troca de calor entre a superfície aquecida e a porção líquida. Isso resulta diretamente no aumento do "tempo de vida" da gota (tempo necessário para a sua evaporação total), parâmetro que apresenta um comportamento característico como ilustrado na Figura 13, resultado direto do que já foi descrito anteriormente, e é

explicado a seguir.

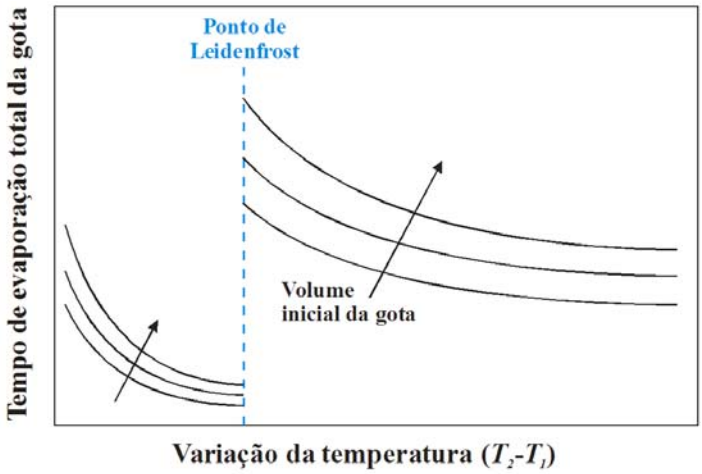


Figura 13. Tempo total de evaporação de uma gota à temperatura T_1 sobre uma superfície aquecida (T_2).

Partindo das temperaturas mais baixas e aumentando-as, o tempo de evaporação total da gota vai sendo reduzido, o que era esperado já que é resultado direto da maior troca de calor. No entanto, ao atingir a temperatura de saturação do líquido à pressão ambiente, forma-se o filme de vapor que "protege" a gota da troca de calor, aumentando abruptamente o tempo necessário para o processo de evaporação. Esta temperatura define o chamado ponto de Leidenfrost, que consiste na diferença de temperatura ($\Delta T = T_2 - T_1$) em que o fenômeno começa a ser observado. Após este ponto, a curva mantém o mesmo comportamento, uma vez que o aumento de temperatura representa acréscimos na troca de calor. Por fim, a Figura 13 ilustra ainda, como o tempo de evaporação total da gota aumenta proporcionalmente ao volume inicial da mesma [89].

3. EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1. ESPECTRÔMETRO

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), Perkin-Elmer (Norwalk, EUA), modelo AAnalyst 300, equipado com uma lâmpada EDL para cádmio e uma lâmpada de deutério para correções de fundo. As condições de operação foram aquelas sugeridas pelo próprio fabricante, obtendo medidas de absorbância em 228,8 nm [92]. Os dados foram coletados com o *software* analítico PE-Win Lab (Perkin-Elmer, Norwalk, EUA).

3.1.2. MONTAGEM PARA A TÉCNICA TSFFAAS

Na montagem para a técnica TSFFAAS [11], ilustrada na Figura 14, um capilar cerâmico (Friatec, Mannhein, Alemanha) de dimensões 100 *x* 2,0 *x* 0,5-1,5 mm (comp. *x* d.e. *x* d.i.) é introduzido no forno atomizador por um orifício frontal (Ø = 3 mm), ficando sua extremidade cerca de 1 mm posicionada dentro do mesmo. O tubo de níquel 99,1% (m/m) (Camacam, São Paulo), cuja composição completa é apresentada na Tabela 1, foi confeccionado com dimensões 100 *x* 12 *x* 10 e 100 *x* 7 *x* 5 mm (comp. *x* d.e. *x* d.i.) e possuía seis furos igualmente espaçados em sua base (perpedicularmente ao orifício frontal) com áreas individuais entre 0 e 19 mm^2, para a entrada parcial da chama (vide Figura 19 no item 3.3.1).

Tabela 1. Composição da liga metálica utilizada para a confecção do forno atomizador

Elemento químico	Composição da liga / % (m/m)	
	Certificado [(a)]	Analisado por μEDX [(b)]
Níquel (Ni)	99,65	99,1 ± 0,2
Carbono (C)	0,15	[(c)]
Manganês (Mn)	0,10	0,2 ± 0,1
Silício (Si)	0,08	[(d)]
Ferro (Fe)	0,03	0,2 ± 0,1
Titânio (Ti)	0,03	0,03 ± 0,02
Magnésio (Mg)	0,02	[(c)]
Cobalto (Co)	0,01	[(c)]
Cobre (Cu)	0,01	[(d)]
Enxofre (S)	0,002	[(c)]
Cromo (Cr)	[(c)]	0,12 ± 0,03
Fósforo (P)	[(c)]	[(c)]
Alumínio (Al)	[(c)]	[(c)]

[(a)] Certificado de qualidade do fornecedor (Camacam, São Paulo); [(b)] As medidas de microfluorescência de raios X foram realizadas em um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, marca Shimadzu, modelo Series 1300[Si(Li:S)] com tamanho de feixe de 50 μm (n=5); [(c)] Não detectado (< LD); [(d)] Não quantificado (< LQ).

A Figura 15 mostra o sistema de transporte e injeção em fluxo, no qual a vazão da solução carregadora foi controlada por uma bomba peristáltica Ismatech IPC de 8 vias (Glattbrugg, Suíça), tubos de bombeamento de Tygon® (d.i. = 1,0 mm) e tubos conectores de polipropileno (d.i. = 0,8 mm). O dispositivo injetor/comutador em linha foi confeccionado em poli[metacrilato de metila] (PMMA) [93].

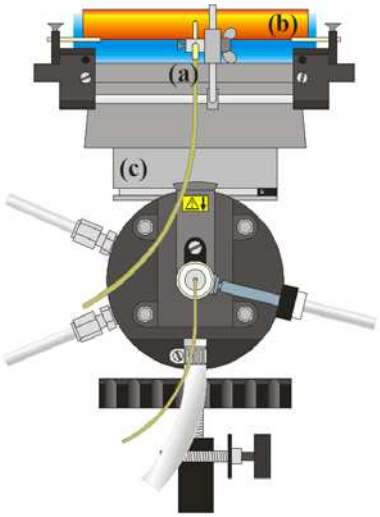


Figura 14. Montagem para a técnica TSFFAAS: o capilar cerâmico **(a)** é inserido, por um orifício frontal, no forno atomizador **(b)** aquecido sobre o queimador de um espectrômetro de FAAS **(c)**.

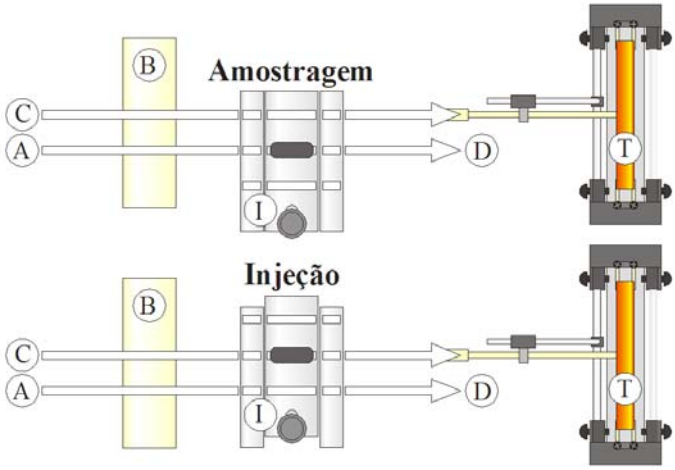


Figura 15. Representação esquemática do sistema em fluxo na montagem para a técnica TSFFAAS: **C:** Solução carregadora, **A:** Amostra ou solução padrão, **B:** Bomba peristáltica, **I:** Injetor/comutador em linha, **D:** Descarte, **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama do queimador.

3.1.3. MONTAGEM PARA A AQUISIÇÃO DAS IMAGENS

A montagem esquematizada na Figura 16 foi utilizada para as filmagens da formação do *spray* térmico, parte dos estudos configuracionais da técnica TSFFAAS.

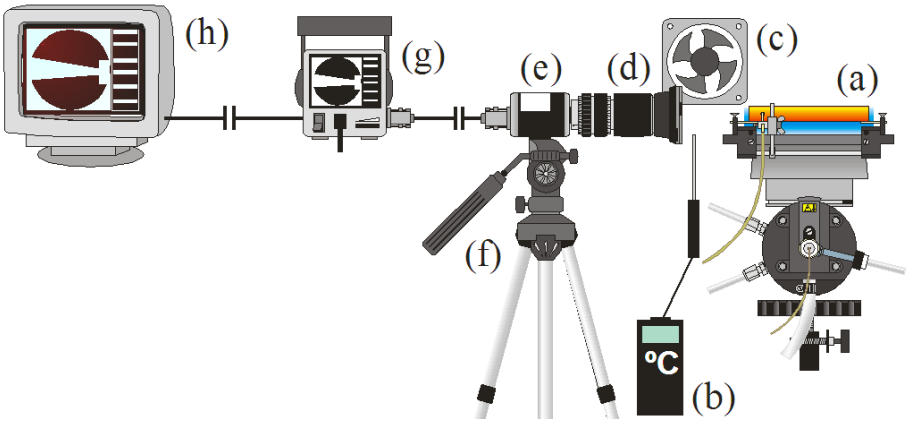


Figura 16. Representação esquemática da montagem utilizada para a aquisição e tratamento das imagens do *spray* térmico. As letras indicam os componentes individuais, explicados na Tabela 2.

Os componentes individuas do esquema apresentado são identificados e explicados na Tabela 2, para as filmagens realizadas com as câmeras baseadas em arranjos CCD (I) e sensores CMOS (II).

Tabela 2. Descrição dos componentes individuais utilizados na aquisição, digitalização e tratamento das imagens do *spray* térmico (complemento da Figura 16)

Letra	Componente	Função
(a)	Sistema TSFFAAS adaptado às condições de filmagem [(a)]	Formação do *spray* térmico
(b)	Termopar Gulton, modelo Gulterm 1001, com eletrodo Pt-100Ω, -40 a 1000 ºC	Controle da temperatura das lentes e sistema óptico
(c)	Microventilador Yate Loom, modelo ASH-115-1, 10 *x* 10 cm, 110 V / 60 Hz	Resfriamento do sistema óptico
(d)	Lentes de ampliação de imagens Nikon, lente objetiva de TV Navitar 50mm F0.95 (conexão *c-mount*) e obturador de luz	Ampliação, focalização das imagens e controle do número de fótons (intensidade da luz)
(e)	I. Câmera rápida com arranjos CCD Olympus, modelo Hyper HAD	Captação das imagens e envio do sinal analógico
	II. Câmera rápida com sensores CMOS Photron 1024PCI, modelo 100KC	Captação das imagens e envio do sinal digital
(f)	Tripé universal	Suporte da câmera
(g)	Monitor da câmera CCD Olympus Hyper HAD [(b)]	Visualização das imagens, armazenagem rápida e controle do sinal de saída
(h)	I. Sistema de digitalização e computador pessoal [(c)]	Digitalização, armazenagem e tratamento das imagens
	II. Computador pessoal equipado com o *software* Photron FastCam Viewer 2.4.3.4	Vizualização, armazenagem e tratamento das imagens

[(a)] O orifício frontal de inserção do capilar cerâmico no forno atomizador foi deslocado do centro para uma das extremidades (vide Figura 17-b). [(b)] Não necessário para a câmera com sensores CMOS. [(c)] As imagens eram transmitidas para um vídeo cassete Panasonic, modelo S-VHS Ag-1980 e armazenads em fitas S-VHS T-120 (modo SP de qualidade). A digitalização das imagens foi realizada com uma placa de captura de imagens VLB Media Cybernetics (Silver Spring, EUA).

Todo o sistema queimador, ao qual é acomplado a montagem para a formação do *spray* térmico, foi retirado do caminho óptico do espectrômetro, e utilizado

externamente ao mesmo **(a)**. O sistema de filmagem, composto pela câmera com arrajos CCD ou com sensores CMOS **(e)** e pelo conjunto de lentes objetiva, de ampliação e obturador **(d)** foram posicionados em uma das extremidades do forno atomizador. Com o intuito de melhorar as condições de contraste das filmagens e permitir trabalhar com o conjunto óptico mais distante da chama (protegendo-o das altas temperaturas), a posição de inserção do capilar cerâmico foi deslocada da parte central para a extremidade mais próxima da câmera (vide Figura 17-b). Foram utilizados, ainda, um microventilador e um termopar com o intuito de resfriar e controlar a temperatura do conjunto óptico.

Para o equipamento com arranjos CCD, as imagens foram geradas na câmera **(e)** à sua taxa de aquisição máxima (1000 qps[24]). Elas eram transmitidas para o monitor **(g)** de visualização e armazenagem rápida (memória para até 1023 quadros). Neste módulo era controlado o formato de saída do sinal analógico para um vídeo cassete, que armazenava as filmagens em fitas magnéticas S-VHS. As imagens foram posteriormente digitalizadas, quadro-a-quadro, em uma placa de captura VLB e transmitidas para um computador pessoal, para armazenagem final e posterior processamento. Já para a câmera com sensores CMOS, as imagens foram geradas digitalmente na própria câmera e transmitidas para o *software* Photron FastCam Viewer.

3.1.4. MEDIDAS DA TEMPERATURA DO FORNO ATOMIZADOR

Em diversas condições avaliadas, foi estudado o perfil de temperatura da parede externa do forno atomizador. Para isso, foi utilizado um pirômetro óptico infravermelho, marca Ircon, modelo Ultimax™ 20 Infrared Thermometer, 600-3000

24 qps: Quadros por segundo.

ºC, operando a uma distância de 90 cm, perpendicularmente ao centro do tubo metálico.

Os perfis foram avaliados sempre com a medida da temperatura de cinco diferentes pontos do forno atomizador, identificados como -4,5; -2,5; 0; 2,5 e 4,5 cm de acordo com o referencial estabelecido (ponto central), como é mostrado na Figura 17. Este padrão foi utilizado tanto para o forno nas condições de medida analítica (capilar cerâmico inserido na parte central do forno) quanto para a condição de filmagem (capilar cerâmico deslocado para uma das extremidades).

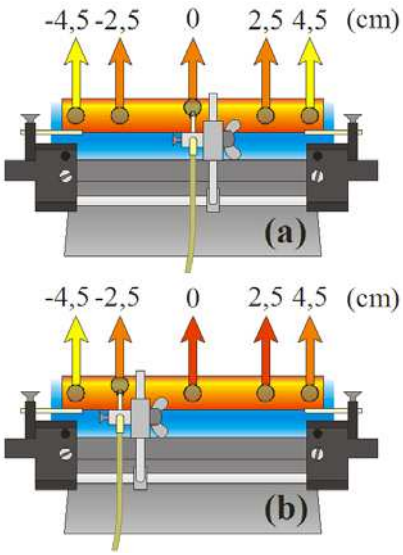


Figura 17. Posições de medida da temperatura da parede externa do forno atomizador, para o mesmo preparado para as condições de medida analítica **(a)** e adaptado às filmagens **(b)**.

Por fim, as temperaturas dos gases internos ao forno atomizador foram medidas com um termopar Gulton, modelo Gulterm 1001, -40 a 1000 ºC.

3.2. ABORDAGENS DA TÉCNICA TSFFAAS

3.2.1. ASPECTOS CONFIGURACIONAIS

Como já dito anteriormente (vide item 3.1.3), os aspectos configuracionais da técnica TSFFAAS foram acessados com a obtenção de filmagens ampliadas, em altas velocidades de aquisição (de 1000 a 18000 qps[25]), da formação do *spray* térmico, que se dava dividida em dois processos principais: a ejeção do líquido da extremidade do capilar cerâmico e o seu impacto com a parede oposta do forno atomizador.

Dessa maneira, com a câmera com arranjos CCD operando à taxa de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000s, sempre se obteve filmagens das duas regiões, extremidade do capilar e parede oposta. Para se ter um bom espaço amostral, cada condição avaliada (vide item 3.3) foi filmada em sextuplicata, em três diferentes dias (dois filmes por dia), tanto para a extremidade do capilar quanto para o impacto na parede. Cada filmagem obtida (duração de 1,023 s) gerou 1023 quadros, que foram digitalizados quadro-a-quadro e transmitidos para um computador pessoal. As imagens foram, então, tratadas e processadas por modelos matemáticos (discutidos no item 4.1.5) com o auxílio dos *softwares* analíticos de tratamento de imagens Image-Pro® Plus 3.0 (Media Cybernetics, Silver Spring, EUA) e UTHSCSA Image Tool 3.0 (DDSD/UTHSCSA[26], distribuído livremente na rede mundial: http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html).

As mesmas condições foram avaliadas com a câmera com sensores CMOS. No entanto, as taxas de aquisição utilizadas variaram entre 1000 e 18000 qps devido à conveniência do experimento realizado, como é apresentado na Tabela 3. Em todos os

25 qps: Quadros por segundo.

26 O *software* foi desenvolvido e disponibilizado pelo *Dental Diagnostic Science Department (DDSD) / University of Texas Health Science Center San Antonio Dental School (UTHSCSA)*.

casos foi utilizado tempo de abertura do obturador de 1/taxa (por exempo: para a velocidade de 6000 qps, se tem o tempo de abertura de 1/6000 s).

Tabela 3. Velocidades de aquisição das imagens utilizadas com tempo de abertura do obturador de 1/taxa para as filmagens com a câmera com sensores CMOS e suas aplicações

Velocidade de aquisição	Aplicação
1000 qps	Informações macrotemporais, como no uso da câmera com arranjos CCD
3000 qps	Vídeo ilustrativos do processo e visualização quadro-a-quadro do fenômeno
6000 qps	Visualização quadro-a-quadro do fenômeno de fornação do *spray*
18000 qps	Cálculo de velocidades e incidência média dos pulsos

Por fim, as imagens foram tratadas com o auxílio dos *softwares* analíticos de tratamento de imagens Photron FastCam Viewer 2.4.3.4 (Photron Limited, Tokyo, Japão), Image-Pro® Plus 3.0 e UTHSCSA Image Tool 3.0.

3.2.2. ASPECTOS ANALÍTICOS

Os sinais analíticos obtidos a partir do espectrômetro, com o *software* PE-Win Lab, foram tratados e analisados com o auxílio do programa de planilha de dados OpenOffice.org Calc 2.0 (Sun Microsystems, distribuído livremente na rede mundial: http://www.openoffice.org), e as formas finais dos gráficos foram confeccionadas no programa de ferramenta gráfica Origin® 6.1 (OriginLab, http://www.OriginLab.com). A Figura 18 mostra o perfil comumente observado para os sinais obtidos, apresentados à freqüência de 2 Hz, onde se tem os sinais analíticos de absorbância (AA) e de sinal de fundo[27] (BG), corrigido com a lâmpada de deutério e omitido nos

27 Sinal de fundo: em inglês, *Background*.

resultados apresentados neste trabalho.

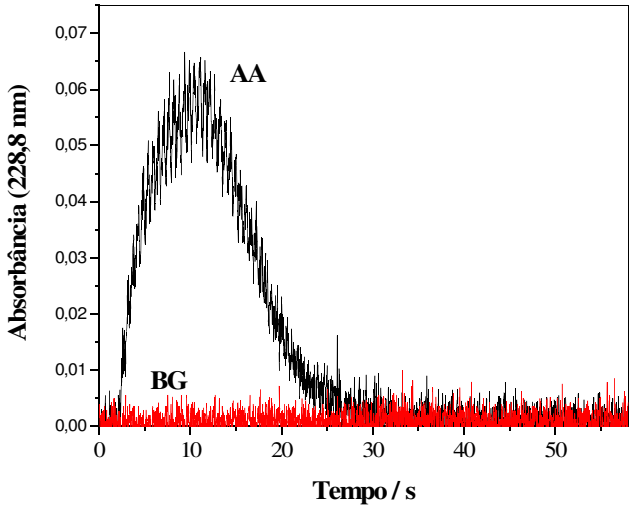


Figura 18. Sinais analíticos de absorbância (AA) e sinal de fundo (BG) obtidos para uma solução de Cd 12,0 µg L^{-1} na condição inicial, apresentados na freqüência de 2 Hz.

3.2.2.1. Absorbância *versus* Absorbância integrada no tempo

Avaliou-se inicialmente, qual seria a melhor resposta analítica a ser utilizada: a absorbância (altura de sinal) ou a absorbância integrada no tempo (área de sinal). Para isso, construiu-se uma curva analítica para cádmio, comparando as figuras de mérito obtidas com ambas respostas analíticas, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Comparação das figuras de mérito obtidas para a utilização da absorbância e da absorbância integrada no tempo como respostas analíticas, para o elemento Cd

Parâmetro	Absorbância	Absorbância integrada [(a)]
Sensibilidade analítica	(0,0060 ± 0,0004) L μg^{-1}	(0,123 ± 0,002) s L μg^{-1}
Coeficiente de correlação linear (r) [(b)]	0,997	0,999
Estimativa do desvio padrão para o branco (s_{br})	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$(2,50 \cdot 10^{-2})$ s
Limite de detecção (LD)	1,1 µg L^{-1}	0,6 µg L^{-1}
Limite de quantificação (LQ)	3,6 µg L^{-1}	2,0 µg L^{-1}

[(a)] Os sinais de absorbância foram integrados no tempo em segundos; [(b)] Método de regressão linear dos mínimos quadrados [94].

Além de resultar em um maior coeficiente de correlação linear (r), a utilização da absorbância integrada no tempo promoveu o aumento da relação entre os sinais analíticos obtidos (indicado pela sensibilidade analítica) e o ruído do branco (indicado pela estimativa do desvio padrão), traduzido diretamente nos menores limites obtidos para essa condição. Assim como esperado, a utilização da absorbância integrada como resposta analítica mostrou-se vantajosa com relação à utilização da absorbância.

3.2.2.2. Desempenho analítico

Os aspectos analíticos das condições estudadas foram avaliados de acordo com as figuras de mérito obtidas com base nos sinais de absorbância integrada no tempo (em s). Para isso foram construídas curvas analíticas para o elemento cádmio, entre 2,0 e 20,0 $\mu g\ L^{-1}$, medidas em triplicata. As soluções foram preparadas por diluições de um padrão de Cd 1000 mg L^{-1} (Tec-Lab, Jundiaí, rastreado ao SRM 3108, NIST, EUA) nas próprias soluções carregadoras avaliadas. Foram aceitas curvas analíticas com $r \geq 0{,}996$, e o desempenho analítico foi indicado pelos coeficientes angulares das curvas analíticas, ou seja, pelas sensibilidades analíticas obtidas pelo método de regressão linear dos mínimos quadrados [94].

3.2.2.3. Cálculo dos limites

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC[28], com base na sensibilidade das curvas analíticas obtidas e na estimativa do desvio padrão para cinco medidas do branco, como mostram respectivamente as Equações (6) e (7) [37].

28 Em inglês, *IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry*.

$$LD = \frac{3 \cdot s_{br}}{sensibilidade} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot s_{br}}{sensibilidade} \quad (7)$$

3.2.2.4. Testes estatísticos e apresentação final dos resultados

Todos os testes e ferramentas estatísticas foram aplicados dentro do intervalo de confiança de 95% (P = 0,05). A apresentação final dos resultados foi feita utilizando-se a forma (*média* ± *erro*), dada pela Equação (8). Dessa maneira, para um número *n* de medidas de uma variável *x*, se tem o resultado final como uma função do valor médio ($\overline{x}$), da estimativa do desvio padrão (*s*) e do parâmetro t de Student (tabelado para P = 0,05 e (*N*-1) graus de liberdade) [94].

$$Resultado\ final = \overline{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

3.3. PLANEJAMENTO DOS ESTUDOS

Como já descrito anteriormente, o estudo da técnica TSFFAAS foi realizado mediante duas diferentes abordagens: avaliando os aspectos configuracionais de formação do *spray* térmico e aqueles relacionados ao desempenho analítico. Para isso, no entanto, foi necessário um estudo inicial com a obtenção das imagens da formação do *spray* térmico (vide itens 3.1.3 e 3.2.1), buscando um entendimento descritivo qualitativo do fenômeno, bem como permitindo a definição dos parâmetros intensidade e incidência média dos jatos no tempo, utilizados como respostas aos estudos configuracionais.

Feito isso, partiu-se para os estudos das variáveis físicas e química da técnica, sempre focando os aspectos analíticos (dados pelo coeficiente de correlação linear e pela sensibilidade analítica) e os aspectos configuracionais (dados pela intensidade, incidência média dos pulsos e comportamentos característicos).

3.3.1. VARIÁVEIS FÍSICAS DA TÉCNICA

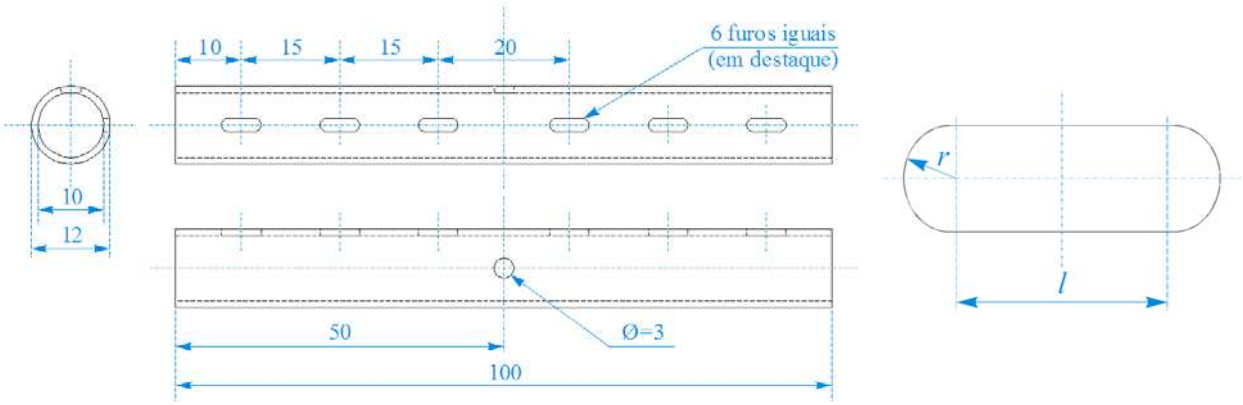
As variáveis físicas foram otimizadas de maneira univariada de acordo com a seqüência indicada na Tabela 5, que mostra também as condições avaliadas. Cada parâmetro definido já foi utilizado para a otimização seguinte, partindo da condição inicial: 0,5 mL min^{-1}, 200 µL, 0 mL min^{-1}, 3/10 L min^{-1}, 0,5 mm e 19 mm^2 / 1,0 cm, respectivamente para a seqüência apresentada. Como também indicado na Tabela 5, foram realizadas as filmagens de apenas algumas condições mais extremas de cada variável estudada.

Tabela 5. Variáveis físicas estudadas e suas condições avaliadas, tanto analítica quanto configuracionalmente

Seq [†]	Variável física estudada	Condições avaliadas
1	Vazão da solução carregadora	0,1[‡]; 0,3; 0,4[‡]; 0,5; 0,6; 1,0[‡] e 1,5[‡] mL min^{-1}
2	Volume da alça de amostragem	20, 50, 100, 200[‡], 300, 500 e 1000[‡] µL
3	Vazão de água no nebulizador	0[‡], 2, 3, 4, 5[‡] e 10 mL min^{-1}
4	Composição da chama[§]	
	4a. Vazão de acetileno	1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 L min^{-1}
	4b. Vazão de ar	6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 L min^{-1}
5	Diâmetro interno do capilar cerâmico	0,5[‡]; 1,0 e 1,5[‡] mm
6	Forno atomizador	
	6a. Área total de furação	0[‡], 19[‡], 43, 67, 91 e 115 mm^2
	6b. Diâmetro interno	0,5 e 1,0[‡] cm

[†] Seqüência utilizada nos estudos univariados. [‡] Condições filmadas. [§] As condições de chama filmadas foram nas proporções combustível/comburente: 1,0/6,0 (chama oxidante) e 4,0/6,0 (chama redutora).

Para estes estudos, a solução carregadora utilizada foi água desionizada em um sistema de água Milli-Q Millipore, modelo Direct-quantum^{EM} EX (Bedford, EUA) operando com $\varepsilon \leq 18{,}2$ MΩ cm. As alças de amostragem foram confeccionadas em tubos de polipropileno (PP) de 0,8 mm (d.i.), enquanto que a vazão de água no nebulizador do espectrômetro foi controlada com o próprio sistema de nebulização do equipamento. Já os tubos de Ni utilizados como fornos atomizadores possuíam paredes com 1 mm de espessura, cujas dimensões, furações para a entrada parcial da chama e inserção do capilar cerâmico são tecnicamente apresentadas na Figura 19.



Dimensões		Áreas de furação	
***r* / mm**	***l* / mm**	**Furo [a] / mm²**	**Total [b] / mm²**
0	0	0	0
1	0	3	19
1	2	7	43
1	4	11	67
1	6	15	91
1	8	19	115

[a] $A_{furo} = r \cdot (\pi \cdot r + 2 \cdot l)$; [b] $A_{total} = 6 \cdot A_{furo}$.

Figura 19. Dimensões do forno atomizador confeccionado em liga metálica de níquel 99,1% (m/m) e, em destaque, as diferentes áreas de furação para a entrada parcial da chama.

3.3.2. VARIÁVEL QUÍMICA DA TÉCNICA

Na condição otimizada das variáveis físicas, realizou-se o estudo da variável química da técnica: a composição da solução carregadora. Para isso, foram avaliadas misturas binárias entre ácidos inorgânicos (ácidos nítrico e clorídrico) e água, solventes orgânicos (etanol e acetonitrila) e água, e soluções aquosas do surfactante[29] Triton® X-100, em diferentes concentrações, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Variável química estudada (solução carregadora) e suas condições avaliadas analítica e configuracionalmente. Quando possível, as concentrações foram também apresentadas em mol L^{-1}.

Solução carregadora		Concentrações avaliadas [(a)]
Ácidos inorgânicos	Ácido nítrico (HNO_3)	5, 10†, 20 e 50% (v/v) (0,7; 1,4†; 2,9 e 7,2 mol L^{-1})
	Ácido clorídrico (HCl)	5†, 10 e 50% (v/v) (0,6†; 1,2 e 6,0 mol L^{-1})
Solventes orgânicos	Etanol (C_2H_5OH)	5, 10†, 50 e 80% (v/v)
	Acetonitrila (CH_3CN)	5, 10, 50† e 70% (v/v)
Surfactante	Triton® X-100 ($C_{34}H_{62}O_{11}$) [(b)]	0,005; 0,02; 0,05; 0,5†; 1 e 5% (v/v) (0,082; 0,34; 0,90; 8,2†; 16 e 82 mmol L^{-1})[(c)]

[(a)] As concentrações em % (v/v) são dadas em termos da diluição em água desionizada dos reagentes em suas formas comerciais. [(b)] Fórmula molecular média. [(c)] Concentrações aproximadas, calculadas com base na fórmula molecular média e na densidade média. † Condições filmadas.

Os reagentes utilizados foram: os ácidos inorgânicos nítrico 65%, 1,39 kg L^{-1}, marca Merck (Darmstadt, Alemanha) e clorídrico 36,5-38,0%, 1,18 kg L^{-1}, marca J.T. Baker (Xalostoc, México) purificados em um destilador de quartzo sub-ebulição (Marconi, Piracicaba) operando a uma taxa de *ca.* 10 mL h^{-1}; os solventes orgânicos etanol anidro 99,7%, marca J.T. Baker (Xalostoc, México) e acetonitrila 99,9%, 0,786

29 Surfactante: Agente modificador de superfície ou molécula anfifílica, derivado do inglês: *Surfactant - Surface active agent*.

kg L^{-1}, marca Merck (Darmstadt, Alemanha); e o surfactante Triton® X-100, 1,055-1,070 kg L^{-1}, marca J.T. Baker (Phillipsburg, EUA).

Além disso, foram determinadas as principais propriedades físicas das soluções carregadoras estudadas. As medidas de densidade (ρ) foram realizadas a 25,0 ºC com um picnômetro de vidro Pyrex® de 25,00 mL e uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, devidamente calibrada. As medidas de viscosidade dinâmica (μ) foram realizadas a 25,0 ºC com um viscosímetro de Ostwald 75 μm (d.i.) Pyrex® e um cronômetro com precisão de 0,001 s. Já a tensão superficial (σ) foi determinada também a 25,0 ºC, com um tensiômetro KSV Instruments, modelo Sigma 701, operando com o método do anel de Du Nouy.

Por fim, as concentrações otimizadas para cada tipo de solução carregadora foram filmadas para se obter as informações configuracionais, e avaliadas comparativamente com a utilização do forno atomizador com (A_{total} = 19 mm^2) ou sem furação em sua base, para a entrada parcial da chama.

3.4. DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM MATERIAIS CERTIFICADOS (CRM)

As condições otimizadas para os diferentes tipos de soluções carregadoras foram então empregadas para a determinação de cádmio em materiais certificados de referência (CRM) com diferentes matrizes: fígado bovino (*Bovine liver*, NIST 1577b, 0,50 ± 0,03 μg g^{-1}), plâncton (*Trace elements in plankton*, BCR 414, 0,38 ± 0,01 μg g^{-1}) e gramínea (*Trace elements in rye grass*, BCR 281, 0,120 ± 0,003 μg g^{-1}).

Cada amostra certificada foi preparada e analisada em triplicata. A aproximadamente 250 mg do material, adicionou-se 2,0 mL de ácido nítrico

concentrado destilado sub-ebulição e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha). O preparo prosseguiu com uma decomposição auxiliada por radiação microondas a altas pressões em um forno de microondas de frascos fechados Provecto Analitica, modelo DGT100 Plus (Jundiaí), equipado com um sensor de temperatura e um magnetron de 2450 ± 13 MHz.

O programa de aquecimento, aplicado duas vezes, foi: a) 2 min a 250 W; b) 2 min a 0 W; c) 6 min a 250 W; d) 5 min a 350 W [30,95]. Os materiais decompostos foram então aquecidos, agora com o sistema aberto, até a quase secura total e ressolubilizados em 10 mL das próprias soluções carregadoras para posterior análise pela técnica TSFFAAS.

3.5. FLUXO CONTÍNUO: UMA NOVA ESTRATÉGIA

Em uma nova estratégia proposta para se trabalhar com a técnica TSFFAAS, o sistema de injeção da amostra em fluxo da solução carregadora pôde ser substituído por um fluxo contínuo da amostra, sendo bombeada diretamente para o capilar cerâmico e forno atomizador, como é ilustrado na Figura 20, que se assemelha, em termos de simplicidade, ao sistema de sucção da amostra na própria técnica FAAS.

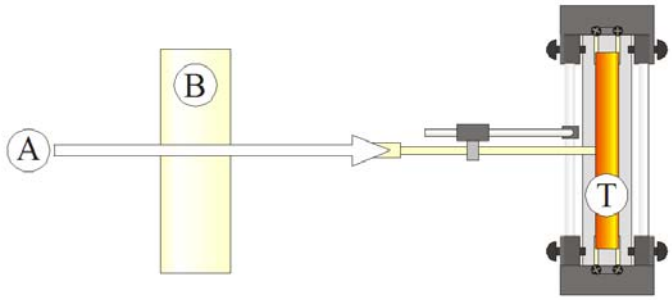


Figura 20. Representação esquemática do sistema com fluxo contínuo na montagem para a técnica TSFFAAS: **A:** Amostra ou solução padrão, **B:** Bomba peristáltica, **T:** Tubo atomizador posicionado sobre a chama do queimador.

O desempenho analítico dessa nova montagem foi avaliado com o uso de água como solução carregadora, na condição otimizada para as variáveis físicas. As medidas, neste caso, foram realizadas em triplicata, em termos da absorbância (média das medidas em intervalos de 5 s). Dessa maneira, obteve-se as figuras de mérito do método proposto, bem como realizou-se a determinação de Cd nos materiais certificados anteriormente descritos (*Bovine liver* - NIST 1577b, *Trace elements in plankton* - BCR 414 e *Trace elements in rye grass* - BCR 281).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: Aspectos Configuracionais

Como já dito anteriormente, os aspectos configuracionais da técnica TSFFAAS se referiram ao estudo do processo de formação do *spray* térmico, acessado via filmagens ampliadas do mesmo, realizadas em altas velocidades de aquisição das imagens (de 1000 a 18000 qps[30]).

4.1.1. TEMPERATURA DO TUBO: SIMULANDO AS CONDIÇÕES ANALÍTICAS

Na técnica TSFFAAS, o *spray* térmico é formado na extremidade do capilar cerâmico inserido na parte central do forno atomizador (posição 0, como mostrado na Figura 17) [11]. Nas condições de filmagem, no entanto, foi necessário deslocar essa posição para uma das extremidades do forno atomizador (posição -2,5 cm), com o intuito de se obter melhores condições de contraste e ajuste focal, aliado à proteção do conjunto óptico. Apesar disso, desejava-se na montagem para as filmagens, simular as mesmas condições (fluxo de gases e temperatura) que regem a formação do *spray* na montagem analítica da técnica. Para isso, a furação da base do forno atomizador foi deslocada da mesma maneira que a inserção do capilar (contornando o primeiro dos pontos) e foi realizado, ainda, um estudo do perfil de temperatura apresentado pela parede externa do forno, como é mostrado na Figura 21.

30 qps: Quadros por segundo.

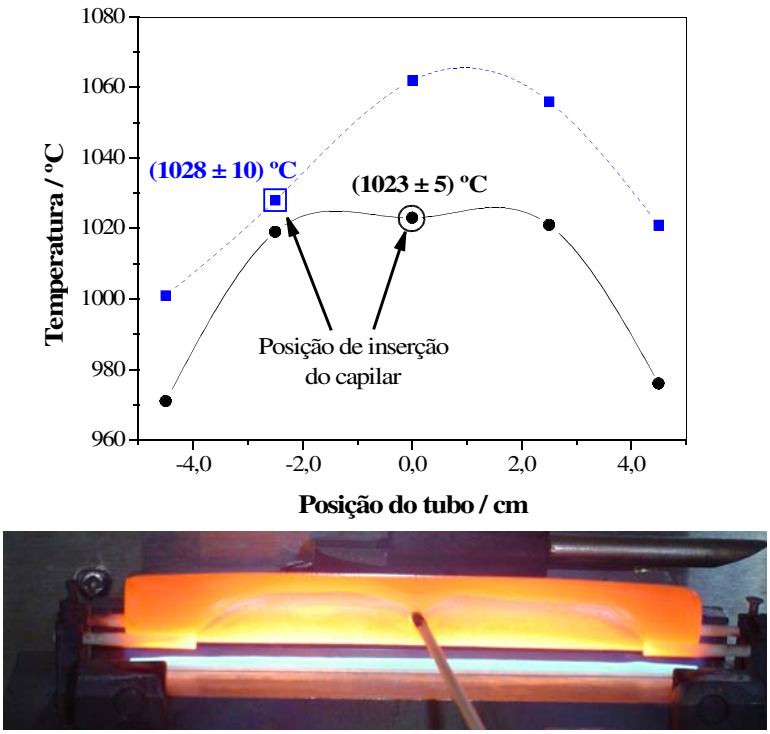


Figura 21. Variação da temperatura ao longo dos fornos atomizadores: preparado para a condição de medida analítica (—●—) e adaptado às filmagens (···■···). A imagem do forno ilustra a condição de medida analítica.

Na condição de medida analítica, o forno apresentou um patamar de temperatura em torno de 1020 ºC na sua parte central e um decréscimo de cerca de 50 ºC para as extremidades devido ao menor fluxo do gases provenientes da chama e ao maior contato com o ambiente. O perfil de temperatura apresentado é facilmente visualizado pelo comportamento da radiação de corpo negro apresentado pelo tubo metálico aquecido, ou seja, pela própria diferença de cores emitidas pelo forno incandescente, como é ilustrado na imagem apresentada Figura 21.

Já na condição de filmagem, observou-se um aumento da temperatura (*ca.* 40 ºC) ao longo do tubo (posições 0 a 4,0 cm), uma vez que o elemento resfriador, fluxo líquido vindo do capilar cerâmico, foi deslocado para a outra extremidade, promovendo assim o resfriamento da mesma. Apesar disso, não ocorreu uma variação significativa da temperatura na posição de inserção do capilar cerâmico (indicado na

Figura 21), de (1028 ± 10) ºC para (1023 ± 5) ºC, ponto onde ocorre a formação do *spray* térmico. Dessa maneira, a adaptação realizada não resultou em uma variação significativa na temperatura de formação do *spray*, e foi conseguido boa simulação da condição de medida analítica.

