

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**Desenvolvimento de um Espectrômetro de Absorção Atômica com  
Atomização Eletrotérmica Empregando Filamento de Tungstênio  
e Detecção com Arranjo de Fotodiodos**

Por

**Edvaldo da Nóbrega Gaião**

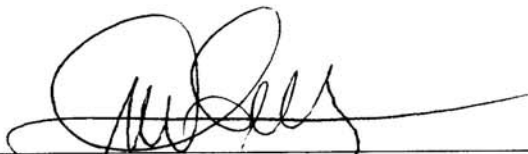
Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM QUÍMICA (área  
QUÍMICA ANALÍTICA)

Orientador: **Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

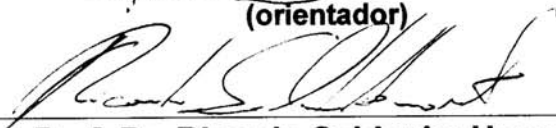
RECIFE – PE  
2003

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

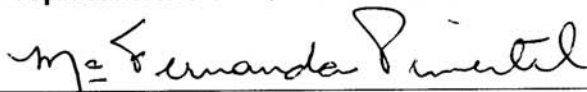
Aprovada:



Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo  
Departamento de Química da UFPB  
(orientador)



Prof. Dr. Ricardo Saldanha Honorato  
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva  
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof. Dr. Francisco José Krug  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura da USP

***“Desenvolvimento de um Espectrômetro de Absorção e Emissão Atômica com Atomização Eletrotérmica e Detecção com Arranjo de Fotodiodos para Determinação Simultânea de Metais e um Sistema Automático de Preparação e Calibração Multivariada”***

por

**EDVALDO DA NÓBREGA GAIÃO**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
27 de Junho de 2003

Agradeço a Deus por me manter firme durante os momentos difíceis e dedico este trabalho à minha família pelo apoio e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo pela orientação, atenção e incentivo.
- A Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel pelo apoio e colaboração no desenvolvimento do trabalho.
- Aos Professores Edivan Cirino e Teresa Saldanha pelo apoio e incentivo.
- Ao prof. Dr. Francisco Krug pelo incentivo e contribuição para o desenvolvimento do equipamento.
- Ao prof. Ricardo Saldanha pela contribuição no desenvolvimento do sistema automático de preparação de misturas.
- Aos colegas do LAQA pela amizade, incentivo e colaboração.
- Ao amigo Carlos Xavier pela colaboração no desenvolvimento do instrumento.
- A todos os professores do programa de pós-graduação em química do DQF/UFPE que colaboraram para a minha formação científica.
- A todos os amigos do DQF/UFPE e do DQ/UFPB que, colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.
- A coordenação de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de realização deste trabalho.
- A CAPES, pela bolsa concedida e ao CNPq pelo financiamento do projeto que possibilitou à realização desta tese.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 A Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização</b>	
<b>Eletrotérmica.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2 Aplicações da ETA-AAS em fornos metálicos.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3 Temperaturas em Atomizadores de Filamento de Tungstênio.....</b>	<b>7</b>
<b>I.4 Mecanismo de Atomização em Atomizadores de Tungstênio.....</b>	<b>8</b>
<b>I.5 Medidas em TCAAS.....</b>	<b>10</b>
<b>I.6 Interferências em TCAAS.....</b>	<b>11</b>
<b>I.7 Modificadores.....</b>	<b>13</b>
<b>I.8 Equipamentos para TCAAS.....</b>	<b>14</b>
<b>I.9 Objetivos.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO II - MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
<b>II.1 Módulo de Multidetecção.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.1 A Fibra Óptica.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.2 O Monocromador.....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3 O PDA.....</b>	<b>22</b>
<b>II.1.3.1 O sistema de Refrigeração do PDA.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.3.2 Montagem do PDA e seu Sistema Refrigeração</b>	
<b>no Tradutor.....</b>	<b>33</b>

<b>II.2</b>	<b>O Módulo de Atomização Eletrotérmica.....</b>	<b>34</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Adaptação do Filamento de Tungstênio ao Cilindro de Vidro.....</b>	<b>36</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Fonte de Alimentação do Filamento de Tungstênio.....</b>	<b>37</b>
<b>II.2.3</b>	<b>Amostrador Automático do Módulo de Atomização.....</b>	<b>39</b>
<b>II.3</b>	<b>Módulo de Preparação de Misturas Padrão e Amostragem.....</b>	<b>43</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Preparação de Misturas Padrão de Calibração e Amostragem.....</b>	<b>46</b>
<b>II.4</b>	<b>A interface <i>Homemade</i> do TCAAS.....</b>	<b>47</b>
<b>II.5</b>	<b>O <i>Software</i>.....</b>	<b>50</b>
<b>II.6</b>	<b>Ajuste do foco.....</b>	<b>52</b>
<b>II.7</b>	<b>Calibração Ótica.....</b>	<b>54</b>
<b>II.8</b>	<b>Parâmetros Controlados no TCAAS Desenvolvido.....</b>	<b>54</b>
<b>II.9</b>	<b>Procedimento de Medida com o TCAAS Desenvolvido.....</b>	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>		<b>57</b>
<b>III.1</b>	<b>Protótipos Anteriores e Seus Problemas.....</b>	<b>58</b>
<b>III.2</b>	<b>Otimização dos Parâmetros Operacionais do TCAAS.....</b>	<b>63</b>
<b>III.3</b>	<b>Determinação de Cobre em Amostras Sintéticas Usando TCAAS.....</b>	<b>64</b>
<b>III.4</b>	<b>Determinação de Cobre em Aguardente de cana com o TCAAS.....</b>	<b>67</b>
<b>III.5</b>	<b>Teste do Módulo de Preparação de Misturas Padrão/Amostragem.....</b>	<b>69</b>
<b>CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS.....</b>		<b>74</b>
<b>CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama do TCAAS desenvolvido.....	20
<b>Figura 2</b> - Sistema monocromador.....	22
<b>Figura 3</b> - Diagrama de um <i>chip</i> de silício usado nos detectores de arranjo de fotodiodos.....	23
<b>Figura 4</b> - Esquema simplificado do circuito de um arranjo de fotodiodos.....	24
<b>Figura 5</b> - Dimensões do arranjo de fotodiodos RL1024SAQ da Reticon.....	25
<b>Figura 6</b> - Variação da carga do sinal do PDA com a exposição em 750 nm...26	
<b>Figura 7</b> - Diagrama de tempo dos pulsos de <i>clock</i> , <i>start</i> e de saída de vídeo do PDA.....	27
<b>Figura 8</b> - Circuito da fonte de alimentação da seção digital das placas RC1000 e RC1001.....	28
<b>Figura 9</b> - Circuito da fonte de alimentação da seção analógica das placas RC1000 e RC1001.....	29
<b>Figura 10</b> - Elemento <i>peltier</i> (RS 618-718). ....	30
<b>Figura 11</b> - Fonte de alimentação dos elementos <i>peltier</i> .....	31
<b>Figura 12</b> - Esquema do sistema trocador de calor do PDA.....	32
<b>Figura 13</b> - Vista superior do sistema de refrigeração.....	32
<b>Figura 14</b> - Vista lateral do translador xyz e do conjunto trocador de calor.....	33
<b>Figura 15</b> - Fotografia do módulo de multidetecção.....	34
<b>Figura 16</b> - Diagrama do módulo de atomização.....	34
<b>Figura 17</b> - filamento de Tungstênio.....	35
<b>Figura 18</b> - Cilindro de vidro do módulo de atomização.....	36
<b>Figura 19</b> - Adaptação do filamento ao cilindro de vidro.....	37
<b>Figura 20</b> - Imagem frontal da fonte de alimentação do filamento de tungstênio.....	37
<b>Figura 21</b> - Circuito eletrônico da fonte de alimentação do filamento de tungstênio.....	38
<b>Figura 22</b> - Amostrador automático.....	39

<b>Figura 23</b> - Conexão da bomba seringa ao amostrador automático.....	40
<b>Figura 24</b> - Circuito eletrônico do motor responsável pelo movimento vertical do amostrador automático do módulo de atomização.....	41
<b>Figura 25</b> - Circuito eletrônico do motor responsável pelo movimento rotacional do amostrador automático do módulo de atomização....	42
<b>Figura 26</b> - Esquema do módulo automático de preparação das misturas padrão de calibração.....	44
<b>Figura 27</b> - Interface de comunicação <i>homemade</i> do TCAAAS.....	47
<b>Figura 28</b> - Circuito Eletrônico da Interface <i>homemade</i> .....	49
<b>Figura 29</b> - Painel frontal do programa de controle e aquisição de sinais do TCA-AAS.....	51
<b>Figura 30</b> - Diagrama do código gráfico do <i>software</i> do TCAAS.....	51
<b>Figura 31</b> - Diagrama esquemático do programa desenvolvido para o TCAAS.....	52
<b>Figura 32</b> - Espectro do LED laser vermelho (660nm).....	53
<b>Figura 33</b> - Espectro do da lâmpada de catodo oco com máximo em 324,8nm.....	53
<b>Figura 34</b> - Diagrama esquemático do primeiro protótipo do TCAAS.....	58
<b>Figura 35</b> - Circuito eletrônico da fonte de atomização para o primeiro protótipo.....	59
<b>Figura 36</b> - Diagrama esquemático do segundo protótipo do TCAAS.....	61
<b>Figura 37</b> - Imagem do sistema de captação de sinais espectrais de emissão do segundo protótipo do TCAAS.....	62
<b>Figura 38</b> - Curva de Calibração com os padrões de cobre de 1, 2, 4, 7,10, 20, 30 mg l <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 39</b> - Curva de Calibração obtida para o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo 503, usando as soluções 1,0; 2,0; 4,0; 7,0 e 10 mg l <sup>-1</sup> .....	66



## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 1</b>	- Resultados obtidos na determinação de cobre em amostras sintéticas usando o TCAAS proposto e o espectrômetro comercial da Perkin-Elmer, modelo 503.....	67
<b>Tabela 2</b>	- Resultados obtidos na determinação de cobre em aguardente de cana usando o TCAAS proposto e o espectrômetro comercial da Perkin-Elmer, modelo 503.....	69
<b>Tabela 3</b>	- Concentrações das misturas de calibração multielementar (em mg/L).....	71
<b>Tabela 4</b>	- Curvas analíticas ( $y = a + bx$ ) para a preparação automática (Aut) e manual (Man). $R^2$ é a variância explicada e $R^2_{max}$ a variância máxima explicável.....	71
<b>Tabela 5</b>	- Comparação entre as concentrações previstas (em mg/L) pelos dois métodos para as amostras sintéticas de teste.....	72
<b>Quadro II.1</b>	- Características dos elementos <i>peltier</i> RS618-718.....	30
<b>Quadro III.1</b>	- Condições de operação do espectrômetro de ICP-AES.....	70

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>AAS</b>	- Espectrometria de absorção atômica
<b>ETAAS</b>	- Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
<b>GFAAS</b>	- Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
<b>TCAAS</b>	- Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio
<b>ICP-OES</b>	- Espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado
<b>MTES</b>	- Espectroscopia de emissão atômica com transferência metaestável de energia
<b>PDA</b>	- Arranjo linear de fotodiodos
<b>ITEP</b>	- Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco-
<b>VM</b>	- Válvula multiposição
<b>FIA</b>	- Análise por injeção em fluxo
<b>PPI</b>	- Interface programável de periféricos
<b>LED</b>	- Diodo emissor de luz
<b>CCD</b>	- Dispositivo de carga acoplada
<b>SAM</b>	- Método de adições de padrão

## RESUMO

Nos últimos anos, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica tem evoluído bastante e hoje vêm sendo desenvolvidos equipamentos de menor custo que ocupam menor espaço físico, utilizando filamento de tungstênio como atomizador eletrotérmico. Porém, os equipamentos até então desenvolvidos apresentam certa complexidade quanto à sua instrumentação. Com o intuito de superar alguns inconvenientes destes equipamentos e contribuir para o avanço das pesquisas na área de instrumentação analítica, foi desenvolvido neste trabalho um instrumento simples empregando a atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio e um detector de arranjo de fotodiodos, que permite a determinação simultânea de metais por absorção atômica em análise multicomponente. Além disso, procurando agilizar as etapas que antecedem as medidas analíticas, foi desenvolvido um sistema automático de preparação de soluções e/ ou misturas padrão de calibração.

O controle de todo o instrumento bem como do sistema de preparação de soluções é feito por um microcomputador através de um software desenvolvido em linguagem gráfica Labview 5.1. Os resultados obtidos com o equipamento desenvolvido foram comparados com os obtidos por um espectrômetro comercial Perkin Elmer para determinação de Cu por espectrometria de absorção atômica com chama. As medidas foram feitas em triplicatas e o desvio padrão relativo foi em média igual a 1,7%. Os resultados obtidos com os dois equipamentos apresentaram boa concordância comprovando a potencialidade do instrumento desenvolvido.

O módulo de preparação de misturas e/ ou soluções foi testado na preparação de misturas padrão de calibração contendo Fe, Mn, Cr, Ni e Mo. Ele foi acoplado a um ICP-OES e os resultados apresentaram pequenos desvios padrão com o máximo de 1,7% para o Fe. Os resultados obtidos com este trabalho mostraram que o instrumento proposto é viável e que pode ser utilizado na determinação de metais em diferentes tipos de amostra e que o módulo de preparação de misturas pode ser acoplado a qualquer instrumento analítico que necessite da preparação de soluções ou misturas de calibração.

## ABSTRACT

In the last years, the electrothermal atomic absorption spectrometry been plenty developed and nowadays equipments of lower cost that occupy smaller physical space, using tungsten filament as electrothermal atomizer has been developed. However, the equipments so far developed present certain complexity in their instrumentation. To overcome some inconveniences of these equipments and to contribute to the progress of the researches in the area of analytical instrumentation, it was developed in this work, a simple instrument using the electrothermal atomization with tungsten filament and a detector of photodiode arrays, that allows the simultaneous determination of metals by atomic absorption and also emission in multicomponent analysis. Besides, trying to accelerate the stages that precede the analytical measures, an automatic system for preparation of solutions and/or moistures of calibration was developed. A microcomputer controls the whole instrument as well as the system of preparation of solutions by a software developed in graphic language Labview 5.1. The results obtained with the developed equipment were compared with that ones obtained by a commercial flame atomic absorption spectrometer Perkin Elmer for analysis of Cu. The results based on the average of three measures presented a medium relative standard deviation equal to 1,7%. The results obtained with the two equipments presented good agreement proving the potentiality of the developed instrument.

The module of preparation of mixtures and / or solutions was tested in the preparation of standard mixtures of calibration containing Fe, Mn, Cr, Ni and Mo. It was coupled in an ICP-OES and the results presented small standard deviation with the maximum of 1,7% for the Fe. The results obtained with this work showed that the proposed instrument is viable, can be used in the determination of metals in different sample types and that the module of preparation of mixtures can be coupled to any analytical instrument that requires the preparation of solutions or calibration mixtures.

CAPÍTULO I  
INTRODUÇÃO

## I.1 - A Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

A espectrometria de absorção atômica - AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*) surgiu como uma revolução na determinação de elementos metálicos durante as décadas de 1950 e 1960. Esta técnica foi desenvolvida no início dos anos 50 por Alan Walsh<sup>[1]</sup>. Na forma como proposta inicialmente, a atomização era realizada empregando uma chama como fonte de energia.

Em 1959, L'vov introduziu uma nova técnica usando um processo de atomização eletrotérmica. Denominada aqui de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ETAAS (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), esta técnica só tornou-se bem conhecida a partir da publicação do trabalho por L'vov em 1961<sup>[2]</sup>. Neste trabalho, a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um tubo de grafite revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. Este sistema possibilitava a atomização da amostra em uma única e rápida etapa, fornecendo uma nuvem atômica mais concentrada com um tempo de residência média dos átomos no caminho óptico elevado (1 segundo ou mais). Dessa maneira, uma alta sensibilidade foi alcançada, com pequenos volumes de amostra. Devido à alta sensibilidade da técnica ETAAS e a sua boa seletividade, ela é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e semimetais com limites de detecção, para a maioria dos elementos, da ordem de  $\mu\text{g l}^{-1}$  a  $\text{ng l}^{-1}$ .

No início, a técnica ETAAS empregava apenas fornos de grafite para atomização eletrotérmica que é denominada de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite – GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*). Como a atomização para a maior parte dos elementos só é alcançada a temperaturas que variam de 1400 a 2500 °C, o emprego deste tipo de forno requer fontes de alta potência elétrica ( $\geq 2\text{kW}$ ), resultando num alto consumo de energia elétrica. Além disso, o custo de cada tubo do forno de grafite é alto devido a vários fatores<sup>[3]</sup>, dentre os quais destacam-se:

- (a) Recobrimento do tubo com grafite pirolítico, o qual se faz necessário para minimizar a porosidade e aumentar a resistência a ataques químicos, a fim de reduzir os efeitos de memória e/ou interferências provenientes da possível formação de carbetos;
- (b) A utilização de modificadores químicos para promover um aumento da vida útil do tubo de grafite;
- (c) A necessidade de alto grau de pureza do grafite ;

Devido às desvantagens da técnica GFAAS, foi proposta no início da década de 70<sup>[4]</sup> uma alternativa de menor custo para atomização eletrotérmica, empregando filamentos de tungstênio em substituição aos tubos de grafite.

Após o início do uso de filamentos de tungstênio como alternativa para a ETAAS, vários trabalhos foram realizados empregando atomização eletrotérmica em outros tipos de fornos metálicos, investigando não somente as diferentes características físicas dos sistemas para atomização, mas também a

composição dos filamentos metálicos. Já foram feitos estudos utilizando filamentos de platina, tântalo, tungstênio e liga metálica composta por uma mistura de tungstênio 97% m/m e rênio 3% m/m<sup>[5]</sup>.

Como a platina tem baixo ponto de fusão (1768 °C), a sua aplicação na ETAAS é restrita à análise de elementos voláteis. Além disso, seu uso não permite a etapa de limpeza da superfície por meio de aquecimento, que é realizado normalmente em temperaturas bem acima de 1768 °C<sup>[6,7]</sup>. Devido a esses problemas, os filamentos de platina são pouco utilizados e, por isso, não têm sido encontrados trabalhos recentes empregando esse atomizador.

O tântalo é o elemento metálico menos utilizado como filamento para a ETAAS<sup>[8]</sup>. A principal dificuldade para o seu emprego é sua baixa vida útil. Além disso, ele forma compostos intermetálicos e, como ele não é um filamento industrializado, a sua aquisição no comércio é difícil.

Os filamentos de liga metálica de tungstênio e rênio apesar de serem mais dúcteis e mais resistentes à oxidação do que os filamentos de tungstênio puro, eles vêm sendo pouco utilizados porque além de apresentarem ponto de fusão menor (3300 °C) do que o tungstênio puro (3407 °C), a sua construção só é feita em laboratório<sup>[9]</sup>, ou seja, estes filamentos também não são disponíveis comercialmente.

O tungstênio é o metal mais usado para estudos em ETAAS, pois o mesmo possui o maior ponto de fusão (3407 °C) entre os metais e a menor pressão de vapor. O tungstênio também possui uma elevada resistência química,



sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácidos fluorídrico e nítrico ou através de fusão alcalina oxidante<sup>[5]</sup>.

A técnica espectrométrica, denominada de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio - TCAAS (do inglês: *Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), que utiliza fornos de tungstênio para atomização eletrotérmica apresenta vantagens em relação ao GFAAS das quais pode-se destacar:

- (a) O baixo custo de cada filamento de tungstênio, pois são os mesmos usados em lâmpadas de retroprojetores e de projetores fotográficos;
- (b) O baixo consumo de energia elétrica na ordem de 150 ou 250 W (o filamento opera a 15V e 10A ou 25V e 10A);
- (c) A alta temperatura que se pode alcançar (de até 3200<sup>0</sup>C), variando de acordo com a voltagem aplicada;
- (d) Não possui efeito de memória, pois sua superfície não é porosa;
- (e) Não necessita de refrigeração;
- (f) Permite uma análise muito mais rápida entre amostras, pois o tempo de atomização e esfriamento do forno é muito mais rápido devido ao baixo calor específico e sua pequena massa.

## **I.2 - Aplicações da ETAAS com fornos metálicos**

Desde o trabalho pioneiro de Williams e Piepmeier<sup>[4]</sup>, no início da década de 70, até os primeiros 15 anos de existência, o desenvolvimento e aplicação da

TCAAS foram bastantes restritos, devido à inexistência de espectrômetros de absorção atômica com eletrônica adequada. Nessa época, os fornos de filamento de tungstênio eram adaptados aos AAS comerciais<sup>[10,11]</sup>, porém os detectores não eram suficientemente rápidos para a leitura dos sinais transientes. Um acentuado interesse pela técnica TCAAS foi obtido após a publicação do trabalho de Berndt e Schaldach<sup>[3]</sup> em 1988. Eles apresentaram um tipo de sistema aberto para operação com filamento de tungstênio. A potencialidade deste atomizador foi evidenciada a partir dos resultados obtidos em amostras de referência de Ba, Cd, Co, Cr, Eu, Mn, Ni, Pb, Sn e V, utilizando como gás de proteção uma mistura de 90% de argônio e 10% de H<sub>2</sub>. A presença de hidrogênio nos processos de evaporação e de atomização em superfícies metálicas apresentam um aumento na sensibilidade da análise, além disso, algumas espécies não podem ser determinadas na ausência do hidrogênio, mostrando sua importância nos processos de formação de átomos de interesse. A composição de gás proposta (90% Ar + 10% H<sub>2</sub>) permite um ambiente redutor que evita a formação de óxidos de tungstênio, os quais podem se combinar com a espécie de interesse na fase gasosa, interferindo nos mecanismos de atomização e diminuindo a sensibilidade. Além do mais, a presença de hidrogênio evita o desgaste do filamento de tungstênio devido à reação com o oxigênio, durante a atomização, aumentando o seu tempo de vida útil.

A técnica ETAAS utilizando fornos metálicos vem sendo aplicada a determinação de vários elementos em diferentes tipos de amostras<sup>[12-14]</sup>. Por

exemplo, a determinação de chumbo e de cádmio em amostras de sangue, de cabelo e em mexilhões<sup>[15-21]</sup>; de alumínio em solução de hemodiálise<sup>[22]</sup>; de cromo<sup>[23]</sup> e de cádmio<sup>[7,24]</sup> em material biológico; de bismuto em materiais metalúrgicos<sup>[25]</sup>; de cobalto, itérbio, disprósio e európio em fezes de animais<sup>[26-28]</sup>; e de vários metais<sup>[11,29-37]</sup> em amostras de águas, etc.

Outros trabalhos apresentam com sucesso a aplicação da TCAAS na determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos<sup>[38]</sup> em baixas concentrações, que foram quantificados em amostras de paratungstato de amônio. Em outra aplicação<sup>[39]</sup> foram determinados As, Sb e Sn em amostras de ouro puro, após a separação da matriz com hidrazina. Como a determinação com forno de grafite apresenta sérias limitações provocadas pela alta concentração de cloreto, podem ocorrer severas interferências na etapa de atomização. O uso do filamento de tungstênio mostrou resultados comparáveis aos do forno de grafite, sem este inconveniente.

### **I.3 - Temperaturas em Atomizadores de Filamento de Tungstênio**

Segundo Ribeiro *et al.*<sup>[13]</sup>, com base em medidas experimentais de temperatura em função da voltagem aplicada no filamento de tungstênio, realizadas empregando uma vazão do gás em torno de 1 litro min<sup>-1</sup>, é possível deduzir as seguintes equações empíricas para estimar a temperatura de um filamento de tungstênio de 10A (15V, 150W) e a temperatura da fase gasosa (a 3mm de distância):

$$T_{\text{(filamento)}} = 2417 - 2402 e^{-|V|/3,16} \quad (1)$$

$$T_{\text{(fase gasosa)}} = 1,7 + 173V + 17,7V^2 - 3V^3 + 0,1V^4 \quad (2)$$

onde,  $V$  é a voltagem aplicada em volts e  $T$  é a temperatura em °C.

A temperatura da fase gasosa também pode ser determinada experimentalmente pelo método de duas linhas descrito por Silva *et al.*<sup>[30]</sup>. Neste método, 10µl de uma solução de 500 µg l<sup>-1</sup> de Sn são depositados sobre o filamento e o sinal de absorbância é medido nos comprimentos de onda de 284,0nm ( $A_{284}$ ) e 286,3nm ( $A_{286}$ ). A temperatura ( $T$ , Kelvin) da fase gasosa é obtida empregando a equação:

$$T_{\text{(duas linhas)}} = 2143 / \log(4,90 A_{286} / A_{284}) \quad (3)$$

Estudos sobre a distribuição da temperatura tanto na superfície como na fase gasosa para atomizadores de tungstênio e filamentos deste metal foram realizados por Chakrabarty *et al.*<sup>[40]</sup> e Queiroz *et al.*<sup>[41]</sup>

#### **I.4 - Mecanismo de Atomização em Atomizadores de Tungstênio**

A atomização eletrotérmica em forno de tungstênio, possui alta sensibilidade e esta característica está diretamente relacionada com a eficiência da formação de átomos da espécie de interesse. Os mecanismos de atomização nestes fornos foram estudados inicialmente por Sychra *et al.*<sup>[42]</sup> Mais tarde, em 1987, Muzgin *et al.*<sup>[43]</sup> descreveram um modelo teórico para a formação da nuvem atômica no processo de atomização e propuseram possíveis mecanismos para diferentes grupos de elementos.

Se a atomização ocorre numa atmosfera de argônio, o processo envolve predominantemente a dissociação térmica de óxidos:



Se a TCAAS é feita usando tungstênio cuja superfície foi modificada com carbono, os limites de detecção para Co, Fe, Mn, Ni e, especialmente, Al, Be, Sr, Si são menores devido à reação:



Por outro lado, para os elementos como Cr, Ti, V e terras raras, os limites de detecção são maiores devido à formação dos respectivos carbetos, cuja dissociação é mais difícil de ocorrer:



Além disso, os carbetos de tungstênio são quebradiços e possuem pontos de ebulição inferiores ao do metal puro, diminuindo, assim, a vida útil dos filamentos.

Quando é utilizada uma mistura de 90% argônio e 10% hidrogênio, baixos limites de detecção podem ser encontrados mesmo para elementos que formam óxidos refratários e carbetos. Além disso, essa mistura gasosa protege o filamento, evitando a sua queima, uma vez que ocorre a reação de redução:



Santos *et al.*<sup>[44]</sup> fizeram estudos termogravimétricos a fim de investigar os mecanismos de decomposição de compostos de Pb em superfície de tungstênio.

Eles fabricaram um suporte de amostra de tungstênio e utilizaram uma atmosfera de argônio com 10% de  $H_2$ , usualmente empregados nos atomizadores em filamento de tungstênio. Neste trabalho foram simuladas as etapas de secagem e pirólise por termogravimetria de alguns sais de Pb na presença e na ausência de alguns modificadores químicos, tais como glicose e os ácidos ascórbico, oxálico e tartárico, bem como alguns possíveis interferentes, como o  $NaNO_3$ . Os compostos intermediários e resíduos da etapa de pirólise foram caracterizados por difração de raio X. Os mecanismos apresentados fornecem informações que ajudam a encontrar as condições apropriadas para diminuir interferências. Foi mostrado que a rota de decomposição é a formação do PbO pelo aquecimento, redução do óxido pelo  $H_2$  presente no gás de purga, seguido pela volatilização do Pb.

### **I.5 - Medidas em TCAAS**

Em geral, usam-se em TCAAS medidas de altura de pico dos sinais transientes de absorvância em função da alta taxa de aquecimento do filamento, pois estas medidas apresentam uma maior sensibilidade para este atomizador. O uso de medidas de área do pico apresenta melhor repetibilidade e está menos susceptível a interferência, porém produz uma menor sensibilidade. Essa menor sensibilidade ocorre porque os rápidos sinais gerados quando são integrados fornecem pequenas variações de áreas para diferentes concentrações.

## I.6 - Interferências em TCAAS

O filamento de tungstênio apresenta como maior dificuldade na sua utilização como atomizador para ETAAS, o fato de ser um sistema não isotérmico, ficando mais sujeito a interferências na fase de vapor, devido às recombinações entre a espécie de interesse e os concomitantes da matriz. Tais características são mais pronunciadas do que nos sistemas isotérmicos como os de forno de grafite, especialmente os instrumentos equipados com sistema de aquecimento transversal.

Chauvin *et al.*<sup>[45]</sup> mostraram que a maioria das interferências eram eliminadas ou reduzidas significativamente quando a medida do sinal era feita na forma de área de pico e não como altura, porém, como já mencionado anteriormente, medidas relacionadas com a área dos sinais são menos sensíveis do que as medidas dos sinais no pico. Eles propuseram também que interferentes persistentes são oriundos da fase de vapor e o único modo de eliminá-los era com o emprego de métodos adequados no preparo da amostra e/ou na separação da matriz.

Bruhn *et al.*<sup>[18]</sup> fizeram experimentos que visaram à observação de interferências na determinação de chumbo em cabelo ou sangue. Para isto, foram introduzidas, separadamente, amostras de chumbo e de possíveis interferentes nas extremidades opostas do filamento. Os resultados desses experimentos indicavam que as interferências ocorriam na fase condensada,

mostrando, assim, não ser correta a afirmação de alguns autores de que as interferências ocorrem sempre na fase gasosa.

Oliveira *et al.*<sup>[46]</sup> e Queiroz *et al.*<sup>[47]</sup> investigaram a influência de Na, K, Ca e Mg na atomização do Pb. Para isto foram simuladas várias condições, onde se variava a concentração dos possíveis interferentes, a composição do gás de purga e a altura de observação do filamento. Os resultados mostraram que os processos de interferência ocorrem preferencialmente na fase condensada, não sendo observada interferências na fase gasosa. Segundo os autores, os possíveis interferentes estudados podem estar diretamente envolvidos nas reações de competição pelo H<sub>2</sub> nos processos de fase condensada.

Barbosa *et al.*<sup>[35]</sup> propuseram um sistema para eliminar interferências e aumentar o poder de detecção por TCAAS com separação e pré-concentração por eletrodeposição de Pb no filamento. A amostra é bombeada, à vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, para o interior de um eletrodo de Pt (ânodo) e o Pb é depositado sobre o filamento (cátodo) por 120s, pela aplicação de um potencial de 9V, enquanto a maioria dos concomitantes da matriz são descartados. Logo depois o eletrodo é removido e um programa de aquecimento é acionado e a medida é realizada. Neste sistema, o limite de detecção foi de 0,2 µg L<sup>-1</sup> para o Pb e o desvio foi menor que 5%.

Bruhn *et al.*<sup>[29]</sup> descreveram o pré-tratamento de amostras de água, vinhos de mesa e refrigerantes, para determinação de Cd, Co, Cr, Mn, Ni e Pb. Já Silva *et al.*<sup>[48]</sup> empregaram resina comercial para a determinação de Pb num sistema



em linha onde a amostra passa por uma coluna que está adaptada a um amostrador automático e, em seguida, o chumbo é eluído com 20µL de HCl 2 mol l<sup>-1</sup> e depositado sobre o filamento. Com este sistema foi obtido um bom aumento de sinal e o processamento de até 30 amostras por hora. Foi observado que a presença de até 1000mg L<sup>-1</sup> de Cd, Mg, Na ou K não afetou os resultados que foram comparados com os obtidos com forno de grafite de aquecimento transversal. Silva *et al.*<sup>[49]</sup> usaram o mesmo sistema para análise de Cd, Ni, e Pb empregando o fulereno como agente de separação e pré-concentração. Este sistema apresentou ótimo limite de detecção e reprodutibilidade, além de não ser afetado pela presença de Ca, Mg, Na ou K em concentrações até 10<sup>6</sup> vezes maiores que a concentração dos analitos investigados.

### **I.7. - Modificadores**

Uma outra alternativa para a redução de interferência em ETAAS é o uso de modificadores químicos. Estes vêm sendo muito utilizados há vários anos em GFAAS<sup>[50]</sup>, porém não existem muitos estudos a respeito do emprego de modificador químico para TCAAS. Os modificadores têm a finalidade de aumentar a volatilização do interferente ou, então, tornar o analito menos volátil o que possibilita a separação térmica mais eficiente dos concomitantes da matriz da amostra antes da etapa de atomização.

Alguns trabalhos estudando o emprego de modificadores químicos em TCAAS foram realizados por Bruhn *et al.*<sup>[18,20,21,31]</sup>. Eles estudaram o emprego

de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  na determinação de Pb e Cd em amostras de sangue e cabelo<sup>[18,20]</sup>; de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , ácido ascórbico e uma mistura destes modificadores na determinação de Cd e Pb em mexilhão<sup>[21]</sup> e de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ácido ascórbico e uma mistura desses modificadores na determinação de Cr em materiais biológicos<sup>[31]</sup>. Bruhn *et al.*<sup>[20]</sup> chegaram à conclusão que o ganho proporcional pelo uso dos modificadores químicos em TCAAS não são significativos talvez pelo fato de que o tungstênio não é suscetível a interferência e por este motivo ele é usado como modificador em GFAAS.

Hou *et al.*<sup>[51,52]</sup> estudaram o emprego de irídio como modificador químico permanente para determinações de Cd e Selênio por TCAAS. O uso deste modificador propiciou um aumento de vida útil do filamento, chegando a atingir 1000 ciclos de aquecimento, quando na maior parte dos trabalhos desenvolvidos normalmente é reportada o uso de 150 a 300 ciclos.

De maneira geral os modificadores são ditos como responsáveis por melhoria na sensibilidade estabilidade térmica, além de diminuir o sinal de fundo e aumentar a vida útil dos filamentos.