4.1.2. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A idéia original de se tentar, pela primeira vez, observar mais detalhadamente o fenômeno de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS surgiu na primeira imagem obtida do mesmo, com o auxílio de um simples espelho e uma câmera fotográfica digital de baixa resolução (Figura 22). Visualmente se tinha a idéia da formação de jatos líquidos contínuos sendo ejetados da extremidade do capilar cerâmico, até impactarem com a parede oposta do forno atomizador. Com base nisso, buscou-se utilizar um sistema de filmagem a altas resoluções, realizando a aquisição de imagens em altas velocidades (de 1000 qps até 18000 qps) por meio de câmeras com arranjos CCD e com sensores CMOS.

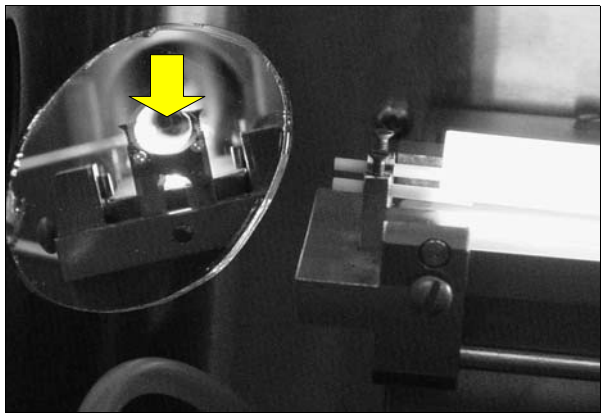


Figura 22. Primeira imagem da formação do *spray* térmico dentro do forno aquecido, obtida com o auxílio de um espelho e uma câmera fotográfica digital de baixa resolução. A seta indica o jato sendo formado.

Para as avaliações iniciais em termos das condições de filmagem (contraste, foco, iluminação, ampliação, etc.), optou-se por formar um jato líquido mecanicamente (com o auxílio de uma seringa manual) na extremidade do próprio capilar cerâmico, cujo exemplo de imagem obtida é mostrado na Figura 23. Nela se pode observar a ampliação (usando como referência o diâmetro do orifício, 0,5 mm) e a boa condição de iluminação obtida (utilizando duas lâmpadas de filamento de tungstênio com potência de 300W).

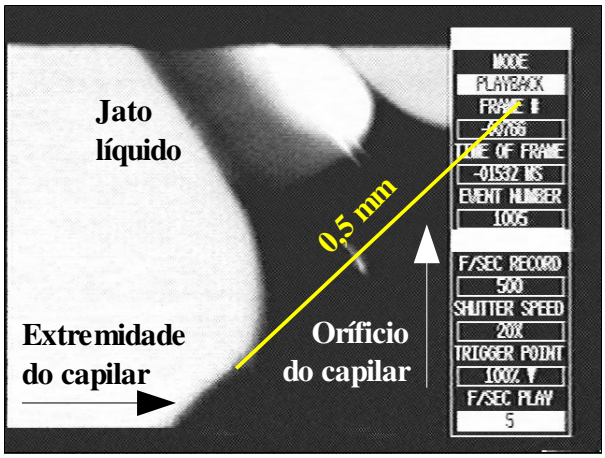


Figura 23. Imagem de um *spray* mecânico à temperatura ambiente, obtida com a câmera CCD a uma taxa de 500 qps e iluminação externa de 300W.

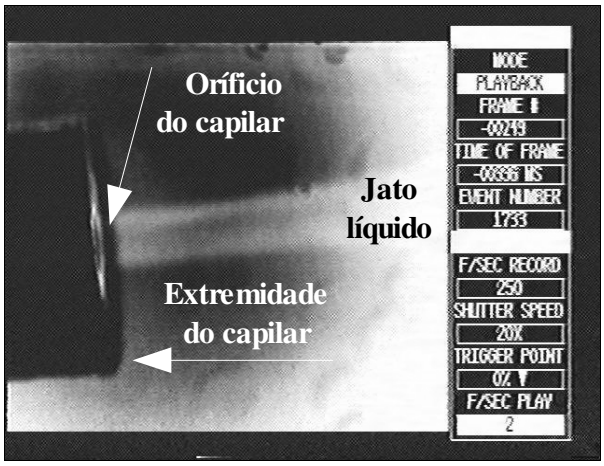


Figura 24. Imagem do *spray* térmico (1,0 mL min^{-1}) obtida com a câmera CCD a uma taxa de 1000 qps e iluminação externa de 300W.

Copiando tais condições para a filmagem do *spray* térmico, no entanto, não se conseguiu resultados expressivos em termos das condições de iluminação (vide Figura 24), uma vez a parede interna do forno atomizador era uma grande geradora de fótons e se obtinha condições mínimas de contraste apenas com iluminações indiretas e usando difusores de luz. Tal problema foi contornado com a eliminação de uma fonte de luz externa (lâmpadas com filamento de tungstênio) e com a utilização da própria parede incandescente do forno atomizador como fonte de luz (fonte de fótons). Isso foi possível aproximando a câmera ao fenômeno e graças às adaptações de aproximação e controle de temperatura realizadas. (vide item 3.1.3).

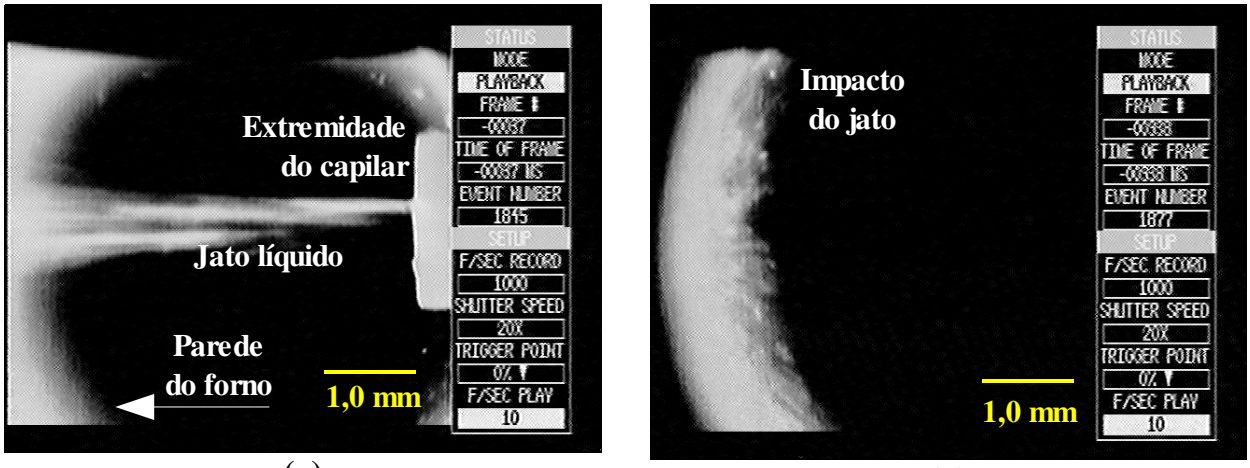
As tabelas de dados ao lado direito das imagens indicam algumas condições em que as mesmas foram obtidas e reproduzidas, como tempo de filmagem (em ms), velocidade de aquisição e reprodução (em qps) e velocidade do obturador (*shutter*). A partir do momento que tais condições foram fixadas, entretanto, o quadro de dados foi suprimido das imagens apresentadas.

4.1.3. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: CÂMERA COM ARRANJOS CCD

A Figura 25 mostra dois exemplos de imagens obtidas nas melhores condições de filmagem, sem iluminação externa e com um bom ajuste focal. O conjunto de arranjos CCD utilizado é senbilizado por fótons, independentemente de suas energias, respondendo apenas em termos de intensidade, ou seja, mais ou menos fótons atingindo as unidades de carga acoplada. Dessa maneira, fica simples interpretar as imagens obtidas, uma vez que se tem diferenciação das regiões com emissão ou reflexão de fótons (porções mais claras) daquelas que apresentam baixa ou nenhuma emissão de luz (porções mais escuras).

Na Figura 25-a se tem a evolução do jato sendo ejetado do capilar cerâmico, cuja extremidade aparece mais clara à direita da imagem por ter uma certa incandescência (emissão de fótons). Seu diâmetro externo é de 2,0 mm, permitindo a calibração espacial da imagem, indicada pela barra de escala. O anel externo mais claro observado é a parede interna do forno atomizador incandescente sobre a chama e, com isso, apresentando uma intensa emissão de luz. Esses fótons emitidos pela parede (utilizada como fonte) refletem nas porções líquidas, que atingem e sensibilizam os arranjos CCD. A condição de contraste necessário é conseguida com a extremidade oposta do forno atomizador, que não é detectada e se apresenta como

uma grande porção escura ao fundo das imagens.



(a) **(b)**

Figura 25. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evolução de um jato sendo ejetado do capilar cerâmico **(a)** e o seu impacto com a parede oposta do forno atomizador **(b)**. As imagens foram obtidas com a câmera CCD a uma taxa de aquisição de 1000 qps, tempo de abertura do obturador de 1/1000 s e sem iluminação externa.

Tem-se exatamente o mesmo fenômeno ocorrendo na Figura 25-b, onde os fótons emitidos pela parede oposta à inserção do capilar refletem nas porções líquidas que a atingem e sensibilizam o sistema de filmagem. Dessa maneira, foi possível observar também o impacto das porções líquidas com a parede oposta do forno atomizador. Deve-se ressaltar que, para essa abordagem, foi necessário deslocar levemente o ângulo de filmagem, perdendo a referência espacial da extremidade aquecida do capilar cerâmico. Apesar disso, foi possível manter a mesma calibração dimensional uma vez que as distâncias de filmagem permaneceram praticamente constantes.

Empregando-se nebulizadores pneumáticos, a formação do *spray* se dá como uma função entre as forças coesivas do líquido (tensão superficial e viscosidade) e as altas pressões aplicadas (> 1 MPa). Dessa maneira, os *sprays* convencionais conhecidos se caracterizam como uma distribuição contínua de gotas finamente

divididas dispersas em um meio gasoso. Este era o comportamento esperado para o *spray* térmico estudado, mesmo operando a baixas pressões de bombeamento (*ca.* 0,15 MPa), erroneamente confirmado ao se observar as filmagens em tempo real. No entanto, ao se realizar filmagens com maiores velocidades de aquisição (a partir 100 qps), observou-se que, ao invés de uma evolução contínua de particulas líquidas, se tinha a ejeção fracionada de pequenos jatos, que eram expelidos da extremidade do capilar cerâmico, cruzando o forno atomizador, até impactarem com a parede oposta à ejeção.

Com isso, se observou pela primeira vez que o *spray* térmico possuía um comportamento deste tipo, com a formação de pequenos jatos de maneira pulsada, e não contínua como era esperado para um *spray* convencional. Apesar dessa primeira idéia para o funcionamento do processo, as ejeções e os impactos na parede oposta ocorríam em altas velocidades, exigindo a utilização da câmera filmadora operando à sua taxa máxima de aquisição: 1000 qps.

4.1.4. IMAGENS DE FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: CÂMERA COM SENSORES CMOS

Mesmo com os dados fornecidos pelas filmagens com a câmera CCD operando à taxa de aquisição de 1000 qps, alguns tipos de informações só poderiam ser acessadas por meio da utilização de estudos com maiores velocidades de aquisição das imagens. Para isso, o trabalho incluiu a utilização de uma câmera rápida baseada no arranjo de sensores CMOS com capacidade de operação de até *ca.* 100000 qps e resolução do obturador de 2 μs. A Figura 26 traz dois exemplos dos quadros obtidos a uma taxa de 3000 qps, nas mesmas condições determinadas anteriormente (para a câmera CCD).

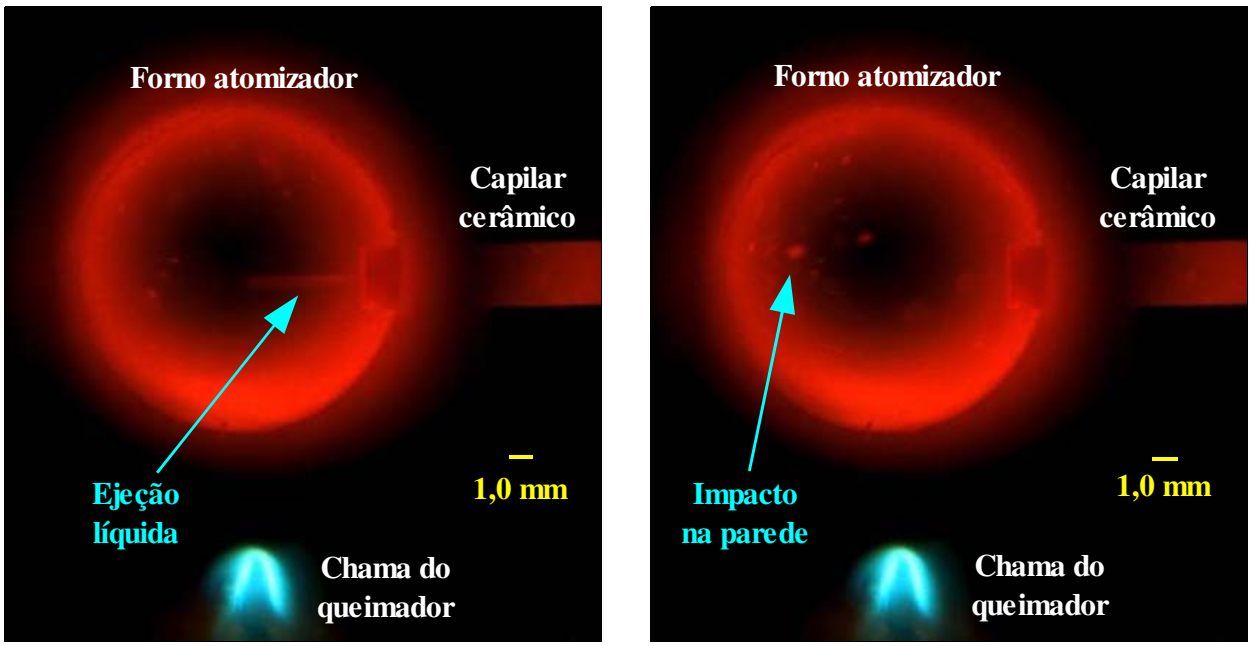


Figura 26. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evolução do jato sendo ejetado do capilar cerâmico **(a)** e o seu impacto com a parede oposta do forno atomizador **(b)**. As imagens foram obtidas com a câmera CMOS a uma taxa de 3000 qps, tempo de abertura do obturador de 1/3000 s e sem iluminação externa.

A princípio, algumas diferenças podem ser apontadas com relação à comparação deste equipamento ao anteriormente descrito. As imagens obtidas nessa condição apresentaram um campo de visão maior, devido à maior resolução do equipamento utilizado (até 1024 *x* 1024 pixels), permitindo observar simultaneamente as regiões de ejeção e impacto dos jatos, bem como a própria chama do queimador do espectrômetro (vide Figura 26). Além disso, este sistema de aquisição consegue promover diferenciação de cores, criando um melhor cenário visual. Por fim, as condições de iluminação foram as mesmas, uma vez que a forno aquecido sobre a chama atua como uma grande fonte de fótons, necessários à sensibilização tanto dos arranjos CCD, quanto do sensores CMOS.

Com a utilização de ambos os equipamentos, simplificadamente tratadas como

câmera CCD e câmera CMOS a partir deste ponto, o fenômeno observado por reflexão de luz foi o mesmo: a ejeção pulsada de pequenos jatos da extremidade do capilar cerâmico para dentro do forno atomizador, que viajavam até impactarem com a parede oposta do mesmo. As vantagens apresentadas pela câmera CMOS proporcionaram a obtenção de informações microtemporais. Apesar disso, a câmera CCD continuou melhor para informações macrotemporais, como a ilustração de fenômenos e obtenção de melhores condições de contraste. Dessa maneira, os estudos foram apresentados com o uso de um ou outro equipamento de acordo com a conveniência das informações a serem apresentadas.

4.1.5. OPERAÇÕES COM INTENSIDADE DE CINZA: MODELO PARA REFLEXÃO DE LUZ

Mesmo com as observações qualitativas realizadas, era necessário sistematizar o estudo das filmagens, de modo a compreender melhor o fenômeno observado, bem como para gerar elementos comparativos entre distintas condições de operação. Uma vez que as filmagens traziam como informação um resultado da reflexão da luz nos jatos líquidos, poder-se-ía utilizar a reflectância como parâmetro de resposta, que é dada pela Equação (9) [37].

$$R = \frac{P_{ref}}{P_{fon}} \tag{9}$$

Utilizando as ferramentas proporcionadas pelo processamento de imagens (vide item 2.8), a reflectância pode ser reescrita na forma apresentada pela Equação (10) [64,96-98], onde se substitui a 'potência da luz (P)' pelo parâmetro 'intensidade de cinza (I)', que atua como um indicador das porções mais claras observadas nas filmagens. Assim, a informação produzida pela luz refletida foi monitorada como uma

média entre os valores de *I* atribuídos a todos os *pixels* de uma determinada região das imagens, definidas onde ocorrem os fenômenos de ejeção e impacto dos jatos líquidos, como é indicado pelas caixas amarelas na Figura 27.

$$R = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \tag{10}$$

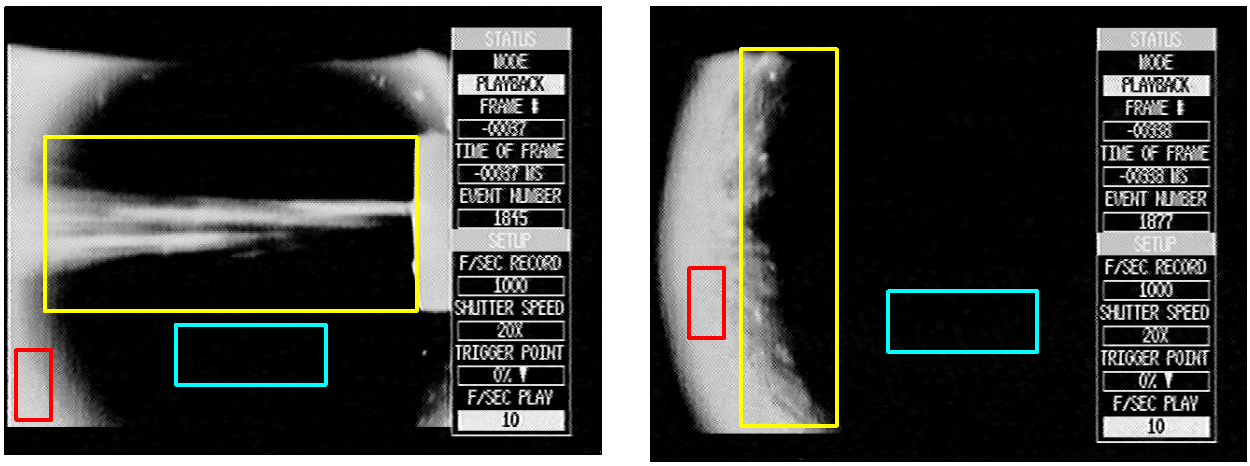


Figura 27. Imagens obtidas com a câmera CCD e regiões delimitadas para as medidas de reflectância com intensidade de cinza. As caixas amarelas, vermelhas e azuis definem, respectivamente, os parâmetros *I*, I_{100} e I_0.

Delimitando ainda as regiões para o processamento das imagens (vide Figura 27), uma vez que a fonte de luz utilizada para as filmagens foi a própria parede interna do forno atomizador, bastou definir regiões de emissão da parede (caixas vermelhas) para se obter o parâmetro I_{100}, que caracteriza a intensidade da fonte (branco aparente). Por fim, como não se tinha uma emissão nula de fundo, foi necessário corrigir o cálculo das reflectâncias (Equação 10) com as emissões de fundo (preto aparente), definidas pelas caixas azuis (I_0).

O mesmo foi proposto para as filmagens realizadas com a câmera CMOS, cujas imagens foram convertidas para escala de cinza de 8 bits (*Gray Scale 8*), como apresentado na Figura 28. Apesar disso, os itens a seguir mostram que a operação com intensidade de cinza não foi necessária para a maior parte dos estudos

desenvolvidos com esta câmera.

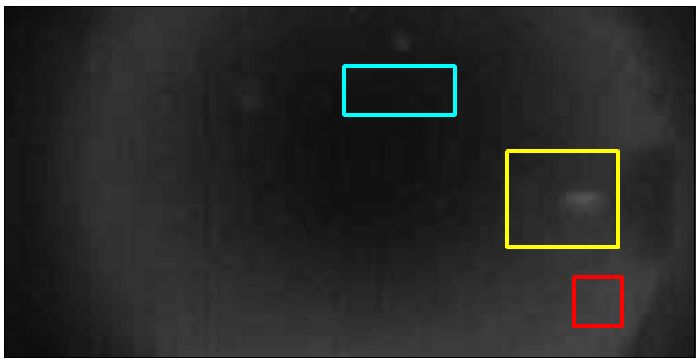


Figura 28. Imagem obtida com a câmera CMOS e regiões delimitadas para as medidas de reflectância com intensidade de cinza. As caixas amarelas, vermelhas e azuis definem, respectivamente, os parâmetros I, I_{100} e I_0.

4.1.6. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: EJEÇÃO DOS JATOS

4.1.6.1. Câmera com arranjos CCD: 1000 qps

Com o intuito de se obter um maior número de informações com respeito à formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS, optou-se por dividir o processo em diferentes etapas, avaliadas inicialmente de maneira independente e, posteriormente unidas, para se propor uma descrição e um mecanismo para o processo como um todo. Assim, o primeiro aspecto avaliado foi a ejeção dos jatos da extremidade do capilar cerâmico para dentro do forno atomizador aquecido.

Como já dito anteriormente, estas porções eram ejetadas de maneira pulsada e possuíam tempos de duração entre 1 ms (resolução mínima obtida com o conjunto de filmagem baseado nos arranjos CCD) e 3 ms, como é exemplificado na Figura 29. Nos quadros obtidos entre as ejeções destes pulsos, não se observou evolução alguma de líquido, dando indícios da emissão de uma fase gasosa. Apesar da inconstância no tempo de duração dos pulsos, a maior parte dos mesmos foi observado em apenas um

quadro, indicando uma duração máxima de 1 ms. No Anexo A pode ser encontrada uma seqüência extensiva de imagens que compõem uma filmagem, facilitando a visualização do fenômeno.

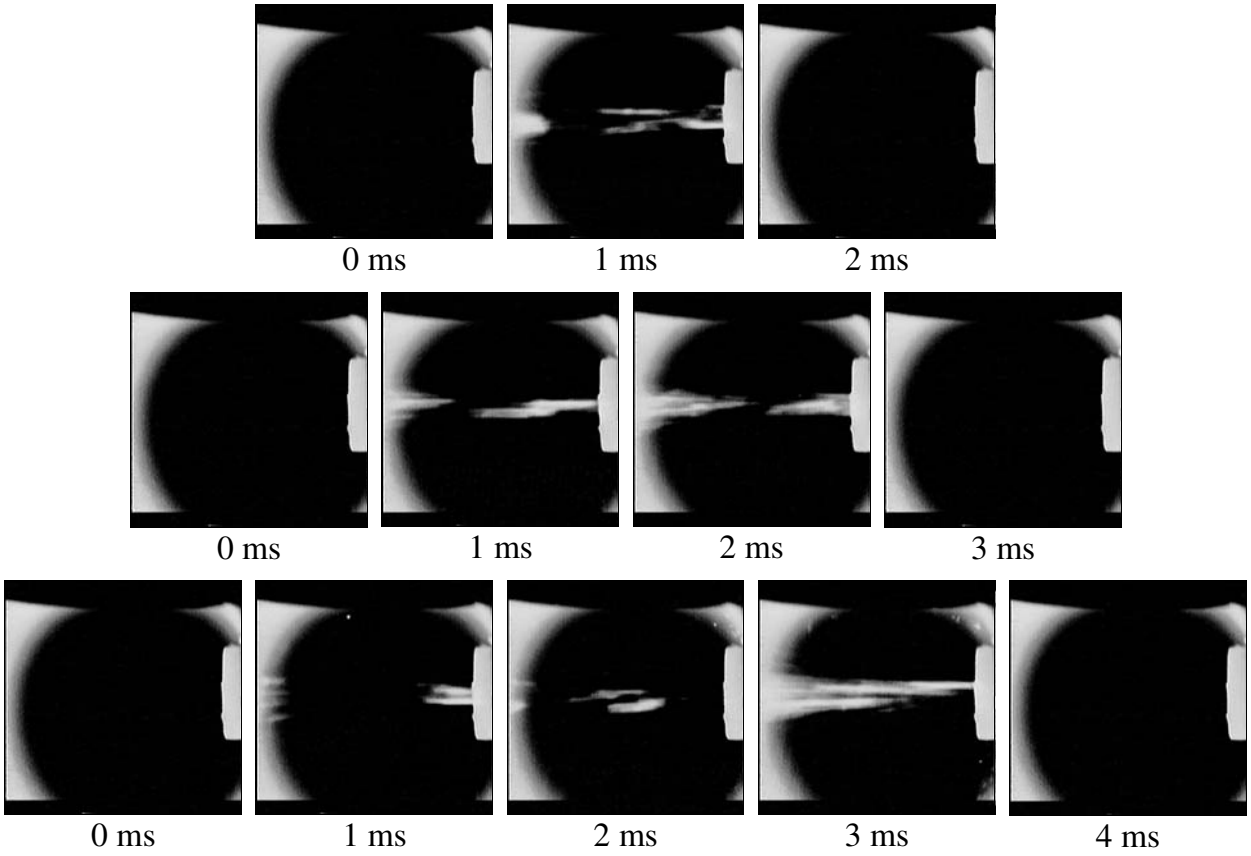


Figura 29. Três seqüências de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1} otidas com a câmera CCD à 1000 qps e 1/1000 s, onde se observa a ejeção dos jatos do capilar cerâmico. As seqüências mostram os diferentes tempos de duração dos pulsos.

Ao sistematizar o estudo das filmagens aplicando o modelo para reflectância utilizando operações com intensidade de cinza (vide item 4.1.5) construiu-se gráficos (N = 6) da reflectância (R) *versus* o tempo (t), como é exemplificado na Figura 30. Lembrando que os sinais representam as ejeções líquidas, confirmou-se o comportamento pulsado descrito anteriormente. A Figura 30 mostra ainda, que além dos pulsos líquidos possuírem diferentes tempos de duração, eles também

apresentavam diferentes comportamentos em termos de intensidade[31], classificados pelas letras A a D e ilustrados na Figura 31.

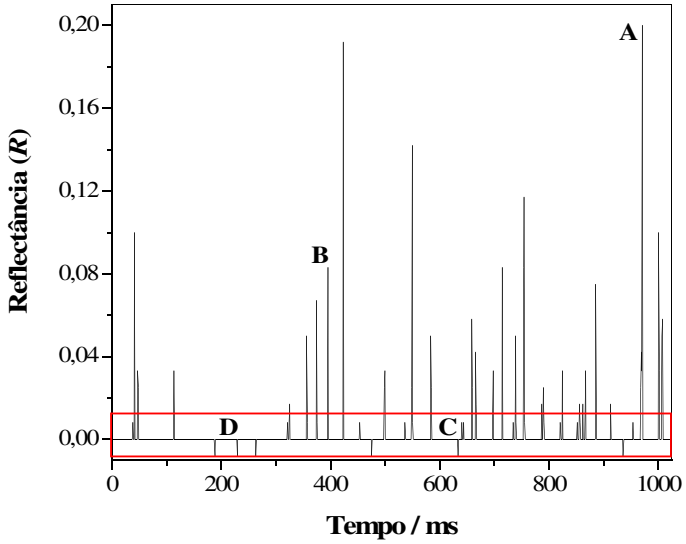
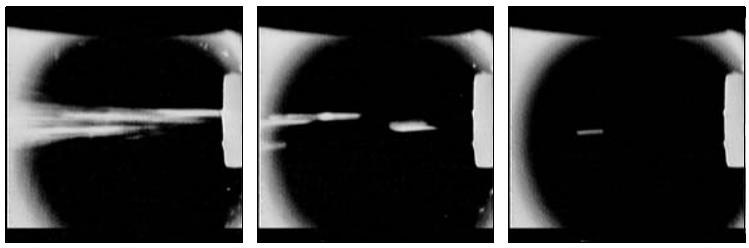


Figura 30. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem realizada com a câmera CCD (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir da ejeção dos jatos do capilar cerâmico. A caixa vermelha determina o sinal de fundo, enquanto as letras (A-D) indentificam os diferentes comportamentos apresentados.

Foram observados desde pulsos mais intensos (com maior quantidade de matéria), indicados pela letra A, passando por pulsos de intensidade média (B), até sinais tão pouco intensos (C) que estavam dentro da própria variação da emissão de fundo das medidas realizadas, indicada pela caixa vermelha. No tempo total das filmagens, no entanto, se tinha mais momentos onde não se observava evolução alguma de líquido (letra D) do que momentos onde se tinha a ocorrência de um jato. Tal observação indica que o processo possui uma alta taxa de vaporização da matéria líquida ainda dentro da extremidade do capilar cerâmico, sendo expelida para o forno atomizador já na sua forma gasosa.

31 O termo "intensidade" neste caso, se refere ao sinal de reflectância, indicando uma maior ou menor porção de líquido, tanto em termos de massa, quanto em termos de volume.



(A) **(B)** **(C)**

Figura 31. Exemplos dos diferentes comportamentos apresentados para a ejeção dos jatos líquidos do capilar cerâmico. As letras **(A-C)** correspondem aos pulsos identificados na Figura 30.

Além da maneira pulsada, o monitoramento ao longo do tempo (vide exemplo da Figura 30) mostrou que os pulsos eram ejetados do capilar cerâmico de maneira aleatória, ou seja, sem uma ordem ou freqüência definida. Apesar disso, foi possível determinar a incidência média aparente dos pulsos ao longo do tempo que, para a condição inicial estudada (uso de água como solução carregadora à vazão de 0,4 $mLmin^{-1}$), foi de 28 ± 5 pulsos/s (N = 6).

Dessa maneira o estudo da primeira etapa de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS mostrou que a ejeção dos jatos líquidos do capilar cerâmico ocorre de maneira pulsada e aleatória, o que foi confirmado com o estudo realizado por meio da câmera CMOS, apresentado no item a seguir.

4.1.6.2. Câmera com sensores CMOS: 1000 a 18000 qps

Ao realizar o estudo com a câmera CMOS, com melhores capacidades de trabalho, observou-se apenas algumas diferenças com relação ao que havia sido descrito com a câmera CCD, onde as ejeções apresentavam uma aparência de longos pulsos, com duração de até 3 ms. Ao se aumentar a velocidade de aquisição das imagens e tempo de abertura do obturador, como é ilustrado na Figura 32, observou-se que o aspectos de jato era resultado de um arraste temporal na filmagem,

minimizado com a condição de 18000 qps, onde se tinha, na verdade, a ejeção de pequenos "pacotes" ou porções, com aspecto elipsoidal, ou esférico no caso de maiores taxas de captura de imagens. Apesar disso, existía um compromisso a ser respeitado, uma vez que, a maiores taxas, se tem piores condições de contraste e de iluminação.

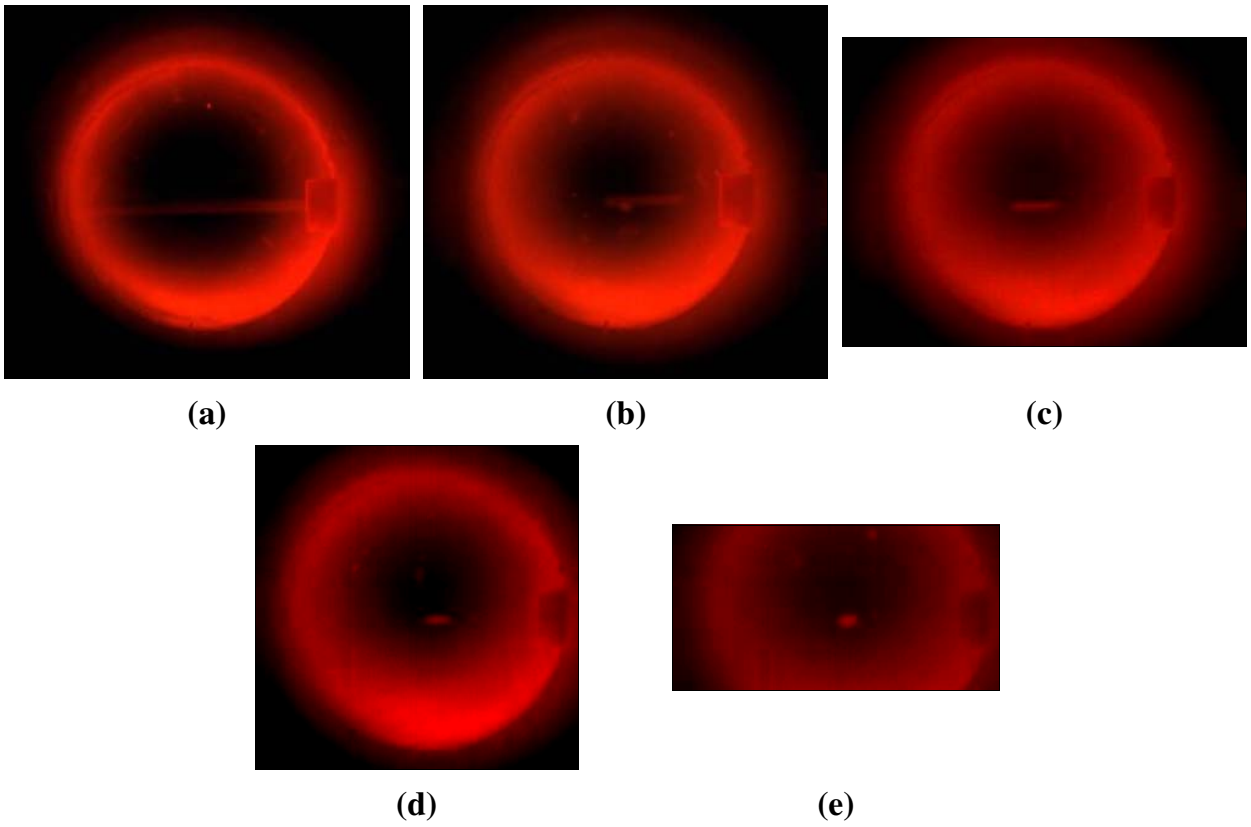
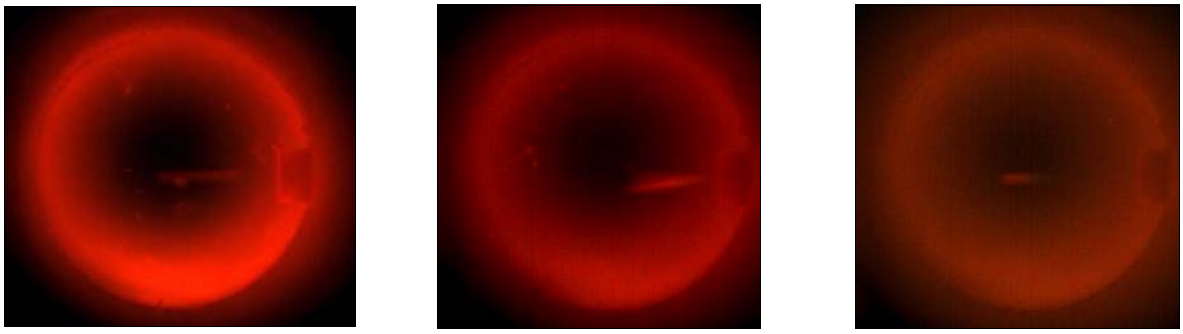


Figura 32. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção dos jatos. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS à taxas de aquisição de 1000 qps **(a)**, 3000 qps **(b)**, 6000 qps **(c)**, 10000 qps **(d)** e 18000 qps **(e)**, com tempo de abertura do obturador de 1/taxa.

A princípio, a principal informação obtida com as novas condições de filmagem foi a confirmação da ejeção de porções gasosas entre as ejeções líquidas. Isso foi possível ao se observar pequenas gotas ricocheteando pelo forno atomizador após o impacto na parede oposta que, ao passarem pela parte central do mesmo, são arrastadas pelo fluxo gasoso no mesmo sentido dos pulsos líquidos, confirmando a

alta eficiência de vaporização ainda dentro do capilar cerâmico, que proporciona esta abordagem da técnica TSFFAAS, ou seja, a baixas pressões de bombeamento.

O mesmo ganho em termos de resolução temporal pôde ser obtido mantendo a velocidade de aquisição, porém aumentando o tempo de abertura do obturador, como é ilustrado na Figura 33. Nessas condições, no entanto, se tinha uma perda de informação referente à menor exposição das unidades CMOS em relação ao próprio tempo de aquisição dos quadros. Dessa maneira optou-se por trabalhar apenas com a taxa de aquisição, mantendo sempre o tempo de abertura do obturador de 1/taxa, uma vez que cada condição traz um diferente tipo de informação.



(a) **(b)** **(c)**

Figura 33. Imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção dos jatos. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS à taxas de aquisição de 3000 qps com tempos de abertura do obturador de 1/3000 s **(a)**, 1/10000 s **(b)** e 1/15000 s **(c)**.

As filmagens com a câmera CCD a 1000 qps continuaram sendo utilizadas como fonte de imagens ilustrativas para descrições mais qualitativas e que abrangíam informações macrotemporais. No entanto, ao se observar as ejeções quadro-a-quadro, a melhor condição visual foi com as filmagens obtidas a partir da câmera CMOS à taxa de 6000 qps, como é ilustrado na Figura 34. Nesse caso, a resolução temporal torna possível observar o mesmo pulso viajando ao logo do forno atomizador. No Anexo C pode ser encontrada uma seqüência extensiva de imagens que compõem uma filmagem, facilitando a visualização do fenômeno.

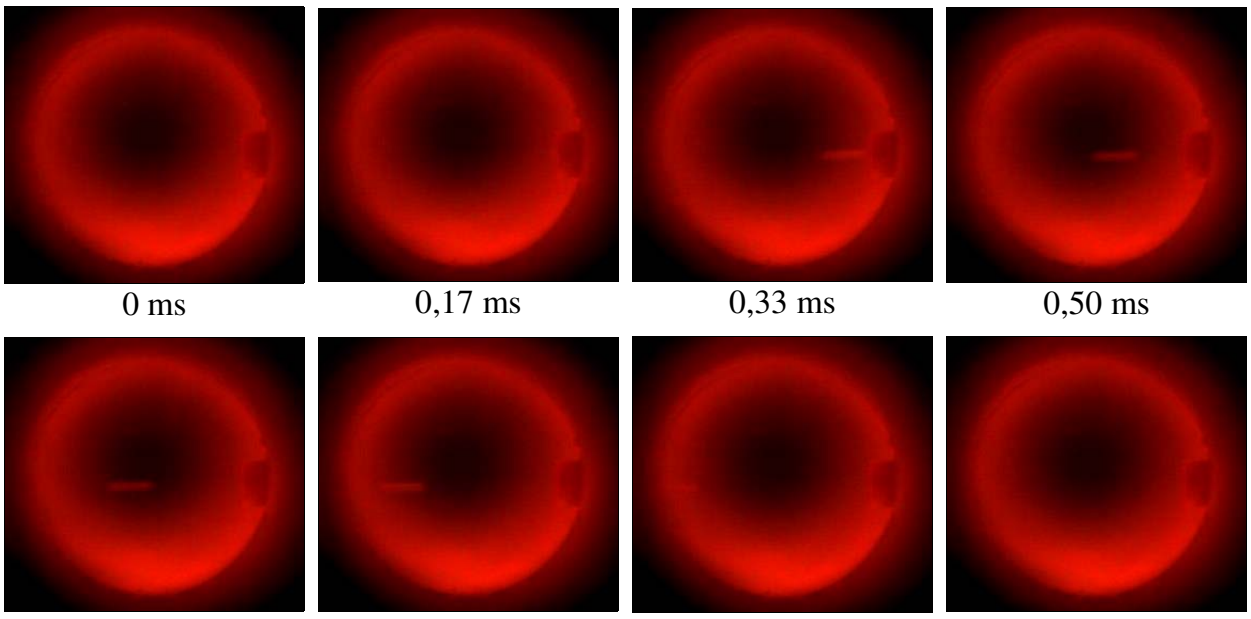


Figura 34. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 6000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/6000 s.

Já as filmagens realizadas à taxa de 18000 qps, apesar de apresentarem baixas resolução e definição, foram ideais para reconstruir os gráficos de ejeções líquidas ao longo do tempo, bem como para recalcular o parâmetro incidência média. A seguir é apresentado um exemplo, onde o pulso líquido mostrado na Figura 34 é apresentado em um maior número de quadros na Figura 35. Como já dito anteriormente, o primeiro aspecto observado foi o fato das porções possuírem dimensões menores. Além disso, ao se comparar visualmente exaustivas ejeções ao longo do tempo e por meio da reflectância (*R*) para as imagens em *Gray Scale 8* (vide Figura 28), observou-se que os pulsos apresentavam intensidade de sinais e dimensões muito próximos.