## **I.8 - Equipamentos para TCAAS**

Os avanços recentes que vêm sendo implantados aos equipamentos de TCAAS buscam superar dois inconvenientes principais: o primeiro relacionado à diminuição do custo do equipamento e o segundo associado ao caráter

monoelementar da técnica visando encontrar um arranjo ótico para determinações multielementares, que possa ser comparado ao de um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado – ICP-OES (do inglês: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer*).

Visando contornar os inconvenientes citados acima, um equipamento de TCAAS foi desenvolvido por Wagner *et al.*<sup>[53]</sup> para análise multielementar. Neste equipamento um único feixe de radiação, proveniente de até quatro fontes de radiação, passa no filamento para a leitura simultânea e as radiações são somadas no feixe único com o auxílio de três grades e a detecção é feita por meio de um dispositivo de carga acoplada - CCD (do inglês: *charge-coupled device*). O sinal de fundo foi corrigido com a leitura de uma segunda linha, próxima daquela onde está sendo medido o sinal do analito. Foram determinados neste trabalho Cd, Pb, e Cu em amostras de tecido de ostra e sedimento. Os resultados foram concordantes com os valores certificados, no entanto a sensibilidade obtida foi baixa. Salido e Jones<sup>[36]</sup> usaram o mesmo equipamento para determinação de Cu, Cd, e Pb em amostras de água, empregando neste caso uma lâmpada multielementos.

Um compacto TCAAS foi desenvolvido Sanford *et al.*<sup>[54]</sup>. Nele o fornecimento de energia para o filamento provém de uma bateria automotiva de 12V e o sistema é controlado por um computador “laptop”. Suas dimensões são aproximadamente de 46 cm de comprimento por 25 cm de largura e o valor

estimado do equipamento é de US\$6000. Foi feito com este equipamento à determinação de Cd e Pb, com desvio padrão em torno de 5 a 10% e limite de detecção de  $3\mu\text{g Cd L}^{-1}$  e  $1\mu\text{g Pb L}^{-1}$  e os resultados obtidos foram concordantes para os diferentes materiais certificados analisados”.

Krivan *et al.*<sup>[55]</sup> desenvolveram um equipamento que usa um laser de diodo como fonte de radiação, em vez de lâmpadas de cátodo oco. Segundo os autores, o equipamento é estável, simples de ser construído, fornece correção de fundo inerente e tem elevada sensibilidade. O desempenho do equipamento foi avaliado na determinação de Al e Cr em água, soro sanguíneo e em amostras de grafite e dióxido de titânio na forma de suspensão e os resultados foram considerados excelente em relação a outros métodos. Uma desvantagem deste equipamento é a disponibilidade de laser de diodos em um amplo número de comprimentos de onda que permita estender a aplicação deste equipamento a vários metais.

Segundo Welz *et al.*<sup>[14]</sup>, as lâmpadas de catodo oco serão rapidamente substituídas por laser de diodos dos tipos usados em aparelhos de som com CD, sistemas óticos de armazenamento de dados, impressoras a laser e equipamento de telecomunicação, pois são baratos, seguros e fácil de operar. Além disso, possuem longa vida útil e são extremamente estáveis quanto à intensidade da radiação, o que possibilita a determinação por espectrometria de absorção atômica de não metais, tais como halogêneos e gases nobres. Sua limitação deve-se, como mencionado anteriormente, ao número de espécies que podem ser

determinada em função da disponibilidade comercial de diodos laser em um amplo número de comprimentos de onda.

Foi encontrado na literatura um trabalho que no qual Cd foi detectado por espectroscopia de emissão atômica com transferência metaestável de energia-MTES (do inglês: *Metastable Transfer Emission Spectroscopy*), após atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio<sup>[56]</sup>. Neste equipamento, o vapor atômico produzido pela TCAAS é transportado pelo argônio para um plasma de microondas de nitrogênio, onde ocorre a transferência de energia metaestável e a emissão atômica do cádmio que é captada por uma fotomultiplicadora. Segundo os autores o sistema apresentou uma boa linearidade da curva de calibração para 5-200 picograma de cádmio em 326,1 nm. Uma desvantagem deste sistema é a complexidade da instrumentação e tal proposta deverá ser melhorada para ter sua aplicação viável em determinações analíticas.

Pelo exposto até então, a atomização eletrotérmica em fornos de tungstênio para instrumentos de análise por absorção e até emissão atômica têm sido alvo de constantes pesquisas. A idéia de adaptar o filamento de tungstênio aos equipamentos comerciais de absorção atômica vem evoluindo. Os trabalhos apresentados mostram que a tendência natural das pesquisas desenvolvidas nesta área é a construção de equipamentos dedicados com menor espaço físico, menor custo e utilizando como fonte de atomização o filamento de tungstênio, por ser uma alternativa mais simples e barata. É visto também que o preparo da amostra

é fundamental para o sucesso da análise, pois o sistema de filamento não é um sistema isotérmico, no qual matrizes mais complexas tornam as interferências mais acentuadas.

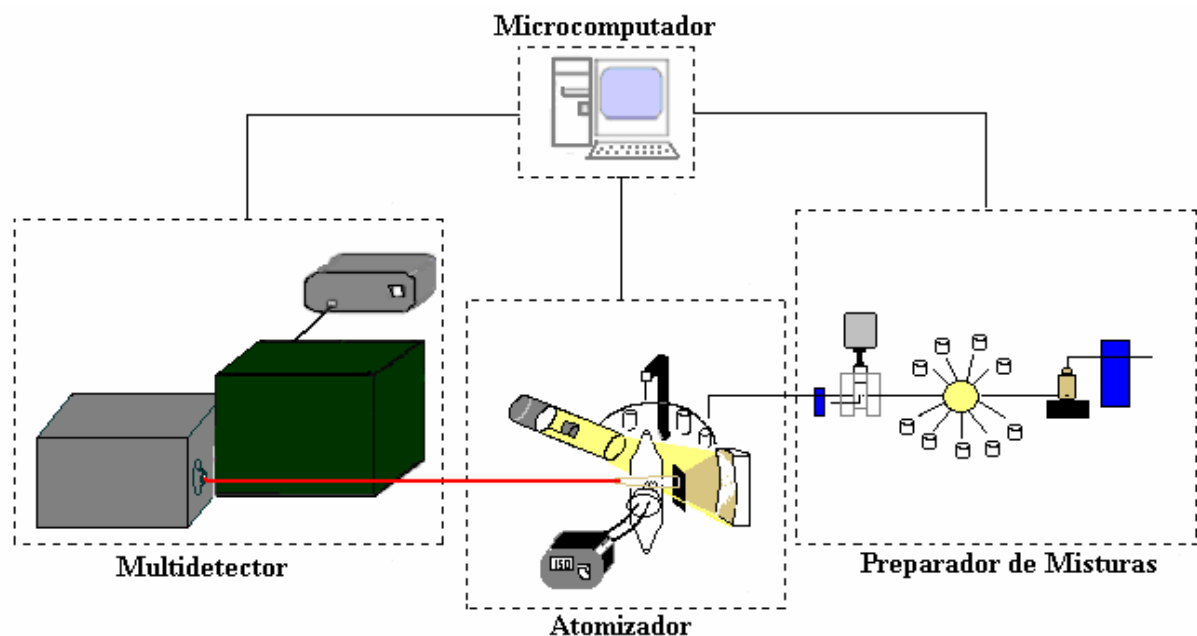
É observado, também, que no Brasil os pesquisadores ainda utilizam equipamentos comerciais, aos quais são adaptados os fornos de filamentos de tungstênio<sup>[13]</sup> além do mais, que os equipamentos desenvolvidos até agora apresentam ainda certa complexidade, pois, na sua maioria os mesmos utilizam um conjunto de lentes para colimar a radiação produzida pelas lâmpadas de cátodo oco, filtros e amplificadores, além de sistemas de controle e detecção que não são de maneira geral simples e ou práticos.

## **I.9 - Objetivos**

Com o objetivo de tentar superar alguns inconvenientes dos equipamentos para TCAAS e contribuir no avanço das pesquisas na área de instrumentação analítica, é proposto, neste trabalho, o desenvolvimento de um instrumento simples e de baixo custo, empregando a atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e um detector de arranjo de fotodiodos, que permite a determinação de metais por absorção atômica em análise multicomponente. Além disso, procurando agilizar as etapas que antecedem as determinações analíticas, é proposto também neste trabalho o desenvolvimento de um sistema automático de preparação de soluções ou de misturas padrão de calibração.

**CAPÍTULO II**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

O espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio –TCAAS desenvolvido neste trabalho está apto à realização de medidas de absorção. Ele pode ser dividido basicamente em três módulos: o módulo de atomização (atomizador eletrotérmico), o módulo de multidetecção (multidetector) e o módulo de preparação de misturas padrão e amostragem (preparador de misturas/amostrador). De uma maneira geral, a amostra ou mistura padrão proveniente do preparador de misturas/amostrador é introduzida no atomizador e após a atomização, a radiação relacionada à absorção ou emissão atômica é conduzida por fibra ótica para o multidetector. Todo o equipamento é controlado via microcomputador e um diagrama do equipamento é mostrado na **Figura 1**.



**Figura 1** - Diagrama do TCAAS desenvolvido.

Nas Secções a seguir é descrito em detalhes cada um dos módulos do equipamento desenvolvido neste trabalho.



## II.1 - Módulo de Multidetecção

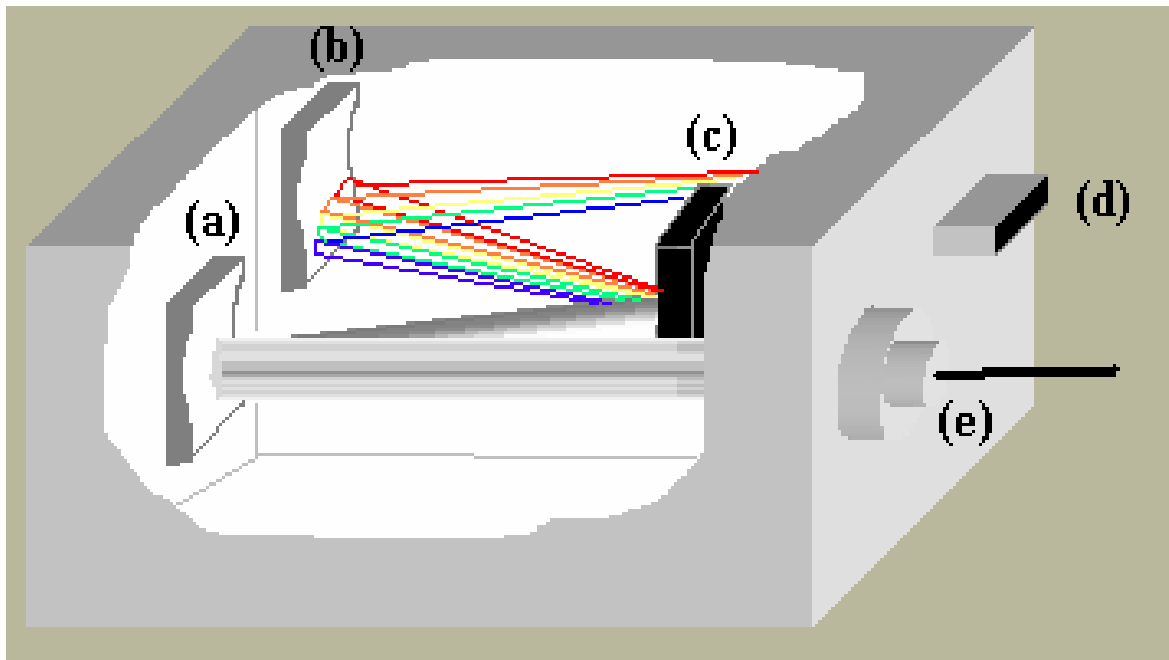
Como pode ser verificado na **Figura 1**, este módulo é constituído de: uma fibra óptica, um monocromador, um arranjo linear de fotodiodos - PDA (do inglês: *Photodiode Array*) e uma fonte especial de alimentação para o PDA.

### II.1.1 - A Fibra Óptica

A radiação relacionada à absorção ou emissão atômica produzida no atomizador foi conduzida para o sistema monocromador empregando uma fibra óptica de quartzo fornecida pela (Spectro, da Analytical Instruments).de comprimento 60 cm e diâmetro de 1 mm.

### II.1.2 - O Monocromador

O sistema monocromador utilizado é da marca ORIEL, modelo 77200. Ele tem configuração Czerny-Turner assimétrica com distância focal de 0,25m e permite uma fácil troca de grades de difração. Conforme mostra a **Figura 2**, a radiação captada pela fibra óptica penetra o dispersor pela fenda de entrada, colima no espelho côncavo 1, dispersa na grade de difração (1200 ranhuras/nm da marca Oriel), colima novamente no espelho côncavo 2 e atinge a superfície do PDA colocado na janela de saída do monocromador.



**Figura 2** - Sistema monocromador, (a) e (b) espelhos colimadores; (c) grade de difração; (d) Saída para o PDA; (e) entrada da fibra óptica.

### II.1.3 - O PDA

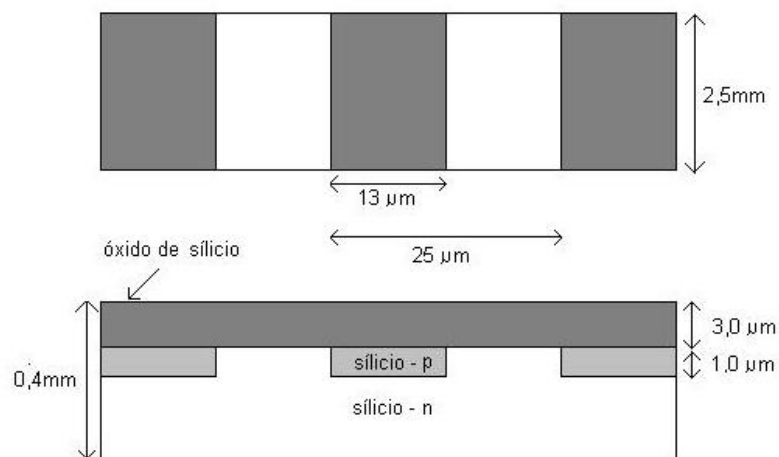
Foi usado neste trabalho um PDA de 1024 fotodiodos, RL1024SAQ da série S da EG&G Reticon. Ele foi montado em um suporte transladador XYZ e colocado junto com as suas placas eletrônicas de controle (RC1000 e RC1001) e seu sistema de refrigeração dentro de uma caixa de alumínio.

Os PDAs da série S da EG&G Reticon são otimizados para aplicações espectroscópicas. O espaçamento entre os fotodiodos é de  $2,5\mu\text{m}$ , o que corresponde a uma densidade de 40 diodos/mm, e a sua altura é de 2,5mm. Cada sensor tem, portanto geometria semelhante à de uma fenda (altura/largura = 100), o que torna apropriado para acoplamento a um dispersor (monocromador ou espectrógrafo).

O PDA é preparado oxidando-se a superfície de um substrato semiconductor do tipo *n* para produzir uma camada de oxido de silício. A junção

$pn$  é feita através da difusão de um semiconductor do tipo  $p$  em janelas abertas na camada de óxido por um processo litográfico fotossensível<sup>[57]</sup>

A **Figura 3** apresenta um desenho esquemático da seção transversal do *chip* de silício, onde são formadas as ilhas de semiconductor do tipo  $p$ . A geometria mostrada é típica de sensores da série S da Reticon.



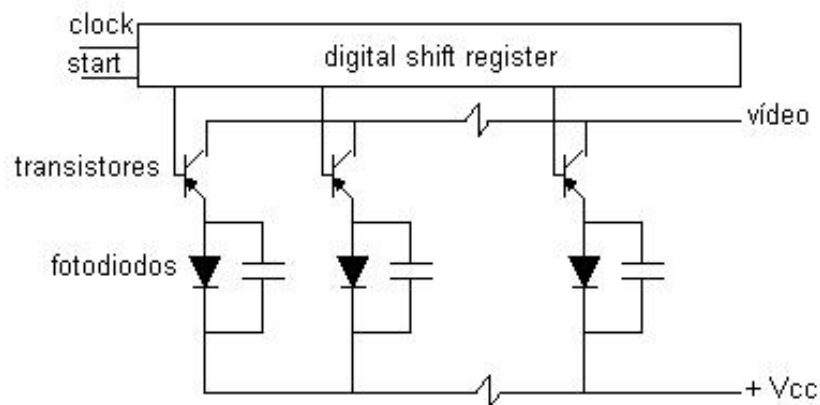
**Figura 3** - Diagrama de um *chip* de silício usado nos detectores de arranjo de fotodiodos.

Os PDAs são encontrados na forma de um circuito integrado, que contém, além dos próprios sensores (fotodiodos), as placas eletrônicas necessárias para leitura da resposta do detector. São encontrados no comércio arranjos de 256, 512, 1024, 2048 e 4096 fotodiodos.

Em um PDA, os fotodiodos são reversamente polarizados, fazendo com que cada fotodiodo comporte-se como um pequeno capacitor<sup>[57]</sup>. Os fótons absorvidos pela região semicondutora do tipo  $n$  ou do tipo  $p$ , se possuírem energia suficiente, podem produzir transportadores de carga que são atraídos pelos pólos do fotodiodo reversamente polarizado. Os elétrons migram para o terminal positivo (substrato do tipo  $n$ ) e as lacunas são atraídas para o terminal

negativo (ilhas do tipo  $p$ ). Como resultado desse fluxo, o potencial reverso do fotodiodo decresce com o tempo, descarregando os pequenos capacitores.

Transportadores de carga produzidos termicamente também provocam a descarga dos capacitores. A corrente gerada termicamente, chamada de corrente de escuro, pode ser minimizada através do resfriamento do arranjo de fotodiodos. Mantendo-se a corrente de escuro em níveis baixos, o capacitor formado pelo fotodiodo reversamente polarizado descarrega-se proporcionalmente à potência luminosa incidente e ao tempo de exposição à radiação<sup>[58]</sup>. Um esquema simplificado do circuito de um arranjo de fotodiodos é mostrado na **Figura 4**. O capacitor colocado em paralelo com cada fotodiodo é uma representação da capacitância da junção  $pn$ , e não de um componente do circuito.

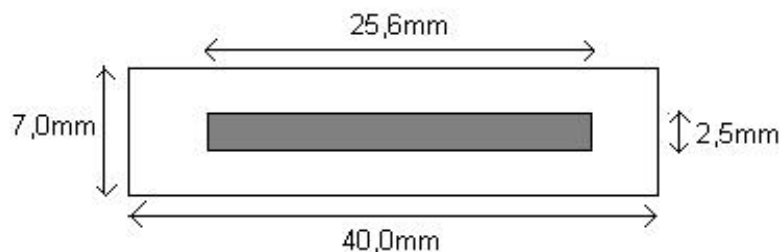


**Figura 4** - Esquema simplificado do circuito de um arranjo de fotodiodos

Na operação de um PDA, são necessários um pulso de *start* e um sinal de *clock*. O pulso de *start* é aplicado ao *digital shift register*, que o transfere para seus sucessivos *flip-flops* a cada pulso de *clock*. Os pulsos são também aplicados

à base de cada chave, transistor, à medida que vão de um *flip-flop* para outro. Quando um transistor é endereçado, o fotodiodo associado a ele é totalmente recarregado ao seu potencial de polarização reversa e a corrente que flui através do fotodiodo e do transistor aparece na saída de vídeo. O tempo de integração é definido como o tempo entre dois pulsos de *start* consecutivos. Como se pode concluir por esta descrição, o processo de leitura dos fotodiodos é sequencial, embora a detecção da radiação seja simultânea.

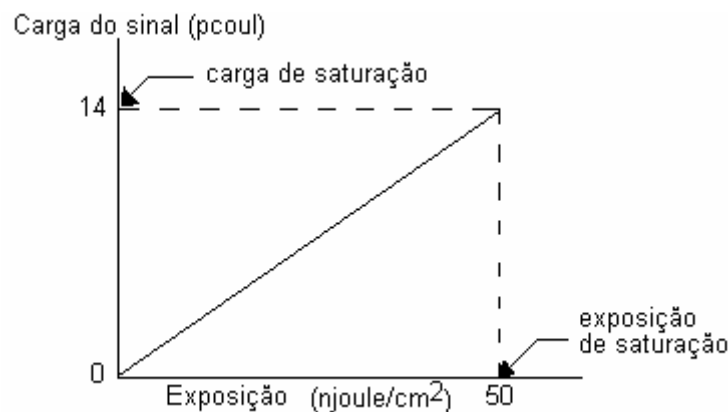
O PDA RL1024SAQ da EG&G Reticom é montado em um *chip* de 22 pinos e tem as dimensões apresentadas no esquema da **Figura 5**. Ele é selado com janela de quartzo e sua resposta espectral vai de 200 a 1000nm.



**Figura 5** - Dimensões do arranjo de fotodiodos RL1024SAQ da Reticon

A **Figura 6** mostra a carga de saída do PDA RL1024SAQ em função da exposição a 750nm<sup>[59]</sup>. A exposição em njoules/cm<sup>2</sup> é calculada multiplicando-se a intensidade da luz em  $\mu\text{watt}/\text{cm}^2$  pelo tempo de integração em milisegundos. A carga varia linearmente com a exposição, até a saturação (carga de 14 pcoul para a exposição de 50njoules/cm<sup>2</sup>). A sensibilidade, definida como a razão entre a carga de saturação e a exposição de saturação, varia com o comprimento de onda, sendo máxima em 750nm, onde tem um valor de  $2,8 \times 10^{-4}$  coul/joule/cm<sup>2</sup>.

A eficiência quântica, obtida dividindo-se a sensibilidade pela área de cada sensor e multiplicado pela energia por fóton, é de 75% a 750nm. A corrente de escuro típica de um PDA é de 2pA, medida a 25<sup>0</sup>C e com 25 milisegundos de integração.

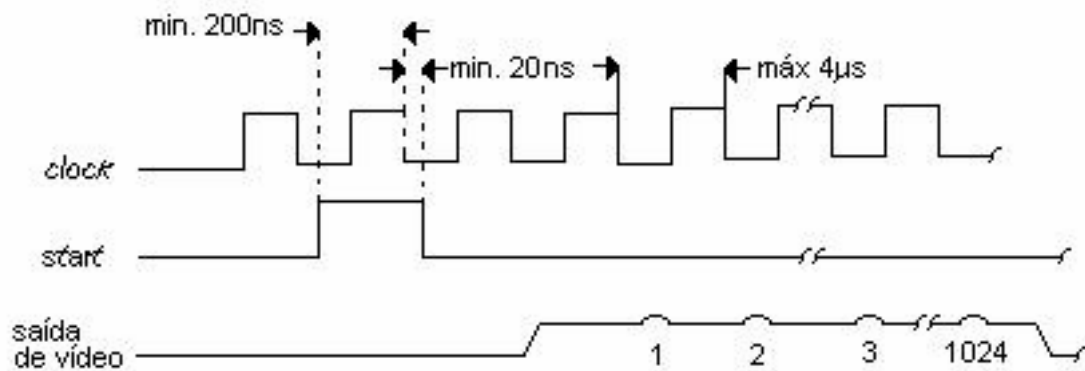


**Figura 6** - Variação da carga do sinal do PDA com a exposição em 750 nm.

Os sinais de vídeo gerados pelo PDA são processados analogicamente por duas placas eletrônicas de circuito impresso, a placa mãe RC1000 e a placa satélite RC1001, também fornecidas pela Reticon. A placa RC1000 tem dimensões de 20cm x 10cm e a placa satélite RC1001, onde é montado o PDA RL1024SAQ, tem dimensões de 10cm x 5cm e possui uma abertura localizada na parte inferior do PDA, de forma a facilitar o acoplamento de um sistema de refrigeração.

A placa mãe RC1000 possui um sistema temporizador interno completo que permite a operação do PDA sem qualquer sinal temporizador externo fornecido pelo usuário. O PDA aceita sinais de *start* e *clock* externos se os *jumpers* existentes na RC1000 forem posicionados de forma a impedir o acesso do oscilador de frequência e dos contadores de integração internos. De acordo com as informações do fabricante, o número mínimo de ciclos de *clock* entre

pulsos de *start* deve ser igual ao número de fotodiodos do arranjo (1024) mais quatro<sup>[60]</sup>. Na **Figura 7** é mostrado um diagrama esquematizado de tempo dos pulsos de *clock*, *start* e de saída de vídeo do PDA RL1024SQA.

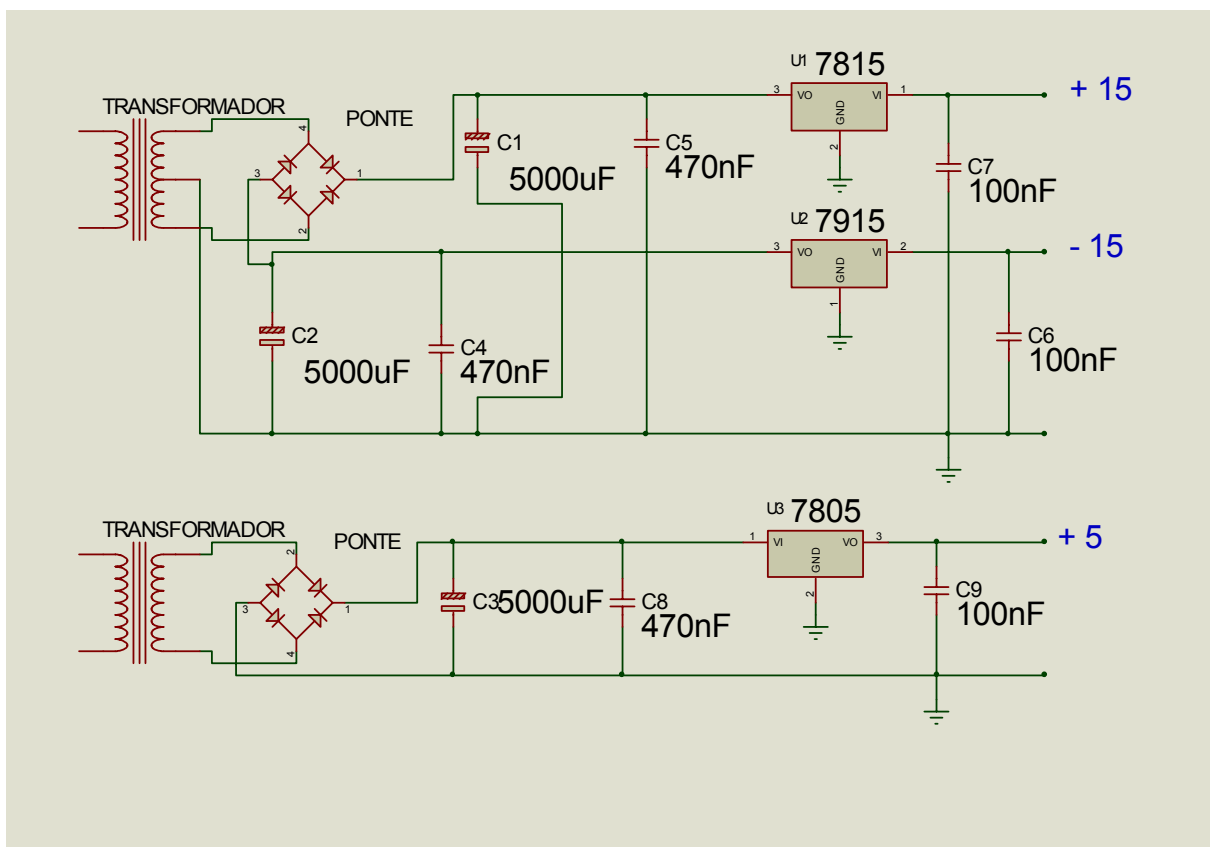


**Figura 7** - Diagrama de tempo dos pulsos de *clock*, *start* e de saída de vídeo do PDA.

No nosso trabalho os sinais de *start* e *clock* foram gerados externamente por *software*, facilitando o procedimento de sincronização e seleção dos tempos de integração.

Como descrito anteriormente, os fotodiodos são endereçados seqüencialmente a cada pulso de *clock* e a carga necessária para recarregá-los é apresentada na saída de vídeo (**Figura 7**). O processo de chaveamento gera sinais transientes (ruídos) que também aparecem na saída de vídeo. Com o objetivo de eliminar esses ruídos, o PDA RL1024SAQ da Reticon utiliza dois arranjos de fotodiodos idênticos que são acessados simultaneamente. Um arranjo, denominado *ativo*, é exposto à luz, enquanto o outro arranjo, conhecido como *dimmi*, é mantido no escuro. Os sinais transientes são eliminados pela leitura diferencial dos sinais dos dois arranjos.

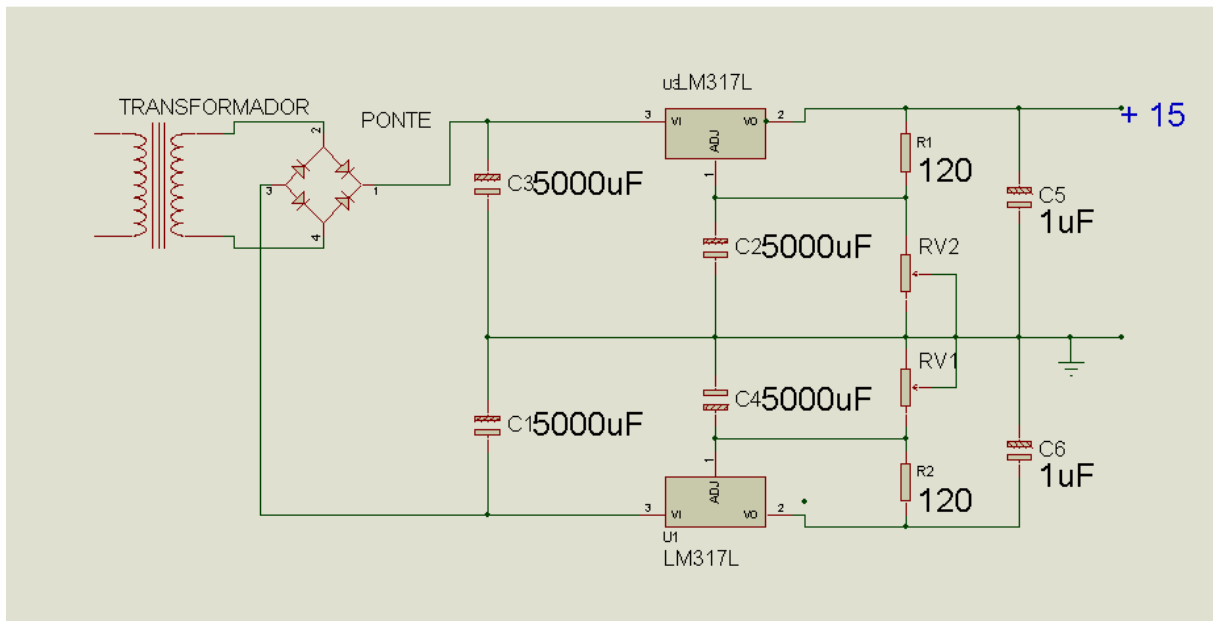
As placas controladoras RC1000 e RC1001 devem ser alimentadas com tensões de +5V, +15V e -15V. Para minimizar ruído, o fabricante sugere que as tensões das seções analógica e digital sejam fornecidas por diferentes fontes. As **Figuras 8 e 9** apresentam os circuitos das fontes construídas para a alimentação das seções analógica e digital das placas.



**Figura 8** - Circuito da fonte de alimentação da seção digital das placas RC1000 e RC1001.

As tensões de alimentação para a seção analógica são mais críticas e sua ondulação, de acordo com as recomendações da Reticon, não deve ser superior a 1mV pico a pico. As duas fontes foram montadas na mesma caixa de alumínio, separadas por uma placa também de alumínio.





**Figura 9** - Circuito da fonte de alimentação da seção analógica das placas RC1000 e RC1001.

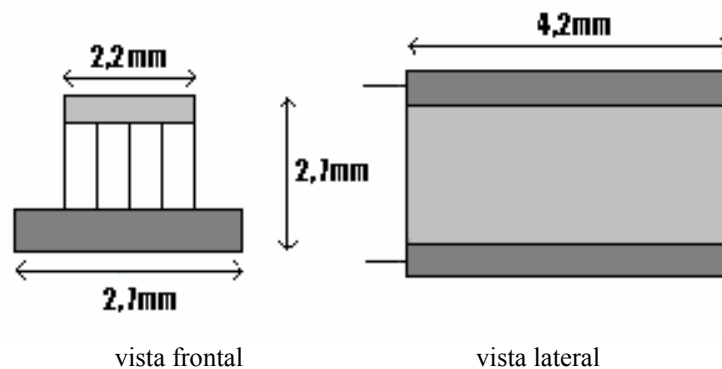
### II.1.3.1 - O sistema de Refrigeração do PDA

A corrente de escuro do arranjo linear de fotodiodos é dependente da temperatura. Uma redução de aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$  na temperatura reduz a corrente de escuro à metade<sup>[59]</sup>. Para minimizar a corrente de escuro do PDA e permitir a utilização de tempos de integração da ordem de segundos acoplamos ao arranjo de fotodiodos um sistema de refrigeração baseado em elementos *Peltier*, que são semicondutores termoelétricos que trabalham pelo efeito *Peltier*<sup>[61]</sup>.