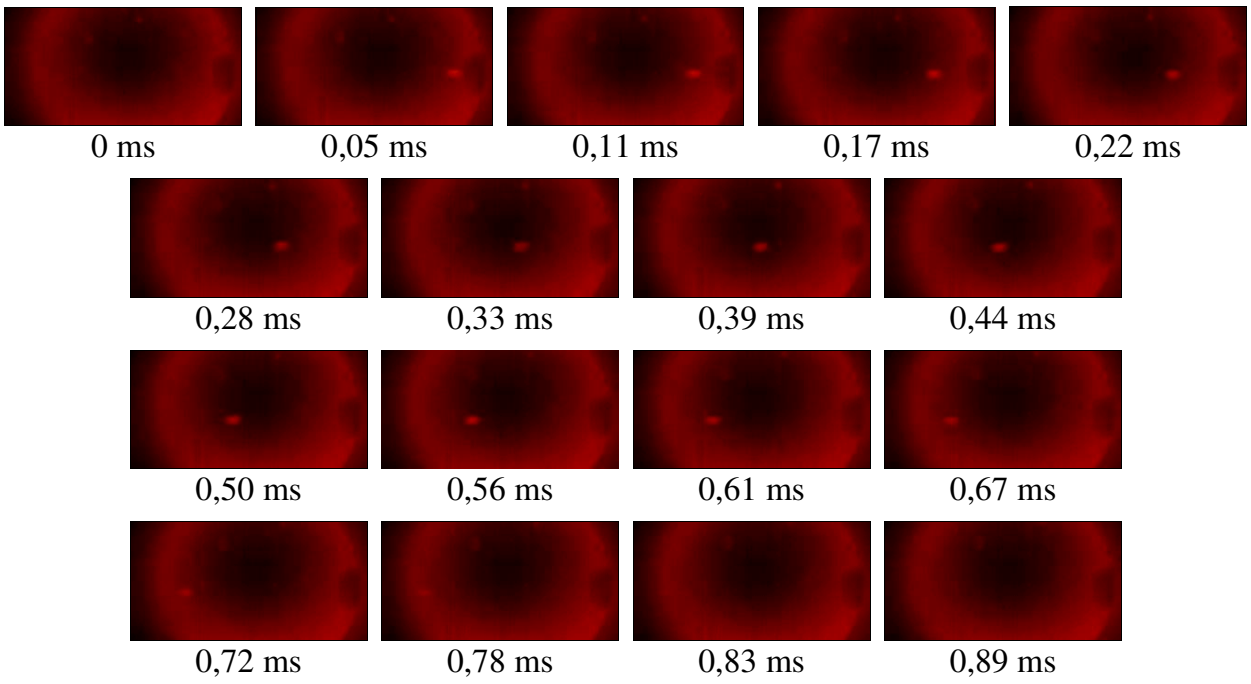


Figura 35. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a ejeção das porções líquidas. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.

Dessa maneira, não foi necessária a utilização do processamento pela reflectância para os testes a essa taxa, simplificando os gráficos de incidência para apenas um sistema binário: o momento das ejeções, indicados pelo algarismo 1, e os momentos com apenas fluxo gasoso, indicados por 0. Assim, a Figura 36 mostra um comportamento típico obtido para um gráfico da incidência dos pulsos ao longo do tempo de filmagem à taxa de 18000 qps, utilizando água como solução carregadora à vazão de 0,4 mL min^{-1}.

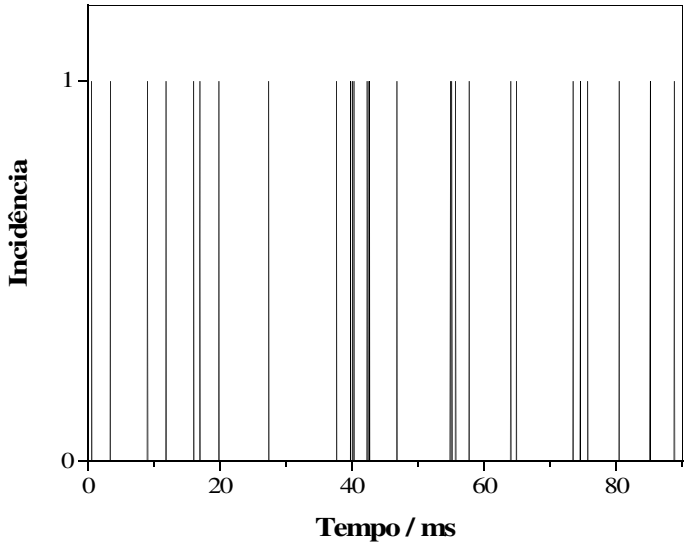


Figura 36. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir da ejeção dos jatos. As informações foram obtidas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.

Nessa condição, a incidência média das ejeções foi de 320 ± 50 pulsos/s (N = 6), cerca de onze vezes maior que aquela obtida com a câmera CCD. Isso foi resultado da maior resolução temporal obtida com o sistema de filmagem baseado em sensores CMOS, uma vez que as imagens obtidas anteriormente apresentavam "jatos arrastados", compostos por diversos pulsos menores. Assim, as filmagens realizadas com a câmera CMOS a 18000 qps foram utilizadas em todos estudos para se obter o parâmetro incidência média de pulsos no tempo.

Uma outra importante informação extraída desta condição de filmagem foi a partir da calibração das dimensões espaciais referentes às ejeções, como é ilustrado na Figura 37. Por um cálculo geométrico simples, tem-se que o volume do elipsóide (admitindo a terceira dimensão proporcional a um dos parâmetros bidimensionais obtidos) que representa as ejeções nas imagens é aproximadamente 0,6 μL (N = 7). Multiplicando este valor pela incidência média dos pulsos, tem-se uma vazão aparente de 12 mL min^{-1}, *ca.* 30 vezes maior que a vazão real utilizada (0,4 mL min^{-1}). Mesmo

que o cálculo fosse realizado admitindo os pulsos como esferas, o valor obtido (8 mL min^{-1}) ainda é *ca.* 20 vezes maior que o real. Este simples exercício matemático mostra, dessa maneira, que as ejeções não são compostas unicamente por líquido, senão de um sistema heterogêneo com fases líquida e gasosa. Isso comprova, ainda, a alta eficiência de vaporização do líquido ainda na extremidade aquecida do capilar cerâmico.

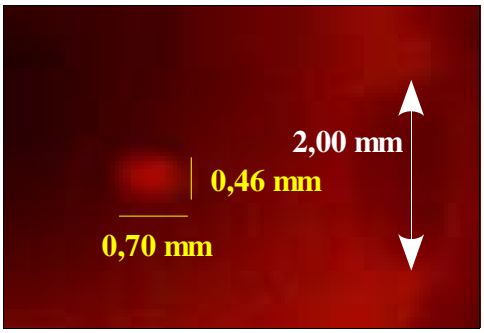


Figura 37. Calibração espacial da ejeção líquida por meio da imagem obtida com a câmera CMOS a 18000 qps e 1/18000 s.

Por fim, determinou-se durante todas as filmagens, as diferenças de tempo (Δt) observadas entre a ocorrência de uma ejeção e a posterior. Dessa maneira construiu-se um perfil de distribuição, ilustrado na Figura 38, que mostra a tendência exponencial dos pulsos ocorrerem em seqüências mais rápidas. Calculando a média aritmética destes dados, se tem o valor de 3 ms, que não passa do inverso da incidência média (320 pulsos/s) calculada anteriormente. Neste cenário é simples concluir que o fenômeno observado não é uma manifestação direta da bomba peristáltica utilizada para a propulsão do líquido (operando à freqüência de *ca.* 20 Hz), já que os processos ocorrem em escalas temporais com uma ordem de grandeza de diferença.

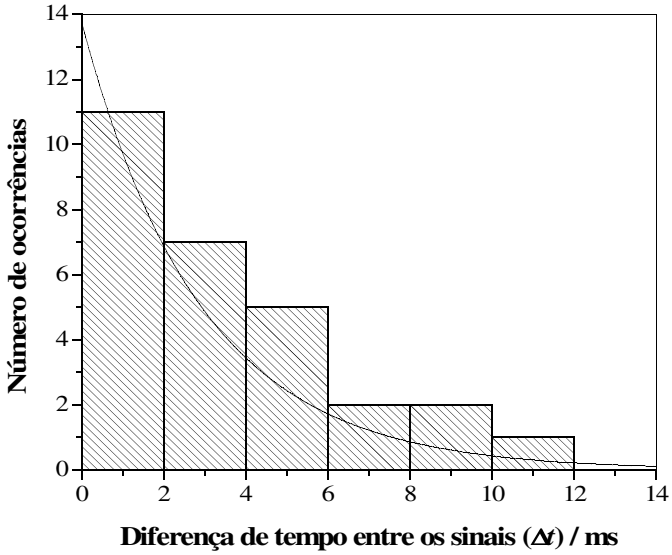


Figura 38. Distribuição do número de ocorrências das diferenças de tempo (Δt) entre os sinais referentes às ejeções líquidos.

4.1.7. EVAPORAÇÃO DE GOTAS: MODELO D^2

Antes de partir para a próxima etapa envolvida no processo de formação do *spray* térmico, foi necessário estudar como se dá a evaporação de gotas em *sprays*, que envolve processos de transferência de calor e massa, como é ilustrado na Figura 39. A gota à temperatura T_1 é circundada por uma fase gasosa a uma temperatura $T_2 > T_1$. Nessa condição, ocorre os processos de transferência de calor do meio gasoso para a gota, por condução térmica direta (Q_C) e por convecção (Q_K). Enquanto isso, ocorre um fluxo de massa contrário devido ao processo de evaporação (E), que a alimenta o meio gasoso.

Resumindo todos os processos ocorrendo em um regime de estado quase estacionário às temperaturas T_1 e T_2 constantes e admitindo que a gota possa ser representada por uma esfera de diâmetro D variável no tempo t, a taxa de evaporação é dada pela Equação (11), sendo proporcional à área superficial da mesma ($A = \pi D^2$),

onde λ é denominada constante de evaporação [68,99].

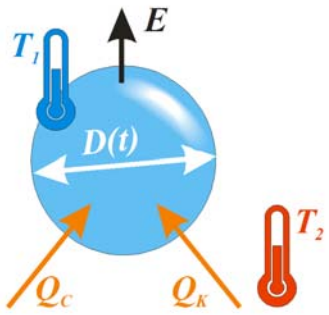


Figura 39. Representação dos processos de transferências de energia térmica (calor) e de massa, postulados para o modelo D^2 de evaporação de gotas.

$$-\frac{dD^2}{dt}=\lambda \qquad (11)$$

A Equação (11) pode, ainda, ser simplificada para uma forma não diferencial linearizada, dada pela Equação (12) [99], que foi utilizada para a interpretação dos dados apresentados no item a seguir.

$$D^2(t)=D_i^2-\lambda\cdot t \qquad (12)$$

Vale lembrar que a constante de evaporação (λ) depende diretamente da composição das gotas, bem como das temperaturas (T_1 e T_2) envolvidas.

4.1.8. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: EVAPORAÇÃO DURANTE O VÔO

A segunda etapa envolvida no processo de formação do *spray* térmico é o vôo dos pulsos ejetados pelo capilar cerâmico, atravessando o forno atomizador em altas velocidades. O forno incandescente e a chama resultam em um aumento da temperatura dos gases internos (medida de acordo com a Parte Experimental) que, no entanto, é menor que o perfil de temperatura observado para a parede externa do forno atomizador, como é mostrado na Figura 40. Há um grande decréscimo da temperatura

na posição central, onde ocorre o resfriamento pela inserção do líquido frio no forno, e nas extremidades, devido à troca térmica com o ambiente.

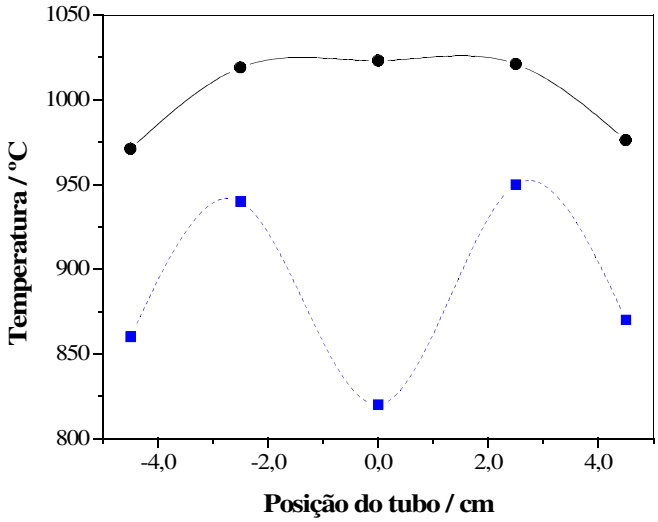


Figura 40. Variação da temperatura ao longo do forno atomizador com um fluxo de água a 0,4 mL min^{-1}: parede externa do forno (—●—) e gases internos (···■···).

As altas temperaturas observadas devem resultar na evaporação de parte da massa líquida sendo ejetadas para dentro do forno atomizador. A princípio, como os pulsos possuíam altas velocidades (no limite de aquisição da câmera CCD), não foi possível avaliar se a evaporação era efetiva. Apesar disso, aumentando a vazão da solução carregadora (água) para 1,5 mL min^{-1}, se tinha a formação de grandes gotas viajando a velocidades mais baixas, devido a um fenômeno que será posteriormente discutido (vide item 4.2.1).

Assim como para *sprays* convencionais, nessa nova condição foi possível encontrar seqüências de quadros onde se pode acompanhar a viagem de uma única gota dentro do forno atomizador, como é exemplificado na Figura 41. Observou-se, então, que ocorria realmente um processo de evaporação devido à alta temperatura dos gases internos. Assim como é previsto pelo modelo D^2, o processo de evaporação ocorre de acordo com as Equações (11) e (12), como confirma o exemplo de curva de evaporação apresentada na Figura 42.

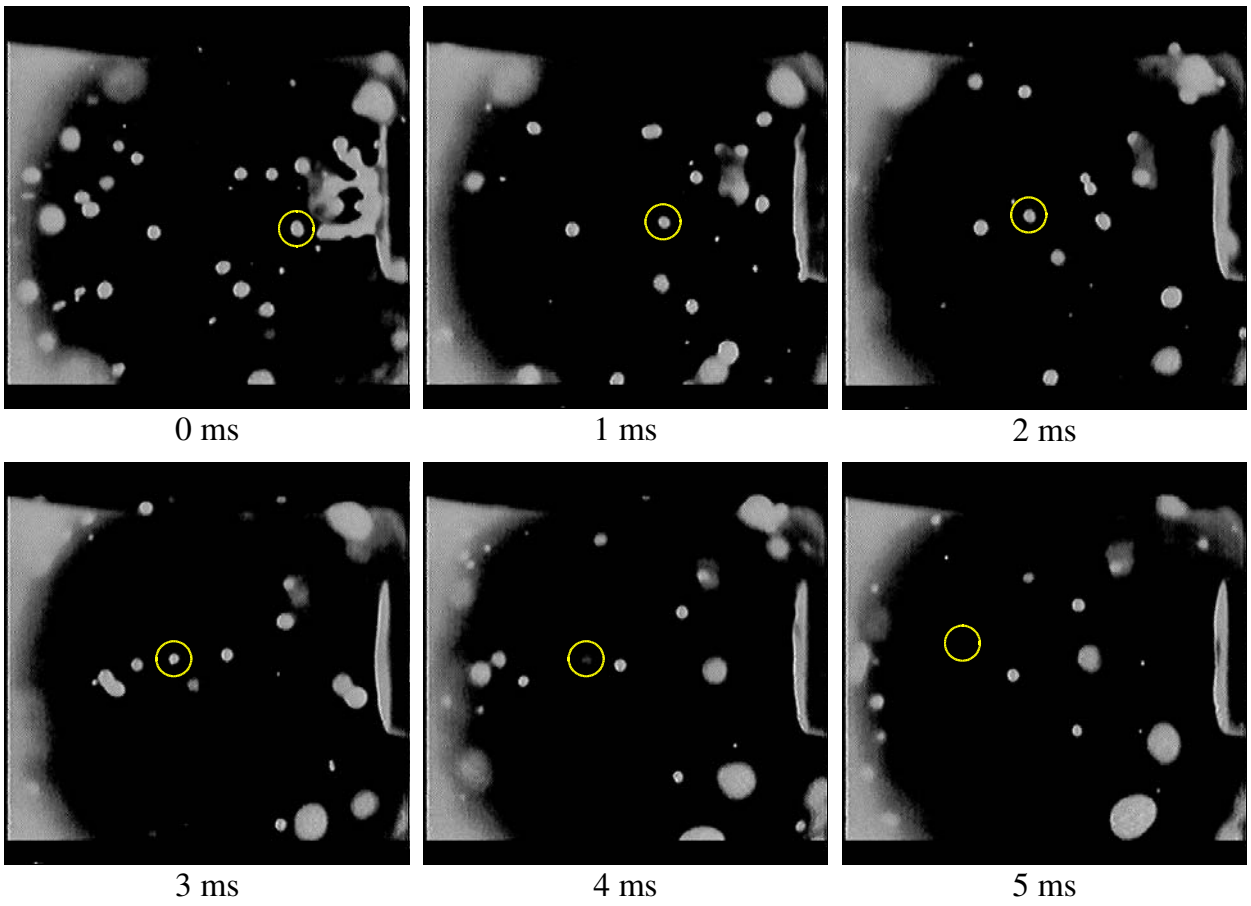


Figura 41. Exemplo do processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro (*D*). As imagens foram obtidas com a câmera CCD operando a 1000 qps e 1/1000 s e à vazão de água de 1,5 mL min^{-1}.

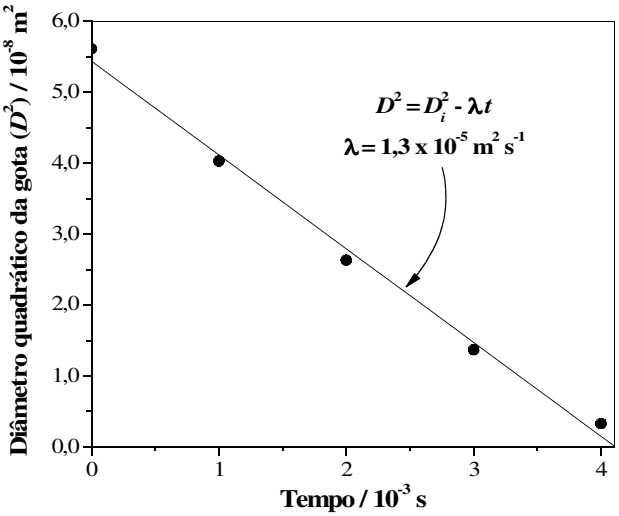


Figura 42. Exemplo de uma curva obtida para o processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro quadrático (D^2). As imagens foram obtidas usando a câmera CCD a 1000 qps e 1/1000 s à vazão de água de 1,5 mL min^{-1}.

Este estudo permitiu, ainda, determinar o valor da constante de evaporação (λ) do processo, como sendo $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ m^2 s^{-1} para (N = 6). Essa observação realizada foi apenas uma evidência do processo de evaporação que, no entanto, precisaria ainda ser confirmada com a filmagem nas condições de formação real do *spray* térmico, a menores vazões de bombeamento, como foi possível realizar com a câmera CMOS com uma maior velocidade de aquisição (exemplificado na Figura 43).

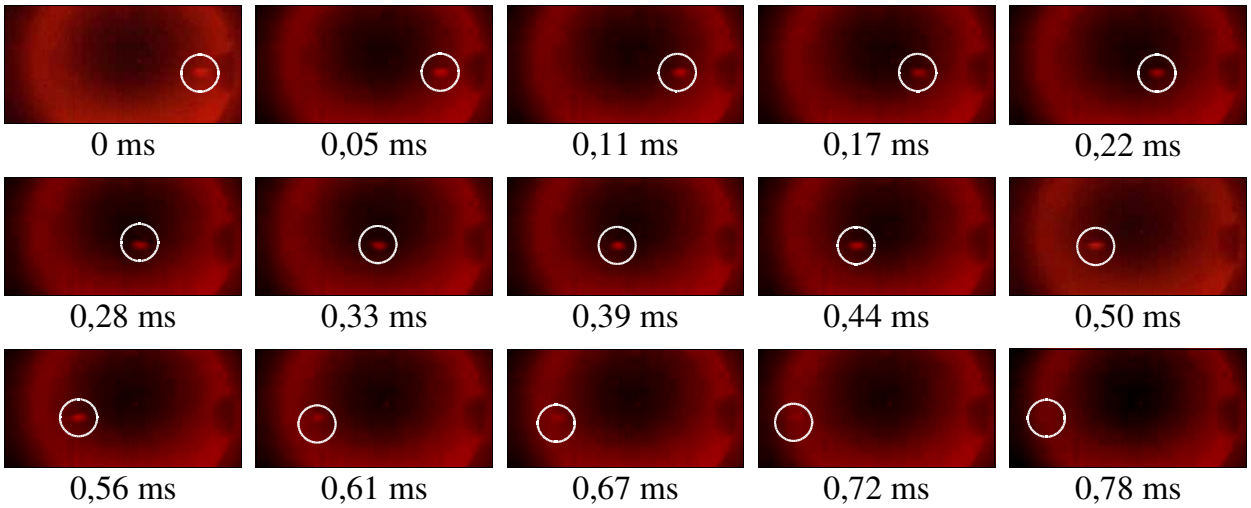


Figura 43. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa a evaporação das porções líquidas durante o vôo. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000s.

Assim como foi realizado anteriormente, a ejeção foi acompanhada e seu diâmetro monitorado ao longo do tempo, respeitando o modelo D^2 para processos de evaporação de uma gota dado pelas Equações (11) e (12), como é mostrado na Figura 44. Confirmou-se, então, o processo de evaporação devido à alta temperatura dos gases internos, respeitando o modelo proposto, e agora, à constante de evaporação (λ) de $(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ m^2 s^{-1} (N = 6). Este valor obtido é duas ordens de grandeza maior que aqueles encontrados na literatura[32] para *sprays* mecânicos convencionais de água, evidenciando mais uma vez que os jatos são misturas heterogêneas entre as porções líquidas e gasosas.

32 Constante de evaporação para água: $\lambda(T=900K) \approx 1,0 \cdot 10^{-6}$ m^2 s^{-1} [68,99].

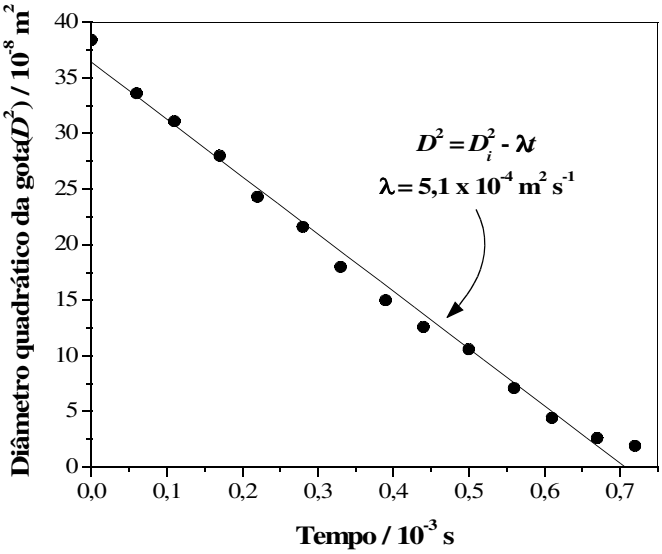


Figura 44. Exemplo de uma curva obtida para o processo de evaporação de uma gota no estado quase estacionário, monitorada pelo seu diâmetro quadrático (D^2). As imagens foram obtidas usando a câmera CMOS a 18000 qps e 1/18000 s à vazão de água de 0,4 mL min^{-1}.

O valor da constante obtido é maior que o medido anteriormente devido às maiores temperaturas observadas com o sistema operando a vazões mais baixas. No entanto, essa foi a principal condição de trabalho utilizada para os estudos realizados com a abordagem da técnica e comprova que ocorre uma efetiva evaporação da matéria líquida durante o tempo de vôo das porções líquidas que, no entanto, não é total.

4.1.9. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: IMPACTO NA PAREDE OPOSTA

Na terceira etapa envolvida na formação do *spray* térmico, após serem expelidos pela extremidade do capilar cerâmico e cruzarem o forno atomizador, os jatos impactam com a parede oposta à ejeção, como é mostrado na Figura 45. Uma vez que os mesmos são gerados de maneira pulsada e aleatória (vide item 4.1.6), exatamente o mesmo comportamento foi encontrado ao se observar o impacto deles com a parede oposta do forno atomizador. Uma seqüência extensiva de imagens que

compõem uma filmagem desta etapa pode facilitar a visualização do fenômeno e é encontrada no Anexo B.

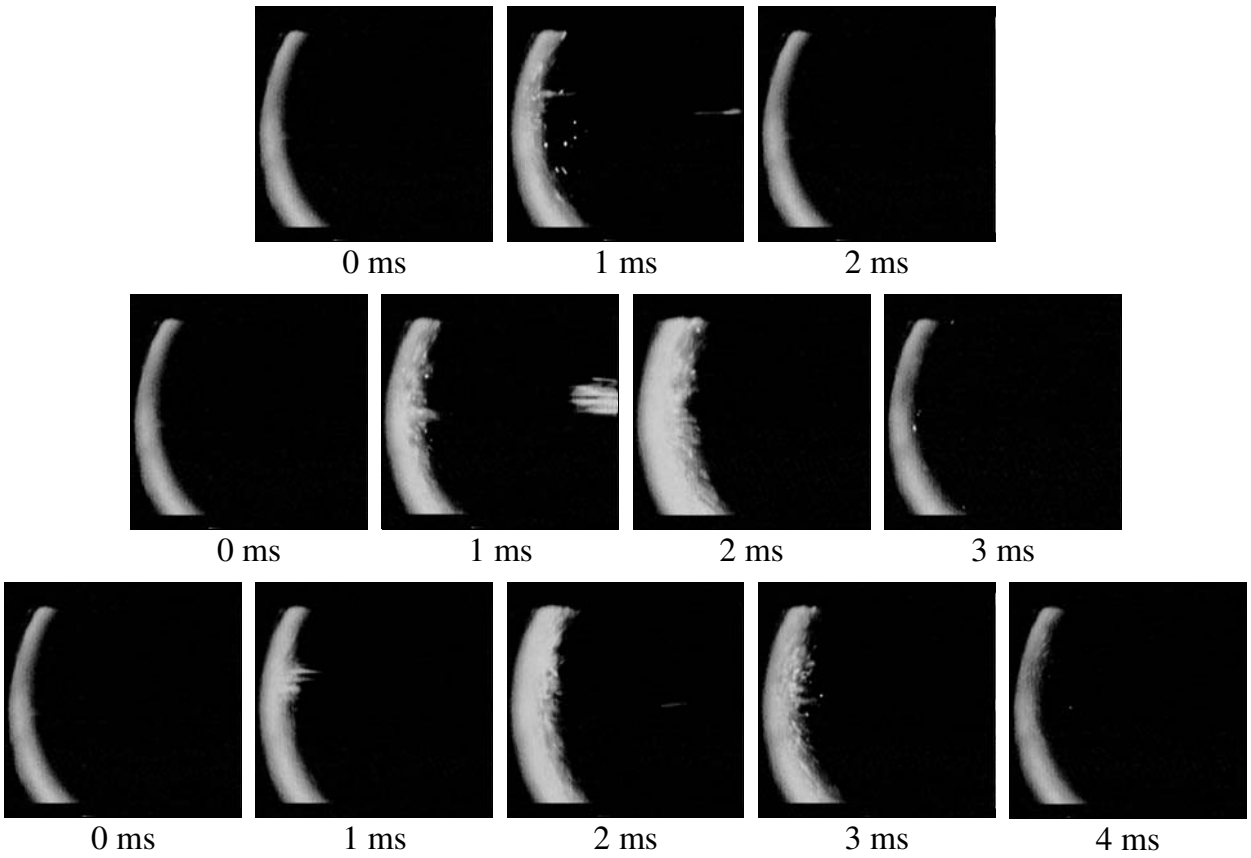


Figura 45. Três seqüências de imagens da formação do *spray* térmico com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa o impacto na parede oposta do forno. As seqüências mostram os diferentes tempos de duração dos jatos.

Assim como foi feito para a ejeção do capilar cerâmico, o estudo das filmagens do impacto na parede foi sistematizado com a construção de curvas da reflectância (*R*) determinada pelo método de processamento de imagens *versus* o tempo (*t*) de filmagem. As curvas de incidência obtidas, como o exemplo apresentado na Figura 46, foram bastante similares àquelas referentes às ejeções, apenas com uma diferença significativa em termos da escala de reflectância. Tal diferença é resultado do processamento dos dados onde, para cada um dos casos, se tem uma região diferente para a determinação do parâmetro (vide item 4.1.5). Dessa maneira, não é

possível fazer uma comparação quantitativa em termos de *R*, entre as filmagens das regiões de ejeção e impacto.

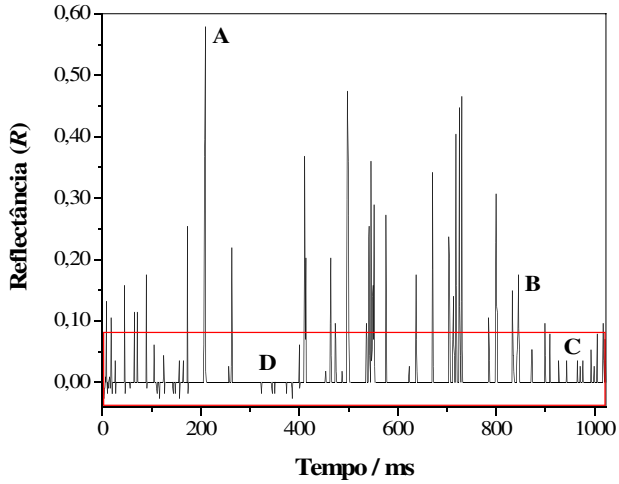


Figura 46. Incidência dos pulsos ao longo do tempo de uma filmagem (com uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}) a partir do impacto na parede oposta do tubo. A caixa vermelha determina o sinal de fundo, enquanto as letras (A-D) indentificam os diferentes comportamentos apresentados.

Apesar disso, observando-se os sinais obtidos (Figura 46), foi confirmada a característica pulsada e aleatória da formação do *spray* térmico, a partir da qual, foi possível distinguir quatro comportamentos bastante claros para os impactos exemplificados pelas letras de A de D, assim como já foi feito anteriormente. Os pulsos líquidos, ilustrados na Figura 47, são classificados como A, B e C, se apresentando respectivamente, como de alta, média e baixa intensidades, sendo que a última classe não é diferenciável da emissão de fundo (ilustrada pela caixa vermelha na Figura 46).

(A) **(B)** **(C)**

Figura 47. Exemplos dos diferentes comportamentos apresentados para o impacto na parede oposta do forno. As letras **(A-C)** conrrespondem aos pulsos identificados na Figura 45.

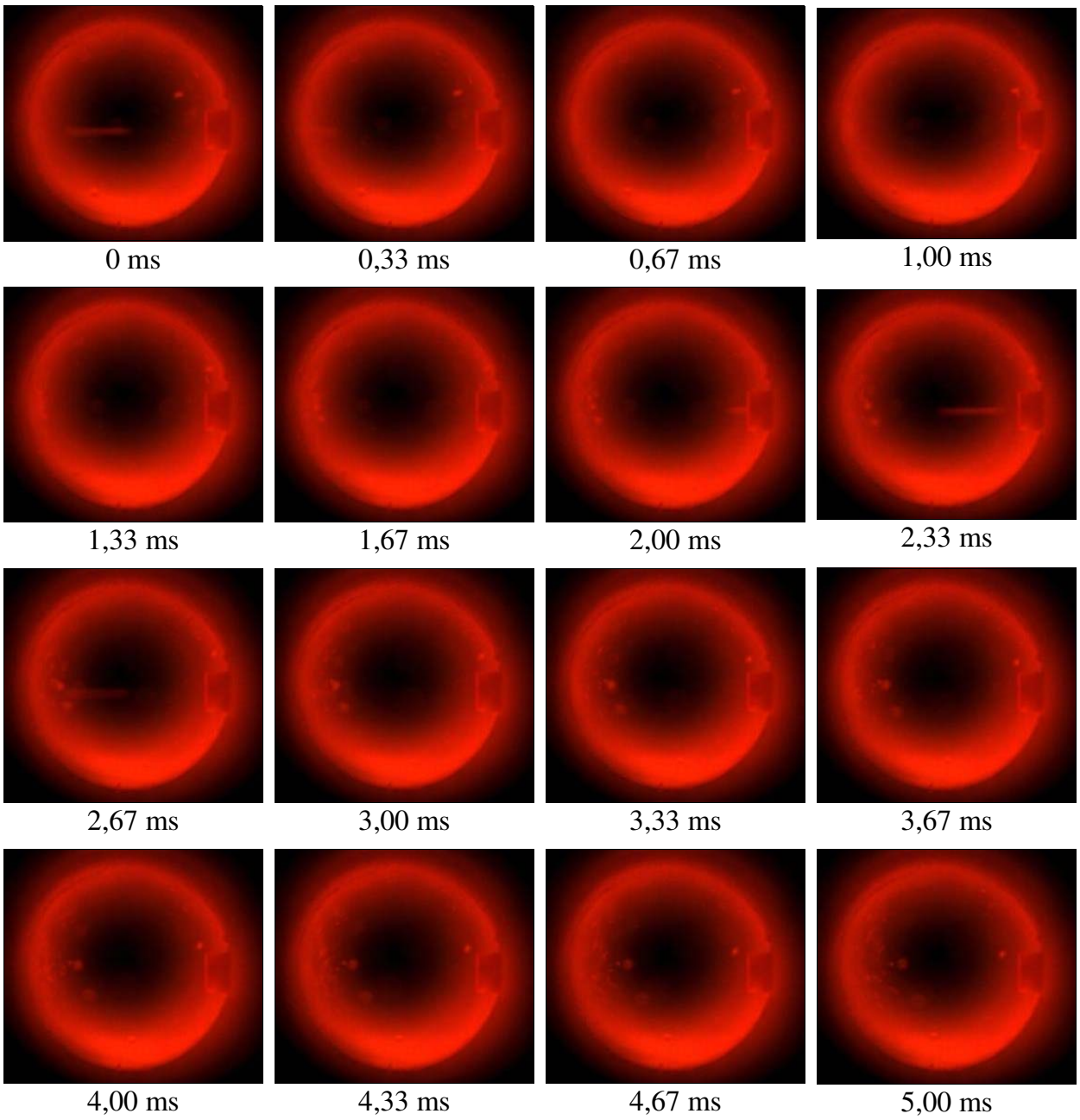


Figura 48. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa impactos sucessivos das porções líquidas na parede do forno atomizador. Filmagens realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 3000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/3000 s.

Determinando a incidência média dos jatos ao longo do tempo para a condição inicial estudada (uso de água como solução carregadora, a uma vazão de 0,4 mL min^{-1}), se obteve o valor de foi de 25 ± 2 pulsos por segundo (N = 6), sem diferenças

significativas para o anteriormente obtido para a ejeção dos jatos (28 ± 5 pulsos por segundo). Essa igualdade de incidências era esperada e foi confirmada pelo estudo realizado com a câmera CMOS, que permitiu avaliar simultaneamente a ejeção e o impacto das porções líquidas, como é mostrado na Figura 48. Como já discutido anteriormente (item 4.1.8), apesar de ocorrer uma evaporação efetiva de massa líquida durante o vôo, essa não é total, ou seja, boa parte da mesma atinge a parede oposta do forno atomizador. Dessa maneira o estudo desta etapa de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS confirmou o seu comportamento pulsado e aleatório.

4.1.10. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: ENERGIA CINÉTICA NO MOMENTO DO IMPACTO

Com o intuito de se obter dados referentes ao momento de impacto dos jatos na parede do forno atomizador, foi calculada a energia cinética que os mesmos são ejetadas pelo capilar cerâmico. Para isso, foi necessário fazer novamente uma calibração espacial com base no diâmetro externo do capilar cerâmico (2,00 mm), agora com as imagens obtidas a partir da câmera CMOS a 18000 qps, como é mostrado na Figura 37. Dessa maneira, bastou acompanhar a posição dos pulsos (y), em seqüências como a apresentada na Figura 35, ao longo do tempo, como é graficamente mostrado na Figura 49. Sabendo que a velocidade (υ) é dada pela Equação (13) [100], foi calculado que à vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, as porções líquidas viajam a uma velocidade de 10 ± 1 m s^{-1}, ou seja, 37 ± 4 km h^{-1}.

$$\upsilon = \frac{dy}{dt} \tag{13}$$

Aplicando o dado de velocidade (υ) à Equação (14), foi possível determinar a energia cinética molar dos pulsos (K/n), onde M é a massa molar da água, utilizada

como solução carregadora.

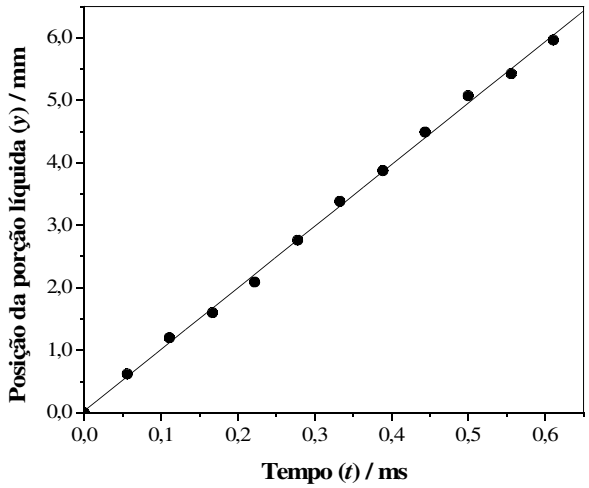


Figura 49. Evolução espacial do pulso líquido ao longo do tempo.

$$\frac{K}{n} = \frac{1}{2} \cdot M \cdot \upsilon^2 \qquad (14)$$

Assim, foi determinado que cada jato impulsionado para dentro do forno atomizador possui uma energia cinética da ordem de 1 J mol^{-1}, que é transferida para a massa líquida e para a parede do forno no momento do impacto. Apesar da alta velocidade, essa energia não é suficiente, em termos de quantidade de matéria, para promover uma evaporação efetiva do líquido no momento do impacto, cujo processo depende de energias da ordem de kJ mol^{-1} [33]. Esse dado é importante para explicar a última etapa no processo de formação do *spray* térmico, como é apresentado a seguir.

4.1.11. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: EVAPORAÇÃO DAS GOTAS E EFEITO DE LEIDENFROST NA PAREDE

Na última etapa do processo de formação do *spray* térmico, após o impacto, o líquido se espalha pela parede do forno atomizador e fica ricocheteando pela mesma e

33 Entalpias de vaporização da água: $\Delta_{vap}H(T=373,15K)$ = 40,657 kJ mol^{-1} e $\Delta_{vap}H(T=674,15K)$ = 2,066 kJ mol^{-1} [58].

por toda a extensão do forno na forma de gotas, como ilustra a Figura 50.