Em 1834, J. C. A. Peltier descobriu que a passagem de uma corrente elétrica através de uma junção de dois condutores não similares pode tanto resfriar quanto aquecer a junção, dependendo da direção da corrente. A velocidade de geração ou absorção de calor é proporcional à intensidade da

corrente e à temperatura da junção. Os dispositivos *Peltier* comerciais consistem em muitos destes pares conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Semicondutores dopados do tipo *p* e do tipo *n* formam os elementos do par e são soldados por fios de cobre. Faces de cerâmica isolam termicamente os fios conectores das superfícies externas. Se o dispositivo é conectado a uma fonte de corrente contínua, o calor é absorvido em uma das faces, resfriando-a, enquanto que, na outra face, o calor é expelido. Em suma, o *peltier* transfere calor de uma face para outra.

Foram utilizados neste trabalho quatro *peltiers*, adquiridos na RS Components International, com as dimensões e características apresentadas na **Figura 10** e no **Quadro II.1**. Estes *peltiers* foram ligados em série e adaptados na parte inferior do PDA, como descrito mais adiante.

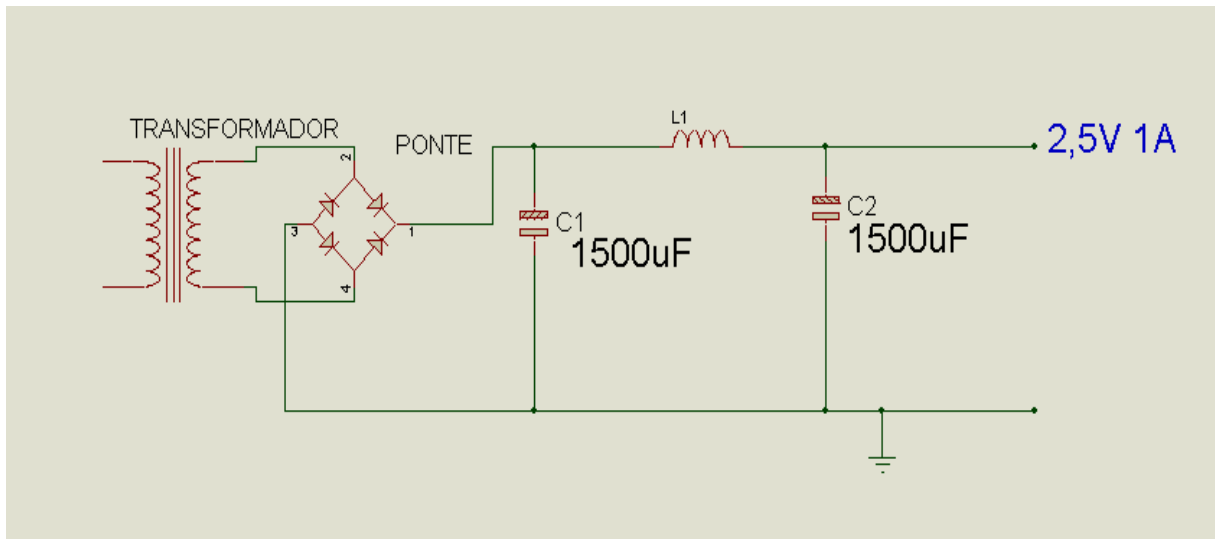


**Figura 10** - Elemento *peltier* (RS 618-718)..

**Quadro II.1** - Características dos elementos *peltier* RS618-718

Parâmetro	Valor
Diferença de temperatura máxima	67 °C
Corrente máxima	1,2 A
Voltagem máxima	0,48 V
Capacidade de bombeamento de calor	0,32 W
Faixa de temperatura	-150 °C a +110 °C

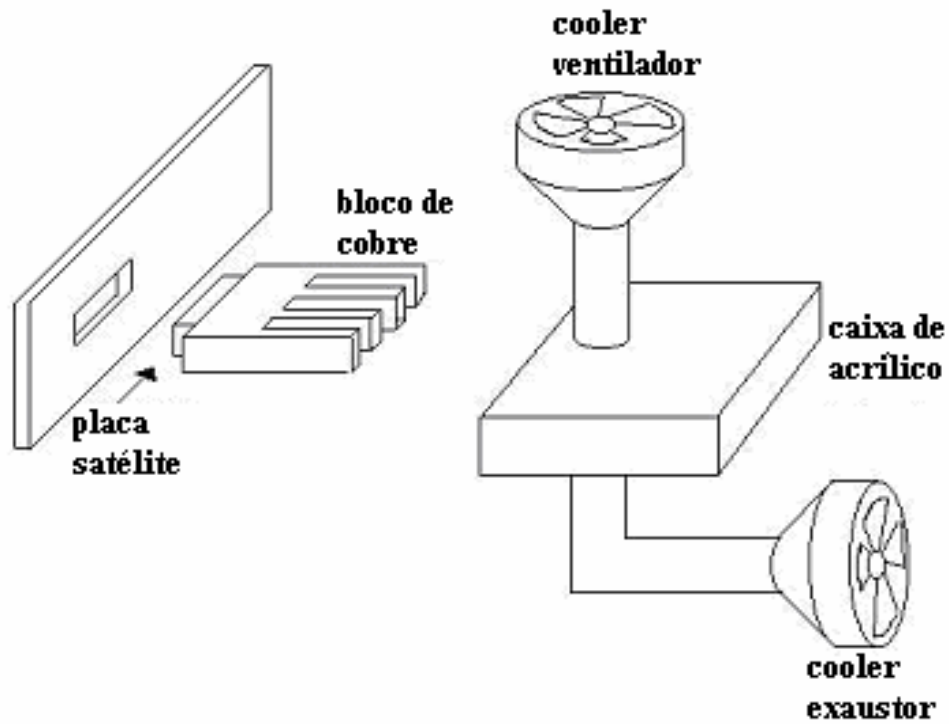
O circuito da fonte de alimentação construída para fornecer corrente de cerca de 1A aos elementos *peltier* é mostrado na **Figura 11**.



**Figura 11** - Fonte de alimentação dos elementos *peltier*.

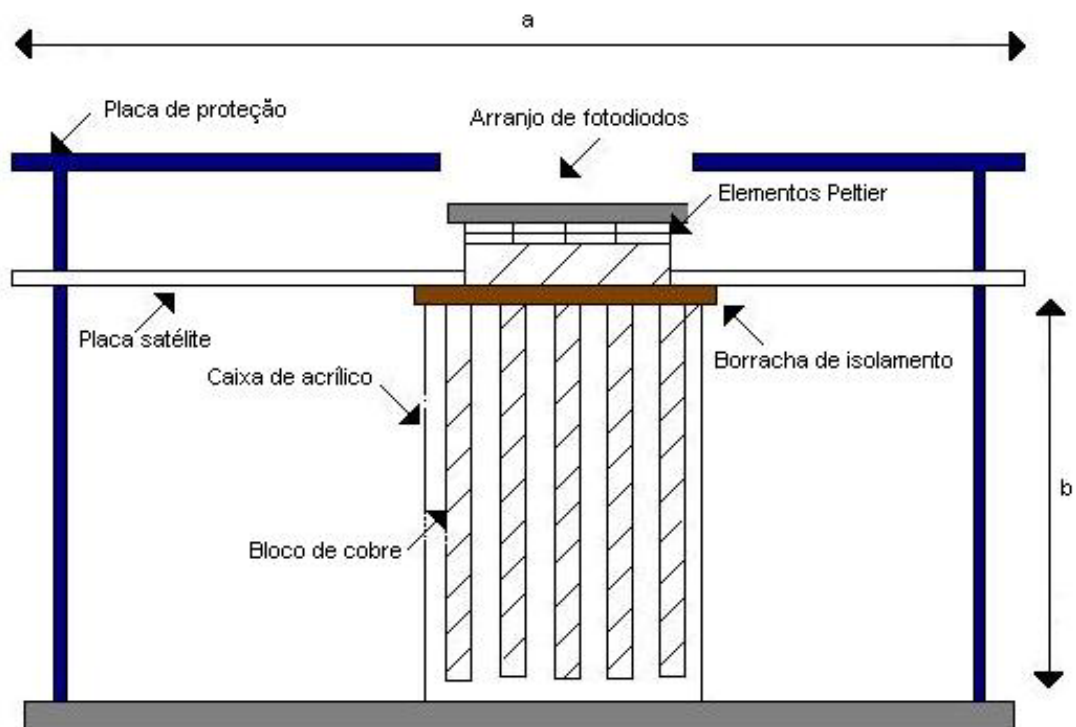
O calor da face quente dos *peltier* é dissipado através de um sistema trocador de calor, que consiste de um bloco de cobre com aletas, posto em contato com a face quente. O bloco está montado no interior de uma caixa de acrílico por onde há circulação de ar, produzido por dois pequenos ventiladores (“coolers” de microcomputador) como mostrado na **Figura 12**. O ventilador inferior atua com exaustor.

Os *peltier* são pressionados contra a parte inferior do PDA pelo trocador de calor, como pode ser observado em uma vista superior mostrado na **Figura 13**. Entre o PDA e os *peltier*, e também entre esses últimos e o bloco de cobre, foi colocada uma pasta térmica com o objetivo de ajudar na fixação dos dispositivos *peltier* e assegurar um bom contato térmico.



**Figura 12** - Esquema do sistema trocador de calor do PDA.

Esse sistema de refrigeração permitiu uma redução média da intensidade do sinal do *background* de aproximadamente 35%.

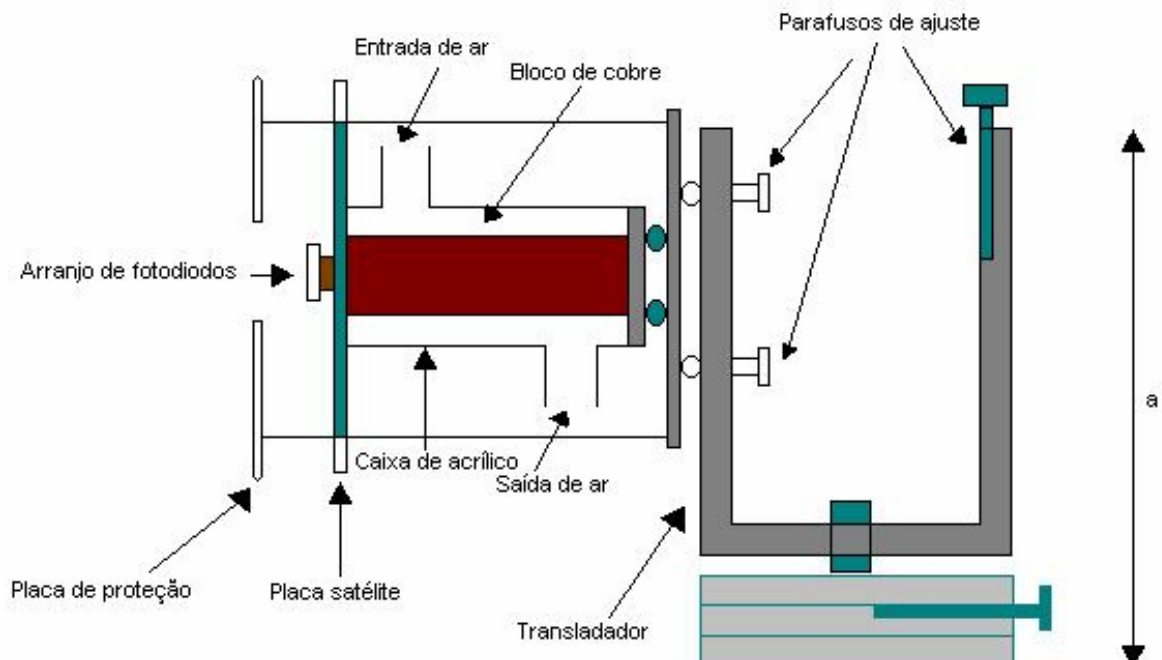


**Figura 13** - Vista superior do sistema de refrigeração.  $a = 10\text{cm}$ ,  $b = 8\text{cm}$

### II.1.3.2 - Montagem do PDA e seu Sistema Refrigeração no Transladador

A placa satélite contendo o PDA e o seu sistema de refrigeração foram montados em um suporte transladador XYZ, que permite a movimentação do conjunto em deslocamentos micrométricos. Esta movimentação é necessária para ajustar a posição do detector em relação ao foco do dispersor. Em frente ao PDA foi colocada uma placa de proteção para evitar danos durante o ajuste do foco. A **Figura 14** mostra uma vista lateral do PDA - sistema de refrigeração - transladador XYZ.

O transladador contendo a placa satélite com o PDA e o seu sistema de refrigeração foram colocados dentro de uma caixa de alumínio pintada de preto com dimensões 21cm de largura, 40cm de altura e 30cm de profundidade.



**Figura 14** - Vista lateral do transladador xyz e do conjunto trocador de calor.  $a = 13\text{cm}$ .

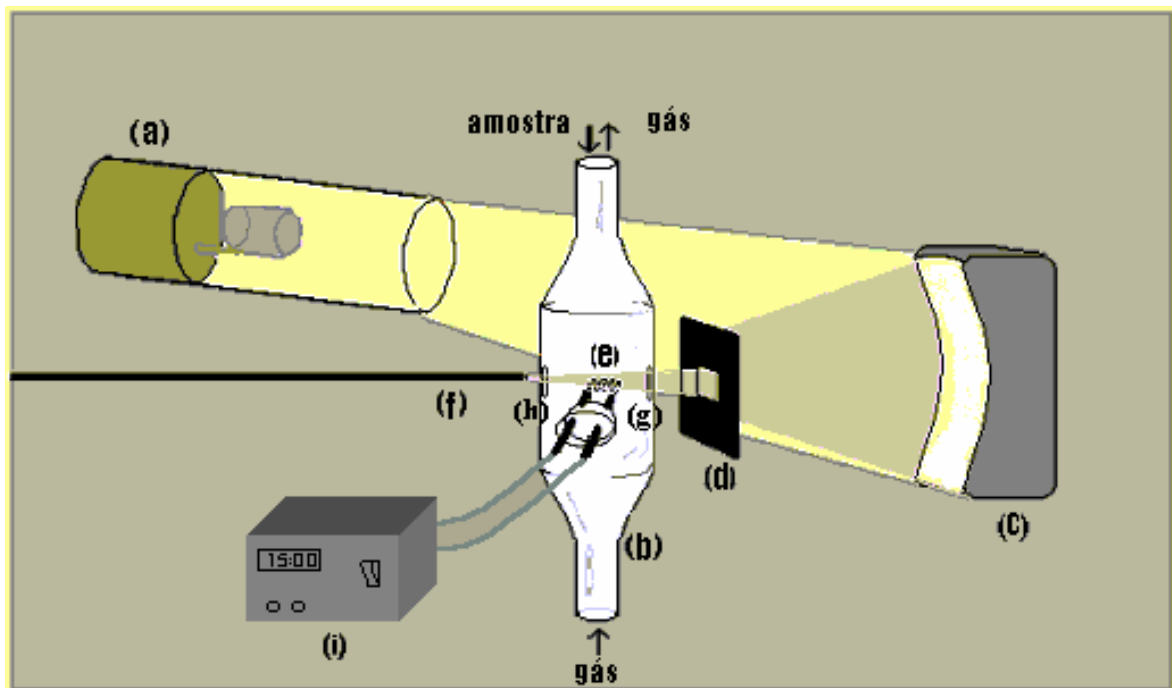
Uma fotografia do módulo de multidetecção é mostrada na **Figura15**.



**Figura 15** - Fotografia do módulo de multidetecção.

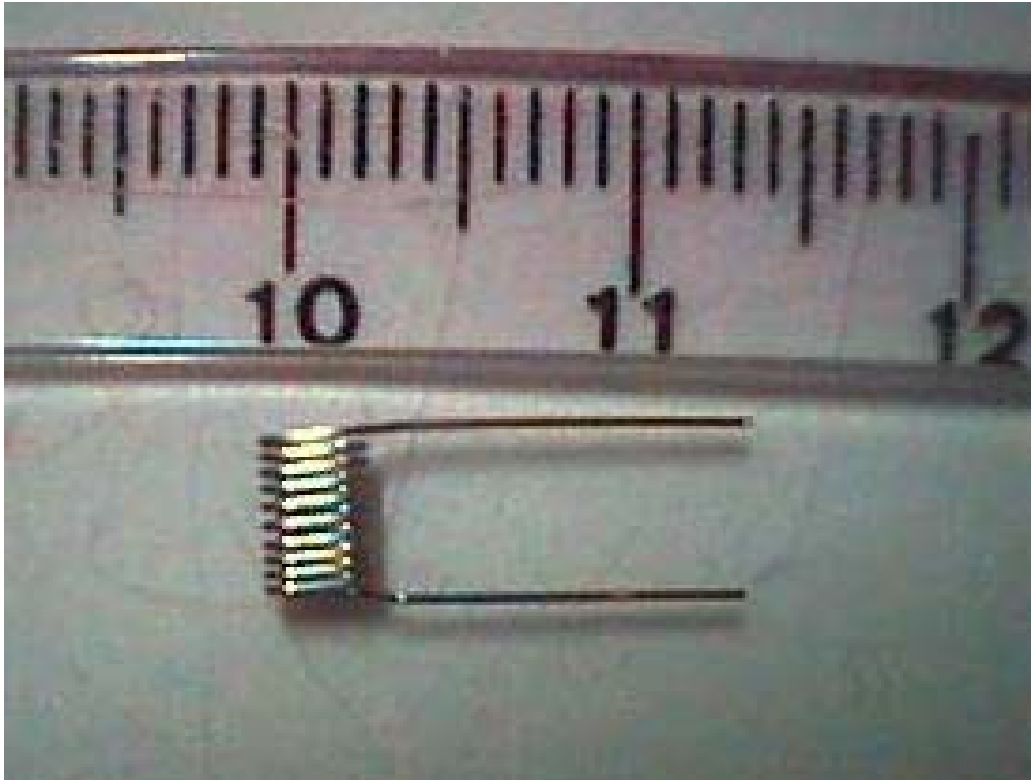
## II.2 - O Módulo de Atomização Eletrotérmica

Uma visão simplificada do módulo de atomização eletrotérmica é apresentada na **Figura 16**.