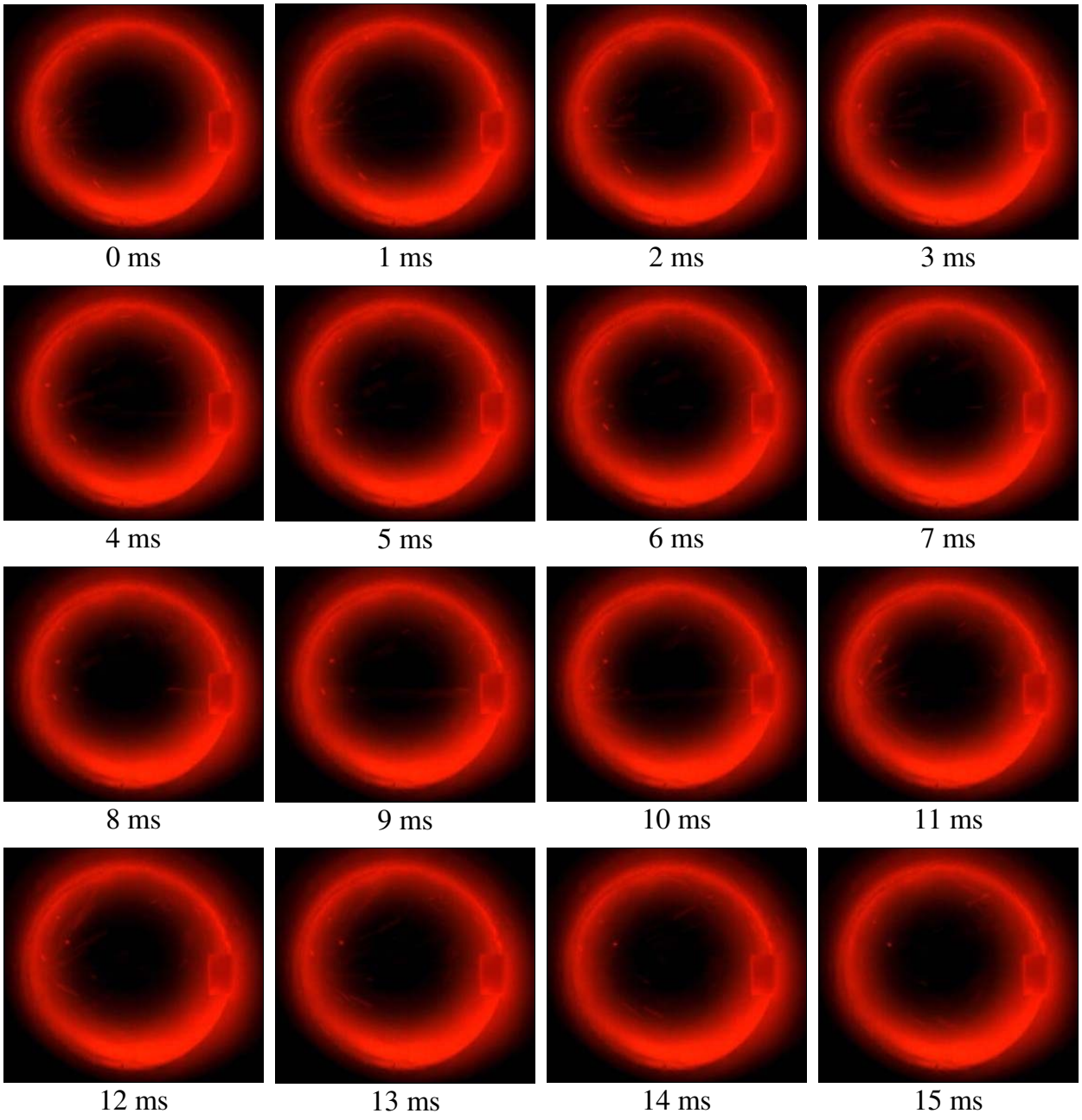


Figura 50. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1}, onde se observa o ricocheteamento das gotas na parede do forno atomizador após o impacto do jato. As filmagens foram realizadas com a câmera CMOS a uma taxa de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.

A Figura 50 apresenta uma seqüência de imagens obtidas com a câmera CMOS à taxa de 1000 qps onde se pode visualizar os movimentos aleatórios das gotas

após o impacto na parede. As gotas permanecem com esse comportamento sob influência, mais uma vez, do efeito de Leidenfrost, até a sua evaporação total.

O efeito de Leidenfrost torna mais lenta a evaporação das gotas que, no entanto, acaba ocorrendo devido às altas temperaturas internas do forno atomizador (como apresentado na Figura 40). O tempo médio de evaporação total das gotas é entre 10 e 30 ms.

4.1.12. FORMAÇÃO DO *SPRAY* TÉRMICO: UMA POSSÍVEL DESCRIÇÃO DO FENÔMENO

Com base nos estudos realizados e em conceitos anteriormente concebidos (apresentados de forma sintetizada no item 2), foi possível dividir o processo de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS em alguns processos básicos que ocorrem em tempos diferentes, e que caracterizam uma possível descrição do fenômeno. O processo completo de formação se destaca por ser diferente daqueles anteriormente descritos para a formação de *sprays* convencionais e *sprays* térmicos [68-84]. Todos os processos envolvidos são esquematicamente representados na Figura 51.

Nessa abordagem da técnica TSFFAAS, a solução carregadora é bombeada a baixas vazão (0,4 mL min^{-1}) e pressão (*ca.* 0,15 MPa, 1,5 atm), até o capilar cerâmico (tempo t_0), cuja extremidade é inserida no forno atomizador, aquecido sobre a chama do espectrômetro (*ca.* 1020 ºC). Com o rápido aquecimento, em um processo de cavitação, apenas uma parte do líquido (que está em contato direto com a parede do capilar) evapora, formando uma capa gasosa que "protege" a porção interna do líquido da condução térmica vinda da parede do capilar, de acordo com o efeito de Leidenfrost (t_1) [89-91]. Essa evaporação parcial dá a característica pulsada do

processo de formação.

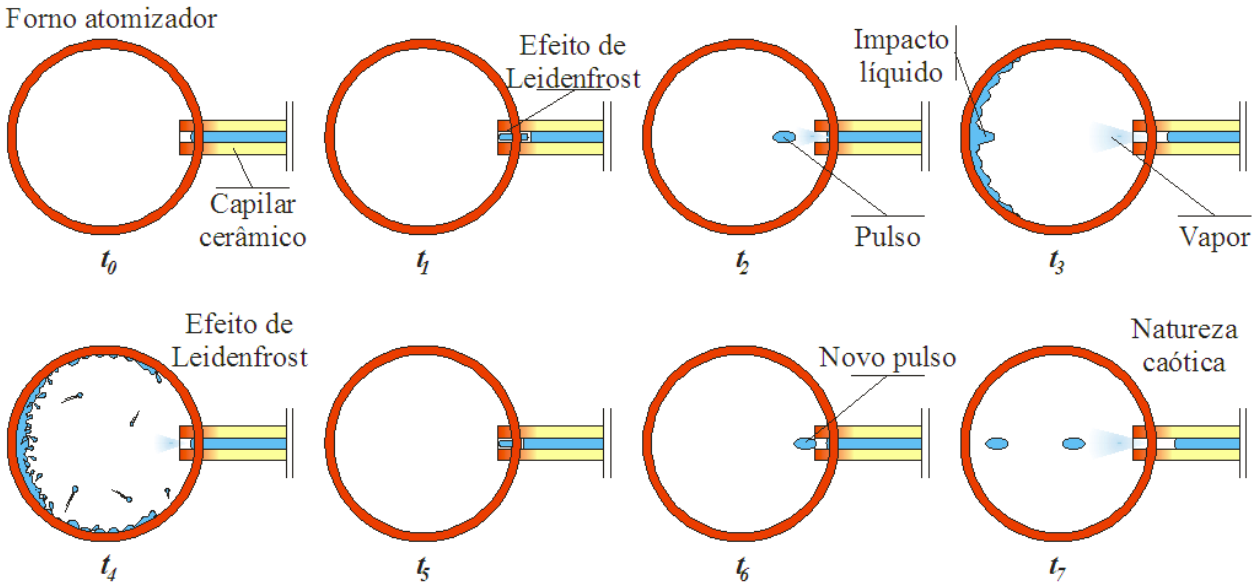


Figura 51. Representação esquemática do processo de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS, dividido em diferentes etapas no tempo *t*, como explicado ao longo do texto.

Devido ainda às altas temperaturas, as porções gasosas se expandem com um rápido aquecimento, gerando pressões pontuais da ordem de 10^2 MPa (10^3 atm)[34], que resultam na ejeção de jatos como pequenos estouros, seguindos de grandes porções gasosas, para dentro do forno atomizador (t_2), "viajando" ao longo do mesmo a altas velocidades (*ca.* 10 m s^{-1}, 37 km h^{-1}). Durante o tempo de vôo destes pulsos líquidos ocorre uma evaporação efetiva da massa dos mesmos, com uma constante de evaporação (λ) de (5,1 ± 0,1) x 10^{-4} m^2 s^{-1}. Este processo, no entanto, não é total, fazendo com que as porções líquidas cheguem a impactar contra a parede oposta à ejeção (t_3).

No momento do impacto, a energia cinética dos pulsos (*ca.* 1 J mol^{-1}) não é suficiente para promover uma evaporação efetiva da massa líquida (ordem de kJ mol^{-1}); no entanto, resulta na formação de uma grande quantidade de gotas que se espalham e ficam ricocheteando na parede aquecida do forno atomizador, mais uma

34 Pressões estimadas por aproximações no cálculo de expansões gasosas.

vez como resultado do efeito de Leidenfrost (t_4) [89-91]. A finalização do processo de evaporação do líquido (t_5) ocorre devido às altas temperaturas da parede interna (*ca.* 1020 ºC) e dos gases internos presentes no forno atomizador (*ca.* 800-950 ºC).

Enquanto as últimas etapas do processo ocorrem, uma nova porção líquida pode ter sido formada (t_6) e ejetada para dentro do forno atomizador (t_7), passando também por todas as etapas apresentadas. A característica aleatória do processo de formação do *spray* térmico é resultado da própria natureza caótica da etapa de evaporação na extremidade do capilar cerâmico (t_1), onde existe uma série de parâmetros que apresentam pequenas variações pontuais (temperatura, pressão, taxa de evaporação, etc.).

A principal diferença estrutural entre os os *sprays* convencionais e o *spray* térmico aqui estudado, que resulta em um processo de formação completamente diferente do que já havia sido anteriormente observado, é que a "força" que guia o processo de formação não é a componente mecânica, representada pela diferença de pressão (Δp), e sim a componente térmica, como resultado da alta variação de temperatura (ΔT) na extremidade aquecida do capilar cerâmico e da ação do efeito de Leidenfrost.

4.1.13. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO *SPRAY* TÉRMICO

Resumidamente na Tabela 7, se tem uma comparação entre as principais condições operacionais das diferentes aplicações do *spray* térmico em espectrometria de absorção atômica (AAS), desde o *spray* térmico convencional, até as diferentes abordagens (alta ou baixa pressão de bombeamento) da técnica TFFFAAS.

Tabela 7. Comparação das principais condições operacionais entre um *spray* térmico convencional utlizado em AAS e as diferentes abordagens da técnica TSFFAAS

Parâmetro	***Spray* térmico convencional**	**TSFFAAS Alta pressão de bombeamento**	**TSFFAAS Baixa pressão de bombeamento**
Diâmetro interno (d.i.) do capilar	0,3 mm	0,7 mm	0,5 mm
Pressão de bombeamento	< 20 MPa	< 1 MPa	*ca.* 0,15 MPa
Comprimento aquecido do capilar	> 10 cm	*ca.* 1 cm	*ca.* 1 cm
Temperatura da extremidade do capilar	Controlada entre 160 e 400 ºC	Até 900 ºC, dependendo das condições	Até 1100 ºC, dependendo das condições
Vazão da solução carregadora	2 mL min^{-1}	1 mL min^{-1}	0,4 mL min^{-1}
Aquecimento (transferência de calor)	Resistência elétrica (direta ou indiretamente)	(a) Chama ar/acetileno (1900 ºC) (b) Condutividade térmica (forno - capilar)	(a) Chama ar/acetileno (1900 ºC) (b) Condutividade térmica (forno - capilar)

A utilização da técnica TSFFAAS com baixas pressão de bombeamento (*ca.* 0,15 MPa) e vazão (0,4 mL min^{-1}) permite a utilização de bombas mais simples e de menor capacidade, como a bomba peristáltica, por exemplo. Além disso, nessa condição se tem um maior aquecimento do capilar cerâmico e do forno atomizador, gerando a espectativa de aplicação a elementos menos voláteis, que caracteriza uma das principais limitações da técnica estudada.

4.2. VARIÁVEIS FÍSICAS DA TÉCNICA: Aspectos Analíticos e Configuracionais

Uma vez compreendido o processo de formação do *spray* térmico (item 4.1), buscou-se estudar os aspectos analíticos referentes às variáveis da técnica TSFFAAS, tentando relacioná-los com os aspectos configuracionais avaliados. Dessa maneira, as primeiras variáveis estudadas foram as chamadas físicas, que caracterizam as modificações estruturais envolvidas na técnica.

4.2.1. VAZÃO DA SOLUÇÃO CARREGADORA

4.2.1.1. Aspectos analíticos

A primeira variável física estudada da técnica foi a vazão da solução carregadora que, no caso, foi apenas água. Como é ilustrado na Figura 52, foi observada uma diminuição da sensiblidade analítica em função do aumento da vazão da solução carregadora, ou seja, uma relação inversa entre ambos. Assim, para se determinar a condição de operação, a melhor resposta analítica sería obtida quanto menor fosse a vazão utilizada.

Apesar disso, dois fatores foram importantes para a otimização: a freqüência analítica e o fato do conjunto utilizado (espectrômetro e *software* PE-Win Lab) possuir a limitação de realizar a aquisição de dados em um intervalo máximo de 60 s, restringindo sinais obtidos fora dessa situação. Dessa maneira, a condição otimizada foi a vazão de 0,4 mL min^{-1}, que foi a menor vazão (maior sensibilidade analítica), que resultava em sinais de absorbância completamente transientes dentro da janela de tempo de 1 min, respeitando as condições de operação do equipamento e resultando

em uma boa freqüência analítica.

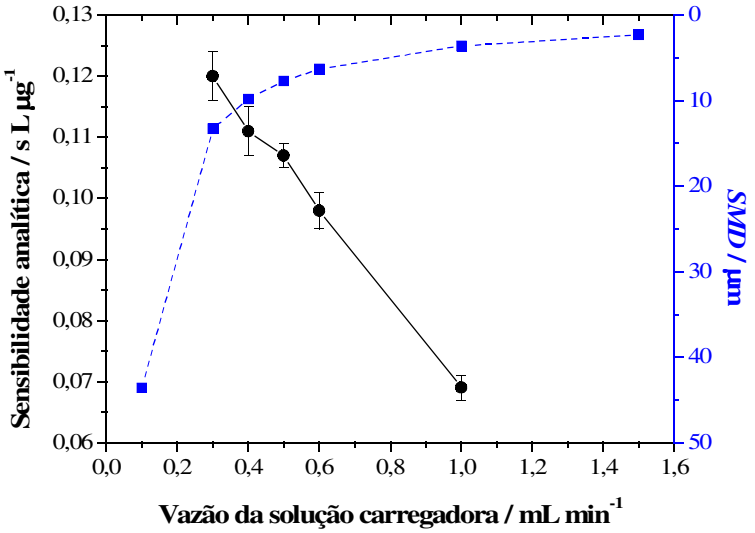


Figura 52. Influência da vazão da solução carregadora na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

4.2.1.2. Aspectos configuracionais

Assim como mostra o parâmetro de simulação *SMD*, também apresentado na Figura 52, em um *spray* mecânico convencional se esperaria um aumento da eficiência de formação do mesmo, proporcional ao aumento da vazão da solução carregadora. Isso seria resultado direto do aumento da diferença de pressão (Δp) entre o bombeamento e o meio gasoso de dispersão (interior do forno). Em conseqüência disso, se esperaria também um aumento em termos do sinal analítico, resultado inverso ao que foi observado. Essa alteração comportamental é conseqüência direta das mudanças configuracionais observadas em termos do processo de formação do *spray* térmico com relação aos denominados convencionais.

A primeira alteração configuracional observada é apresentada na Figura 53, onde se tem uma redução sistemática da temperatura ao longo da parede externa do

forno atomizador e, em ampla magnitude, na posição central, ou seja, na posição de inserção do capilar. Esse comportamento é resultado direto do aumento do fluxo de água para dentro do forno, atuando como elemento resfriador.

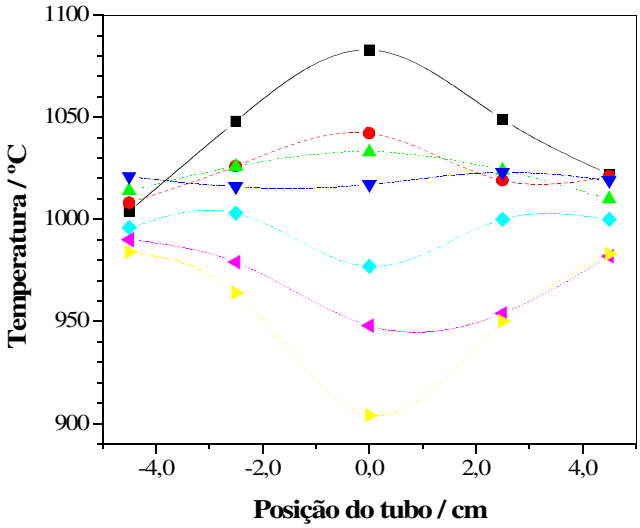


Figura 53. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da vazão da solução carregadora: 0 (—■—), 0,1 (---●---), 0,3 (···▲···), 0,5 (–▼–), 1,0 (–◆–), 1,5 (–◄–) e 2,0 mL min^{-1} (–►–).

Assim como já descrito anteriormente, foi realizado então, o estudo de filmagens e processamento das imagens para algumas das condições avaliadas desta variável, como é resumidamente apresentado nas Figuras 54 e 55, respectivamente para as filmagens realizadas com as câmeras CCD e CMOS. Ao se aumentar a vazão da solução carregadora (a-c), foi observado um aumento das intensidades das ejeções líquidas (indicado pelo aumento de até cinco vezes dos sinais de reflectância para as filmagens com a câmera CCD), bem como um aumento nas incidências médias aparentes para os pulsos. Ambos os parâmetros indicam o aumento da quantidade de matéria líquida sendo ejetada para dentro do forno atomizador, como é também ilustrado pelas imagens apresentadas na Figura 54.

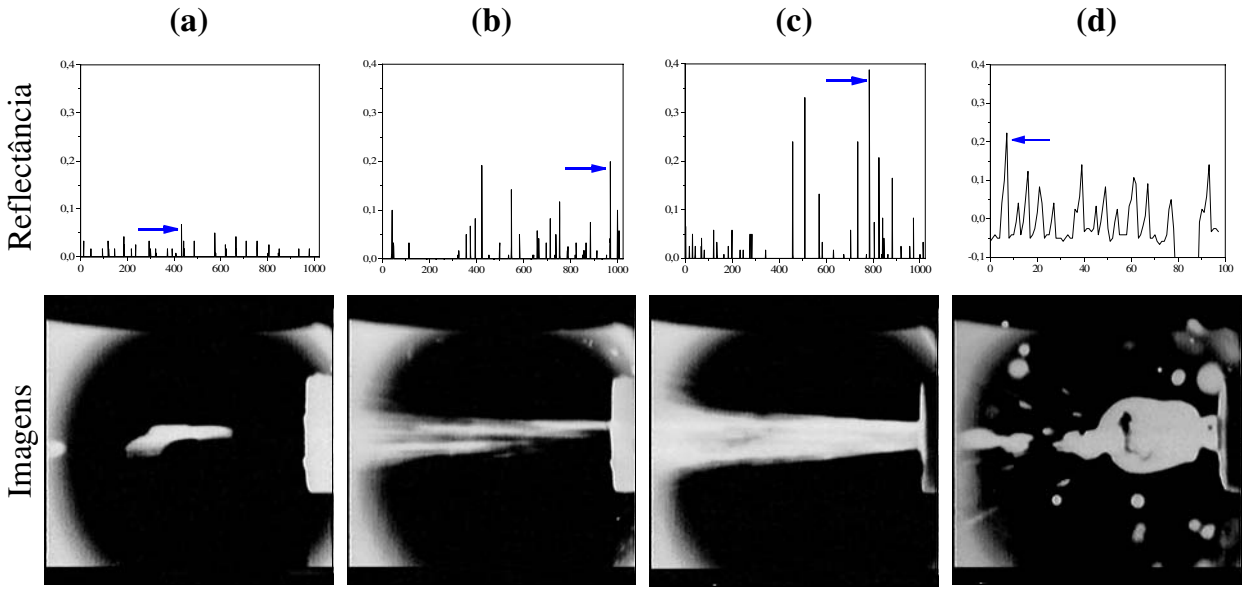


Figura 54. Sinais de reflectância para as vazões de 0,1 **(a)**, 0,4 **(b)**, 1,0 **(c)** e 1,5 mL min^{-1} **(d)**. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CCD à velocidade de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.

O comportamento observado foi confirmado com as filmagens em maiores velocidades de aquisição (câmera CMOS), como é ilustrado na Figura 55 pelos gráficos de incidência. Às vazões de 0,1, 0,4 e 1,0 mL min^{-1}, as ejeções líquidas se deram em incidências médias de 110 ± 10, 320 ± 50 e 1200 ± 150 pulsos/s respectivamente, confirmando o aumento da quantidade de matéria líquida sendo ejetada.

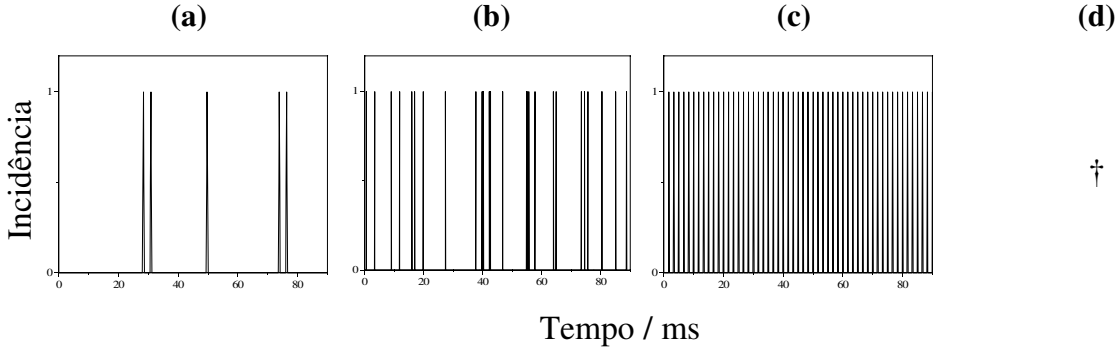


Figura 55. Incidência das ejeções para as vazões de 0,1 **(a)**, 0,4 **(b)**, 1,0 **(c)** e 1,5 mL min^{-1} **(d)**. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s. † À vazão de 1,5 mL min^{-1} ocorre um fluxo quase contínuo de líquido.

O aumento nas ejeções líquidas, indicado tanto pelos sinais de reflectância (até cinco vezes) quanto pela incidência média dos pulsos (até 11 vezes), observado para a formação dos pulsos líquidos, indicou um aumento da relação líquido/gás, evidenciando uma redução na eficiência de vaporização do líquido impulsionado. Em suma, conforme se aumenta a vazão da solução carregadora (a-c), tem-se uma perda em termos de eficiência de troca térmica entre a parede do capilar cerâmico e as porções líquidas na extremidade do mesmo, devido principalmente, às grandes reduções da temperatura (até 200 ºC) e do tempo de contato entre ambas as fases. Essa perda de eficiência ocorre gradativamente até a vazão limite de *ca.* 1,5 mL min^{-1} (d), a partir da qual a eficiência de troca é tão comprometida que não ocorre, sequer, a formação do *spray* térmico conforme previsto.

As imagens apresentadas na Figura 54, referentes aos pulsos líquidos mais intensos de cada condição, ilustram muito bem o que foi descrito e observado em termos de resposta analítica, onde se tem um aumento gradativo da massa líquida que compõem os jatos (a-c), indicando uma perda de eficiência de vaporização, até uma vazão limite (d), a partir da qual se observa a evolução direta de grandes gotas líquidas, sem o processo de formação anteriormente descrito que se baseia, principalmente, no efeito de Leidenfrost e na eficiente troca térmica. Por fim, como conseqüência do aumento da relação líquido/gás, foi também observado o aumento da velocidade média da viagem dos pulsos, respectivamente 23 ± 5, 37 ± 4 e 50 ± 9 km h^{-1}; resultado do maior confinamento das porções gasosas na extremidade do capilar cerâmico a vazões mais altas, gerando pressões pontuais maiores.

4.2.2. VOLUME DA ALÇA DE AMOSTRAGEM

A segunda variável física otimizada foi o volume da alça de amostragem, que

apresentou um comportamento analítico bastante comum para técnicas baseadas em sistemas de análise em fluxo (FIA), como é ilustrado na Figura 56. Conforme se aumenta o volume de padrão injetado (20-200 μL), se tem um aumento do sinal analítico, enquanto ocorre a redução do efeito de dispersão sobre o mesmo. Isso resulta em uma condição limite (> 300 μL), a partir da qual se passa a ter um comportamento praticamente contínuo [41-43].

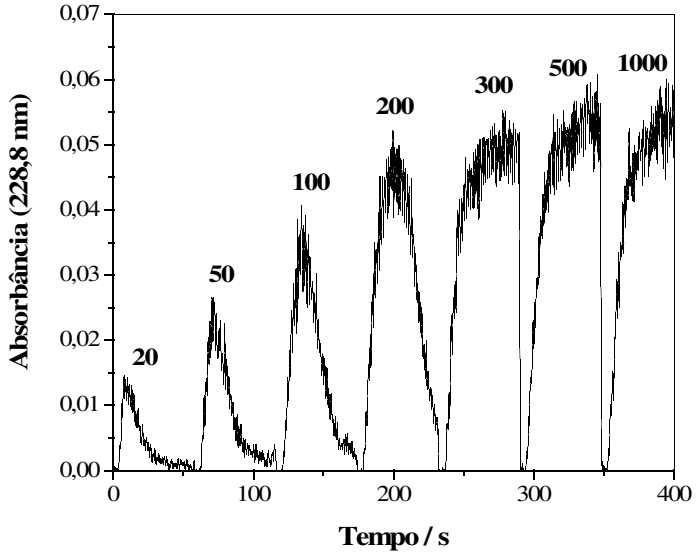


Figura 56. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 μg L^{-1} para diferentes volumes da alça de amostragem, em μL.

Esse comportamento é confirmado pelas sensibilidades analíticas obtidas, como mostra a Figura 57. Nela pode-se observar que a resposta é crescente e permanece constante a partir do volume de 300 μL, condição no entanto que não foi considerada ótima devido novamente à limitação do equipamento na aquisição de dados (vide item 4.2.1.1). Para volumes iguais e acima do limite, se tinha um "corte" do sinal, resultando em perdas de linearidade (indicada pelo coeficiente de correlação linear – *r*) e, conseqüentemente, nas maiores barras de erro associadas à sensibilidade analítica. Dessa forma, determinou-se o volume de 200 μL como condição de operação, por ser o maior volume (maior sensibilidade analítica) a respeitar as

condições de trabalho do equipamento (intervalo máximo de 1 min).

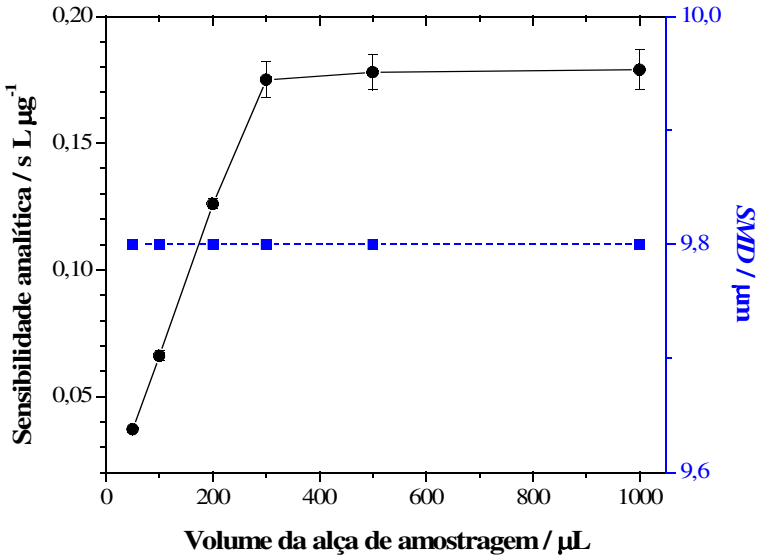


Figura 57. Influência do volume da alça de amostragem na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

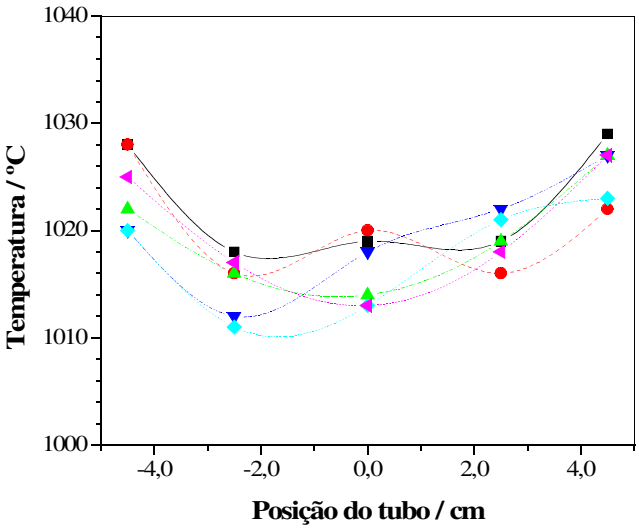


Figura 58. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação do volume da alça de amostragem: 50 (—■—), 100 (···●···), 200 (···▲···), 300 (—▼—), 500 (···◆···) e 1000 µL (—◄—).

Em relação aos aspectos configuracionais acessados via a aquisição e o processamento das imagens, assim como era previsto para um *spray* mecânico

convencional (simulado pelo parâmetro *SMD* na Figura 57) não foi observada nenhuma alteração em termos da formação do *spray* térmico, ou seja, do parâmetro incidência média dos pulsos e padrões comportamentais. Além disso, a Figura 58 mostra que, assim como era esperado, não ocorreu nenhuma variação significativa da temperatura (< 20 ºC[35]) do forno atomizador mediante as condições estudadas.

Dessa maneira, pode-se concluir que as variações em termos de resposta analítica são resultam exclusivamente da característica de injeção em fluxo da técnica TFFFAAS.

4.2.3. VAZÃO DE ÁGUA NO NEBULIZADOR DO ESPECTRÔMETRO

A terceira variável física otimizada foi a vazão de água desionizada que é inserida continuamente pelo sistema de nebulização do queimador do espectrômetro (normalmente utilizado para a injeção das amostras e soluções padrão), simultaneamente à detecção pela técnica TSFFAAS. A Figura 59 mostra que, novamente como era esperado para um *spray* mecânico convencional (simulado pelo parâmetro *SMD*), não foi observada nenhuma alteração significativa na resposta analítica e, conseqüentemente, não ocorreu mudanças em termos da eficiência de vaporização.

Ao observar a Figura 60, nota-se que o aumento da vazão de água no sistema queimador resultou em pequenas reduções da temperatura do forno atomizador, com variação total de 50 ºC para as condições de baixa vazão (1-3 mL min^{-1}) e de 100 a 150 ºC para as de alta (5-10 mL min^{-1}). Apesar disso, o estudo das imagens de formação do *spray* térmico mostrou que nenhuma mudança significativa foi observada em termos dos parâmetros fundamentais e de sua formação, confirmando

35 As medidas realizadas possuem uma inerente variação entre 20 e 25 ºC, devido principalmente à própria oscilação da temperatura do forno atomizador, que recebe um fluxo líquido pulsado da bomba peristáltica.

os dados analíticos obtidos como resultado da não alteração da eficiência de vaporização.

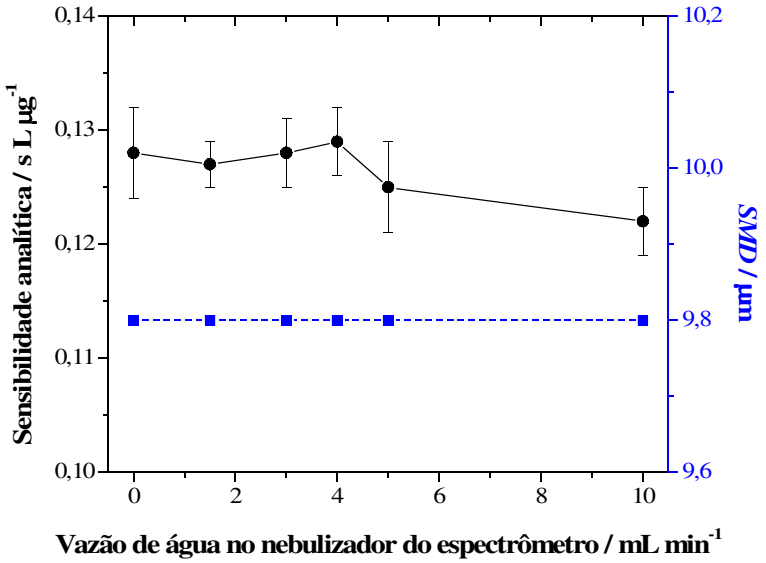


Figura 59. Influência da vazão de água no nebulizador do espectrômetro na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

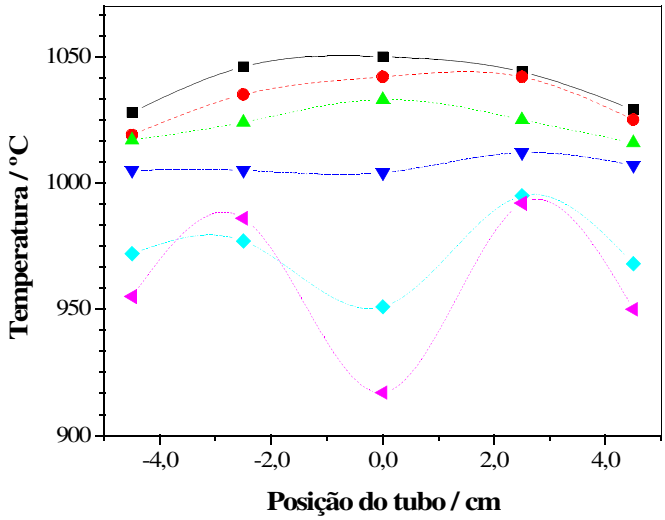


Figura 60. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da vazão de água no nebulizador do espectrômetro: 0 (—■—), 1 (···●···), 2 (···▲···), 3 (···▼···), 5 (···◆···) e 10 mL min^{-1} (···◄···).

Embora não tenha ocorrido nenhuma alteração estatisticamente significativa, nas condições de vazões mais altas (5 e 10 mL min^{-1}), pode-se observar uma redução

aparente do sinal analítico (vide Figura 59), o que também foi encontrada para os parâmetros de formação do *spray* térmico. Tais indícios de mudanças no mecanismo podem, então, ser simples resultado da maior variação de temperatura observada (100-150 ºC). Uma vez que não houve variação significativa em termos de resposta analítica, poder-se-ía utilizar qualquer uma das condições, até a de vazão nula, ou seja, sem a utilização da inserção contínua de água. Apesar disso, com o intuito de se proteger componentes internos do queimador do espectrômetro (nebulizador concêntrico plástico), optou-se por determinar a faixa de vazões entre 2 e 5 mL min^{-1} como condição otimizada.

4.2.4. COMPOSIÇÃO DA CHAMA: VAZÃO DOS GASES

A quarta variável física avaliada foi a composição da chama utlizada, cuja otimização se deu de maneira univariada, respectivamente, para os gases combustível (acetileno) e comburente (ar). Somente após isso foi realizado o estudo em termos de superfície de resposta, como é apresentado posteriormente.

4.2.4.1. Aspectos analíticos

A chama utilizada na condição de operação padrão para a determinação de Cd pela técnica FAAS possui uma proporção de 3,0/10,0 L min^{-1} (acetileno/ar) [92], condição essa que foi utilizada como "ponto de partida" para as otimizações. Assim, a vazão de ar foi fixada em 10,0 L min^{-1}, enquanto a de acetileno foi variada, como mostra a Figura 61. A sensibilidade analítica variou inversamente com a vazão do gás combustível até a vazão de 1,0 L min^{-1}, abaixo da qual não havia a formação da chama. Dessa maneira, a vazão de acetileno foi fixada no valor de 1,0 L min^{-1}.

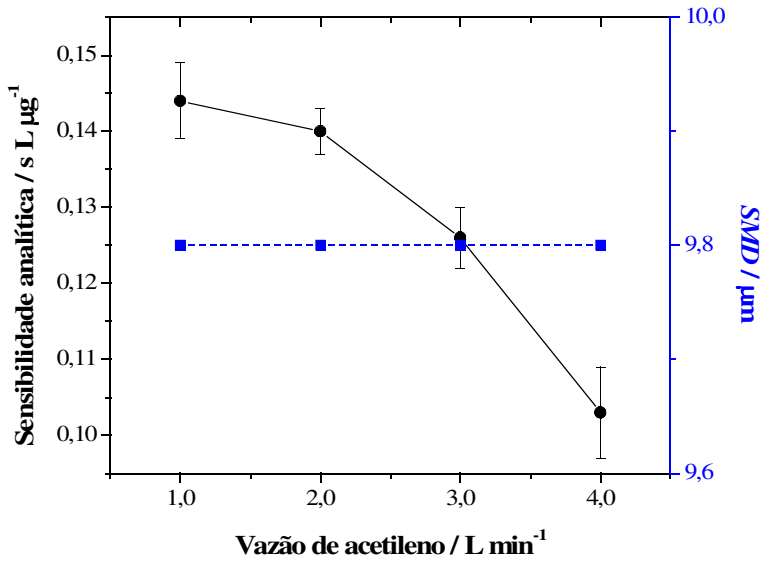


Figura 61. Influência da vazão de acetileno (gás combustível) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···), com uma vazão de 10,0 L min^{-1} de ar (gás comburente).

Fixada a vazão de acetileno, partiu-se para a otimização da vazão de ar, como é mostrado na Figura 62.

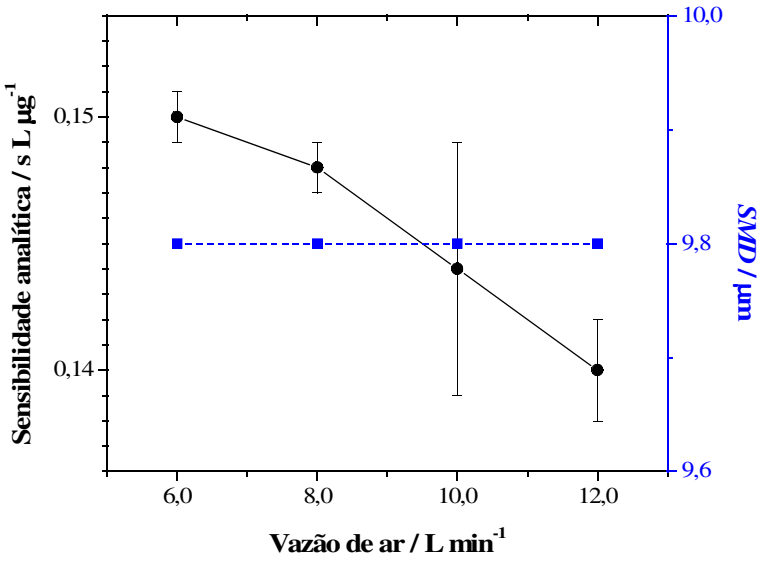


Figura 62. Influência da vazão de ar (gás comburente) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···), com uma vazão de 1,0 L min^{-1} de acetileno (gás combustível).

Assim como no caso anterior, a sensibilidade analítica foi inversamente proporcional à vazão do gás estudado. Dessa maneira, a vazão do gás comburente foi definida como 6,0 L min^{-1}, uma vez que a vazões mais baixas não foi possível manter a formação de uma chama estável.

Dessa maneira a condição definida como condição de operação foi às vazões de 1,0 e 6,0 L min^{-1}, respectivamente, para os gases combustível (acetileno) e comburente (ar). Por fim, a Figura 63 apresenta uma superfície de resposta obtida em termos de sensibilidade analítica para as diferentes combinações entre as vazões dos gases acetileno e ar.

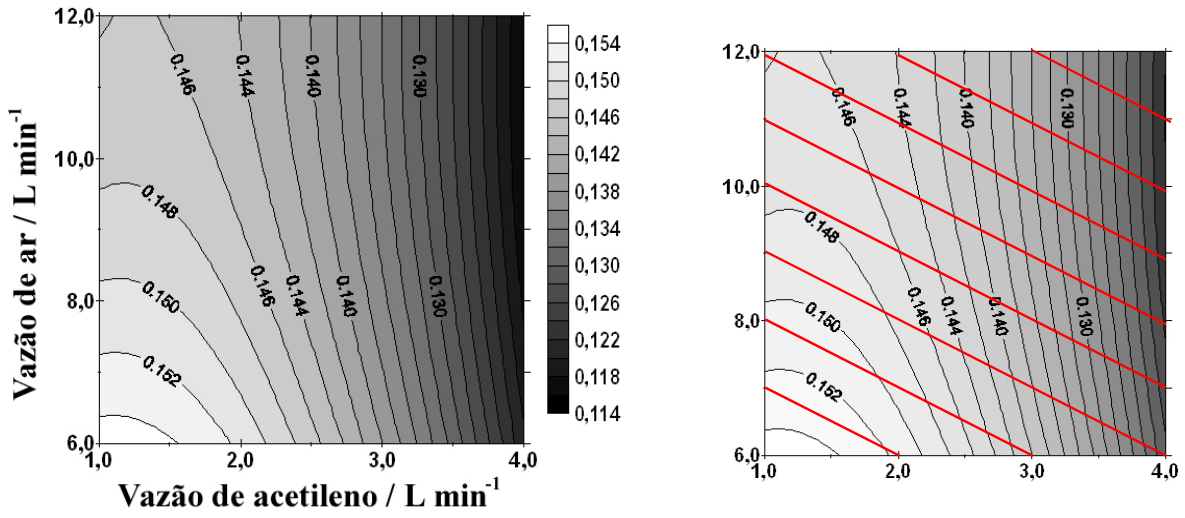


Figura 63. Influência da vazão dos gases componentes da chama (acetileno e ar) na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (variando de 0,114 a 0,154 s L μg^{-1}) **(a)** e comportamento esperado para uma dependência exclusiva da vazão total dos gases **(b)**.

4.2.4.2. Aspectos configuracionais

Assim como foi realizado para os outros estudos, o primeiro aspecto configuracional avaliado foi a temperatura média do forno atomizador, cujo perfil de

variação é apresentado na Figura 64. A partir de uma simples comparação qualitativa entre este resultado e o perfil de sensibilidade analítica obtido (Figura 63-a), se observa que, a baixas vazões de acetileno (< 2,5 L min^{-1}), não existe uma relação direta entre a temperatura de operação e o sinal analítico obtido, enquanto o oposto é encontrado para vazões mais altas.

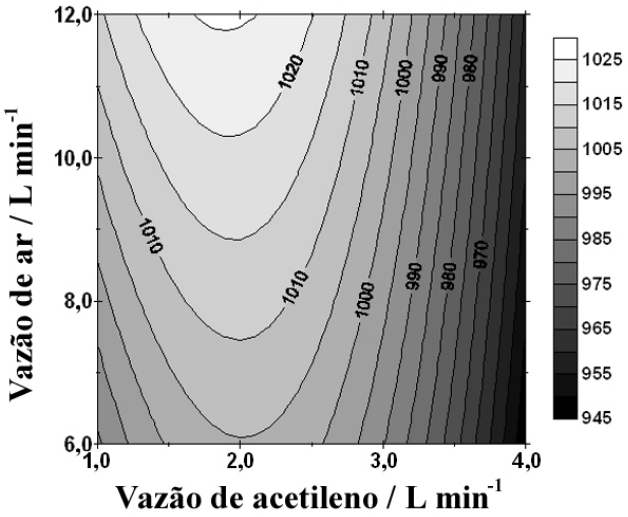
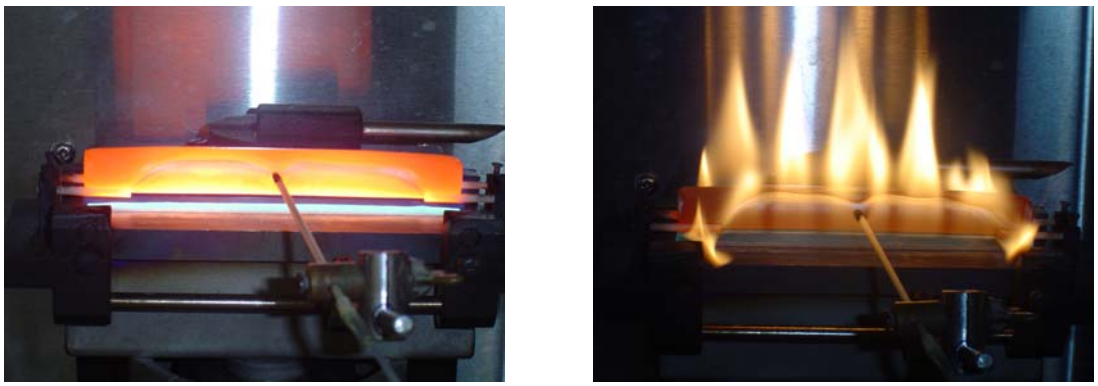


Figura 64. Variação da temperatura média do forno (de 945 a 1030 ºC) mediante a variação da vazão dos gases componentes da chama (acetileno e ar).

Dessa maneira, para o entendimento dos processos envolvidos, fez-se necessário, mais uma vez, o estudo configuracional por meio da filmagem da formação do *spray* térmico com ambos os equipamentos de aquisição (câmeras CCD e CMOS). Para o estudo comparativo, foram então definidas duas condições antagônicas de composição da chama, com características extremamente oxidantes ou redutoras, obtidas respectivamente, às vazões de 1,0/6,0 e 4,0/6,0 L min^{-1} (acetileno/ar). Ambas as condições de operação são ilustradas na Figura 65.

Utilizando o sistema que opera à taxa de aquisição de 1000 qps (câmera CCD), não foi observada nenhuma diferença significativa em termos dos sinais de reflectância (intensidade e incidência média) e nos aspectos qualitativos das imagens de formação do *spray* térmico, como á apresentado na Figura 66.



(a) **(b)**

Figura 65. Forno atomizador aquecido sobre a chama nas condições oxidante **(a)** e redutora **(b)**, respectivamente, às vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 e 4,0/6,0 L min^{-1}.

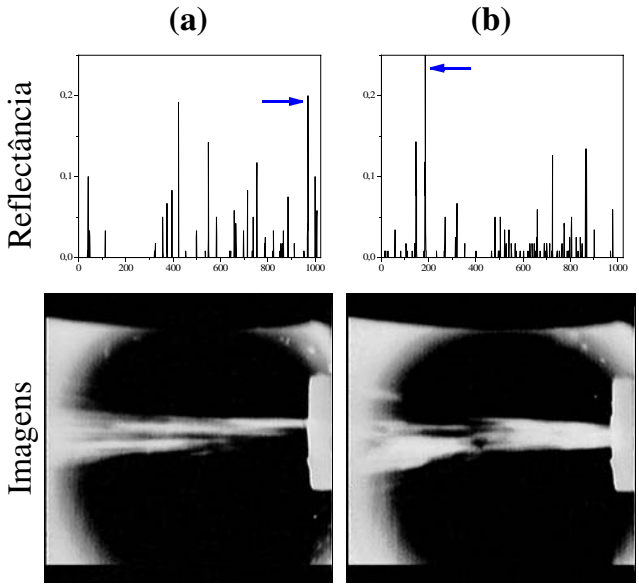


Figura 66. Sinais de reflectância para as vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 **(a)** e 4,0/6,0 L min^{-1} **(b)**, condições respectivamente oxidante e redutora. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CCD à velocidade de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s.

Assim como nos estudos anteriores, o comportamento observado foi confirmado com o experimento realizado à taxa de aquisição de imagens de 18000 qps (câmera CMOS), como é apresentado na Figura 67. Apesar da aparente diferença obtida para o parâmetro que descreve o processo de formação do *spray* térmico, ela não foi confirmada estatisticamente, de modo que, na chama redutora, se deu com

uma incidência média de 390 ± 80 pulsos/s, enquanto que para a chama oxidante se tinha 320 ± 50. Dessa maneira, pode-se concluir que as diferenças em termos do desempenho analítico (vide Figura 63) não foram essencialmente resultado de alterações na formação do *spray* térmico, e que outros fatores deveriam estar envolvidos.

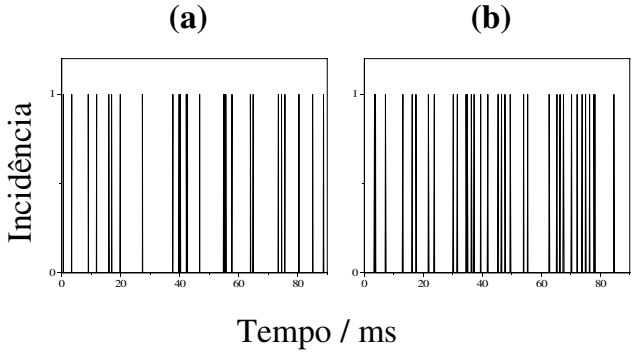


Figura 67. Incidência dos jatos para as vazões de acetileno/ar de 1,0/6,0 **(a)** e 4,0/6,0 L min^{-1} **(b)**, condições respectivamente oxidante e redutora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.

O primeiro fator importante é a vazão dos gases provenientes da chama para dentro do forno atomizador, que arrastam o analito para longe do caminho óptico do espectrômetro. Dessa maneira, quanto maior for o fluxo total de gases, menor será a concentração efetiva de analito disponível à medida e, conseqüentemente, menor o sinal analítico obtido; o que foi observado para o sistema estudado. Nas condições avaliadas, o tempo de permanência do analito no caminho óptico, estimado por cálculos de fluxo, chega a ser apenas 75% daquele referente à condição otimizada. Se este fosse o único fator envolvido, no entanto, o sinal analítico deveria apresentar uma dependência linear com a vazão total de gases, resultando em um perfil de curvas parecido com o que é ilustrado na Figura 63-b; o que não foi encontrado.

Um segundo fator importante, deve estar então relacionado à própria formação da chama e dos gases que a compõem. Como é discutido no item 2.5, o mecanismo de

atomização do elemento cádmio depende fundamentalmente de duas etapas, onde a primeira é a oxidação do Cd à sua forma de monóxido (CdO), e a segunda é a dissociação da molécula diatômica nos átomos livres. Dessa maneira, o mecanismo inicial de atomização do cádmio é preferencialmente conseguido em condições mais oxidantes de chama [5,56].

4.2.5. DIÂMETRO INTERNO DO CAPILAR CERÂMICO

4.2.5.1. Aspectos analíticos

A quinta variável física otimizada foi relacionada ao diâmetro interno do capilar cerâmico utilizado para a inserção da solução carregadora no forno atomizador via a formação do *spray* térmico. O aumento do diâmetro de 0,5 mm para 1,0 e 1,5 mm resultou em uma redução significativa no desempenho analítico, dada pela diminuição de *ca.* 4 e 6 vezes na sensbilidade analítica, como é mostrado nas Figuras 68 e 69.

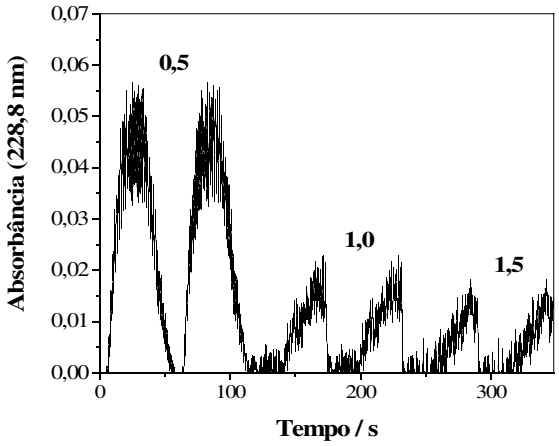


Figura 68. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 μg L^{-1} para capilares cerâmicos com diferentes diâmetros internos: 0,5, 1,0 e 1,5 mm.

Além disso, a primeira das figuras mostra, ainda, que os sinais obtidos para os

maiores diâmetros (1,0 e 1,5 mm) deixaram de ser transientes na janela de 1 min, sendo "cortados" após esse tempo.

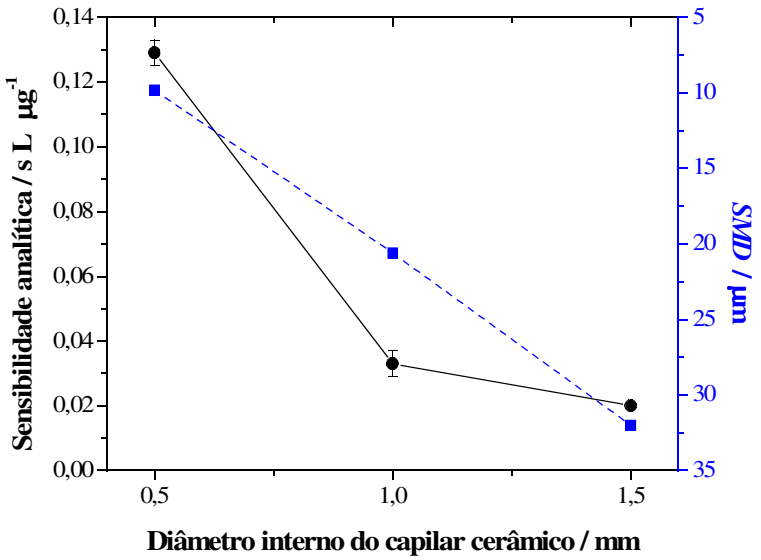


Figura 69. Influência do diâmetro interno do capilar cerâmico na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

Dessa maneira, o capilar cerâmico com diâmetro interno de 0,5 mm foi definido como o de operação para os estudos futuros.

4.2.5.2. Aspectos configuracionais

Assim como em alguns estudos anteriores, o comportamento observado foi condizente com o esperado para um *spray* mecânico convencional, como é também mostrado na Figura 69 pelo parâmetro de simulação *SMD*. Nessa condição, a perda em termos da eficiência de formação do *spray* é dada pelo aumento do diâmetro interno do capilar, que promove uma redução da diferença de pressão (Δp) de geração do mesmo (vide Equação (5)).

Na abordagem da técnica TSFFAAS aplicada, a grande redução observada em

termos de sensibilidade analítica indica uma redução na eficiência de formação do *spray* térmico, ou seja, na própria eficiência de vaporização do líquido ainda na parte interna da extremidade do capilar cerâmico, como foi observado no estudo baseado nas filmagens com a câmera CCD (1000 qps) e é apresentado na Figura 70.

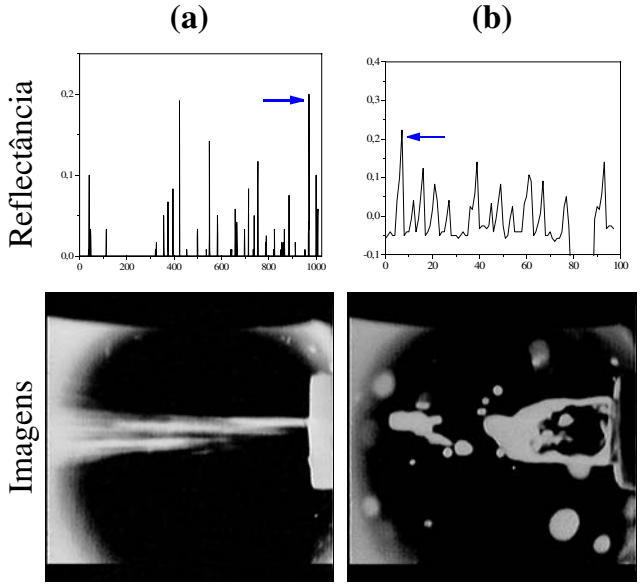


Figura 70. Sinais de reflectância para capilares cerâmicos com diâmetro interno de 0,5 **(a)** e 1,5 mm **(b)**. As imagens se referem aos pulsos mais intensos de cada condição, indicados pelas setas. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera baseada no arranjo de CCD à velocidade de aquisição de 1000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/1000 s

Enquanto a formação do *spray* térmico para o capilar de 0,5 mm (d.i.) se deu a uma incidência média de 320 ± 50 pulsos por segundo (câmera CMOS a 18000 qps), a utilização do capilar de 1,5 mm (d.i.) não conseguiu gerar o *spray* térmico assim como ele é descrito no item 4.1.12, resultando apenas na evolução desordenada de grandes gotas, em um comportamento semelhante àquele observado para vazões da solução carregadora acima de 1,5 mL min^{-1}. Isso é resultado de uma redução na eficiência de troca térmica entre o capilar e as porções líquidas em fluxo, minimizando a sua vaporização, bem como impedindo a ação do efeito de Leidenfrost.

A perda de eficiência em termos da troca de calor é confirmada pela redução

das temperaturas da parede externa do forno atomizador (de 40 a 80 ºC), como é mostrado na Figura 71.

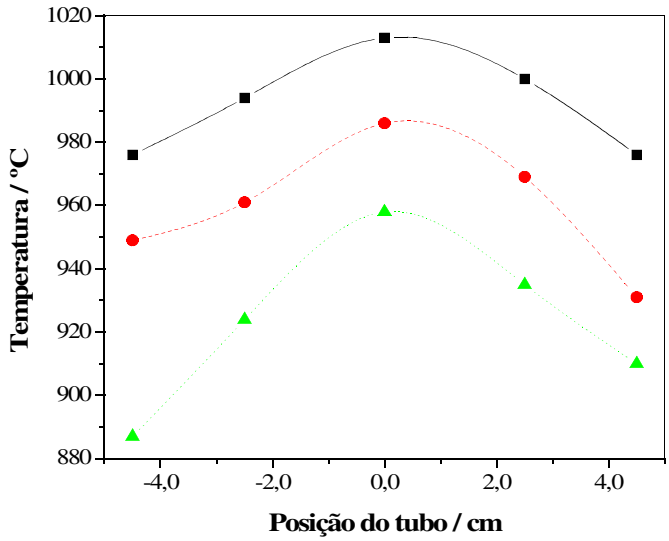


Figura 71. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação do diâmetro interno do capilar cerâmico: 0,5 (—■—), 1,0 (---●---) e 1,5 mm (···▲···).

Além de todos os aspectos discutidos, o comportamento observado deve também ser resultado do efeito de capilaridade, onde, como conseqüência da tensão superficial, a superfície curva do líquido dentro do capilar cerâmico exerce uma pressão com a interface gasosa (pressão de vapor), dada pela Equação (15), de Young-Laplace [73]

$$\Delta p \approx \frac{2\sigma}{r} \qquad (15)$$

Dessa maneira, ao se aumentar o diâmetro do capilar cerâmico de 0,5 para 1,0 e 1,5 mm, se tem uma redução da pressão de vapor exercida pelo líquido bombeado, respectivamente, da ordem de 2 e 3 vezes. Isso resulta, então, na perda em termos da eficiência de formação do *spray*.

4.2.6. FORNO ATOMIZADOR

Enfim, a última variável física avaliada foi relacionada à geometria do forno atomizador, tanto no seu diâmetro interno (0,5 e 1,0 cm), quanto na área dos furos da base (individualmente de 0 a 19 mm^2) utilizados para a entrada parcial da chama.

4.2.6.1. Área total de furação

O primeiro aspecto avaliado foi a área de furação do forno atomizador, que manteve uma relação inversa com a sensibilidade analítica, como é apresentado na Figura 72. Foi observado um decaimento exponencial da resposta analítica em relação à área total de furação, onde o melhor desempenho foi obtido para o forno atomizador sem furos em sua base (A_{total} = 0 mm^2). Apesar disso, essa condição foi definida como de operação apenas para o uso de água como solução carregadora, mantendo-se ainda, o forno de 19 mm^2 (A_{total}) para os estudos da variável química da técnica (composição da solução carregadora). Essa escolha é melhor definida a seguir, e explicada no item 4.3.4.

De acordo com os dados apresentados na Figura 73, ao aumentar a área de furação do forno atomizador, se tem um aumento da entrada parcial da chama, resultando em um maior aquecimento aparente do mesmo. Entretanto, comparando os aspectos configuracionais obtidos para os fornos com área total de 0 e 19 mm^2, nenhuma alteração significativa em termos da formação do *spray* térmico foi observada, resultado da insignificante variação da temperatura entre ambos os casos. Para as filmagens com a câmera CMOS (a 18000 qps), se obteve, respectivamente, incidências médias de 340 ± 40 e 320 ± 50 pulsos por segundo, indicando não haver mudanças significativas na eficiência de vaporização do líquido.

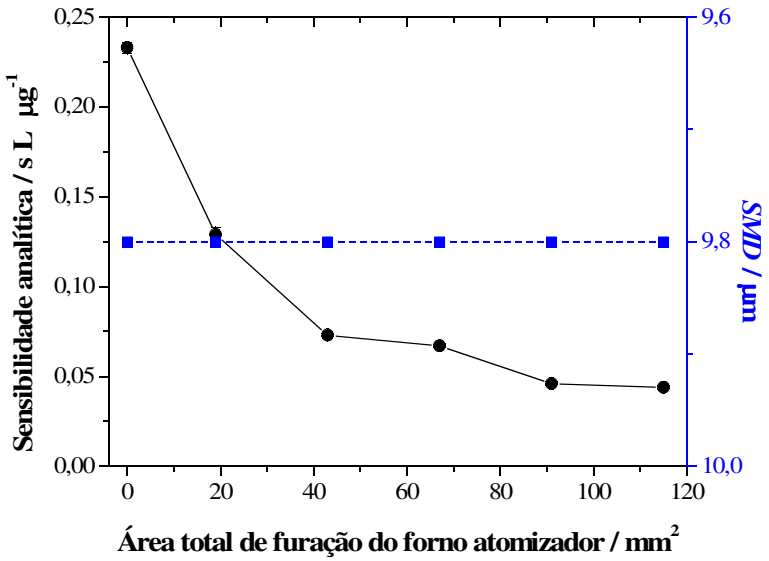


Figura 72. Influência da área total de furação do forno atomizador na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

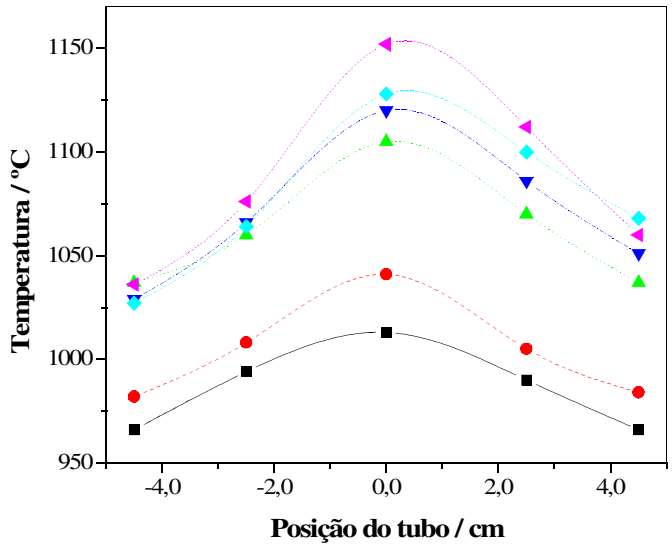


Figura 73. Variação da temperatura ao longo do forno mediante a variação da área total de furação do forno atomizador: 0 (—■—), 19 (···●···), 43 (···▲···), 67 (···▼···), 91 (···◆···) e 115 mm^2 (···◀···).

Dessa forma, o fluxo de gases provenientes da chama para dentro do forno atomizador foi o principal fator que resultou nas mudanças observadas em termos de desempenho analítico. Quanto maior a área de entrada, maior é o fluxo de gases,

resultando na diminuição da concentração efetiva do analito por arraste para longe do caminho óptico. O tempo de permanência do analito dentro de forno atomizador estimado com base no fluxo gasoso para a condição de maior furação (A_{total} = 115 mm^2) é *ca.* 30% do obtido para o tubo sem furação. Dessa maneira, o melhor desempenho analítico foi obtido com a utilização do forno sem furação, resultado da grande redução do arraste do analito pelos gases provenientes da chama.

Vale lembrar, entretanto, que o mecanismo de atomização de um elemento químico, inclusive o Cd, depende da cinética da chama, resultado de sua composição, temperatura e espécies químicas presentes. Dessa maneira, o bloqueio dos gases resultou em ganho analítico para a condição específica de determinação do elemento Cd com a utilização de água como solução carregadora, podendo não ser válido para outras condições onde as componentes cinéticas podem exercer uma maior influência com relação ao simples fluxo gasoso. Devido a isso, as otimizações da variável química da técnica (composição da solução carregadora) foi avaliada com a utilização de um forno atomizador que possibilitasse a entrada parcial da chama, com furação de 19 mm^2 (A_{total}), para posterior avaliação com o forno sem furação (vide item 4.3.4).

4.2.6.2. Diâmetro do forno atomizador

Foram avaliados fornos atomizadores como dois diferentes diâmetros (0,5 e 1,0 cm), para as duas principais condições de furação (0 e 19 mm^2), como é mostrado na Figura 74. Em ambos os casos, a substituição do forno por um de diâmetro menor resultou no decréscimo da resposta analítica, resultado mais uma vez do maior arraste do analito para longe do caminho óptico, que ocorre devido ao maior fluxo gasoso presente no forno atomizador de menor diâmetro interno. A diminuição do diâmetro do forno atomizador gerou fluxos gasosos com velocidade quase quatro vezes

maiores, resultando em um tempo estimado de permanência do analito no caminho óptico *ca.* 30% da condição otimizada. Dessa maneira, manteve-se o forno de 1,0 cm (d.i.) como condição de operação.

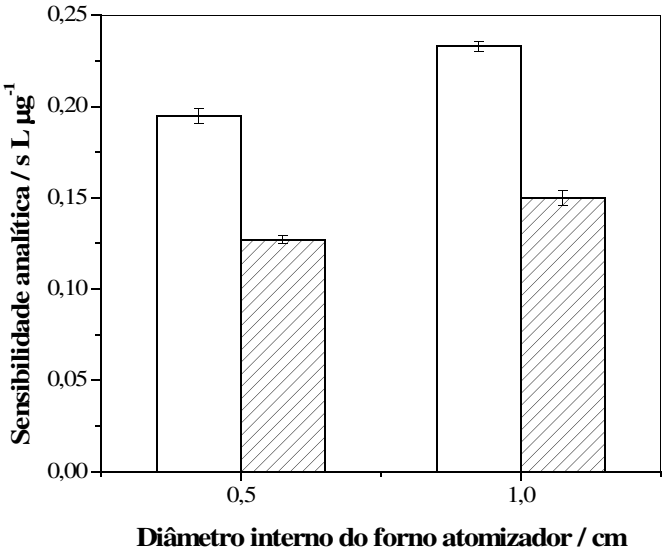


Figura 74. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1}, pela variação do diâmetro interno do forno atomizador de acordo com a área total de furação do mesmo: 0 (□) e 19 mm^2 (▨).

4.2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS: Variáveis físicas

Finalizando o estudo, a Tabela 8 traz uma compilação de todas as variáveis físicas avaliadas, suas condições otimizadas e a evolução obtida em termos da resposta analítica (sensibilidade), que teve um ganho de *ca.* 80% ao final das otimizações.

Tabela 8. Condições otimizadas das variáveis físicas avaliadas e sensibilidades analíticas obtidas para Cd (2,0 a 20,0 μg L^{-1})

Seq[†]	**Variável física avaliada**	**Condição otimizada**	**Sensibilidade analítica / s L μg^{-1}**
1	Vazão da solução carregadora	0,4 mL min^{-1}	0,128 ± 0,004
2	Volume da alça de amostragem	200 μL	0,126 ± 0,002
3	Vazão de água no nebulizador	2 a 4 mL min^{-1}	0,128 ± 0,003
4	Composição da chama		
	4a. Vazão de acetileno	1,0 L min^{-1}	0,144 ± 0,005
	4b. Vazão de ar	6,0 L min^{-1}	0,150 ± 0,001
5	Diâmetro interno do capilar cerâmico	0,5 mm	0,150 ± 0,004
6	Forno atomizador		
	6a. Área total de furação	0 mm^2	0,233 ± 0,003
	6b. Diâmetro interno	1,0 cm	0,227 ± 0,003

[†] Seqüência utilizada nos estudos univariados.

4.3. VARIÁVEL QUÍMICA DA TÉCNICA: Aspectos Analíticos e Configuracionais

Avaliados os aspectos configuracionais de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS operando a baixas pressões de bombeamento (item 4.1) e otimizadas e suas principais variáveis estruturais (item 4.2), partiu-se para o estudo da variável mais complexa, denominada "variável química", que se refere à composição da solução carregadora. Foram avaliadas, dessa forma, três diferentes classes de componentes: misturas binárias de ácidos inorgânicos em água e solventes orgânicos em água, e soluções aquosas de surfactante, utilizando para tal as condições previamente otimizadas, com o forno atomizador com furação de 19 mm^2 (A_{total}).

Como explicado e apresentado anteriormente, foram determinadas as variações de temperatura ao longo do forno atomizador para as diferentes condições estudadas. Neste caso, entretanto, não houve variações significativas em termos dos perfis observados. Dessa maneira, ao longo da discussão, optou-se por tratar apenas das temperaturas médias do forno, indicando simplesmente, o maior ou o menor aquecimento do mesmo. O perfil referido é exemplificado na Figura 75, que se trata de uma das condições avaliadas.

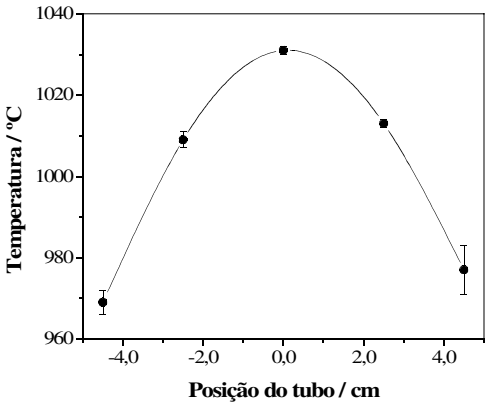


Figura 75. Variação da temperatura ao longo da parede externa do forno atomizador operando nas condições otimizadas (variáveis físicas) com a utilização de HNO_3 10% (v/v) como solução carregadora.

4.3.1. ÁCIDOS INORGÂNICOS: Ácido Nítrico (HNO_3) e Ácido Clorídrico (HCl)

4.3.1.1. Aspectos analíticos

As primeiras soluções carregadoras avaliadas foram misturas binárias entre água e os ácidos nítrico e clorídrico em concentrações de até 50% (v/v), ou seja, respectivamente 7,2 e 6,0 mol L^{-1}. Os resultados obtidos em termos de sensbilidade analítica para curvas de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} são apresentados na Figura 76, operando com o forno atomizador com furação de 19 mm^2 (A_{total}). As condições que apresentaram o melhor desempenho analítico e, conseqüentemente definidas como condições ótimas de operação, foram as concentrações de 10% (v/v) - 1,4 mol L^{-1} e 5% (v/v) - 0,6 mol L^{-1}, respectivamente para HNO_3 e HCl.

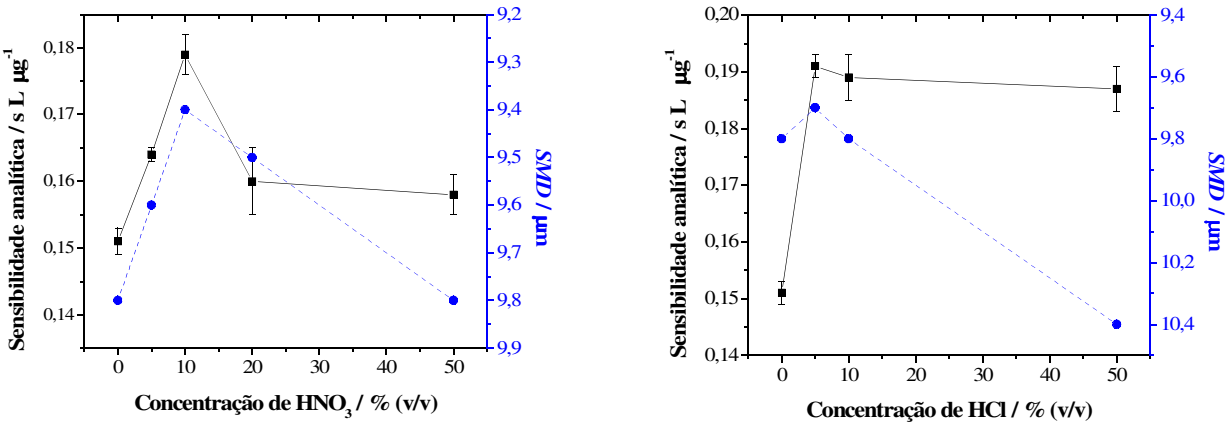


Figura 76. Utilização de misturas binárias entre água e os ácidos nítrico **(a)** e clorídrico **(b)** como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

4.3.1.2. Aspectos configuracionais

Como já foi extensivamente discutido anteriormente, o parâmetro *SMD* foi utlizando para simular o comportamento esperado para a eficiência de formação de um *spray* mecânico convencional, como é dado pela Equação (8). Até então, as variáveis físicas que promoviam alterações do processo de formação do *spray*, atuavam unicamente na variação da pressão exercida (Δp), que se caracteriza como a principal "força" de desintegração do líquido. No entanto, a formação é também resultado direto das forças coesivas que tendem a resistir à divisão da fase, relacionadas com viscosidade, tensão superficial e densidade (vide itens 2.9 e 2.10), parâmetros agora abrangidos no estudo da variável química.

Dessa maneira, se vez necessário a determinação das propriedades físicas densidade (ρ), viscosidade dinâmica (μ) e tensão superficial (σ) de cada solução carregadora avaliada, cujos resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações dos ácidos inorgânicos avaliados como solução carregadora

Solução carregadora		Densidade (ρ) / g cm^{-3}	Viscosidade dinâmica (μ) / cP [(a)]	Tensão superficial (σ) / mN m^{-1}
Água	-	0,998 ± 0,001[(b)]	0,890 ± 0,001[(c)]	71,99 ± 0,06[(d)]
HNO_3	5% (v/v) - 0,7 mol L^{-1}	1,016 ± 0,001	0,903 ± 0,001	69,9 ± 0,1
	10% (v/v) - 1,4 mol L^{-1}	1,040 ± 0,009	0,924 ± 0,001	68,1 ± 0,2
	20% (v/v) - 2,9 mol L^{-1}	1,079 ± 0,001	0,975 ± 0,001	67,8 ± 0,2
	50% (v/v) - 7,2 mol L^{-1}	1,210 ± 0,004	1,280 ± 0,001	63,1 ± 0,3
HCl	5% (v/v) - 0,6 mol L^{-1}	1,000 ± 0,001	0,917 ± 0,005	70,0 ± 0,1
	10% (v/v) - 1,2 mol L^{-1}	1,006 ± 0,003	0,943 ± 0,001	69,9 ± 0,1
	50%(v/v) - 6,0 mol L^{-1}	1,073 ± 0,002	1,173 ± 0,001	68,8 ± 0,2

[(a)] cP = mPa s; [(b)] Literatura: 0,9974215 g cm^{-3} [58]; [(c)] Valor da literatura utilizado como referência na medida das outras soluções [58]; [(d)] Literatura: 71,98 mN m^{-1} [58].

Para ambos os ácidos inorgânicos avaliados, quanto maior a sua concentração, menor foi a tensão superficial observada (esperado um ganho na eficiência de formação do *spray*), maior foi a viscosidade (perda para a formação do mesmo) e, dessa forma, a eficiência seria ditada por um compromisso entre estas duas propriedades e a densidade, dado pela Equação (8) para o parâmetro de simulação *SMD* e apresentado na Figura 76. Em baixas concentrações (< 20% (v/v)), os resultados em termos de sensibilidade analítica acompanharam a tendência esperada para um *spray* convencional, mostrando que as mesmas propriedades exercem significativa influência sobre a desintegração das gotas.

Em termos da temperatura média da parede externa do forno atomizador, a utilização dos ácidos nas diversas proporções resultou apenas em pequenas elevações da mesma (até 10 ºC). Como esperado neste cenário, o estudo configuracional realizado com as filmagens (câmera CMOS a 18000 qps) da formação do *spray* térmico utilizando HNO_3 10% (v/v) como solução carregadora, mostrou uma igualdade na eficiência do processo de vaporização (relação líquido/gasoso), indicado por não haver diferença significativa no parâmetro incidência média das porções líquidas, que foi de 320 ± 50 e 380 ± 40 pulsos/s, respectivamente para o uso de água e do ácido (vide Figura 77).

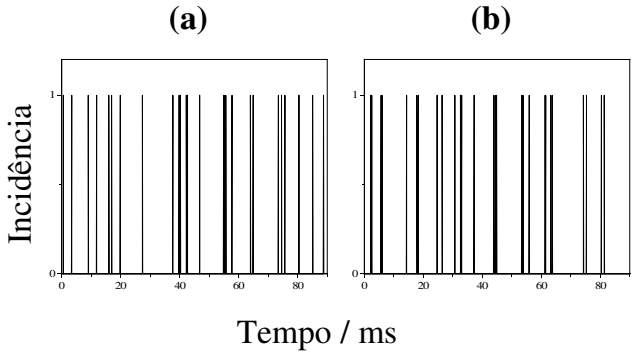


Figura 77. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e ácido nítrico 10% (v/v) **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.

Dessa maneira, o ganho em termos de sensibilidade analítica com a utilização dos ácidos inorgânicos é creditado principalmente à composição da chama. Como já descrito anteriormente (vide item 2.5), a principal via de atomização do elemento Cd se dá pela formação do seu monóxido (CdO) e sua posterior redução, que depende fundamentalmente de componentes redutores presentes na chama [5]. A própria combustão ar/acetileno já atua como fonte de espécies químicas redutoras que, no entanto, são geradas em maior quantidade a partir da decomposição e reação dos ácidos HNO_3 e HCl (H·, Cl·) sendo injetados como soluções carregadoras, promovendo um ganho ao processo de atomização do elemento Cd.

Essa última contribuição explica o fato do sinal analítico não sofrer uma queda para altas concentrações dos ácidos (> 20% (v/v)), como era esperado pela simulação *SMD* (vide Figura 76). A grande importância da composição da chama é confirmada em estudo posterior, apresentado no item 4.3.4.

4.3.2. SOLVENTES ORGÂNICOS: Etanol (C_2H_5OH) e Acetonitrila (CH_3CN)

4.3.2.1. Aspectos analíticos

Assim como foi feito para os ácidos inorgânicos, os solventes orgânicos foram testados como soluções carregadoras em misturas binárias com água. Dessa forma, o etanol e a acetonitrila foram avaliados em concentrações de até 80% e 70% (v/v), respectivamente. Os resultados obtidos em termos de sensibilidade analítica para curvas de Cd entre 2,0 e 20,0 $\mu g\ L^{-1}$ são apresentados na Figura 78, operando com o forno atomizador com furação de 19 mm^2 (A_{total}).

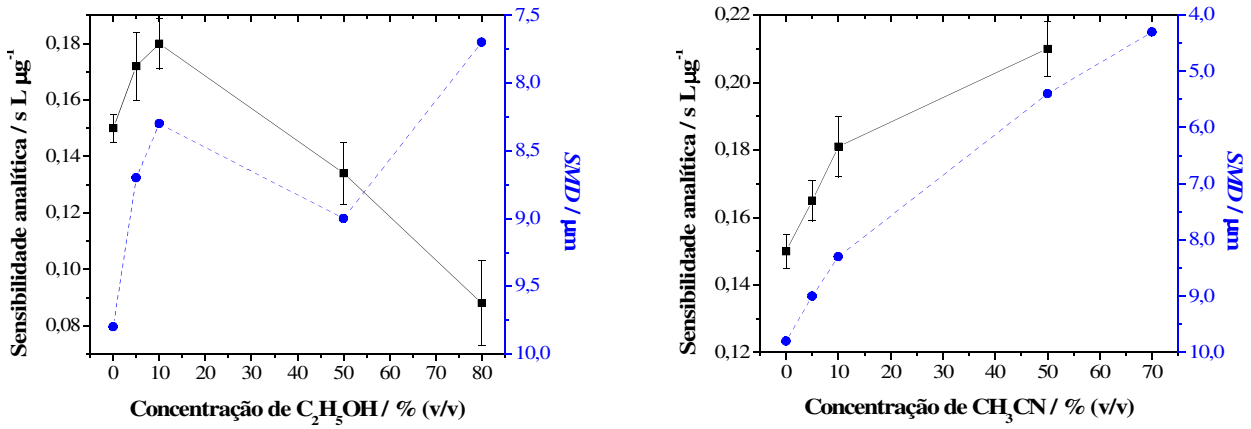


Figura 78. Utilização de misturas binárias entre água e os solventes orgânicos etanol **(a)** e acetonitrila **(b)** como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

Também como foi feito anteriormente, as condições que apresentarm o melhor desempenho analítico foram definidas como condições ótimas de operação, às concentrações de 10% (v/v) e 50% (v/v), respectivamente para C_2H_5OH e CH_3CN. Apesar do perfil apresentado pela acetonitrila supor um ganho analítico ainda maior para concentrações acima da otimizada (Figura 78-b), não foi possível utilizar tais condições uma vez que promovia um alto grau de intumescimento aos tubos de Tygon® e de polipropileno, utilizados no bombeamento e conexão do sistema em fluxo.

4.3.2.2. Aspectos configuracionais

Mais uma vez a variação da composição da solução carregadora resultou em mudanças nos parâmetros de coesão do líquido dada pela simulação *SMD*, Equação (8). Dessa maneira, a Tabela 10 traz as propriedades físicas densidade (ρ), viscosidade dinâmica (μ) e tensão superficial (σ) determinadas para cada solução

carregadora avaliada.