**Figura 16** - Diagrama do módulo de atomização Eletrotérmica. (a) lâmpada de catodo oco; (b) cela de atomização; (c) espelho côncavo; (d) janela do anteparo; (e) filamento de tungstênio; (f) fibra óptica; (g) janela de entrada e (h) janela de saída do cilindro; (i) fonte do filamento de tungstênio.

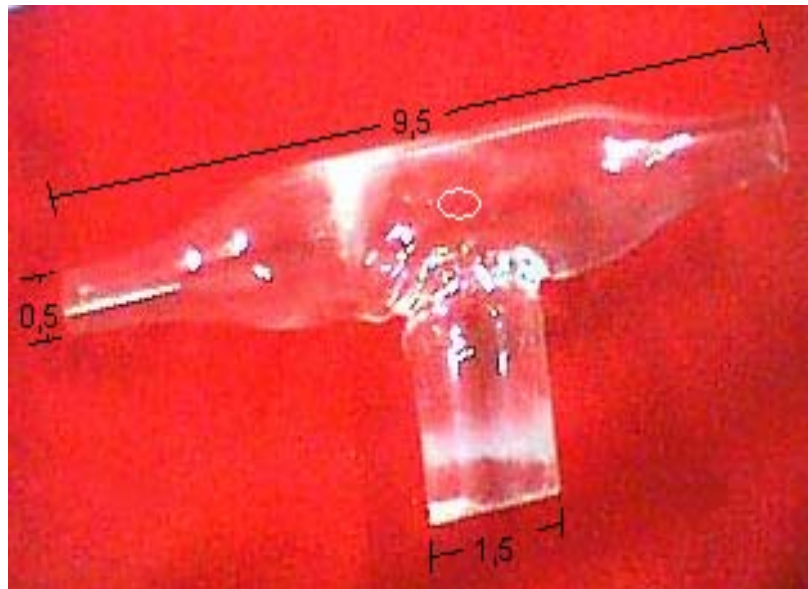
O filamento de tungstênio (150w, 0,109g) utilizado como forno de atomização é o mesmo usado em lâmpadas OSRAM de retroprojetores. Uma fotografia do filamento utilizado é mostrado na **Figura 17**.



**Figura 17** - filamento de Tungstênio.

O filamento de tungstênio foi adaptado a uma cela cilíndrica de vidro, estreitada como gargalo de uma garrafa comum em suas duas extremidades superior e inferior (**Figura 16**). A introdução da amostra no filamento é feita pela extremidade superior e do gás de purga/proteção do filamento (mistura 90% argônio + 10% hidrogênio) com uma vazão de cerca de 0,7L/min pela extremidade inferior. No modo de medida da absorção atômica, o feixe proveniente da lâmpada de cátodo oco, operada com a fonte de alimentação de um espectrômetro Perkin Elmer 503, é colimado por um espelho côncavo com distância focal de aproximadamente 12cm; passa por uma janela de um anteparo

com uma fenda retangular de 3 mm x 4 mm, colocado entre o espelho e o cilindro de vidro para reduzir a radiação excedente na extremidade da fibra óptica; penetra o cilindro de vidro por uma janela circular de entrada com 5 mm de diâmetro; tangencia o filamento a uma altura máxima de 3mm onde normalmente encontra-se a nuvem atômica dos elementos; e, antes de atingir a fibra óptica do módulo de detecção, passa por uma janela circular de saída, também com 5 mm de diâmetro. Maiores detalhes do cilindro de vidro é mostrado na **Figura 18**.



**Figura 18** - Cilindro de vidro do módulo de atomização. Dados em cm.

### II.2.1 - Adaptação do Filamento de Tungstênio ao Cilindro de Vidro

A **Figura 19** mostra como o filamento de tungstênio é adaptado ao cilindro de vidro.



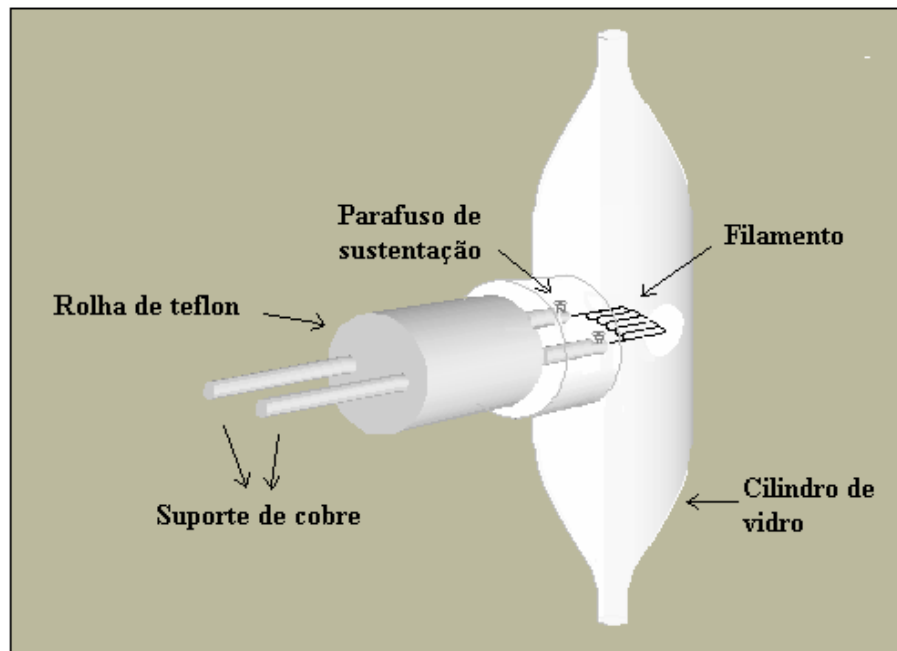


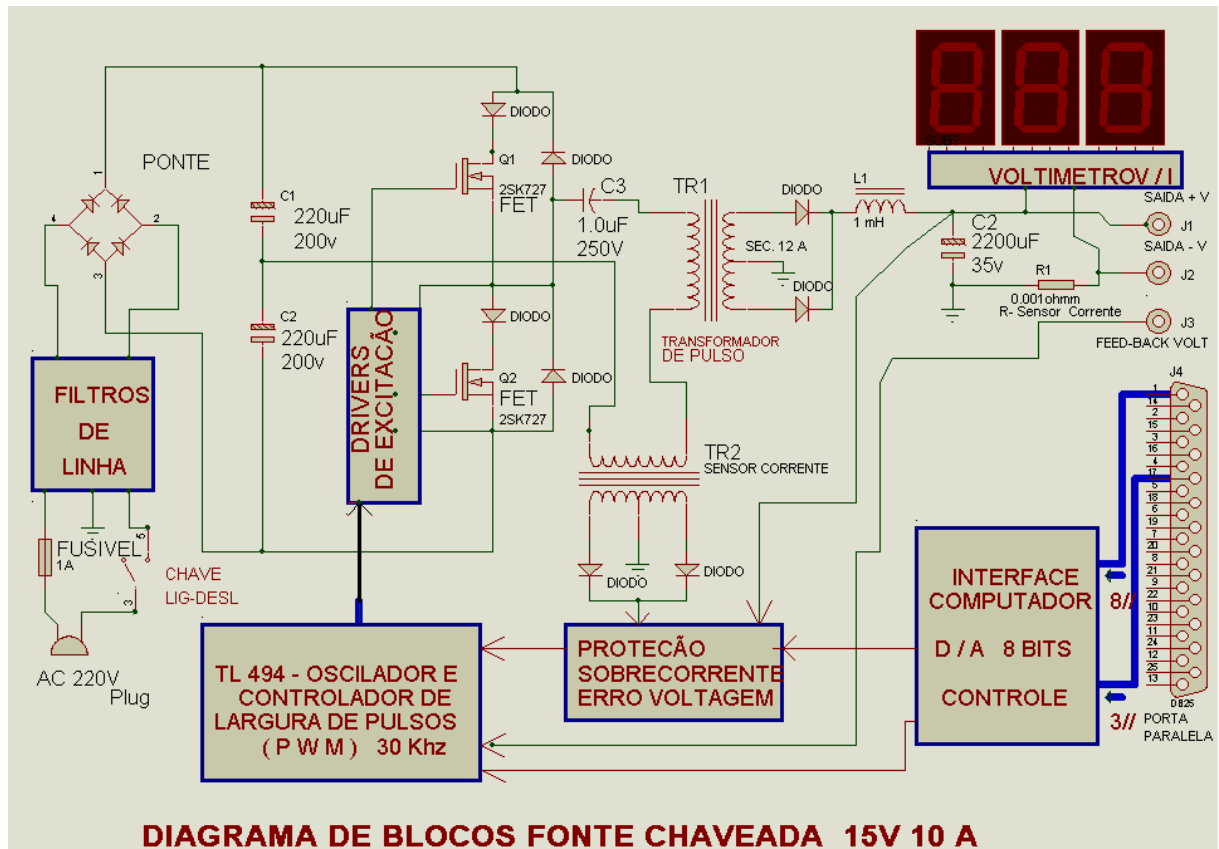
Figura 19 - Adaptação do filamento ao cilindro de vidro.

## II.2.2 - Fonte de Alimentação do Filamento de Tungstênio

Para o funcionamento do forno de atomização foi construída uma fonte de alimentação chaveada controlada via porta paralela do microcomputador. Uma imagem frontal da fonte de alimentação é mostrada na **Figura 20** e o circuito eletrônico desta fonte é mostrado na **Figura 21**.



Figura 20 - Imagem frontal da fonte de alimentação do filamento de tungstênio



**Figura 21** - Circuito eletrônico da fonte de alimentação do filamento de tungstênio.

A fonte especialmente construída para o TCAAS desenvolvido possui circuitos que são responsáveis pelo chaveamento, potência, controle digital e proteção do circuito. No seu circuito, existe um conversor D/A de oito bits que é necessário para conversão dos sinais digitais, produzidos na saída paralela LPT, em sinais analógicos. Sua faixa de operação é de 0 a 15V com uma resolução dada pela relação  $15V/256 \text{ bytes} = 0,0586V$ . Existe no seu painel frontal (**Figura 20**) um display digital para que o operador possa acompanhar pelo mostrador a tensão aplicada. Seu controle é totalmente dirigido por meio do software.

Como se pode observar na **Figura 21**, a fonte possui boa estabilidade pois a mesma tem um conjunto de filtros de linha na etapa de retificação. O chaveamento é produzido por meio de transistores usado como drivers de excitação, a potência da fonte é regulada pela largura dos pulsos produzidos pelo **TL 494**. A fonte possui também um sistema de proteção que a desativa em caso de curto ou anomalias no circuito. Seu controle é totalmente digital por meio de um D/A de oito bits (**DAC 0800**).

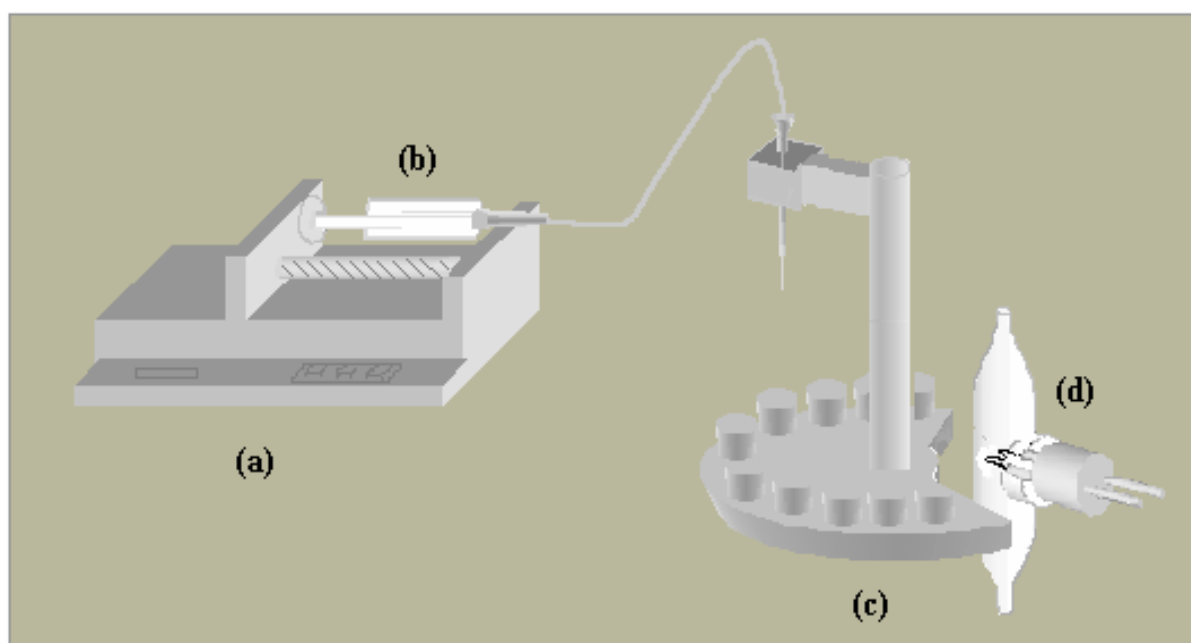
### II.2.3 - Amostrador Automático do Módulo de Atomização

Para a introdução da amostra no filamento de tungstênio foi construído um amostrador automático, cuja imagem é mostrada na **Figura 22**. O amostrador automático possui 10 posições de amostragem onde são alojados os recipientes que receberão as amostras ou as misturas de calibração provenientes do preparador de misturas/amostrador detalhado mais adiante.



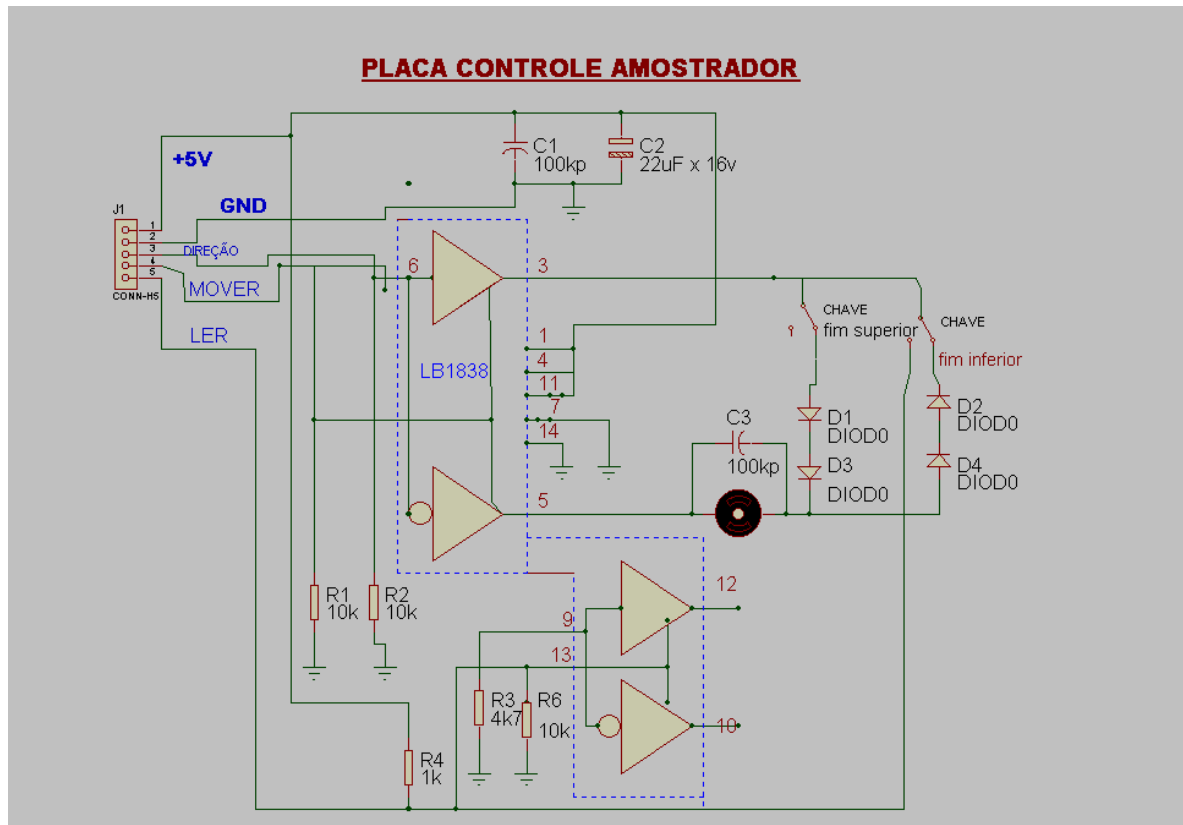
**Figura 22** - Amostrador automático: (a) agulha, (b) depósitos e (c) alavanca amostradora.

Ele foi construído em acrílico e alumínio e tem dois motores que são responsáveis pelo movimento rotacional e vertical da alavanca de amostragem. Na ponta da haste amostradora existe uma agulha proveniente de uma seringa hipodérmica conectada a uma bomba pistão por meio de um tubo de teflon. Esta conexão pode ser entendida claramente observando a montagem mostrada na **Figura 23**.



**Figura 23** - Conexão da bomba seringa ao amostrador automático. (a) bomba pistão; (b) seringa de vidro; (c) amostrador automático; (d) cela de atomização.

A bomba pistão da Cole-Parmer, série 74900, é usada para aspiração e bombeamento das soluções de análise. A bomba pistão é controlada por microcomputador via porta COM 2. Já o amostrador automático é controlado pelo microcomputador através de uma interface *homemade* descrita mais adiante. Os circuitos eletrônicos dos motores responsáveis pelo movimento vertical e rotacional são mostrados respectivamente nas **Figura 24** e **Figura 25**.



**Figura 24** - Circuito eletrônico do motor responsável pelo movimento vertical do amostrador automático do módulo de atomização.

O movimento vertical do amostrador é iniciado pelo envio por microcomputador de um bit indicando a direção do movimento e um pulso start iniciando sua movimentação. Um motor DC é responsável por esta movimentação e seu acionamento é feito por meio de um “driver” (CI **LB1838**). O motor é automaticamente desabilitado ao fim de cada posição por meio de chaves que marcam o fim das posições superior e inferior da alavanca amostradora.

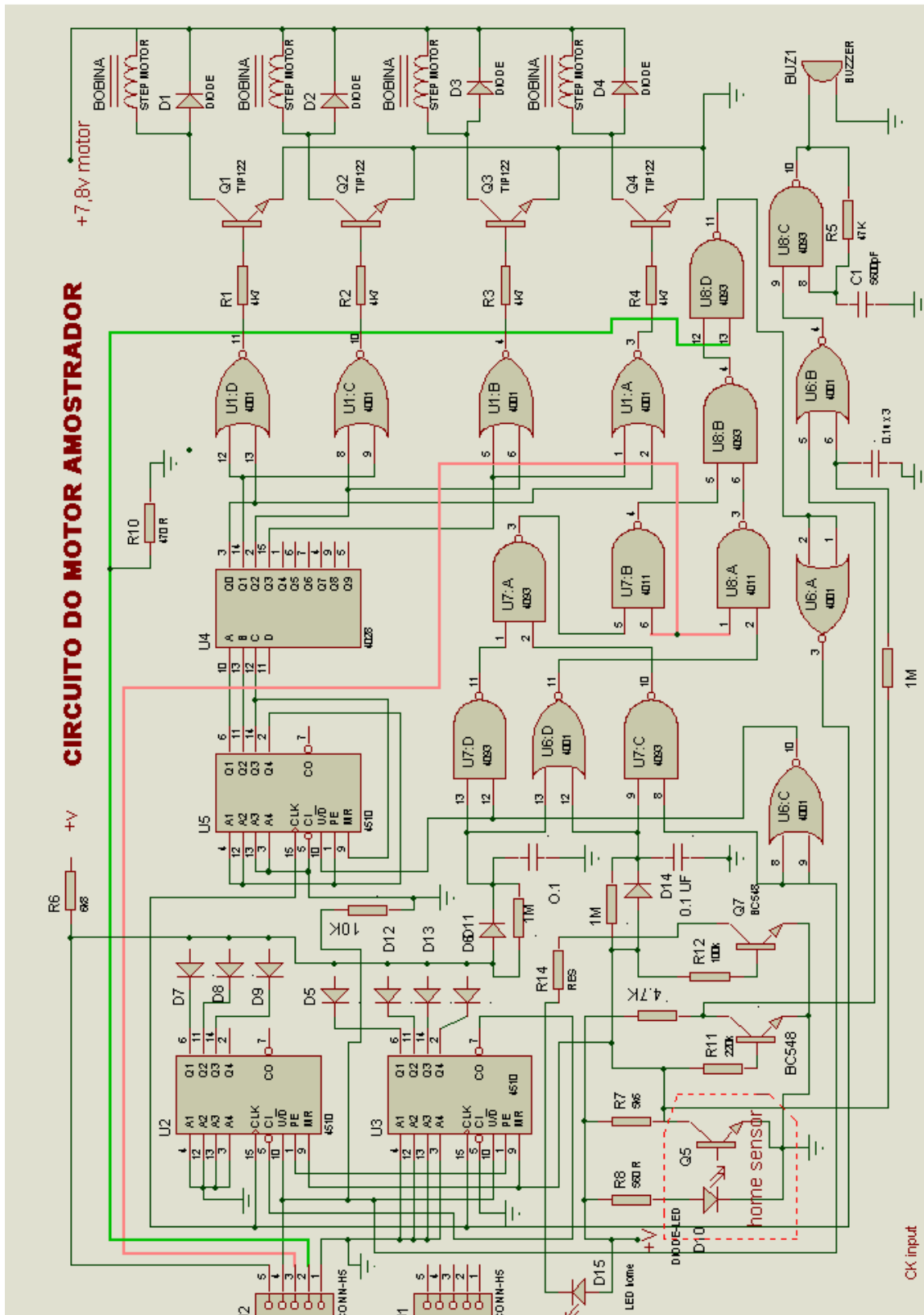


Figura 25 - Circuito eletrônico do motor responsável pelo movimento rotacional do amostrador automático do módulo de atomização.

No circuito de controle do movimento rotacional, o motor de passos é acionado pelos drivers produzidos pelos transistores **TIP 122**. O braço amostrador é movimentado pelo envio de um sinal do microcomputador o que gera os pulsos para seu acionamento a partir da combinação de portas lógicas (**CI 4001, CI 4093**). O motor possui uma posição de referência que é produzida no circuito a partir de uma chave ótica colocada em uma posição estratégica. A posição relativa do braço amostrador é determinada por um conjunto de contadores ascendentes e descendentes de pulsos (**CI 4510**), que enviam sinal desabilitando o motor caso o número de pulsos ultrapassem os limites permitidos pelas posições existentes. Um decodificador foi usado para identificação das posições (**CI 4026**).

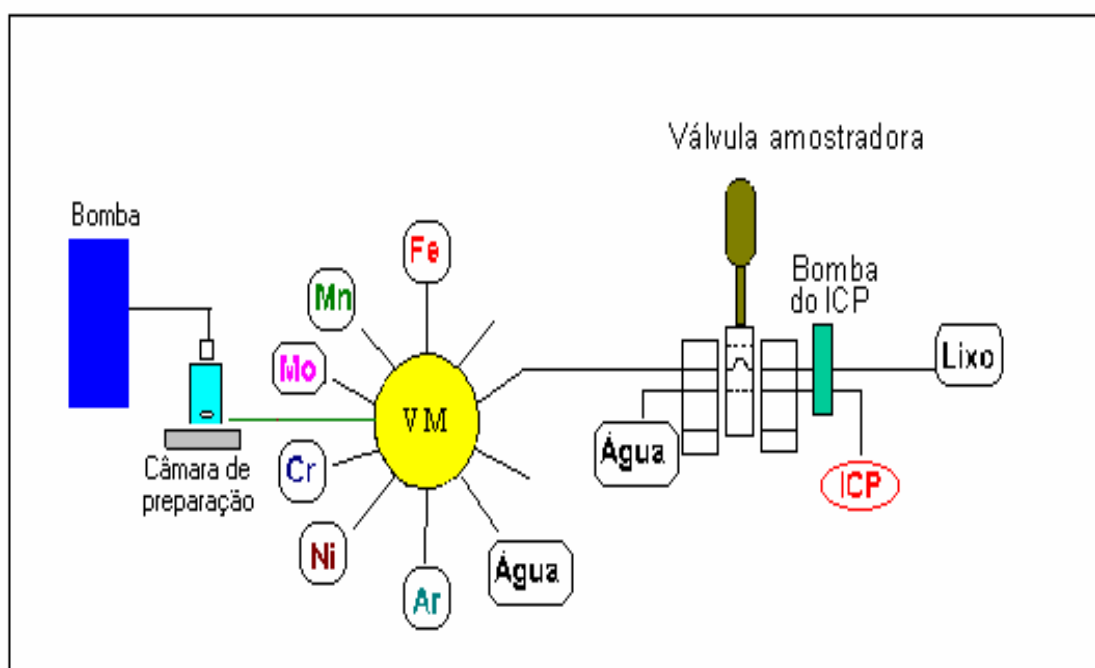
### **II.3 - Módulo de Preparação de Misturas Padrão e Amostragem**

Para este projeto, foi também desenvolvido um módulo automático de preparação de misturas padrão de calibração e de amostragem. Este módulo foi acoplado a um ICP-OES seqüencial de marca Spectro (modelo Spectroflame) da Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco-ITEP em Recife e testado na preparação de misturas padrão de calibração contendo Fe, Mn, Cr, Ni e Mo. Entretanto, ele não foi acoplado ao módulo de atomização do TCAAS como planejado, porque neste trabalho foi realizada apenas uma análise univariada (vide **Capítulo 3 - Resultados e Discussão**). Se uma análise

multivariada fosse realizada, justificaria a necessidade do acoplamento deste dispositivo para uma maior automação do instrumento desenvolvido.

As soluções estoque dos elementos individuais (Ni, Mn, Cr, Mo, Fe), de concentração 1000mg/L, foram preparadas a partir de diluições de ampolas Titrisol (Merck). As soluções de trabalho foram preparadas por adequadas diluições destas soluções estoques. Soluções padrão de amostras certificadas multielemento para o ICP-OAES (Merck) foram usados para checagem das curvas de calibração univariadas. Em todas as etapas foi utilizada água recém purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore) e ácidos de grau analítico ou Suprapur (Merck).

O módulo de preparação das misturas padrão de calibração e de amostragem encontra-se esquematizado na **Figura 26**.



**Figura 26** - Esquema do módulo automático de preparação das misturas padrão de calibração



Como mostrado na **Figura 26**, empregou-se uma válvula multiposição, VM (Cheminert, NCR 0137) com 10 canais de entrada e 1 canal de saída. Dos 10 canais de entrada, 5 canais foram conectados às soluções padrão unielementares com concentrações adequadas de cada elemento (Fe, Mn, Cr, Ni e Mo), 2 canais não foram conectados e 3 canais restantes foram conectados respectivamente à água, a uma válvula amostradora FIA (um injetor proporcional) e ao ar. O canal de saída da válvula multiposição foi conectado a uma câmara de preparação de misturas de calibração, confeccionada em Teflon.

A homogeneização da mistura de calibração é obtida na câmara de preparação empregando um agitador magnético e uma barra magnética colocado no interior da câmara.

Uma bomba peristáltica ISMATEC, modelo IPC, foi utilizada para aspirar as soluções dos metais, água e ar para câmara de preparação e para bombear as misturas de calibração preparadas ou amostra para o injetor proporcional. Após encher o *loop* e injeção, a zona de amostra ou de mistura de padrão de calibração injetada é aspirada em direção ao ICP-OES, usando a própria bomba peristáltica deste instrumento.

Para o acoplamento do módulo de preparação de mistura e amostragem ao módulo de atomização seria necessário simplesmente conectar este dispositivo ao amostrador automático do módulo de atomização, em lugar de acoplá-lo a válvula FIA como no caso da **Figura 26**.

### II.3.1 - Preparação de Misturas Padrão de Calibração e Amostragem

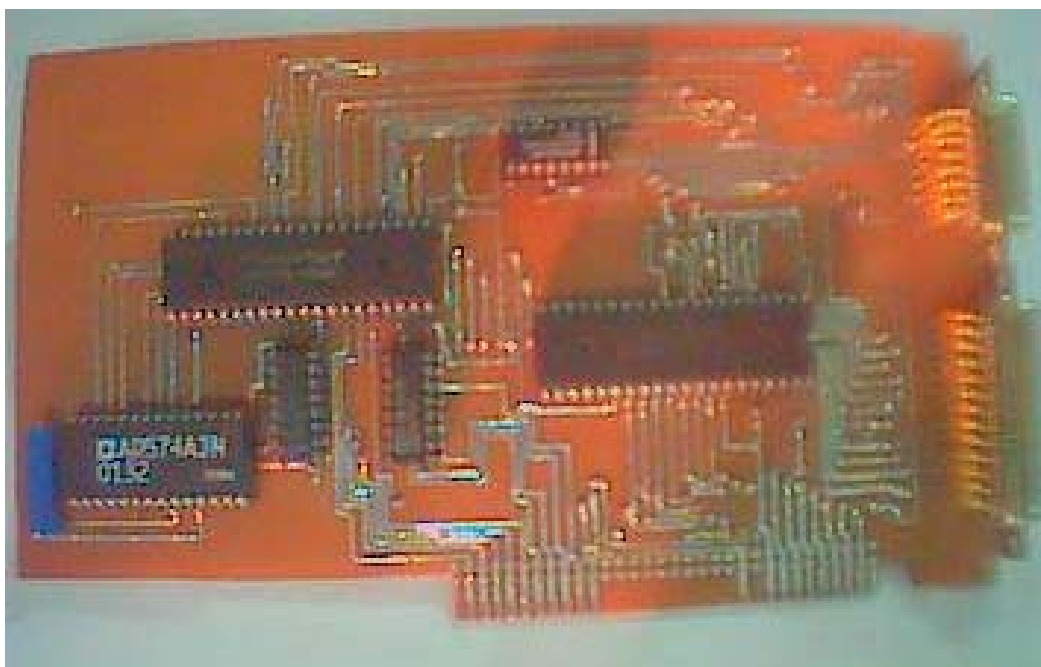
No modo de preparação de misturas padrão de calibração, a bomba peristáltica funciona inicialmente no sentido de aspirar por um tempo pré-determinado cada solução unielementar para a câmara de preparação. Uma vez conhecida a vazão de aspiração, esse tempo de abertura dos canais da VM para cada solução unielementar é definido via software e está associado com o volume adicionado de cada solução e, conseqüentemente, a concentração dos elementos na mistura padrão de calibração. Ao final da aspiração das soluções unielementares e do volume de água necessário para se atingir uma diluição desejada, o ar é aspirado levando a mistura até a câmara onde, sob ação da agitação magnética, é obtida a homogeneização da mistura preparada.

Após a homogeneização, a direção de rotação da bomba é alterada por um comando do microcomputador e a mistura é bombeada em direção à válvula amostradora automática (válvula FIA), composta por um injetor proporcional contendo um *loop* de amostragem e um motor de passo acoplado. Após encher o *loop* de amostragem, a válvula amostradora é, então, acionada para introduzir o *loop* da amostra ou mistura padrão de calibração no fluido carregador (água), que transporta a zona da amostra ou mistura padrão de calibração injetada em direção ao detector. A válvula amostradora automática e o circuito eletrônico para controle e acionamento do motor de passo encontram-se descritos em detalhes na literatura<sup>[58]</sup>.

Neste trabalho, o módulo de preparação das misturas padrão de calibração e de amostragem foi utilizado apenas na preparação de misturas de calibração. Porém, caso fosse necessário uma amostragem com tratamento da amostra (diluição, acidificação, etc), a amostra e as soluções de tratamento seriam colocadas nos canais de entrada não conectados, aspiradas para câmara de preparação e depois a amostra adequadamente tratada seria bombeada para encher o *loop* do injetor proporcional.

#### II.4 - A interface *Homemade* do TCAAS

A interface de comunicação do microcomputador com os demais dispositivos do TCAAS foi construída no laboratório e é facilmente acoplada ao *slot* EISA do microcomputador. Ela é compatível com os microcomputadores da linha IBM-PC, AT286, Pentium I e superiores. Uma imagem da interface é mostrada na **Figura 27**.



**Figura 27** - Interface de comunicação *homemade* do TCAAS.

A interface de comunicação possui duas PPI's (do inglês: *Programmable Peripheral Interface*), um conversor analógico/digital (A/D), dois decodificadores e um multiplexador. A interface tem 8 canais de comunicação, o que permite a leitura de 8 dispositivos independentes, que são convertidos sequencialmente em sinais digitais disponíveis para microcomputador. A mesma interface também permite o controle de até 28 dispositivos externos dos quais alguns deles estão sendo usados para controle do amostrador automático. A interface pode ser conectada a qualquer instrumento, desde que seus sinais de saída estejam dentro da faixa de tensão de  $-5$  a  $+5V$ , aceita pelo conversor A/D.