Tabela 10. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações dos solventes orgânicos avaliados como solução carregadora

Solução carregadora		Densidade (ρ) / g cm^{-3}	Viscosidade dinâmica (μ) / cP [(a)]	Tensão superficial (σ) / mN m^{-1}
Água	-	0,998 ± 0,001[(b)]	0,890 ± 0,001[(c)]	71,99 ± 0,06[(d)]
C_2H_5OH	5%(v/v)	0,984 ± 0,002	1,026 ± 0,001	57,15 ± 0,09
	10%(v/v)	0,974 ± 0,001	1,177 ± 0,001	49,6 ± 0,1
	50%(v/v)	0,920 ± 0,007	2,307 ± 0,001	38,54 ± 0,01
	80%(v/v)	0,828 ± 0,007	1,812 ± 0,001	28,44 ± 0,03
CH_3CN	5%(v/v)	0,979 ± 0,003	0,910 ± 0,002	63,02 ± 0,06
	10%(v/v)	0,973 ± 0,002	0,937 ± 0,001	55,68 ± 0,05
	50%(v/v)	0,893 ± 0,001	0,812 ± 0,001	32,53 ± 0,04
	70%(v/v)	0,819 ± 0,003	0,506 ± 0,001	29,79 ± 0,09

[(a)] cP = mPa s; [(b)] Literatura: 0,9974215 g cm^{-3} [58]; [(c)] Valor da literatura utilizado como referência na medida das outras soluções [58]; [(d)] Literatura: 71,98 mN m^{-1} [58].

A exemplo do que foi obtido para os ácidos, a Figura 78 mostra que os resultados em termos de sensibilidade analítica acompanharam a tendência esperada para um *spray* convencional (parâmetro *SMD*), mostrando que as mesmas propriedades exercem influência sobre a desintegração das gotas.

Nesse caso, a utilização dos solventes orgânicos nas diversas proporções resultou em maiores elevações da temperatura média do forno atomizador (até 30 ºC) que, no entanto, não foram suficientes a ponto de justificar o grande aumento na eficiênda do processo de vaporização na formação do *spray* térmico. O estudo configuracional realizado com as filmagens (câmera CMOS a 18000 qps) utilizando CH_3CN 50% (v/v), apresentado na Figura 79, mostrou uma grande diminuição da relação líquido/gás, indicada pela redução do parâmetro incidência média dos jatos, de 320 ± 50 para 60 ± 20 pulsos por segundo. Além disso, nessa condição os pulsos

apresentaram uma velocidade média mais baixa, 24 ± 6 km h^{-1}.

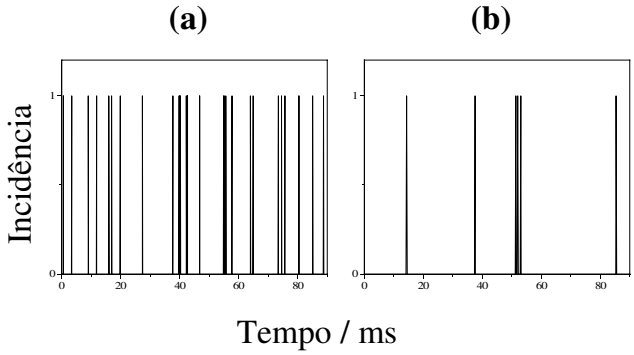


Figura 79. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e acetonitrila 50% (v/v) **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s

A explicação para a melhora observada em termos do processo de vaporização das soluções carregadoras ainda na extremidade do capilar cerâmico está nos diagramas de fase para misturas binárias de solventes orgânicos em água que, em geral, apresentam a formação de azeótropos de mínimo, ou seja, apresentam uma redução da temperatura de ebulição, à pressão constante, para qualquer fração molar. Dessa maneira, além do aumento da temperatura do forno atomizador, se tem uma redução da temperatura necessária à vaporização da solução carregadora, resultando no aumento da sua eficiência e, conseqüentemente, no aumento do sinal analítico obtido. Além disso, a própria redução da tensão superficial facilita a desintegração das gotas formadas, auxiliando o processo de vaporização.

Por fim, a atomização do elemento Cd ganha com o chamado "efeito de solvente" [5], onde os componentes orgânicos adicionados à solução carregadora atuam como grande fonte geradora das espécies químicas redutoras (C·, C_2·, CH·, CO·, H·) fundamentais à segunda etapa que atomização do elemento. Além disso, o grande ganho em termos de sensibilidade para o uso da acetonitrila (*ca.* 40%) pode ser explicado pela formação do radical CN, conhecido pelo seu efeito de aceleração da cinética de atomização do cádmio [5].

4.3.3. SOLUÇÕES DO SURFACTANTE Triton® X-100[36]

4.3.3.1. Aspectos analíticos

Como mostrado nos itens anteriores, os maiores ganhos em termos de sensibilidade analítica foram decorrentes, principalmente, da redução da tensão superficial das soluções carregadoras utilizadas. Dessa forma, avaliou-se a adição de uma molécula anfifílica a essas soluções, ou seja, o uso de soluções aquosas de um surfactante. Para isso, optou-se pelo Triton® X-100, um surfactante não iônico, em três diferentes condições de concentração: na concentração micelar crítica - c.m.c. (*ca.* 0,90 mmol L^{-1} [101]), três concentrações abaixo e três acima da mesma. Os resultados obtidos em termos de sensbilidade analítica para curvas de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} são apresentados na Figura 80, operando com o forno atomizador com furação de 19 mm^2 (A_{total}).

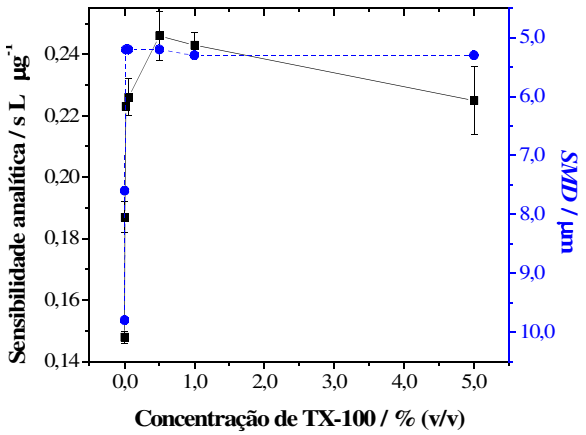


Figura 80. Utilização de soluções aquosas do surfactante Triton® X-100 como solução carregadora. Influência na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1} (—●—) e no diâmetro médio de Sauter (*SMD*) simulando um *spray* mecânico convencional (···■···).

Partindo da utilização simplesmente de água como solução carregadora, ao se

36 Fórmula estrutural do Triton® X-100: C_8H_{17}–C_6H_4–$(OCH_2CH_2)_n$–OH, n ~ 8-12.

adicionar a substância anfifílica, se tem ganhos significativos em termos de sensibilidade analítica até a concentração de 0,5% (v/v) - 8,2 mmol L^{-1}, a partir da qual a resposta analítica sofre uma pequena queda. Dessa maneira, essa foi definida como a condição de operação para a otimização.

4.3.3.2. Aspectos configuracionais

A utilização de soluções de surfactante não promoveu mudanças significativas em termos da temperatura média do forno atomizador, comportamento aparentemente obtido para a formação do *spray* térmico no estudo configuracional realizado com as filmagens (câmera CMOS a 18000 qps) para a concentração de 0,5% (v/v) - 8,2 mmol L^{-1}, onde também não foram observadas variações significativas dos parâmetros incidência média das porções líquidas e velocidade média, respectivamente, 290 ± 50 pulsos/s e 38 ± 5 km h^{-1}. No entanto, a Figura 81 mostra que, apesar disso, houve uma mudança do padrão comportamental de apresentação dos jatos, onde se tem muitos pulsos sendo ejetados em seqüência, intercalados por "janelas" de tempo com fluxo gasoso, evidenciando o aumento da eficiência de vaporização e justificando a melhora em termos de sensibilidade analítica.

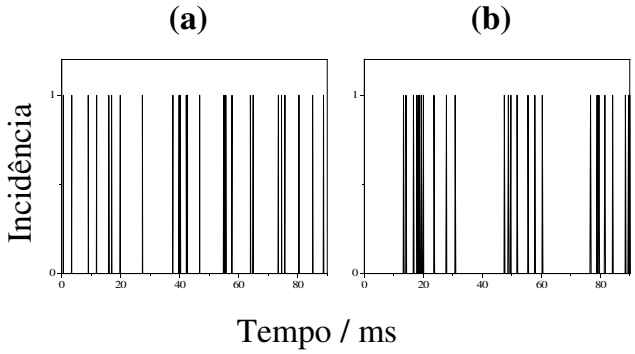


Figura 81. Incidência dos jatos utilizando água **(a)** e solução aquosa de Triton® X-100 0,5% (v/v) - 8,2 mmol L^{-1}, **(b)** como solução carregadora. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 18000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/18000 s.

Além das alterações em termos da eficiência do processo de vaporização, o comportamento analítico observado pode ter sido resultado também do parâmetro *SMD* que rege a eficiência de desintegração das gotas, onde as forças de coesão, viscosidade dinâmica (μ) e tensão superficial (σ), foram determinantes para o resultado obtido. As propriedades determinadas para as soluções carregadoras avaliadas são apresentadas na Tabela 11 e foram utilizados para o cálculo do diâmetro médio de Sauter, como é mostrado na Figura 81. Assim como para os casos anteriores, o comportamento analítico observado foi muito próximo do esperado para a eficiência de formação de um *spray* convencional.

Tabela 11. Propriedades físicas, determinadas a 25,0 ºC, das diferentes concentrações das soluções aquosas do surfactante Triton® X-100 avaliadas como solução carregadora

Solução carregadora [(a)]		**Densidade (ρ) / g cm^{-3}**	**Viscosidade dinâmica (μ) / cP** [(b)]	**Tensão superficial (σ) / mN m^{-1}**
Água	-	0,998 ± 0,001[(c)]	0,890 ± 0,001[(d)]	71,99 ± 0,06[(e)]
TX-100	0,005% (v/v)	0,986 ± 0,003	0,864 ± 0,001	49,78 ± 0,09
	0,02% (v/v)	0,978 ± 0,004	0,864 ± 0,001	33,24 ± 0,01
	0,05% (v/v)[(f)]	0,975 ± 0,005	0,864 ± 0,001	30,88 ± 0,03
	0,5% (v/v)	0,974 ± 0,005	0,886 ± 0,001	30,82 ± 0,03
	1% (v/v)	0,973 ± 0,006	0,906 ± 0,004	30,85 ± 0,03
	5% (v/v)	0,97 ± 0,01	-	-

[(a)] As concentrações correspondem, respectivamente, a aproximadamente 0,082, 0,34, 0,90, 8,2, 16 e 82 mmol L^{-1}; [(b)] cP = mPa s; [(c)] Literatura: 0,9974215 g cm^{-3} [58]; [(d)] Valor da literatura utilizado como referência na medida das outras soluções [58]; [(e)] Literatura: 71,98 mN m^{-1} [58]; [(f)] O valor de 0,90 mmol L^{-1} (0,05% v/v) foi encontrado na literatura como sendo a concentração micelar crítica (c.m.c.) à 25 ºC para o surfactante Triton® X-100 [101].

A adição do surfactante resultou na diminuição da tensão superficial das soluções, culminando no ganho analítico obtido em função do aumento da facilidade de desintegração das gotas após as porções líquidas serem ejetadas. No entanto, acima da concentração 0,05% (v/v) - 0,90 mmol L^{-1}, confirmada experimentalmente como

c.m.c.[37], a tensão superficial permanece constante, enquanto a viscosidade observada aumenta, gerando uma leve queda no sinal analítico obtido. A melhor condição obtida (ganho de *ca.* 66%), no entanto, foi à concentração de 0,5% (v/v) - 8,2 mmol L^{-1}, cerca de dez vezes maior que a c.m.c.

Isso mostra mais uma vez que, apesar das baixas concentrações do surfactante, existe outro fator envolvido no comportamento observado, que se refere à composição da chama. A adição do surfactante Triton® X-100 deve atuar na dinâmica de atomização do elemento Cd, onde o componente adicionado à solução carregadora atuam como grande fonte geradora das espécies químicas redutoras (C·, C_2·, CH·, CO·, H·) que, mesmo em menores quantidades, são fundamentais à segunda etapa de atomização do elemento.

4.3.4. FURAÇÃO DO FORNO ATOMIZADOR: NOVAS INFORMAÇÕES

Como dito anteriormente, as concentrações referentes a todas as soluções carregadoras foram otimizadas com a utilização do forno atomizador de 19 mm^2 (área total de furação). Feitos esses estudos, cada condição definida foi também avaliada com a utilização do forno atomizador sem furação, cujos resultados são resumidamente apresentados na Figura 82.

Assim como ocorreu ao se usar água como solução carregadora, era esperado que a utilização do forno sem furação promovesse um ganho em termos de sensibilidade analítica, resultado do menor fluxo de gases dentro do mesmo, diminindo o arraste do analito para longe do caminho óptico. No entanto, o uso dessa condição não surtiu efeito aparente para o ácido nítrico, o ácido clorídrico e o etanol

37 Os dados de tensão superficial apresentados na Tabela 11 mostram que, a partir da concentração 0,05% (v/v) - 0,90 mmol L^{-1}, permanecem praticamente constantes. Essa é uma das maneiras experimentais de se determinar a concentração micelar crítica de um surfactante em solução [73].

e, ainda, resultou em perda de desempenho para a acetonitrila e as soluções com Triton® X-100.

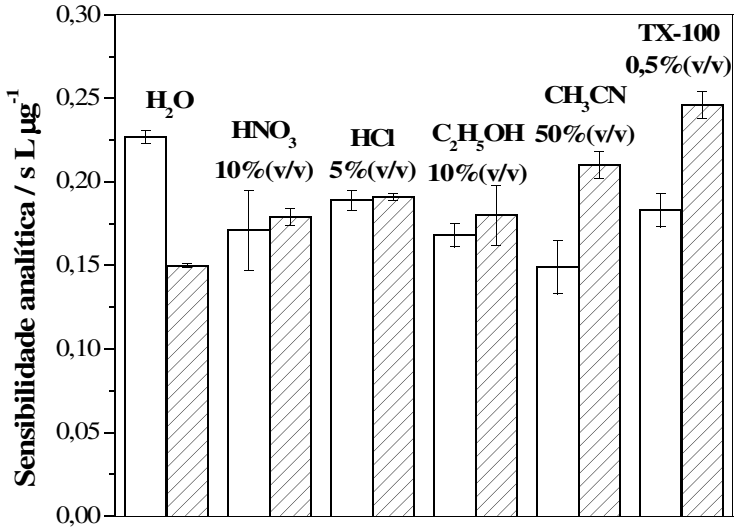


Figura 82. Influência da área total de furação do forno atomizador, 0 (□) e 19 mm^2 (▨), na sensibilidade analítica para concentrações de Cd entre 2,0 e 20,0 µg L^{-1}, utilizando diferentes soluções carregadoras: água, ácido nítrico 10% (v/v) - 1,4 mol L^{-1}, ácido clorídrico 5% (v/v) - 0,6 mol L^{-1}, etanol 10% (v/v), acetonitrila 50% (v/v) e Triton® X-100 0,5% (v/v) - 0,9 mmol L^{-1}.

Dessa maneira, este estudo mostrou a importância da dinâmica de combustão da chama, ou seja, que os ganhos obtidos ao se utilizar diferentes soluções carregadoras dependem também, e em alguns casos até em maiores proporções, da geração das espécies químicas redutoras (C·, C_2·, CH·, CO·, H·, CN·), que possuem papel importante no mecanismo de atomização do elemento Cd. Assim, a resposta analítica resulta em um compromisso entre a eficiência de vaporização das porções líquidas ainda na extremidade do capilar cerâmico, das propriedades físicas da solução carregadora que definem a facilidade ou não do processo de desintegração de gotas e, por fim, dos aspectos referentes ao mecanismo de atomização do elemento em questão.

4.3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS: Variável química

Finalizando o estudo e otimização das variáveis que influenciam na técnica TSFFAAS, a Tabela 12 traz uma compilação de todos os estudos referentes à variável química (composição da solução carregadora), suas condições otimizadas e da evolução obtida em termos da resposta analítica (sensibilidade).

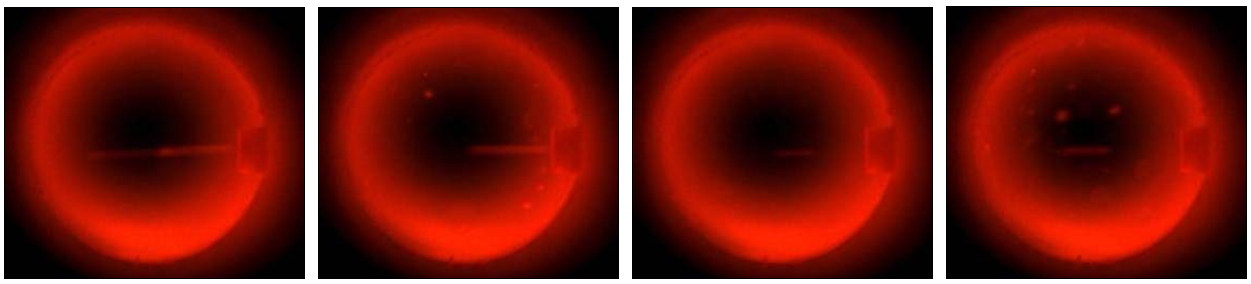
Tabela 12. Condições otimizadas das soluções carregadoras avaliadas e sensibilidades analíticas obtidas para Cd (2,0 a 20,0 μg L^{-1})

Soluções carregadoras avaliadas	Concentração otimizada	Sensibilidade analítica / s L μg^{-1}
1. Água [(a)]	-	0,227 ± 0,004
2. Ácido nítrico [(b)]	10% (v/v) - 1,4 mol L^{-1}	0,191 ± 0,014
3. Ácido clorídrico [(b)]	5% (v/v) - 0,6 mol L^{-1}	0,191 ± 0,002
4. Etanol [(b)]	10% (v/v)	0,180 ± 0,018
5. Acetonitrila [(b)]	50% (v/v)	0,210 ± 0,008
6. Triton® X-100 [(b)]	0,5% (v/v) - 0,9 mmol L^{-1}	0,246 ± 0,008

[(a)] Forno sem furação; [(b)] Forno com área total de furação de 19 mm^2.

Vale lembrar que os efeitos de solventes sobre a taxa de aspiração das soluções padrão ou das amostras, comumente observados em FAAS [5,102], são minimizados ao se utilizar uma vazão fixa de bombeamento (garantida pela bomba peristáltica), e que as mudanças observadas em termos de resposta analítica na técnica TSFFAAS são, então, resultado das alterações no processo de formação do *spray* térmico, bem como nas mudanças proporcionadas sobre a composição da chama.

Por fim, a Figura 83 apresenta algumas imagens de formação do *spray* térmico para as diferentes soluções carregadoras utilizadas (água, ácido inorgânico, solvente orgânico e solução de surfactante), bem como ilustra as alterações já explicadas nos itens anteriores em termos da eficiência de vaporização e formação do *spray*.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figura 83. Imagens representativas das ejeções obtidas para as diferentes soluções carregadoras: água **(a)**, HNO_3 10% (v/v) **(b)**, CH_3CN 50% (v/v) **(c)** e Triton® X-100 0,5% (v/v) **(d)**. Informações obtidas a partir das filmagens com a câmera CMOS à velocidade de aquisição de 3000 qps e tempo de abertura do obturador de 1/3000 s.

Realizando sempre as comparações com relação à utilização apenas de água como solução carregadora **(a)**, observa-se que, para os ácidos inorgânicos **(b)**, se tem uma pequena redução (mesmo que estatisticamente insignificante) do volume da ejeção líquida, enquanto se tem um pequeno favorecimento à desintegração das gotas junto às paredes do forno atomizador. O mesmo foi observado para a utilização do surfactante **(d)**, de maneira ainda mais pronunciada, onde se tem um maior número de gotas espalhadas pelo forno. Já para o caso dos solventes orgânicos **(c)**, pode-se observar a redução do volume dos jatos, evidenciando a grande eficiência de vaporização do líquido ainda na extremidade do capilar cerâmico, antes da ejeção para dentro do forno atomizador.

4.4. DESEMPENHO DA TÉCNICA: Aspectos Analíticos

4.4.1. CURVAS ANALÍTICAS E FIGURAS DE MÉRITO

Definidas as melhores condições para as variáveis físicas, bem como as soluções carregadoras determinadas no estudo da variável química, construiu-se curvas analíticas para Cd, utilizando soluções padrão entre 0,5 e 20,0 μg L^{-1}. A Figura 84 mostra os perfis dos sinais de absorbância obtidos ao se usar apenas água, que apresenta comportamento semelhante ao obtido para as outras soluções carregadoras avaliadas.

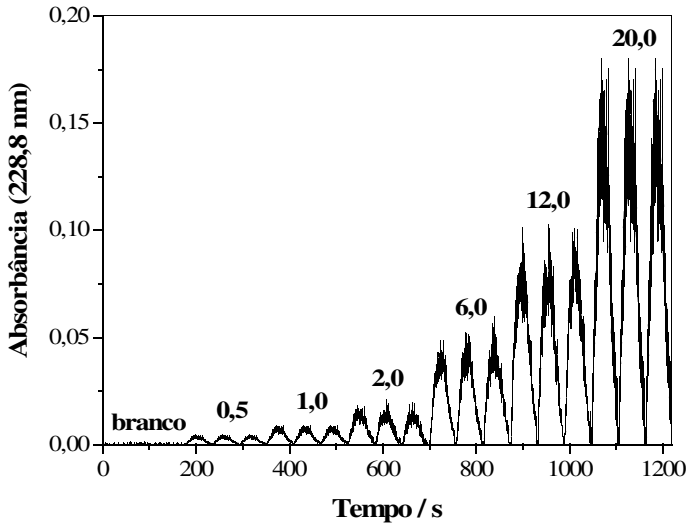


Figura 84. Curva analítica para Cd nas condições otimizadas utilizando água como solução carregadora.

Todas as curvas obtidas apresentaram coeficiente de correlação linear (*r*) maior ou igual a 0,996 e uma faixa linear até 20,0 μg L^{-1}, abrangendo mais de uma década de concentrações. A Tabela 13 traz os limites de quantificação (LQ) e os ganhos analíticos obtidos para as diferentes soluções carregadoras avaliadas em suas

condições otimizadas. Vale lembrar que os limites (LD e LQ) foram calculados para os dados das curvas analíticas, com base em cinco medidas do branco.

Tabela 13. Limites de quantificação (LQ) obtidos para as diferentes soluções carregadoras avaliadas em suas condições otimizadas e ganhos analíticos obtidos

Solução carregadora	**Concentração otimizada**	**LQ [(a)] / μg L^{-1}**	**Ganho analítico [(b)]**
Água [(c)]	-	2,5	-
Ácido nítrico [(c)]	10% (v/v)	1,3	48%
Ácido clorídrico [(c)]	5% (v/v)	1,4	44%
Etanol [(c)]	10% (v/v)	1,3	48%
Acetonitrila [(c)]	50% (v/v)	1,8	28%
Triton® X-100 [(c)]	0,5% (v/v)	1,5	40%
Água [(d)]	-	0,8	68%

[(a)] Limites de quantificação calculados a partir da curva analítica; [(b)] Em termos do LQ com relação à condição inicial; [(c)] Forno com área total de furação de 19 mm^2; [(d)] Forno sem furação.

A magnitude dos limites de quantificação obtidos não foram inversamente proporcionais às sensibilidades, uma vez que algumas condições (uso de acetonitrila e de soluções aquosas com Triton® X-100 como solução carregadora) apresentaram altas variações das medidas do branco, ou seja, grandes variações do ruído. Dessa maneira, os LDs determinados para as condições otimizadas variaram entre 1,8 e 0,8 μg L^{-1}, representando ganhos entre 28 e 68% em relação à condição inicial estudada.

Apesar dos limites obtidos, que determinam o ponto inicial da curva analítica, conseguiu-se para todos os casos, uma boa separação dos sinais a partir da concentração de 0,5 μg L^{-1} (vide Figura 84). Por fim, o que deve definir o uso de uma ou outra solução carregadora é a conveniência das condições e matrizes a serem analisadas. A seguir, são apresentadas algumas determinações de Cd realizadas em materiais certificados.

4.4.2. DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM MATERIAIS CERTIFICADOS (CRM)

Para finalizar a avaliação do desempenho analítico, fez-se a determinação de Cd em materiais certificados compostos de diferentes matrizes: fígado bovino (*Bovine liver*, NIST 1577b), plâncton (*Trace elements in plankton*, BCR 414) e gramínea (*Trace elements in rye grass*, BCR 281). As análises foram realizadas em cada uma das condições otimizadas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados obtidos para a determinação de Cd nos materias certificados (*Bovine liver*, *Trace elements in plankton* e *Trace elements in rye grass*) empregando diferentes soluções carregadoras

Solução carregadora	**LQ [(a)] / μg g^{-1}**	**Concentração / μg g^{-1}**		
		Fígado bovino NIST 1577b	**Plâncton** BCR 414	**Gramínea** BCR 281
Valor certificado	-	0,50 ± 0,03	0,38 ± 0,01	0,120 ± 0,003
H_2O [(b)]	0,03	0,51 ± 0,05	0,38 ± 0,03	0,12 ± 0,01
HNO_3 10% (v/v) [(c)]	0,05	0,52 ± 0,06	0,36 ± 0,03	0,13 ± 0,01
HCl 5% (v/v) [(c)]	0,06	0,48 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,11 ± 0,01
C_2H_5OH 10% (v/v) [(c)]	0,05	0,51 ± 0,06	0,37 ± 0,03	0,10 ± 0,02
CH_3CN 50% (v/v) [(c)]	0,07	0,50 ± 0,07	0,37 ± 0,04	0,14 ± 0,02
TX-100 0,5% (v/v) [(c)]	0,05	0,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1	[(d)]

[(a)] Limites de quantificação calculados para o método, retornando o fator de diluição do procedimento empregado; [(b)] Forno sem furação; [(c)] Forno com área total de furação de 19 mm^2; [(d)] Abaixo do limite de quantificação (LQ).

Os valores obtidos concordaram com os certificados pelos testes estatísticos de comparação de variâncias (teste F) e de significância (teste t) dentro de um intervalo de confiança de 95% (P = 0,05), com a exceção do uso das soluções com surfactante. Isso mostrou que os ácidos inorgânicos e os solventes orgânicos avaliados podem ser aproveitados para análises, de acordo com a conveniências das mesmas, enquanto que o uso do surfactante não se mostrou robusto às condições práticas de operação.

4.5. FLUXO CONTÍNUO: Uma nova estratégia

Independentemente da pressão de bombeamento ou das condições gerais de operação, a técnica TSFFAAS foi extensivamente aplicada [12,13,24-31] como foi proposta inicialmente, ou seja, como um sistema em fluxo [11]. Como apresentado no item 4.2.2 (vide Figura 56), um comportamento típico de sistemas de análise em fluxo (FIA) foi observado, onde ao se aumentar o volume de analito (amostra ou solução padrão) injetado no fluxo, se tem um aumento gradativo do sinal de absorbância enquanto se observa uma redução do efeito de dispersão. Isso ocorre até um limite onde se tem um sinal constante, semelhante ao comportamento de um fluxo contínuo reprodutível, como é apresentado na Figura 85, uma extensão da Figura 56.

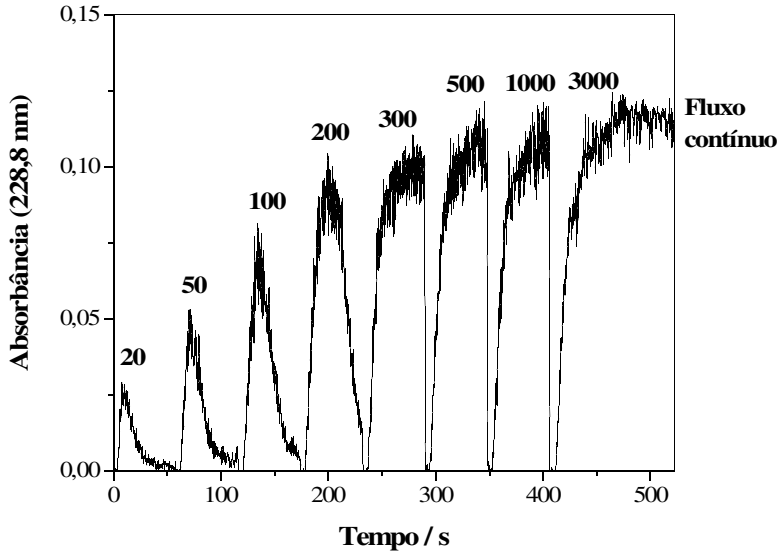


Figura 85. Sinais de absorbância obtidos para um padrão de Cd 12,0 μg L^{-1}, nas condições otimizadas para água, utilizando diferentes volumes da alça de amostragem, em μL.

Dessa maneira, optou-se por avaliar uma nova estratégia para a técnica TSFFAAS, onde a solução padrão ou amostra são impulsionados diretamente pela bomba peristáltica até a injeção no forno atomizador via capilar cerâmico,

eliminando, assim, a válvula de injeção, como é ilustrado na Figura 20. Nessa condição se deixa de trabalhar com o sinal integrado no tempo, e se volta a operar com a simples absorbância medida no comprimento de onda adequado. As figuras de mérito obtidas para o elemento Cd, bem como a análise dos materiais certificados (CRM), são resumidamente apresentadas na Tabela 15, em comparação com aquelas referentes ao sistema baseado na injeção em fluxo.

Tabela 15. Comparação entre a utilização da técnica TSFFAAS baseada na injeção em fluxo e em fluxo contínuo para o elemento Cd

Parâmetro	**TSFFAAS injeção em fluxo**	**TSFFAAS fluxo contínuo**
Sensibilidade analítica	(0,227 ± 0,004) s L μg^{-1} [(a)]	(0,0095 ± 0,0002) L μg^{-1} [(b)]
Coeficiente de correlação linear (r) [(c)]	0,9990	0,9996
Faixa linear	até 20,0 $\mu g\ L^{-1}$	até 20,0 $\mu g\ L^{-1}$
Limite de detecção (LD) [(d)]	0,2 $\mu g\ L^{-1}$	0,1 $\mu g\ L^{-1}$
Limite de quantificação (LQ) [(d)]	0,8 $\mu g\ L^{-1}$	0,5 $\mu g\ L^{-1}$
Materiais certificados	**Concentração de Cd**	
Fígado bovino [(e)]	(0,51 ± 0,05) $\mu g\ g^{-1}$	(0,48 ± 0,02) $\mu g\ g^{-1}$
Plâncton [(f)]	(0,38 ± 0,03) $\mu g\ g^{-1}$	(0,39 ± 0,03) $\mu g\ g^{-1}$
Gramínea [(g)]	(0,12 ± 0,01) $\mu g\ g^{-1}$	(0,123 ± 0,008) $\mu g\ g^{-1}$

[(a)] Baseada nos sinais de absorbância integrada no tempo (s); [(b)] Baseada nos sinais de absorbância (adimensional); [(c)] Método de regressão linear dos mínimos quadrados; [(d)] Limites calculados para a curva analítica; [(e)] *Bovine liver*, NIST 1577b, certificado em Cd: (0,50 ± 0,03) $\mu g\ g^{-1}$; [(f)] *Trace elements in plankton*, BCR 414, certificado em Cd: (0,38 ± 0,01) $\mu g\ g^{-1}$; [(g)] *Trace elements in rye grass*, BCR 281, certificado em Cd: (0,120 ± 0,003) $\mu g\ g^{-1}$.

Comparando a nova abordagem àquela anteriormente avaliada, conseguiu-se igualar as principais figuras de mérito: coeficiente de correlação linear (*r*) maior que 0,999 e faixa linear de concentração até 20,0 $\mu g\ L^{-1}$, bem como foi obtida a validação do método por meio da análise dos materiais certificados (fígado bovino, plâncton e gramínea), passando pelos testes estatísticos F e t. Além disso, o sistema de fluxo

contínuo atingiu limites (LQ e LD) inferiores àqueles referentes ao sistema de injeção em fluxo. Isso ocorreu devido à redução da oscilação dos sinais obtidos para o branco, resultado da diminuição do ruído inerente à técnica, ao se trabalhar na condição de fluxo contínuo.

Vale lembrar que o comportamento observado é uma conseqüência puramente estatística do método empregado, uma vez que o espectrômetro utilizado opera a uma freqüência de 60 Hz. Nessa condição, uma única medida de 5 s (condição de operação utilizada) já é resultado de uma média entre 300 medidas realizadas rapidamente. Dessa maneira se tem um ganho em termos do aumento da relação sinal/ruído maior do que proporcionava a integração no tempo para a abordagem anterior.

Assim, essa nova estratégia apresentou um melhor desempenho analítico em termos de limites de detecção e de quantificação, sem perder em relação às outras figuras mérito, com as vantagens de se ter uma montagem mais simples e de maior facilidade de operação. No entanto, a maior limitação desta nova abordagem é a impossibilidade de se trabalhar com sistemas concentradores pré-analíse.

Apesar disso, a utilização da técnica TSFFAAS com fluxo contínuo pode ser uma alternativa simples e rápida para a determinação de elementos diversos em matrizes diversas. A abordagem pode, ainda, facilitar e viabilizar o desenvolvimento de equipamentos comerciais para a técnica em questão.

5. CONCLUSÕES

Esta Dissertação avaliou o mecanismo de formação do *spray* térmico na técnica TSFFAAS (*Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) via filmagens a altas velocidades de aquisição, relacionando estes aspectos com os resultados analíticos obtidos para o elemento Cd. Para isso, foram utilizadas uma câmera com arranjos CCD monocromática operando à velocidade de 1000 qps (obturador: 1/1000 s) e outra com sensores CMOS colorida à taxa de até 18000 qps (1/18000 s). Pela primeira vez foi observado que o mecanismo de formação do *spray* é bastante distinto daqueles anteriormente descritos na literatura. Além disso, os aspectos configuracionais foram utilizados de maneira satisfatória para explicar os resultados analíticos obtidos mediante a otimização dos diversos parâmetros que regem a técnica, e para se propor novas condições de operação.

Na abordagem aplicada da técnica TSFFAAS, a solução carregadora (água) é bombeada à baixas pressões (*ca.* 0,15 MPa) até o capilar cerâmico, cuja extremidade está inserida no forno atomizador (Ni 99,1% m/m) e aquecida sobre a chama do espectrômetro (*ca.* 1020 ºC). Com o rápido aquecimento e sob o efeito de Leidenfrost, apenas parte do líquido evapora, gerando altas pressões pontuais (ordem de 100 MPa) que impulsionam jatos para dentro do forno atomizador, com uma incidência média de 320 ± 50 pulsos/s, viajando a uma velocidade da ordem de 40 km h^{-1}, em meio a uma grande fase gasosa. Durante o vôo, ocorre evaporação efetiva de massa, com uma constante de evaporação (λ) de $(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ m^2 s^{-1}. Esta evaporação, no entanto, não é total. Dessa maneira, os jatos impactam com a parede oposta do forno atomizador, espalhando gotas líquidas pelo mesmo, as quais ficam ricocheteando até sua evaporação total devido às altas temperaturas das paredes e, mais uma vez, ao

efeito de Leidenfrost.

As variáveis físicas avaliadas e condições definidas como "otimizadas" foram: vazão da solução carregadora (0,4 mL min^{-1}), volume da alça de amostragem (200 μL), vazão de água no nebulizador (2 a 4 mL min^{-1}), vazão de acetileno/ar na chama (1,0/6,0 L min^{-1}), diâmetro interno do capilar cerâmico (0,5 mm) e área total de furação do forno atomizador (0 mm^2). Da mesma maneira foi feita para a variável química, ou seja, para diferentes composições da solução carregadora em água: HNO_3 10% (v/v), HCl 5% (v/v), C_2H_5OH 10% (v/v), CH_3CN 50% (v/v) e Triton® X-100 0,5% (v/v). Para cada otimização, os ganhos analíticos foram explicados com base nos aspectos configuracionais estudados, que eram compostos pelas filmagens realizadas, em conunto com as medidas de temperatura da parede externa do forno atomizador e das propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade dinâmica e tensão superficial) da solução carregadora. Em geral, os ganhos analíticos foram creditados ao aumento da eficiência de vaporização do processo.

Nas condições otimizadas, a técnica apresentou faixa linear para a determinação de Cd até 20,0 μg L^{-1} e limites de quantificação (LQ) entre 0,8 e 1,8 μg L^{-1}. Além disso, foi realizada uma etapa de validação com base na análise dos materiais certificados *Bovine liver* (NIST 1577b), *Trace elements in plankton* (BCR 414) e *Trace elements in rye grass* (BCR 281), sendo os resultados obtidos aceitos pelos testes estatísticos t e F (P = 0,05) para as diferentes soluções carregadoras avaliadas. Em termos de desempenho analítico, a abordagem aplicada resultou em ganhos significativos com relação à técnica GFAAS, sistemas de concentração e à TSFFAAS operando a altas pressões (> 1 MPa). Além disso, a operação em baixas pressões (*ca.* 0,15 MPa) e vazões (*ca.* 0,4 mL min^{-1}) permitiu o uso de uma bomba de menores capacidade e custo (bomba peristáltica), bem como promoveu um aumento da temperatura da extremidade do capilar cerâmico (de 900 para 1100 ºC), criando

perspectivas acerca da determinação de elementos mais voláteis, uma das principais limitações iniciais da técnica.

Por fim, foi proposta uma nova estratégia de trabalho com a técnica TSFFAAS, baseada no uso de um fluxo contínuo da solução carregadora em lugar da injeção em fluxo, resultando em ganhos em termos de simplicidade e no limite de quantificação (0,5 $\mu g\ L^{-1}$), porém com a limitação de não poder ser aplicado a sistemas de concentração pré-análise. Em termos do tempo de uso dos componentes utilizados para a montagem da técnica, o forno atomizador (liga metálica de níquel) e o capilar cerâmico foram utlizados por um total de 1000 horas durante a execução da pesquisa, sem apresentar qualquer efeito negativo visual e em termos de resposta analítica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Goyer, R.A.; *"Toxic Effects of Metals"* in Klaassen, C.D.; "*Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons"*, 5th ed., McGraw-Hill Professional, Washington, EUA, 1995.

[2] Machado, L.L.; *"Cádmio, chumbo e mercúrio em medicamentos fitoterápicos"*, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2001.

[3] Goyer, R.A.; Rhyne, B.; *"Pathological effects of lead"*, **Int. Ver. Exp. Pathol.**, **1973**, *12*, 1-77.

[4] Vandecasteele, C.V.; Block, C.B.; *"Modern methods for trace element determination"*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1993.

[5] Welz, B.; Sperling, M.; *"Atomic Absorption Spectrometry"*, 2nd ed., VCH, Deerfield Beach, Weinheim, Alemanha, 1999.

[6] Robinson, J.W.; *"Observations in atomic absorption spectroscopy"*, **Anal. Chim. Acta**, **1962**, *27*, 465-469.

[7] Matusiewicz, H.; *"Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry - Review"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1997**, *52*, 1711-1736.

[8] Holak, W.; *"Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry"*, **Anal. Chem.**, **1969**, *41*, 1712-1713.

[9] Dědina, J.; Rubeska, I.; *"Hydride atomization in a cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1980**, *35*, 119-128.

[10] Gáspár, A.; Berndt, H.; *"Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: a new flame method"*, **Anal. Chem.**, **2000**, *72*, 240-246.

[11] Gáspár, A.; Berndt, H.; *"Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/l concentration range"*, **Spectrochim. Acta, Part B** , **2000**, *55*, 587-597.

[12] Pereira, M.G.; Pereira-Filho, E.R.; Berndt, H.; Arruda, M.A.Z.; *"Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **2004**, *59*, 515-521.

[13] Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z.; *"A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Anal. Sci.**, **2004** *20*, 961-966.

[14] Raspotnik, P.; Budic, B.; Veber, M.; *"Effects of matrix elements on the analyte*

emission signals in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a thermospray sample introduction system", **Appl. Spectrosc.**, **2002**, *56*, 1000-1005.

[15] Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Frache, R.; *"A new nebulization device with exchangeable aerosol generation mode as a useful tool to investigate sample introduction processes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **2004**, *59*, 1001-1006.

[16] Wei, J.; Shui, W.; Zhou, F.; Lu, Y.; Chen, K.; Xu, G.; *"Naturally and externally pulsed electrospray"*, **Mass Spectrom. Rev.**, **2002**, *21*, 148-162.

[17] Jorabchi, K.; Kahen, K.; Lecchi, P.; Montaser, A.; *"Chemical reaction interface mass spectrometry with high efficiency nebulization"*, **Anal. Chem.**, **2005**, *77*, 5402-5406.

[18] Montaser, A.; Tan, H.; Ishii, I.; Nam, S.H.; Cai, M.; *"Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic and pneumatic nebulization"*, **Anal. Chem.**, **1991**, *63*, 2660-2665.

[19] Vanhoe, H.; Moens, L.; Dams, R.; *"Thermospray nebulization as sample introduction for inductively-coupled plasma-mass spectrometry"*, **J. Anal. At. Spectrom.**, **1994**, *9*, 815-821.

[20] Li, Y.; Jiang, Y.; Yan, X.-P.; *"On-line hyphenation of capillary electrophoresis with flame-heated furnace atomic absorption spectrometry for trace mercury speciation"*, **Electrophoresis**, **2005**, *26*, 661-667.

[21] Amirav, L.; Amirav, A.; Lifshitz, E.; *"A spray-based method for the production of semiconductor nanocrystals"*, **J. Phys. Chem. B**, **2005**, *109*, 9857-960.

[22] Gáspár, A.; Berndt, H.; *"Beam-injection flame-furnace atomic-absorption spectrometry (BIFF-AAS) with low pressure sample-jet generation"*, **Anal. Bioanal. Chem.**, **2002**, *372*, 695-699.

[23] Gáspár, A.; Széles, É; Berndt, H.; *"Analysis of submicroliter samples using micro thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Anal. Bioanal. Chem.**, **2002**, *372*, 136-140.

[24] Pereira-Filho, E.R.; Berndt, H.; Arruda, M.A.Z.; *"Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction"*, **J. Anal. At. Spectrom.**, **2002**, *17*, 1308-1315.

[25] Davies, J.; Berndt, H.; *"Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Anal. Chim. Acta**, **2003**, *479*, 215-223.

[26] Ivanova, E.; Berndt, H.; Pulvermarcher, E.; *"Air driven on-line separation and preconcentration on a C-18 column coupled with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium and lead at $\mu g\ l^{-1}$ levels"*, **J. Anal. At. Spectrom.**, **2004**, *19*, 1507-1509.

[27] Nascentes, C.C.; Arruda, M.A.Z.; Nogueira, A.R.A.; Nóbrega, J.A.; *"Direct*

determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry", **Talanta**, **2004**, *64*, 912-917.

[28] González, E.; Ahumada, R.; Medina, V.; Neira, J.; González, U.; *"Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en la llama: aplicación en la determinación total de cadmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos marinos"*, **Quim. Nova**, **2004**, *27*, 873-877.

[29] Nascentes, C.C.; Kamogawa, M.Y.; Fernandes, K.G.; Arruda, M.A.Z.; Nogueira, A.R.A.; Nóbrega, J.A.; *"Direct determination of Cu, Mn, Pb and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Spectrocim. Acta, Part B**, **2005**, *60*, 749-753.

[30] Brancalion, M.L.; Arruda, M.A.Z.; *"Evaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for Cd determination by TS-FF-AAS"*, **Microchim. Acta**, **2005**, *150*, 283-290.

[31] Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z.; *"On-line coupling of a flow injection system to TS-FF-AAS for preconcentration and determination of lead in water and vegetables"*, **Anal. Lett.**, **2005**, *38*, 1427-1443.

[32] FAO/WHO - Food and Agriculture Organization of United Nations / World Heath Organization; *"Risk management and food safety. Report of a Joint FAO/WHO Consultation 27-3. January, 1997. Food and nutrition number 65"*, Roma, Itália, 1997.

[33] Massaro, E.J.; *"Metal Metabolism and Toxicities"* in *"Handbook of Human Toxicology"*, CRC Press, Carolina, EUA, 1997.

[34] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *"Principles of Instrumental Analysis"*, 5th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, EUA, 1998.

[35] Walsh, A.; *"The application of atomic absorption spectra to chemical analysis"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1955**, *7*, 108-117.

[36] L'vov, B.V.; *"The analytical use of atomic absorption spectra"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1961**, *17*, 761-770.

[37] Inczédy, J.; Lengyel, T.; Ure, A.M.; *"Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1997"*, 3rd. ed., IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, 1997, versão *on-line* em http://www.iupac.org (acessado em 11/09/2006).

[38] Moretto, A.L.; *"Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo"*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

[39] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; *"Fundamentals of Analytical Chemistry"*, 7th ed., Harcourt College Publishers, New York, EUA, 1997.

[40] Ebdon, L.; Evans, E.H.; Fisher, A.; Hill, S.J.; *"An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry"*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1998.

[41] Ruzicka, J.; Hansen, E.; *"Flow Injection Analysis"*, 2nd ed., Wiley Inter Science, New York, EUA, 1988.

[42] Sanz-Medel, A. (editor); *"Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors"*, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1999.

[43] Valcarcel, M.; de Castro, M.D.L.; *"Flow-Injection Analysis: Prinples and applications"*, Ellis Horwood Ld., Chichester, Reino Unido, 1987.

[44] Delves, H.T.; *"A simple micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry"*, **Analyst**, **1970**, *95*, 431-438.

[45] Watling, R.J.; *"The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury"*, **Anal. Chim. Acta**, **1977**, *94*, 181-186.

[46] Ribeiro, A.S.; *"Desenvolvimento de um atomizador de quartzo com filamento de tungstênio para espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em sistemas em fluxo"*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2003.

[47] Blakley, C.R.; McAdams, M.J.; Vestal, M.L.; *"Crossed - beam liquid chromatograph - mass spectrometer combination"*, **J. Chromatogr.**, **1978**, *158*, 261-276.

[48] Robinson, J.W.; Choi, D.S.; *"The development of a thermospray flame atomiser for AA improved sensitivity interfacing with HPLC"*; **Spectrosc. Lett.**, **1987**, *20*, 375-390.

[49] Bank, P.C.; de Loos-Vollebregt, M.T.C.; de Galan, L.; *"Flow-injection thermospray sample deposition for electrothermal atomization atomic absorption spectrometry"*; **Spectrochim. Acta, Part B**, **1988**, *43*, 983-987.

[50] Koropchak, J.A.; Veber, M.; *"Thermospray sample introduction to atomic spectrometry"*, **Crit. Rev. Anal. Chem.**, **1992**, *23*, 113-141.

[51] Conver, T.S.; Yang, J.; Koropchak, J.A.; *"New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1997**, *52*, 1087-1104.

[52] Ratka, A.; Berndt, H.; *"Beam-injection flame furnace AAS: comparison of different nozzle types for beam generation and application of sub-critical liquid carbon dioxide as carrier and gas pressure pump"*, **Anal. Bioanal. Chem.**, **2004**, *378*, 416-422.

[53] Berndt, H.; Pulvermacher, E.; *"Sample introduction assisted by compressed air in flame furnace AAS: a simple and sensitive method for the determination of traces of toxic elements"*, **Anal. Bioanal. Chem.**, **2005**, *382*, 1826-1834.

[54] Tarley, C.R.T.; Figueiredo, E.D.; Matos, G.D.; *"Thermospray flame furnace - AAS determination of cooper after on-line sorbent preconcentration using a system optimized by experimental designs"*, **Anal. Sci.**, **2005**, *21*, 1337-1342.

[55] Donati, G.L.; Nascentes, C.C.; Nogueira, A.R.A., Arruda, M.A.Z.; Nóbrega, J.A.; *"Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry"*, **Microchem. J.**, **2006**, *82*, 189-195.

[56] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *"Chemistry of the Elements"*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann, London, Reino Unido, 2001.

[57] Pratt, W.K.; *"Digital Image Processing"*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, EUA, 1991.

[58] Lide, D.R. (ed.); *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"*, ed. 2004-2005, sec. 6, C.R.C. Press, Florida, EUA, 2004.

[59] Schimidt, F.; *"Desenvolvimento de um programa computacional para o tratamento de imagens digitalizadas e sua aplicação em química analítica"*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1997.

[60] Venetianer, T.; *"Desmistificando a Computação Gráfica"*, McGraw Hill, São Paulo, Brasil, 1998.

[61] Geladi, P.; Bengtsson, E.; Esbensen, K.; Grahn, H.; *"Image analysis in chemistry. I. Properties of images, greylevel operations, the multivariate image"*, **Trends in Anal. Chem.**, **1992**, *11*, 41-53.

[62] Espen, P.V.; Janssens, G.; Vanhoolst, W.; Geladi, P.; *"Imaging and image processing in analytical chemistry"*, **Analusis**, **1992**, *20*, 81-90.

[63] Geladi, P.; Wold, S.; *"Image analysis and chemical information in images"*, **Anal. Chim. Acta**, **1986**, *191*, 473-480.

[64] Burger, J.; Geladi, P.; *"Hyperspectral NIR image regression part I: Calibration and correction"*, **J. Chemom.**, **2005**, *19*, 355-363.

[65] Iezzi, G.; *"Fundamentos de Matemática Elementar"*, 7ª ed., Editora Atual, São Paulo, 2005.

[66] Eriks, L.R.; Mayor, J.A.; Kaplan, R.S.; *"A strategy for identification and quantification of detergents frequently used in the purification of membrane proteins"*, **Anal. Biochem.**, **2003**, *323*, 234-241.

[67] Verbi, F.M.; Arruda, S.C.C.; Pérez, C.A.; Rodriguez, A.P.M.; Arruda, M.A.Z.; *"Metal-binding proteins scanning and determination by combining gel electrophoresis, synchroton radiation X-ray fluorescence and atomic spectrometry"*, **J. Biochem. Biophys. Methods**, **2005**, *62*, 97-109.

[68] Lefebvre, A.H.; *"Atomization and Spray"*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, EUA, 1989.

[69] Jankowski, K.; Karmasz, D.; Starski, L.; Ramsza, A.; Waszkiewicz, A.; *"Characteristics of nebulizers for microwave-induced plasma atomic emission spectrometry – I. Pneumatic nebulizers"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1997**, *52*, 1801-1812.

[70] Jankowski, K.; Karmasz, D.; Ramsza, A.; Reszke, E.; *"Characteristics of nebulizers for microwave-induced plasma atomic emission spectrometry – II. Ultrasonic nebulizers"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1997**, *52*, 1813-1823.

[71] McQuarrie, D.A.; Simon, J.D.; *"Physical Chemistry: A molecular approach"*, University Sciense Books, California, EUA, 1997.

[72] McQuarrie, D.A.; Simon, J.D.; *"Molecular Thermodynamics"*, University Sciense Books, California, EUA, 1999.

[73] Shaw, D.J.; *"Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies"*, 2ª ed., Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1975.

[74] Berry, R.S.; Rice, S.A.; Ross, J.; *"Physical Chemistry"*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1980.

[75] Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R.; *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"*, 3rd ed., M. Dekker, New York, EUA, 1997.

[76] Fraser, R.P.; Eisenklam, P.; *"Liquid atomization and the drop size of sprays"*, **Trans. Inst. Chem. Eng.**, **1956**, *34*, 294-319.

[77] Rizk, N.K.; Lefebvre, A.H.; *"Airblast atomization: studies on drop-size distribution"*, **J. Energy**, **1982**, *6*, 323-327.

[78] Gustavsson, A.; *"Research Note: The determination of some nebulizer characteristics"*, **Spectrochim. Acta, Part B**, **1984**, *39B*, 743-746.

[79] Gustavsson, A. *"Prediction of nebulizer characteristics for concentric nebulizer systems with a mathematical model"*, **Anal. Chem.**, **1984**, *56*, 815-817.

[80] Novak Jr., J.W.; Lillie, D.E.; Boorn, A.W.; Browner, R.F.; *"Fixed crossflow nebulizer for use with inductively coupled plasmas and flames"*, **Anal. Chem.**, **1980**, *52*, 576-579.

[81] Thelin, B.; *"Nebuliser system for analysis of high salt content solutions with an inductively coupled plasma"*, **Analyst**, **1981**, *106*, 54-59.

[82] Horvath, J.J.; Bradshaw, J.D.; Winefordner, J.D.; *"Comparison of nebulization-spray chamber arrangements for atomic fluorescence and atomic emission flame spectrometry"*, **Appl. Spectrosc.**, **1981**, *35*, 149-152.

[83] Zhang, Y.Y.; Nishida, K.; Nomura, S.; Ito, T.; *"Spray characteristics of a group-hole nozzle for direct injection diesel engines"*, **Atomization and Sprays**, **2006**, *1*, 35-49.

[84] Weber, A.P.; Keil, R.; Tobler, L.; Baltensperger, U.; *"Sensitivities of inductively coupled plasma optical-emission spectrometry for dry and wet aerosols"*, **Anal. Chem.**, **1992**, *64*, 672-677.

[85] Merrington, A.C.; Richardson, E.G.; *"The break-up of liquid jets"*, **Proc. Phys. Soc.**, **1947**, *59*, 1-13.

[86] Tanasawa, Y.; Toyoda, S.; *"On the atomization of a liquid jet issuing from a cylindrical nozzle"*, **Tech. Report of Toyoku University**, **1955**, *19*, 135.

[87] Hiroyasu, H.; Katoda, T.; *"Fuel droplet size distribution in a diesel combustion chamber"*, **SAE Trans. Paper**, **1974**, 74017.

[88] Elkotb, M.M.; *"Fuel atomization for spray modelling"*, **Prog. Energy Combust. Sci.**, **1982**, *8*, 61-91.

[89] Gottfried, B.S.; Lee, C.J.; Bell, K.J.; *"The Leidenfrost phenomenon: film boiling of liquid droplets on a flat plate"*, **Int. J. Heat Mass Transfer.**, **1966**, *9*, 1167-1187.

[90] Curzon, F.L.; *"The Leidenfrost phenomenon"*, **Am. J. Phys.**, **1978**, *46*, 825-828.

[91] Wares, C. (tradução); Bell, K.J. (introdução); *"On the fixation of water in diverse fire"*, **Int. J. Heat Mass Transfer.**, **1966**, *9*, 1153-1166. Uma adaptação de Leidenfrost, J.G.; *"A Tract about some Qualities of Common Water"*, Alemanha, 1756.

[92] Perkin-Elmer; *"Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry"*, Perkin-Elmer Co., Inorganic Analysis Division, Norwalk, EUA, 1994.

[93] Bergamin-Filho, H.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; *"Merging zones in flow injection analysis"*, **Anal. Chim. Acta**, **1978**, *101*, 17-23.

[94] Miller, J.C.; Miller, J.N.; *"Statistics for Analytical Chemistry"*, 3rd ed., Ellis Horwood, London, Reino Unido, 1993.

[95] Araújo, G.C.L.; Nogueira, A.R.A; Nóbrega, J.A.; *"Single vessel procedure for acid-vapour partial digestion in a focused microwave: Fe and Co determination in biological samples by ETAAS"*, **Analyst**, **2000**, *125*, 1861-1864.

[96] Polder, G.; van der Heijden, G.; Keizer, L.; Young, I.; *"Calibration and characterization of imaging spectrographs"*, **J. Near Infrared Spectrosc.**, **2003**, *11*, 193-210.

[97] Martinsen, P.; Schaare, P.; Andrews, M.; *"A versatile near infrared imaging spectrometer"*, **J. Near Infrared Spectrosc.**, **1999**, *7*, 17-25.

[98] Tran, C.D.; *"Infrared multispectral imaging: principles and instrumentation"*, **Appl. Spectrosc. Rev.**, **2003**, *38*, 133-153.

[99] Faeth, G.M.; *"Current status of droplet and liquid combustion"*, **Prog. Energy Combust. Sci.**, **1977**, *3*, 191-224.

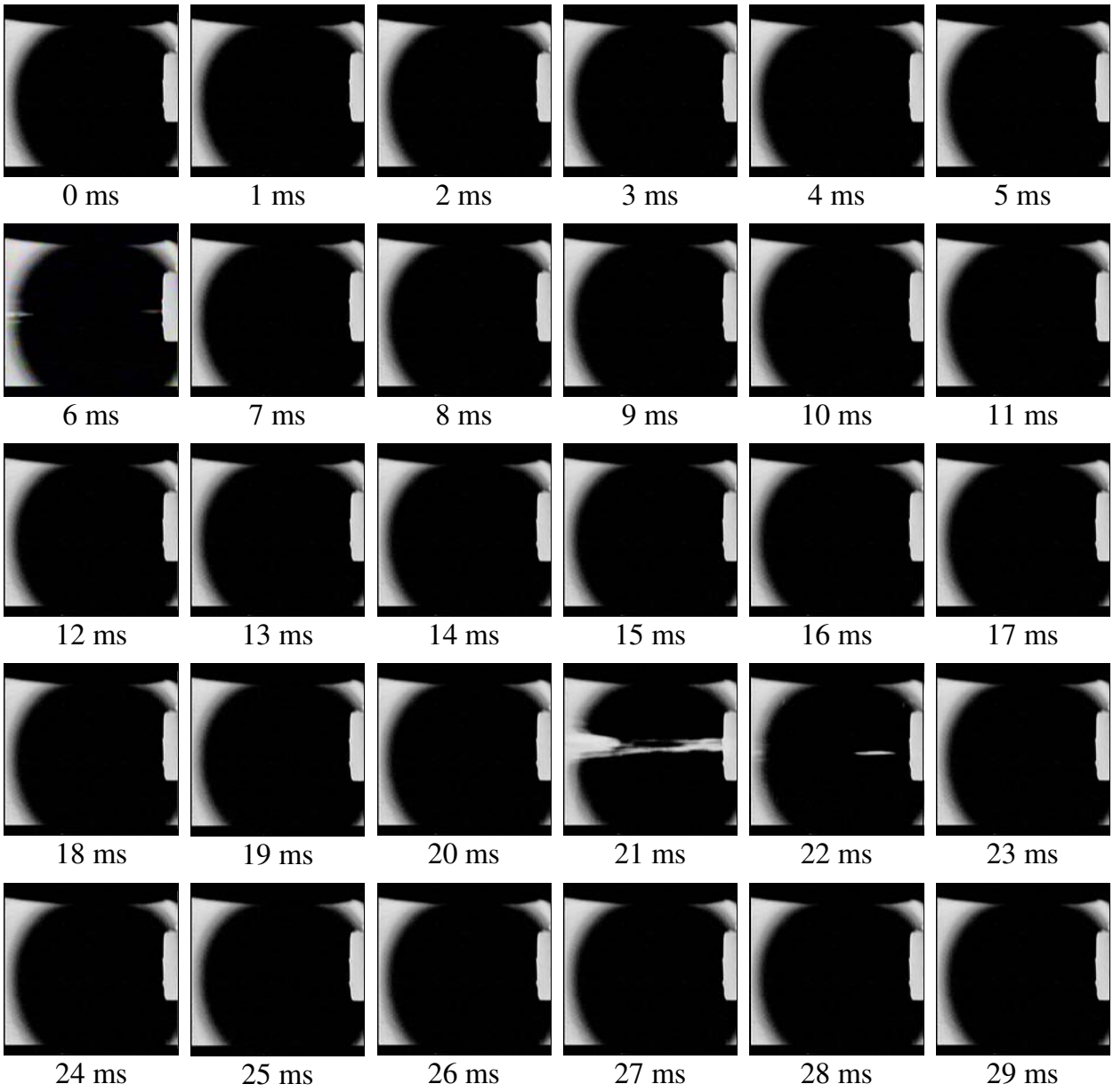
[100] Halliday, D.; Resnick, R.; Walter, J.; *"Fundamentos de Física, v.1: Mecânica"*, 4ª ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996.

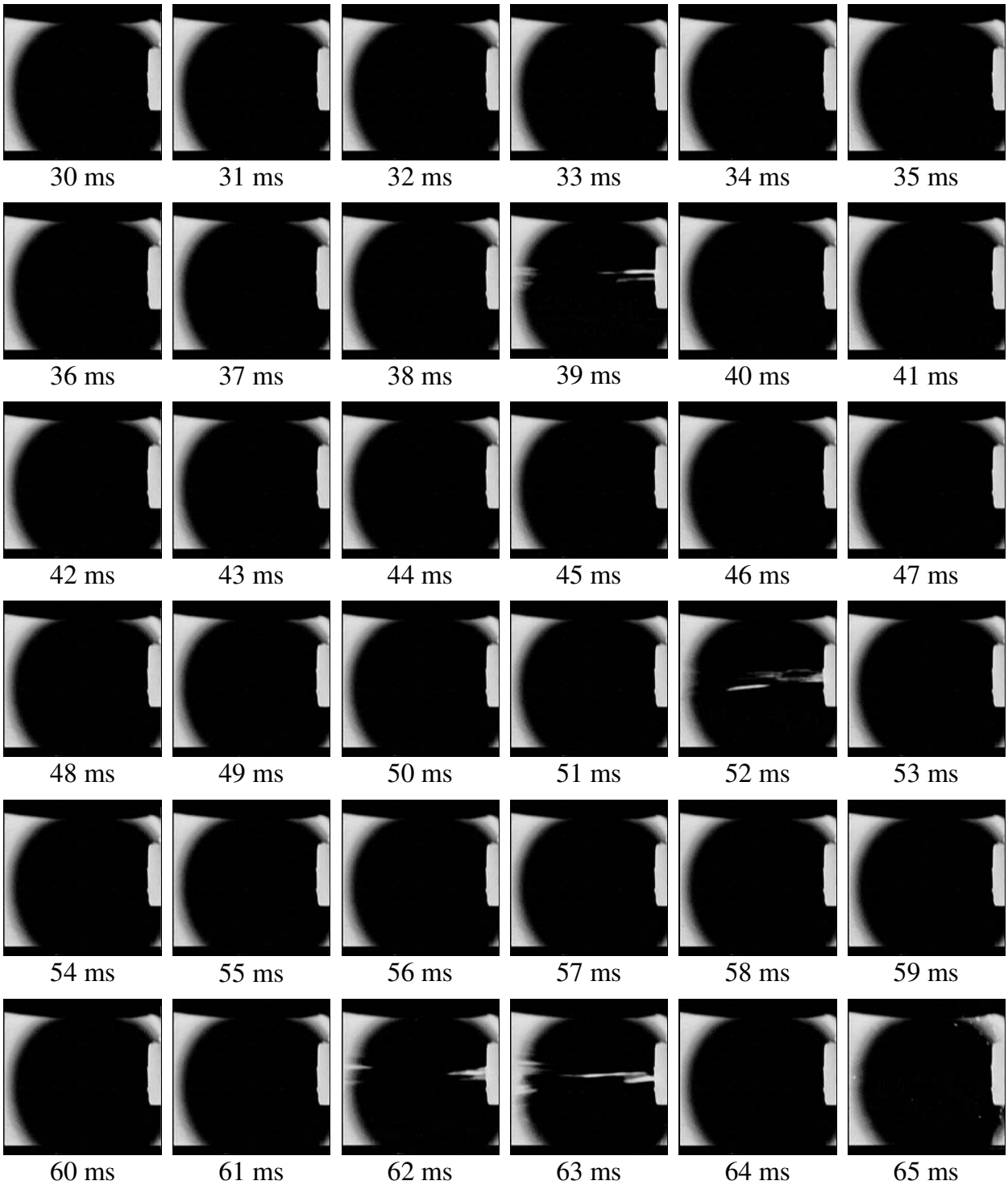
[101] Mittal, K.L. (ed.); *"Surfactants in Solution"*, v.7, Plenum Press, New York, EUA, 1989.

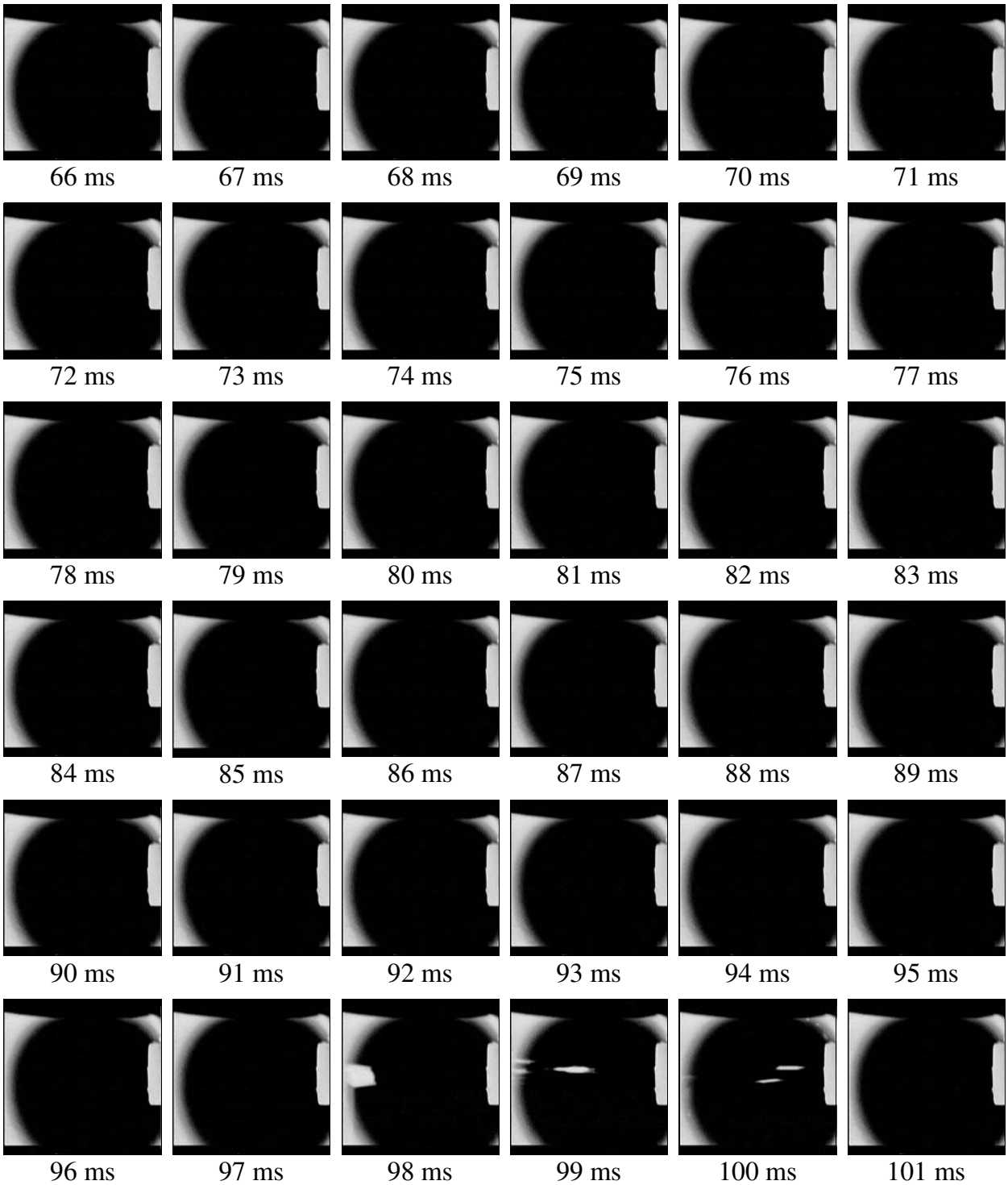
[102] Rocha, F.R.P.; Nóbrega, J.A.; *"Effects of solution physical properties on copper and chromium signals in flame atomic absorption spectrometry"*, **J. Chem. Educ.**, **1996**, *73*, 982-984.

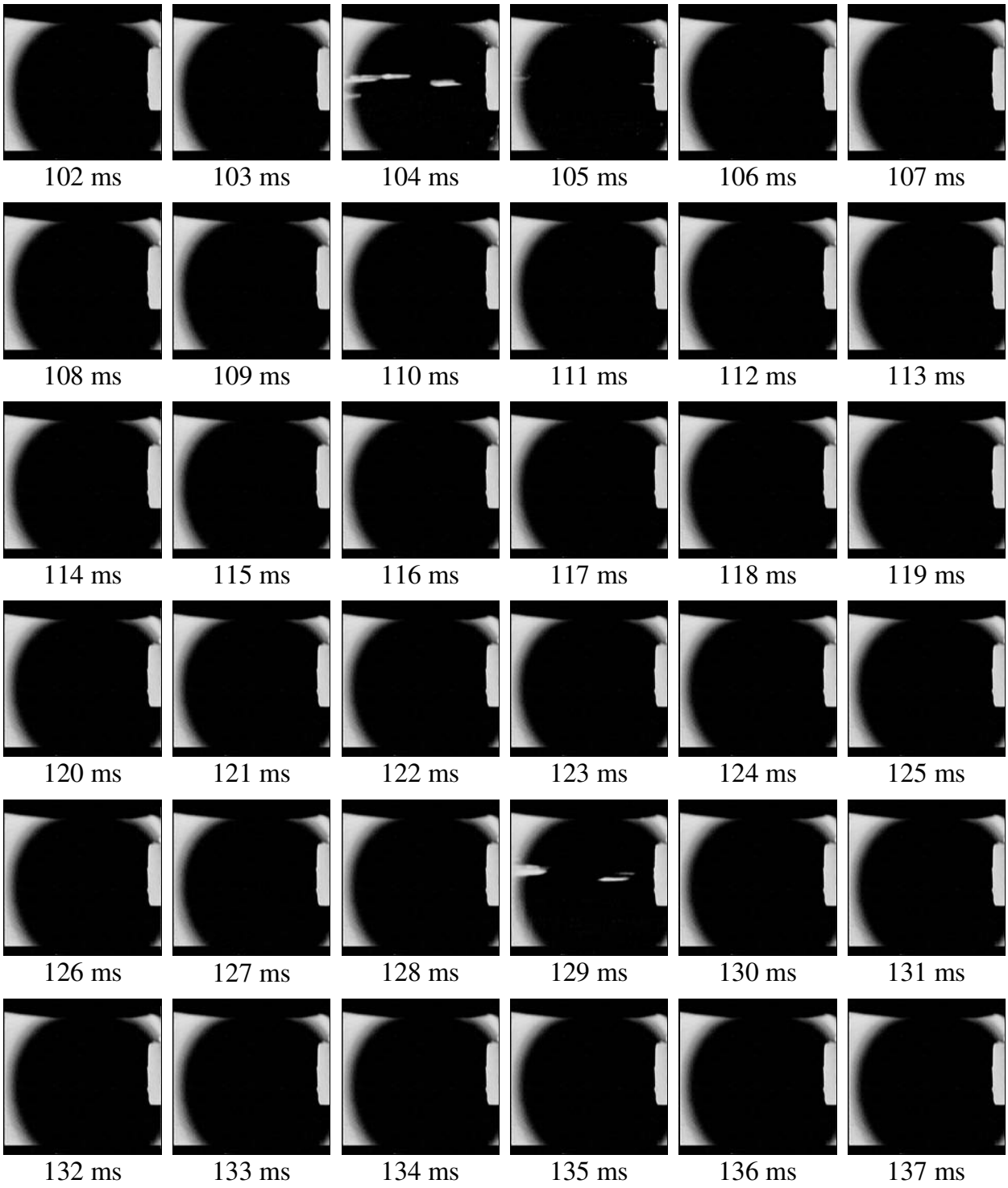
ANEXO A

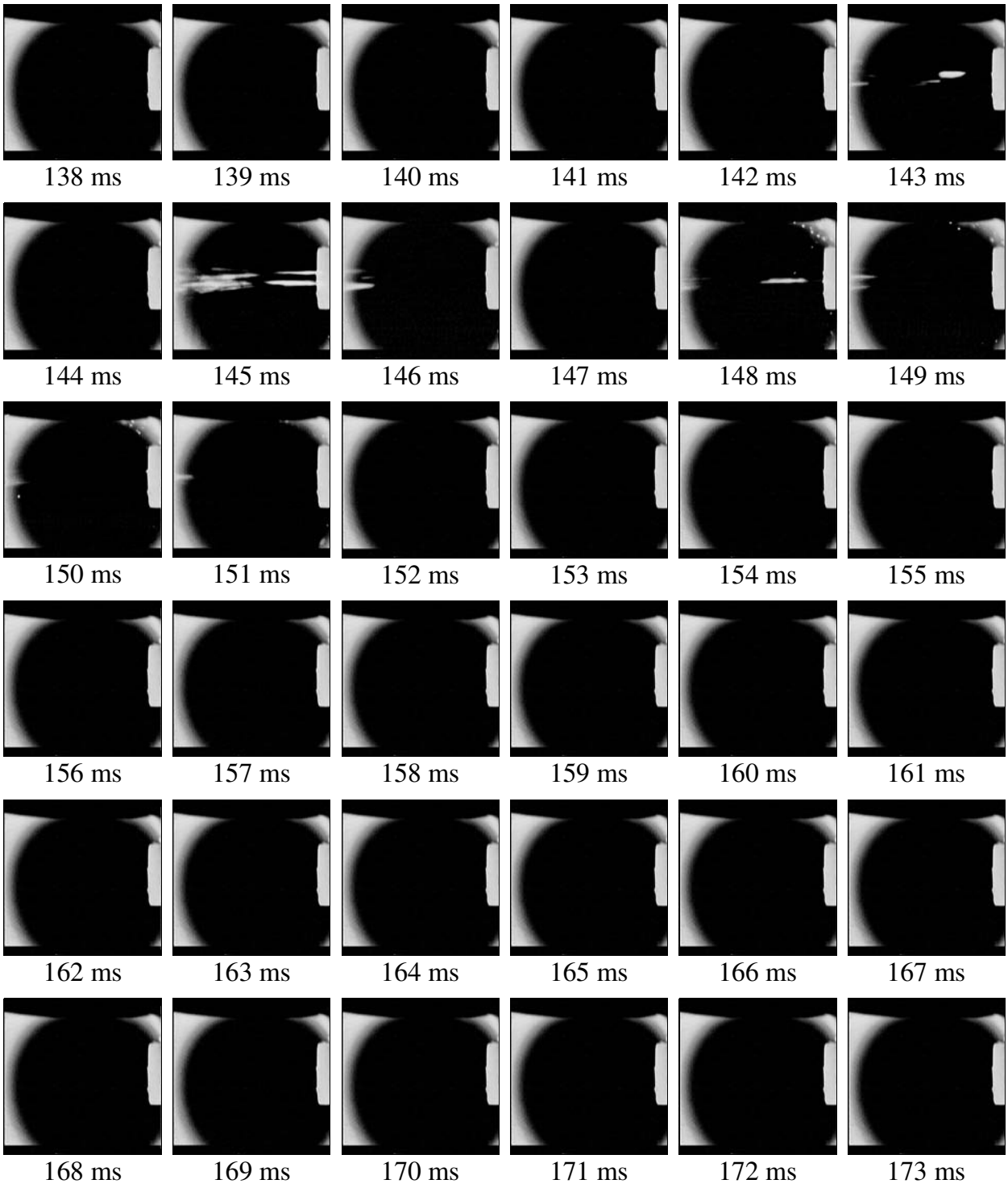
Seqüência extensiva (173 ms) de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1} obtida com a câmera baseada em arranjos CCD à taxa de aquisição de 1000 qps e freqüência do obturador de 1/1000 s, onde se observa a ejeção dos pulsos da extremidade do capilar cerâmico.




30 ms
31 ms
32 ms
33 ms
34 ms
35 ms
36 ms
37 ms
38 ms
39 ms
40 ms
41 ms
42 ms
43 ms
44 ms
45 ms
46 ms
47 ms
48 ms
49 ms
50 ms
51 ms
52 ms
53 ms
54 ms
55 ms
56 ms
57 ms
58 ms
59 ms
60 ms
61 ms
62 ms
63 ms
64 ms
65 ms

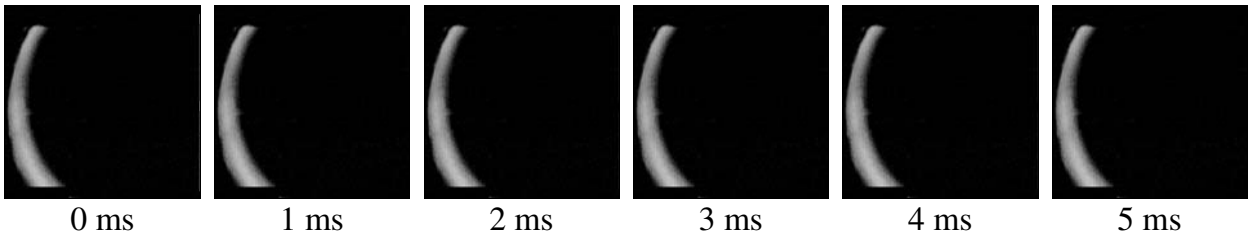

66 ms
67 ms
68 ms
69 ms
70 ms
71 ms
72 ms
73 ms
74 ms
75 ms
76 ms
77 ms
78 ms
79 ms
80 ms
81 ms
82 ms
83 ms
84 ms
85 ms
86 ms
87 ms
88 ms
89 ms
90 ms
91 ms
92 ms
93 ms
94 ms
95 ms
96 ms
97 ms
98 ms
99 ms
100 ms
101 ms

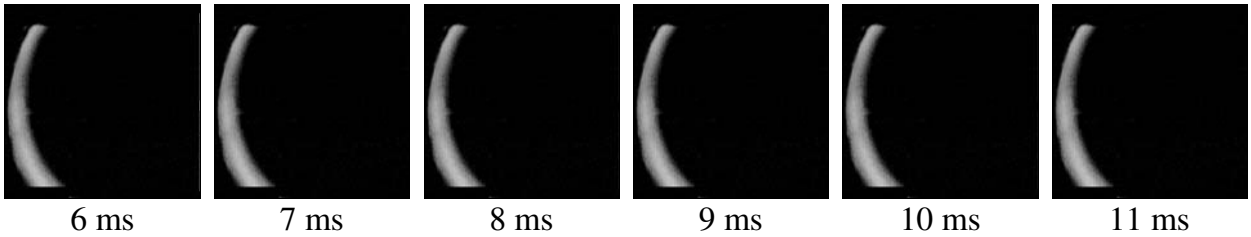

102 ms
103 ms
104 ms
105 ms
106 ms
107 ms
108 ms
109 ms
110 ms
111 ms
112 ms
113 ms
114 ms
115 ms
116 ms
117 ms
118 ms
119 ms
120 ms
121 ms
122 ms
123 ms
124 ms
125 ms
126 ms
127 ms
128 ms
129 ms
130 ms
131 ms
132 ms
133 ms
134 ms
135 ms
136 ms
137 ms

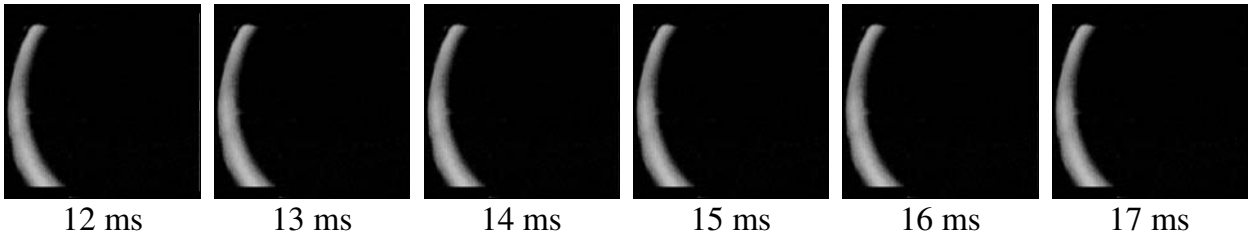

138 ms
139 ms
140 ms
141 ms
142 ms
143 ms
144 ms
145 ms
146 ms
147 ms
148 ms
149 ms
150 ms
151 ms
152 ms
153 ms
154 ms
155 ms
156 ms
157 ms
158 ms
159 ms
160 ms
161 ms
162 ms
163 ms
164 ms
165 ms
166 ms
167 ms
168 ms
169 ms
170 ms
171 ms
172 ms
173 ms

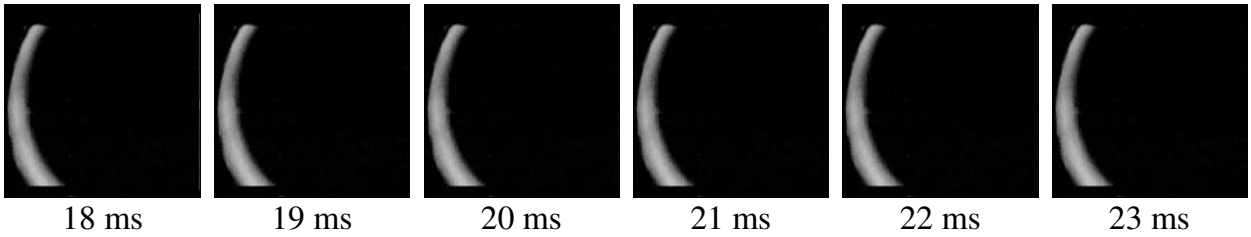
ANEXO B

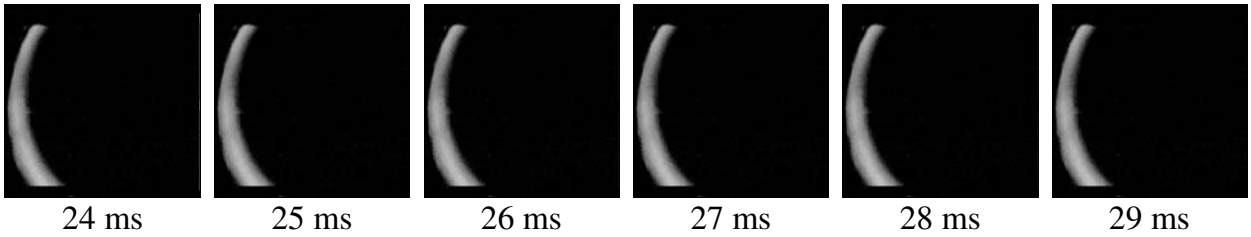
Seqüência extensiva (173 ms) de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1} obtida com a câmera baseada em arranjos CCD à taxa de aquisição de 1000 qps e freqüência do obturador de 1/1000 s, onde se observa o impacto dos pulsos na parede oposta do forno atomizador.

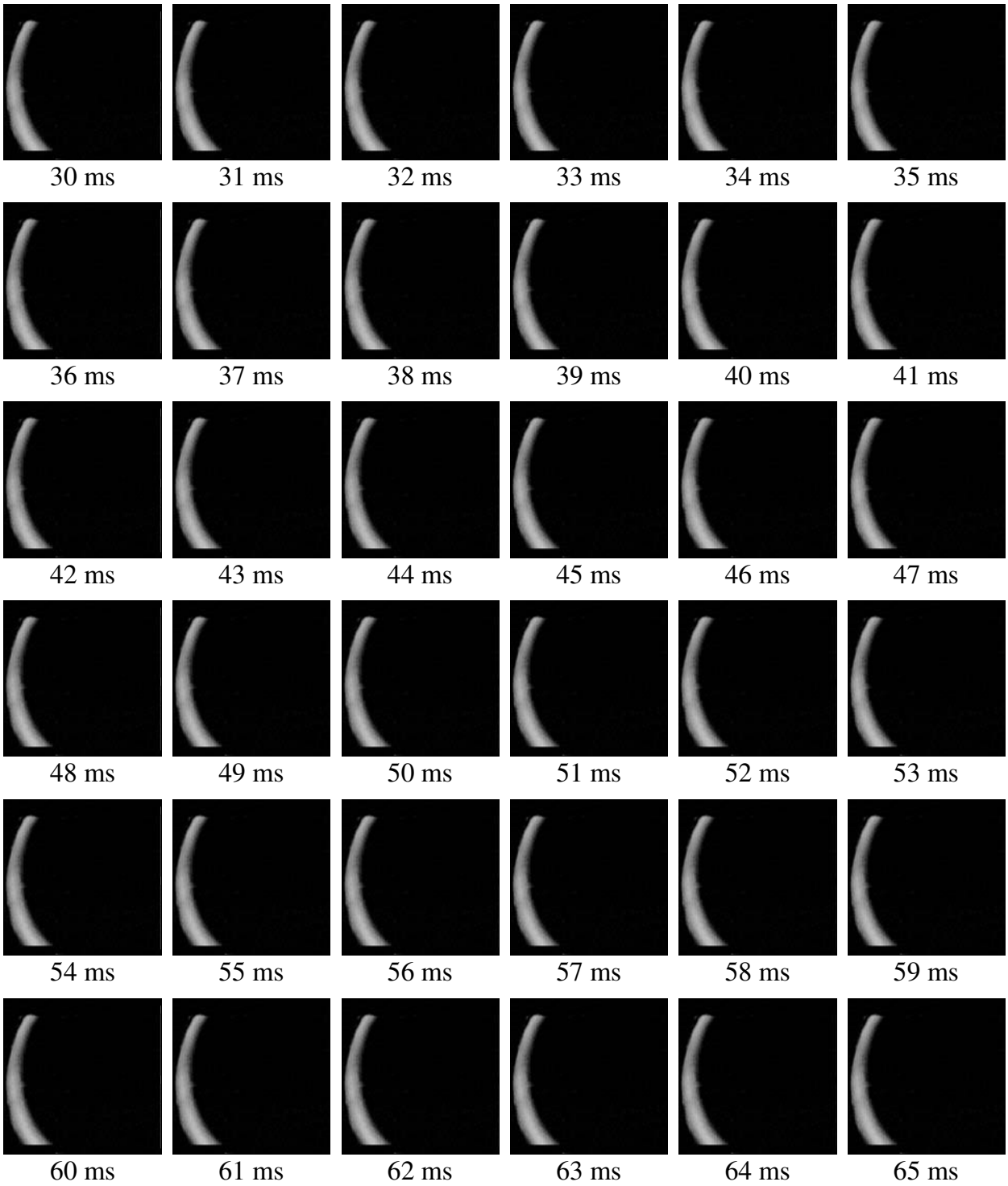

0 ms 1 ms 2 ms 3 ms 4 ms 5 ms

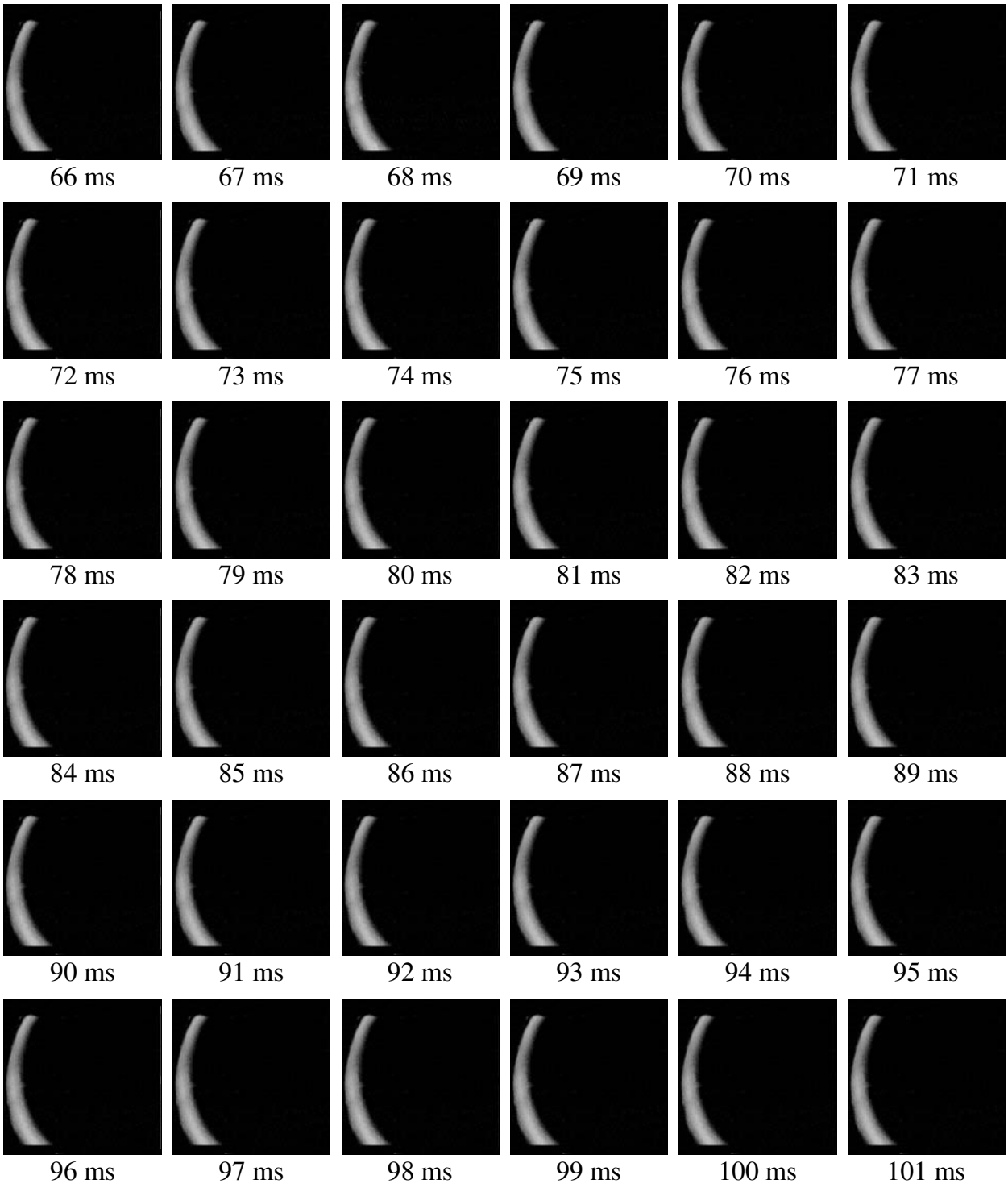

6 ms 7 ms 8 ms 9 ms 10 ms 11 ms

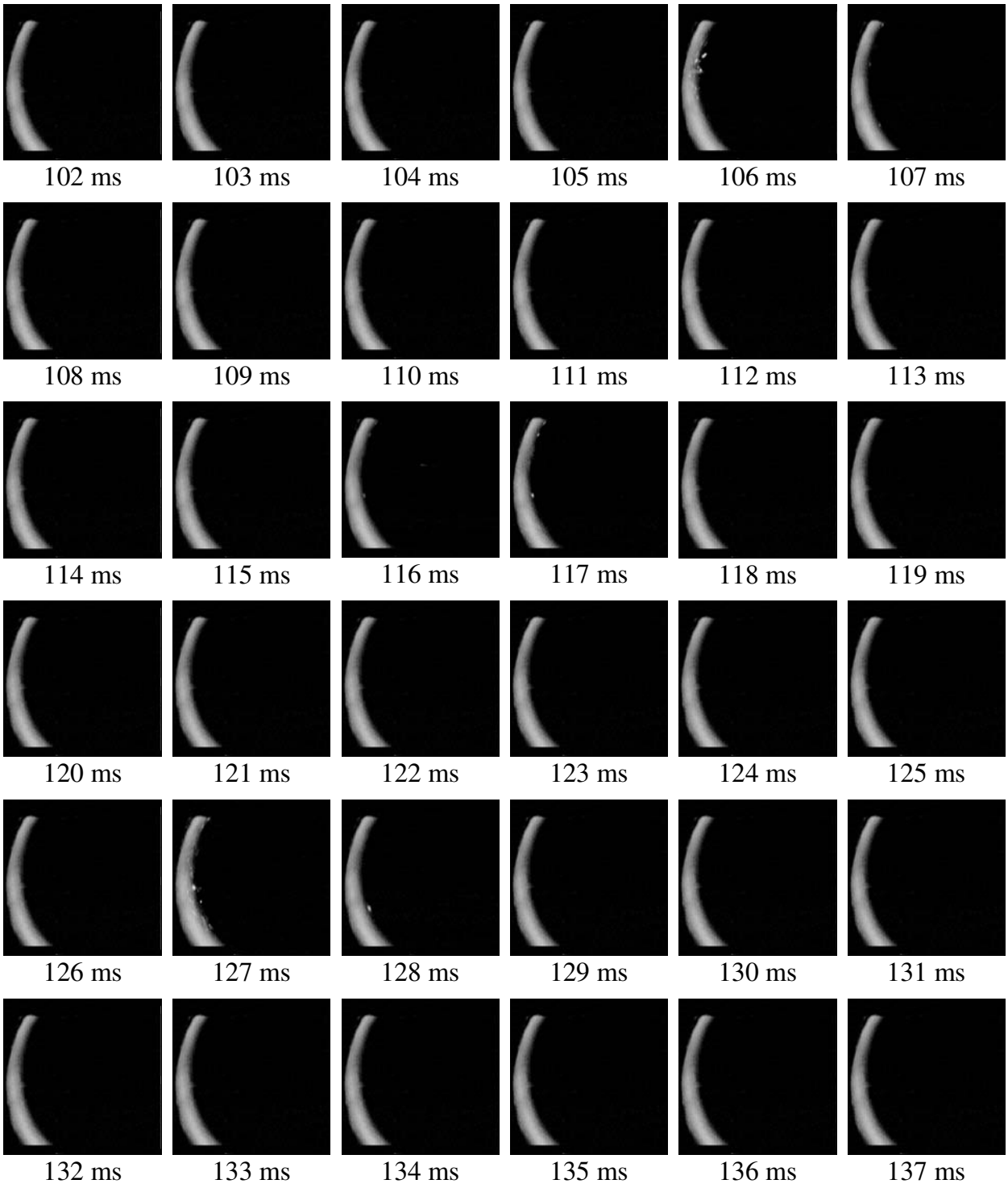

12 ms 13 ms 14 ms 15 ms 16 ms 17 ms

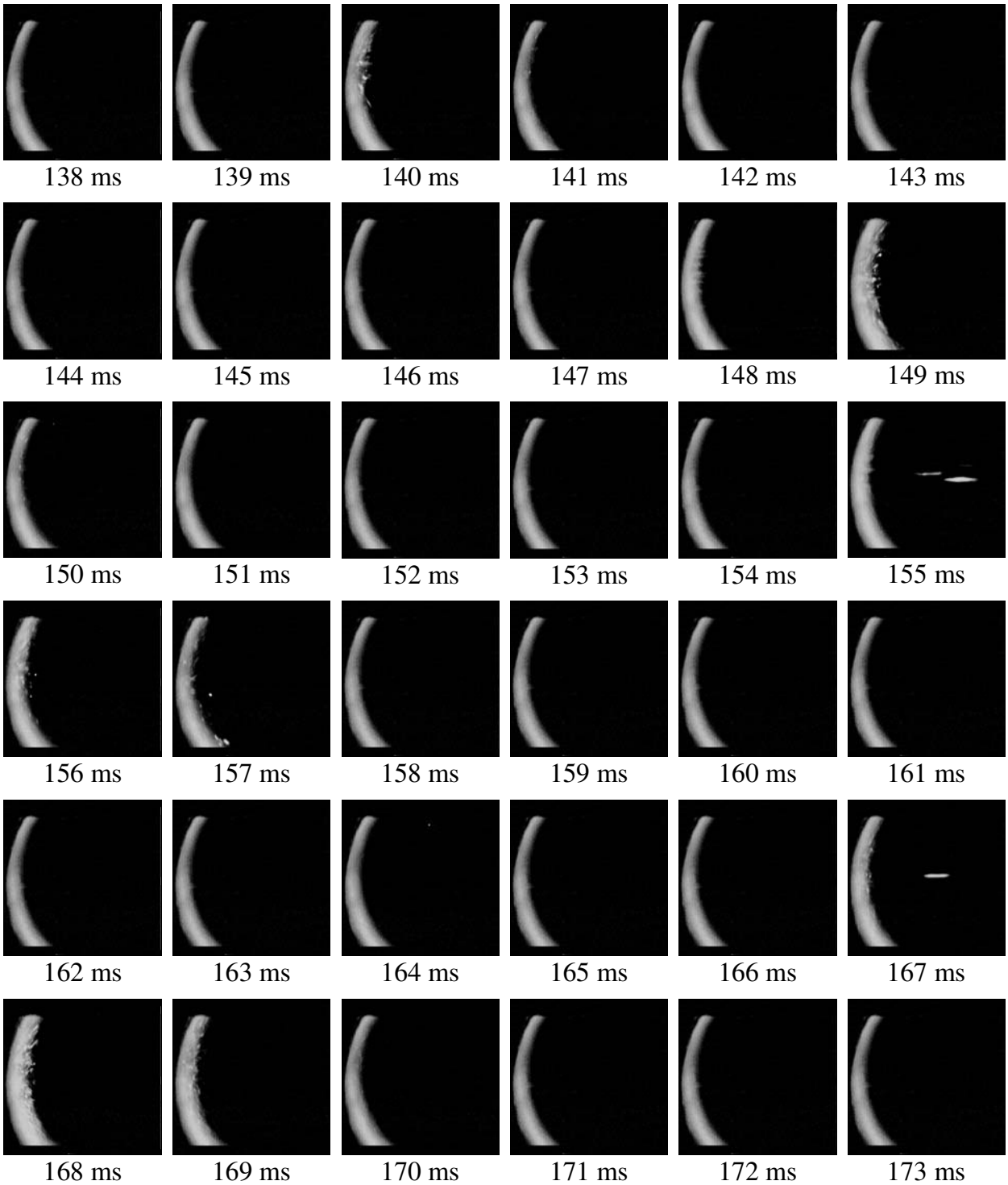

18 ms 19 ms 20 ms 21 ms 22 ms 23 ms


24 ms 25 ms 26 ms 27 ms 28 ms 29 ms


30 ms
31 ms
32 ms
33 ms
34 ms
35 ms
36 ms
37 ms
38 ms
39 ms
40 ms
41 ms
42 ms
43 ms
44 ms
45 ms
46 ms
47 ms
48 ms
49 ms
50 ms
51 ms
52 ms
53 ms
54 ms
55 ms
56 ms
57 ms
58 ms
59 ms
60 ms
61 ms
62 ms
63 ms
64 ms
65 ms

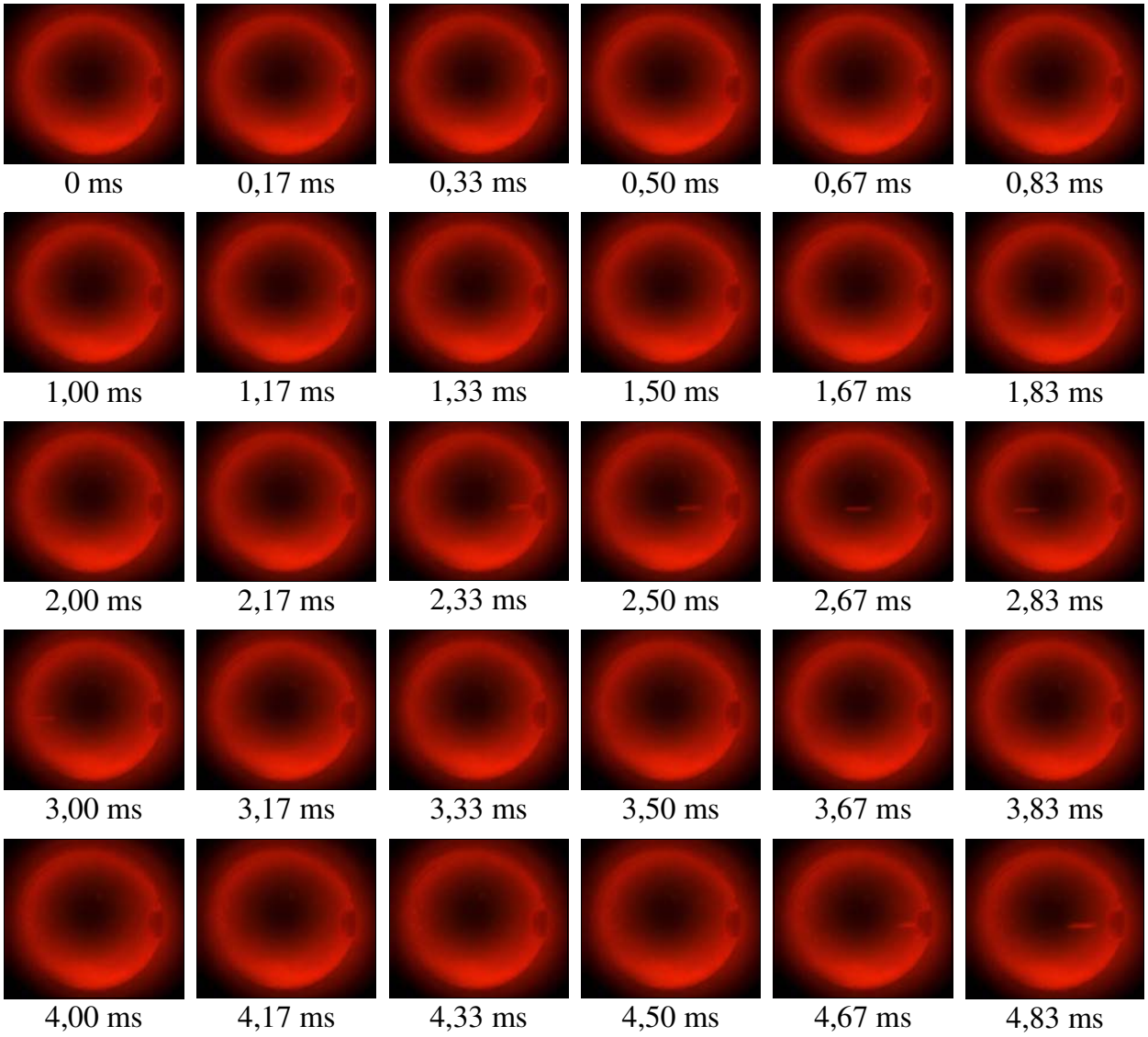

66 ms
67 ms
68 ms
69 ms
70 ms
71 ms
72 ms
73 ms
74 ms
75 ms
76 ms
77 ms
78 ms
79 ms
80 ms
81 ms
82 ms
83 ms
84 ms
85 ms
86 ms
87 ms
88 ms
89 ms
90 ms
91 ms
92 ms
93 ms
94 ms
95 ms
96 ms
97 ms
98 ms
99 ms
100 ms
101 ms

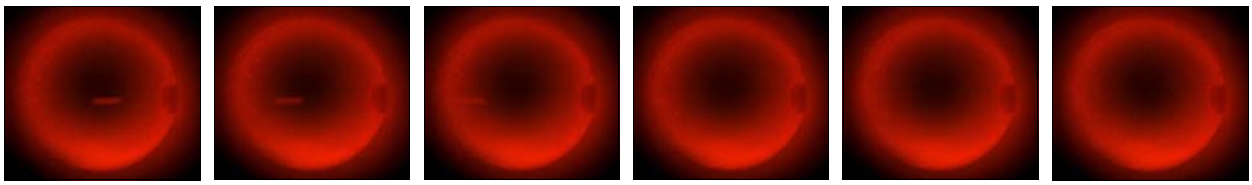

102 ms
103 ms
104 ms
105 ms
106 ms
107 ms
108 ms
109 ms
110 ms
111 ms
112 ms
113 ms
114 ms
115 ms
116 ms
117 ms
118 ms
119 ms
120 ms
121 ms
122 ms
123 ms
124 ms
125 ms
126 ms
127 ms
128 ms
129 ms
130 ms
131 ms
132 ms
133 ms
134 ms
135 ms
136 ms
137 ms

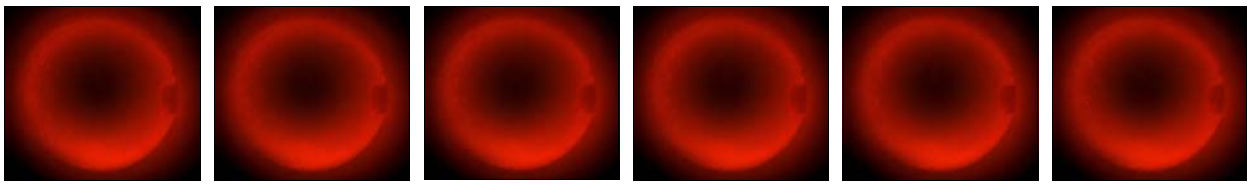

138 ms
139 ms
140 ms
141 ms
142 ms
143 ms
144 ms
145 ms
146 ms
147 ms
148 ms
149 ms
150 ms
151 ms
152 ms
153 ms
154 ms
155 ms
156 ms
157 ms
158 ms
159 ms
160 ms
161 ms
162 ms
163 ms
164 ms
165 ms
166 ms
167 ms
168 ms
169 ms
170 ms
171 ms
172 ms
173 ms

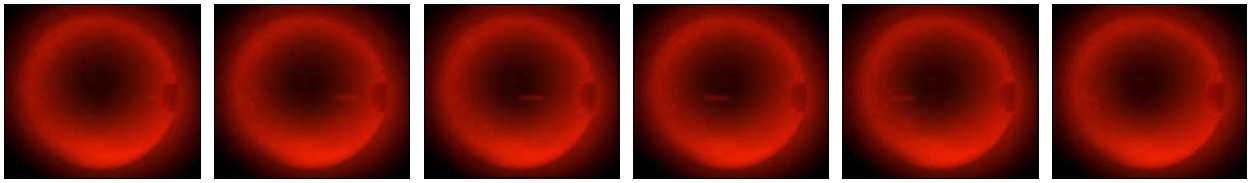
ANEXO C

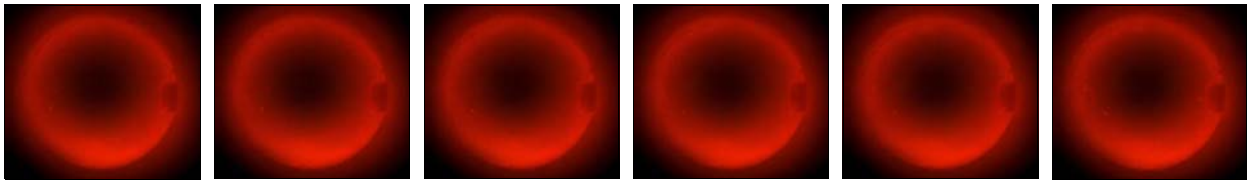
Seqüência extensiva (33 ms) de imagens da formação do *spray* térmico a uma vazão de água de 0,4 mL min^{-1} obtida com a câmera baseada em sensores CMOS à taxa de aquisição de 6000 qps e freqüência do obturador de 1/6000 s, onde se observa desde a ejeção dos pulsos, até o impacto dos mesmos com a parede oposta do forno atomizador.

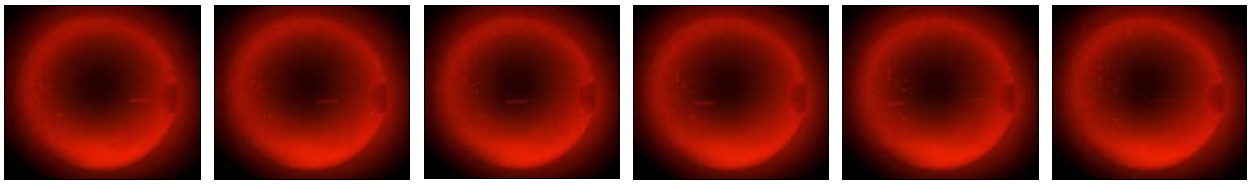


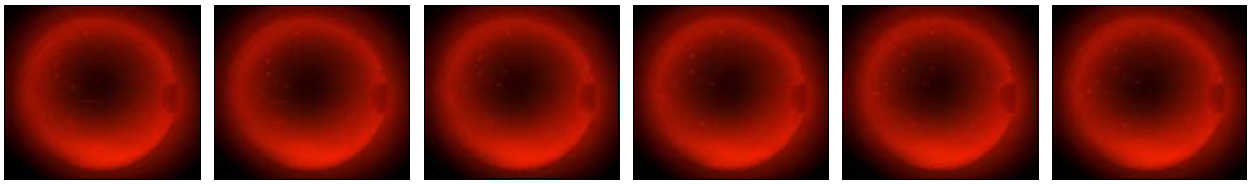

5,00 ms 5,17 ms 5,33 ms 5,50 ms 5,67 ms 5,83 ms

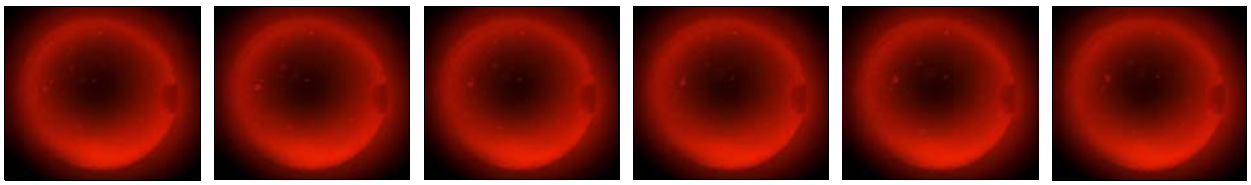

6,00 ms 6,17 ms 6,33 ms 6,50 ms 6,67 ms 6,83 ms

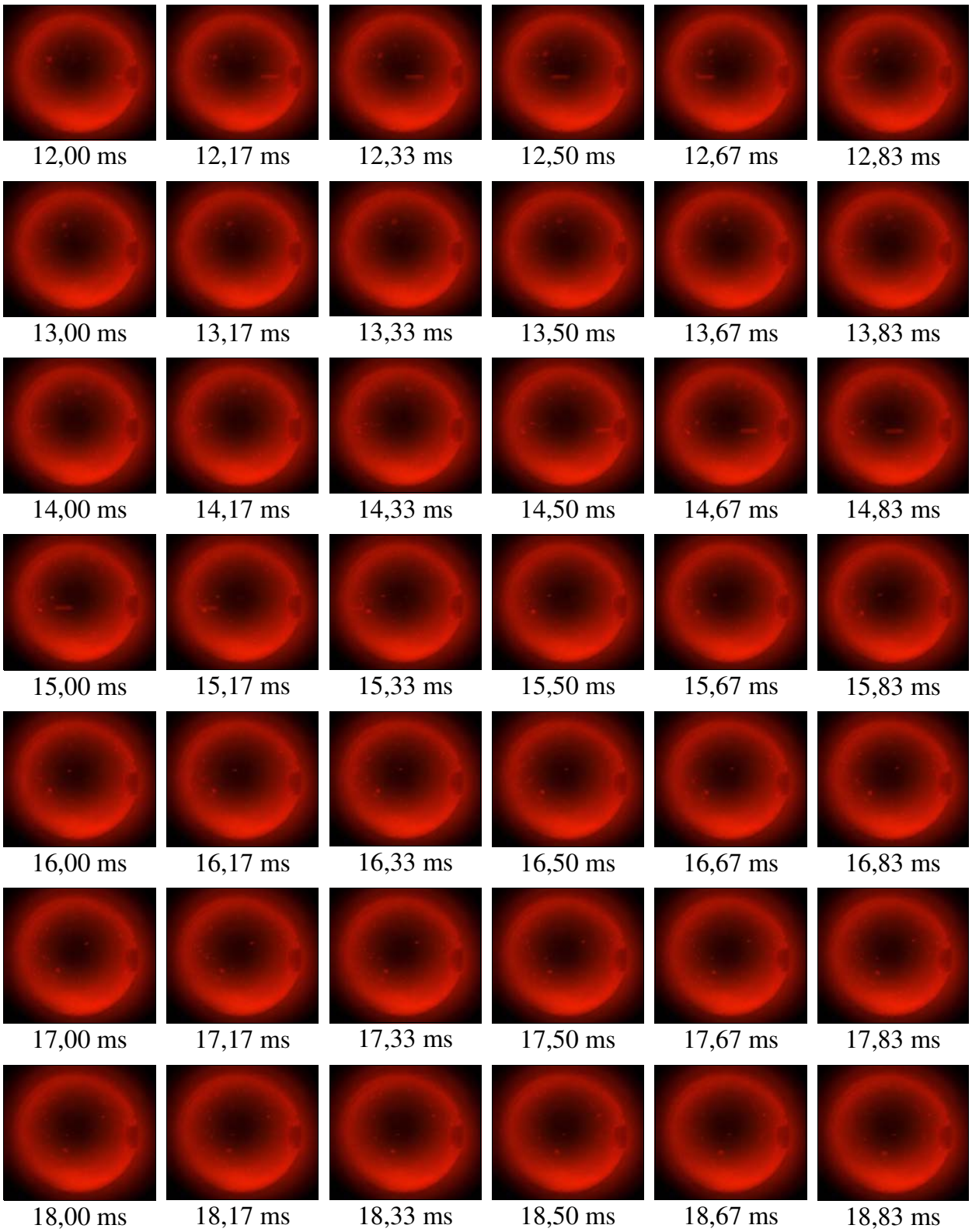

7,00 ms 7,17 ms 7,33 ms 7,50 ms 7,67 ms 7,83 ms

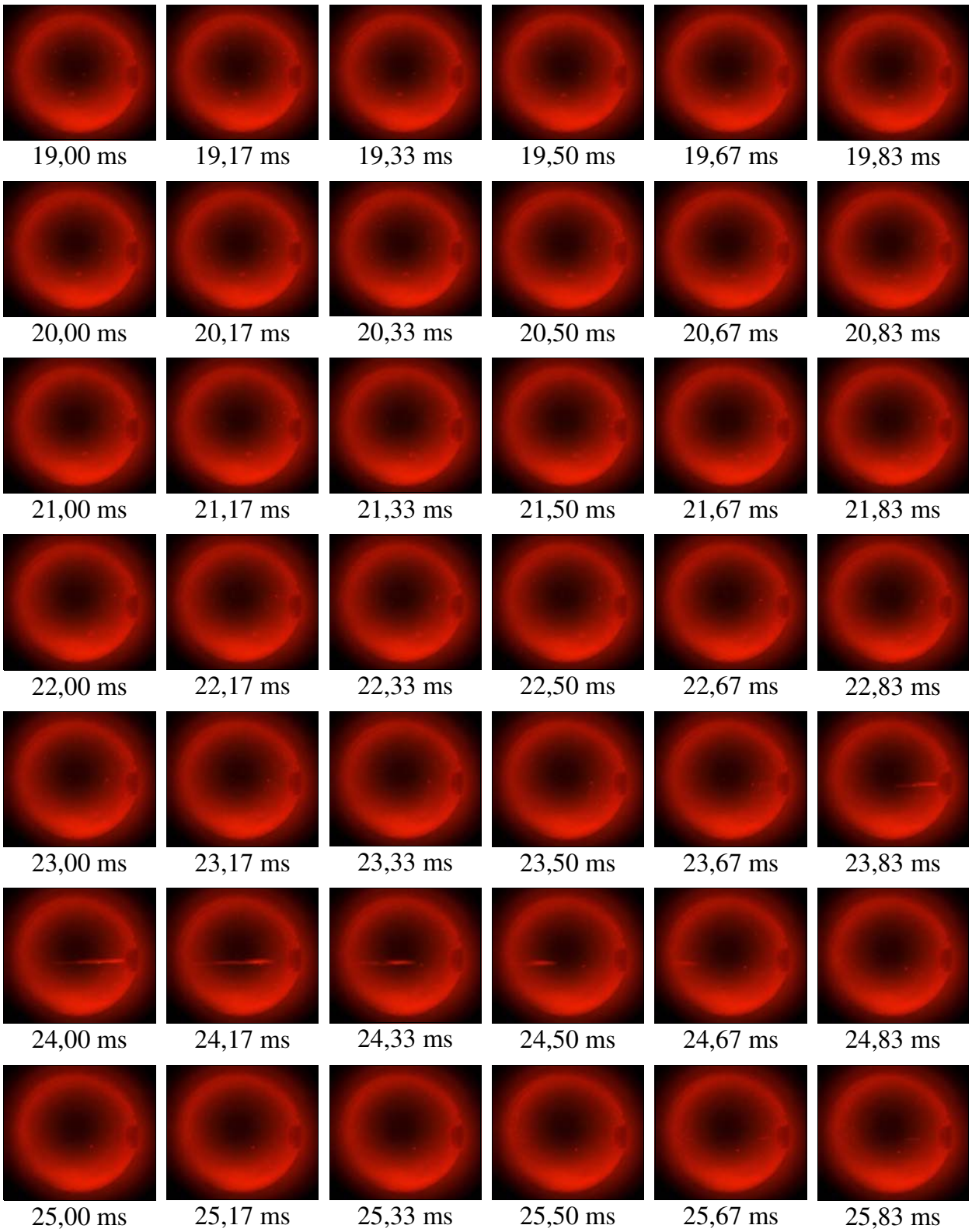

8,00 ms 8,17 ms 8,33 ms 8,50 ms 8,67 ms 8,83 ms

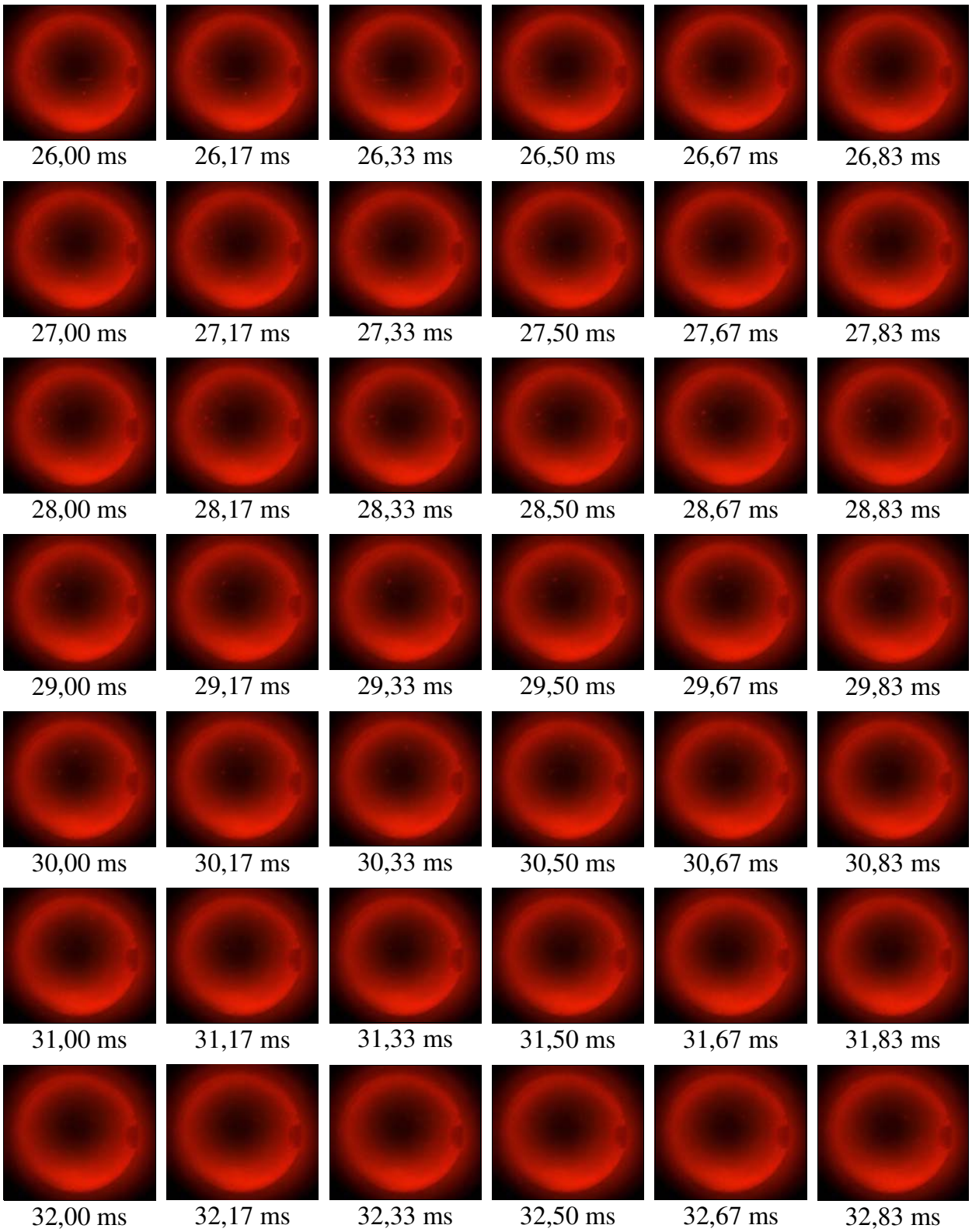

9,00 ms 9,17 ms 9,33 ms 9,50 ms 9,67 ms 9,83 ms


10,00 ms 10,17 ms 10,33 ms 10,50 ms 10,67 ms 10,83 ms


11,00 ms 11,17 ms 11,33 ms 11,50 ms 11,67 ms 11,83 ms


12,00 ms
12,17 ms
12,33 ms
12,50 ms
12,67 ms
12,83 ms
13,00 ms
13,17 ms
13,33 ms
13,50 ms
13,67 ms
13,83 ms
14,00 ms
14,17 ms
14,33 ms
14,50 ms
14,67 ms
14,83 ms
15,00 ms
15,17 ms
15,33 ms
15,50 ms
15,67 ms
15,83 ms
16,00 ms
16,17 ms
16,33 ms
16,50 ms
16,67 ms
16,83 ms
17,00 ms
17,17 ms
17,33 ms
17,50 ms
17,67 ms
17,83 ms
18,00 ms
18,17 ms
18,33 ms
18,50 ms
18,67 ms
18,83 ms


19,00 ms
19,17 ms
19,33 ms
19,50 ms
19,67 ms
19,83 ms
20,00 ms
20,17 ms
20,33 ms
20,50 ms
20,67 ms
20,83 ms
21,00 ms
21,17 ms
21,33 ms
21,50 ms
21,67 ms
21,83 ms
22,00 ms
22,17 ms
22,33 ms
22,50 ms
22,67 ms
22,83 ms
23,00 ms
23,17 ms
23,33 ms
23,50 ms
23,67 ms
23,83 ms
24,00 ms
24,17 ms
24,33 ms
24,50 ms
24,67 ms
24,83 ms
25,00 ms
25,17 ms
25,33 ms
25,50 ms
25,67 ms
25,83 ms


26,00 ms
26,17 ms
26,33 ms
26,50 ms
26,67 ms
26,83 ms
27,00 ms
27,17 ms
27,33 ms
27,50 ms
27,67 ms
27,83 ms
28,00 ms
28,17 ms
28,33 ms
28,50 ms
28,67 ms
28,83 ms
29,00 ms
29,17 ms
29,33 ms
29,50 ms
29,67 ms
29,83 ms
30,00 ms
30,17 ms
30,33 ms
30,50 ms
30,67 ms
30,83 ms
31,00 ms
31,17 ms
31,33 ms
31,50 ms
31,67 ms
31,83 ms
32,00 ms
32,17 ms
32,33 ms
32,50 ms
32,67 ms
32,83 ms