A **Figura 28** mostra em detalhes o circuito eletrônico da interface construída.

A seguir é descrito sucintamente cada circuito integrado da interface:

**PPI (CI 8255)** - é responsável pelo envio de sinais de controle para os demais componentes da interface e também pela comunicação entre a interface e o microcomputador, através dos seus barramentos de dados e de endereços.

**A/D (CI 674)** - dispositivo responsável pela conversão de um sinal analógico, na faixa de  $\pm 5V$ , em um sinal digital de 12 bits. Tratando-se de um conversor de 12 bits para um intervalo de tensão de  $10V$ , os sinais analógicos são amostrados com uma precisão de  $2,44mV$ , correspondente ao bit menos significativo. O tempo de conversão, é de apenas  $20\mu s$ . Apesar de sua conversão ser bastante rápida, é necessário saber quando a mesma termina, para que não sejam lidos sinais digitalizados inexatos. Para isso, o conversor A/D envia um sinal de controle para a PPI sempre que a conversão é finalizada.

**Multiplexador (CI 4051)** - existe na interface um multiplexador analógico de oito entradas cuja função é permitir o controle de mais de um sinal pela interface. A escolha do sinal a ser convertido pelo A/D é feita por uma palavra de controle enviada ao multiplexador pela PPI.

**Decodificador de Endereços(CI 74LS138)** - este dispositivo é responsável pela habilitação individual de alguns dos componentes da interface (PPI e A/D), feita através do software a partir do envio de bytes específicos para cada dispositivo.

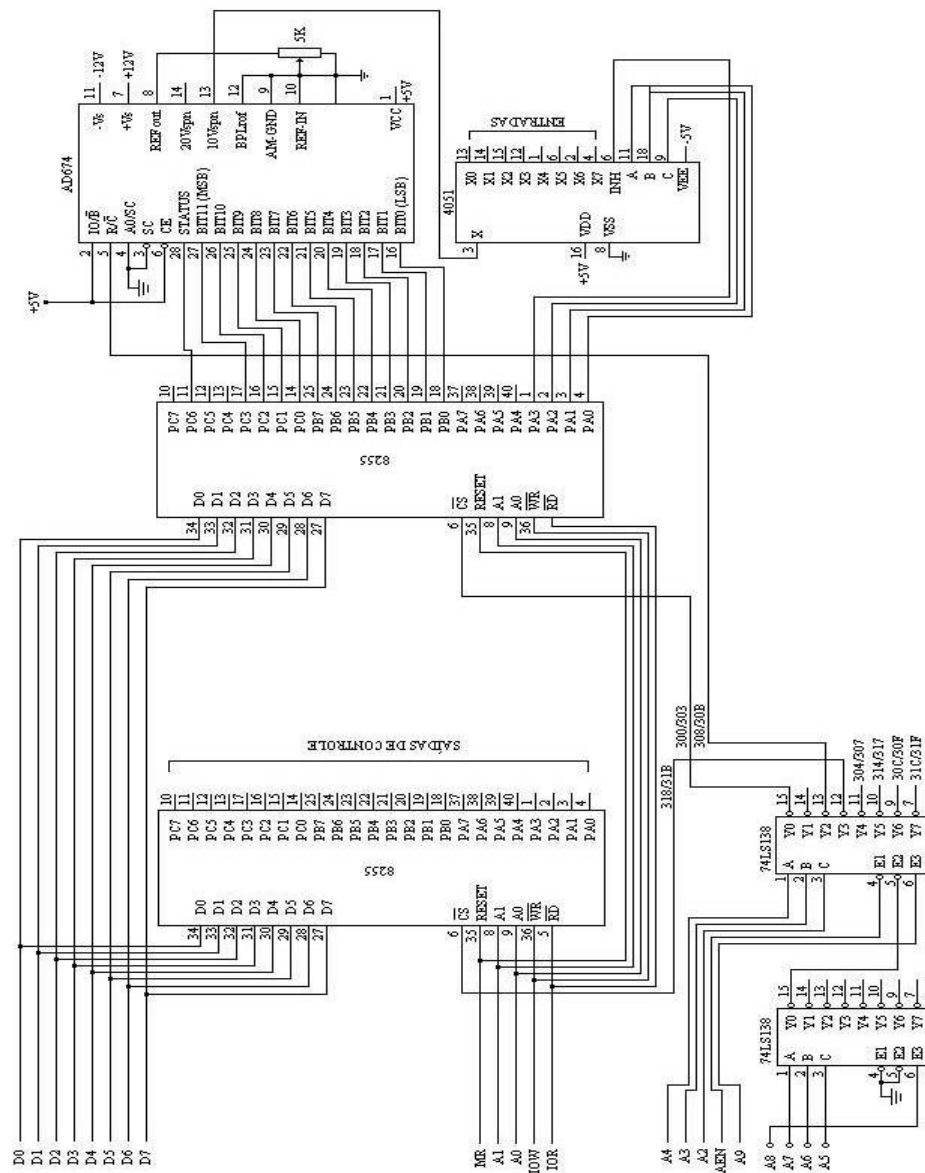


Figura 28 - Circuito Eletrônico da Interface *homemade*.

## II.5 - O *Software*

O *software* que controla o TCAAS desenvolvido foi escrito em linguagem de alto nível *Labview 5.1*. Entre várias tarefas, pode-se citar que o *software* gera os sinais de *start* e *clock* de controle das placas RC 1000 e RC 1001 do PDA, controla a fonte responsável pelo fornecimento das tensões no filamento de tungstênio, envia os sinais de controle do amostrador automático do módulo de atomização, faz a aquisição e armazenamento dos sinais, etc. Os sinais obtidos nas análises são gravados como arquivos TXT e podem ser consultados a qualquer momento pelo operador, bastando apenas, um *click* sobre um botão existente no painel principal. Um cursor existente no gráfico permite a varredura de todo o espectro, mostrando em um indicador o comprimento de onda e seu respectivo sinal.

Para tornar o *software* mais leve, o mesmo possui na sua estrutura um grupo de sub-programas que juntos controlam todo o TCAAS. Na **Figura 29** é mostrado o painel principal onde o operador define todos os parâmetros referentes à análise a ser realizada com o instrumento desenvolvido. Por exemplo, o analista define a posição da grade para ajuste no gráfico da janela espectral, o programa de aquecimento e a posição do amostrador onde se encontra a amostra a ser coletada e depositada sobre o filamento. A **Figura 30** mostra o diagrama contendo parte dos códigos gráficos do *software* do TCAAS que pode ser usado por um programador para acompanhar as rotinas de programação.

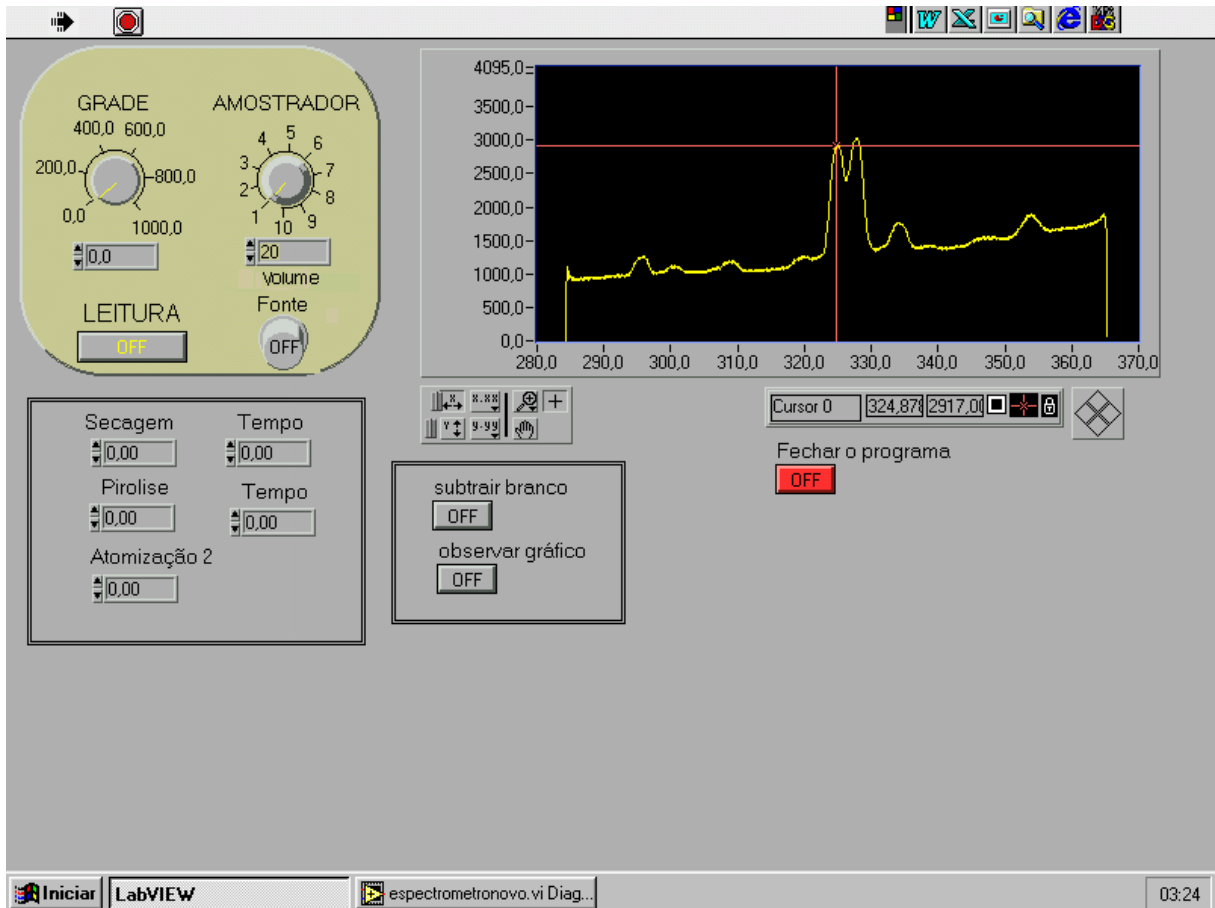


Figura 29 - Painel frontal do programa de controle e aquisição de sinais do TCAAS.

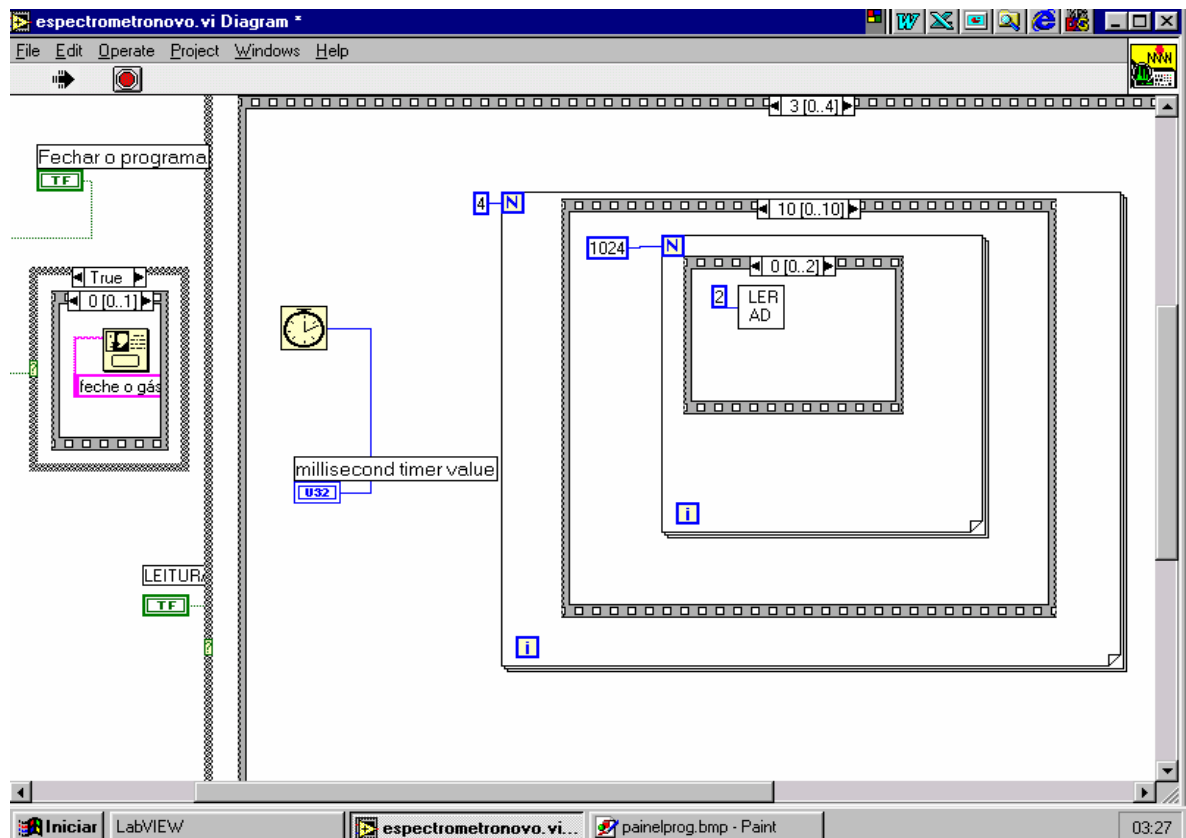
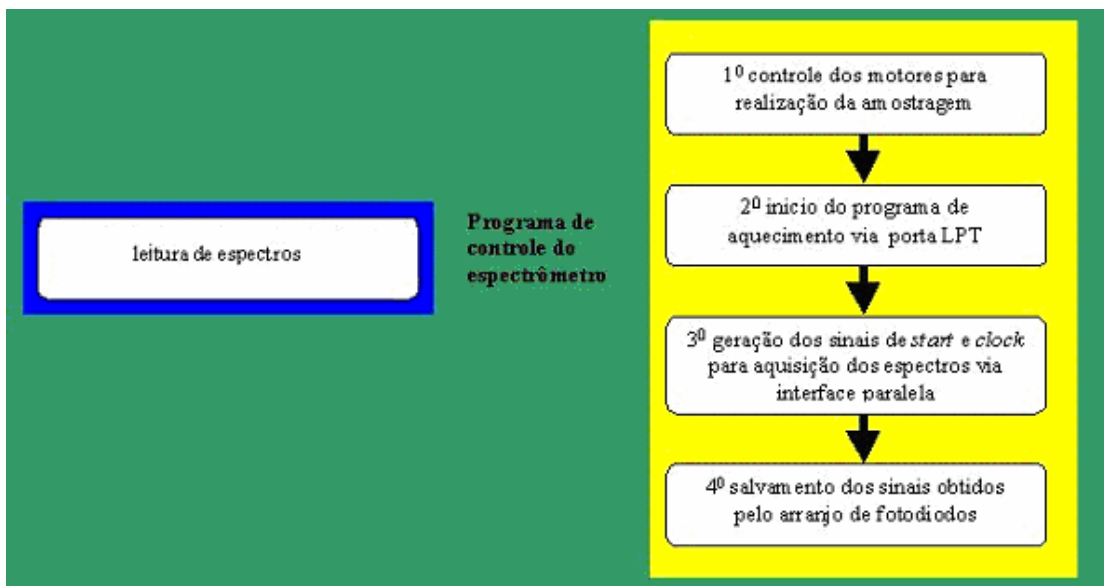


Figura 30 - Diagrama do código gráfico do software do TCAAS.

Um acompanhamento das rotinas realizadas pelo *software* pode ser feito a partir do diagrama apresentado na **Figura 31**.



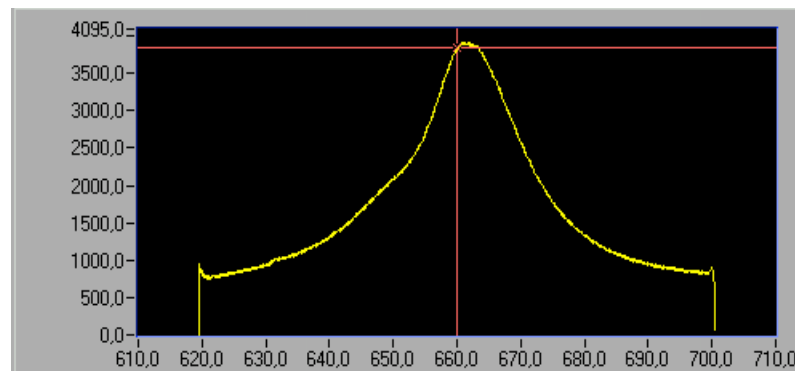
**Figura 31** - Diagrama esquemático do programa desenvolvido para o TCAAS.

## II.6 - Ajuste do foco

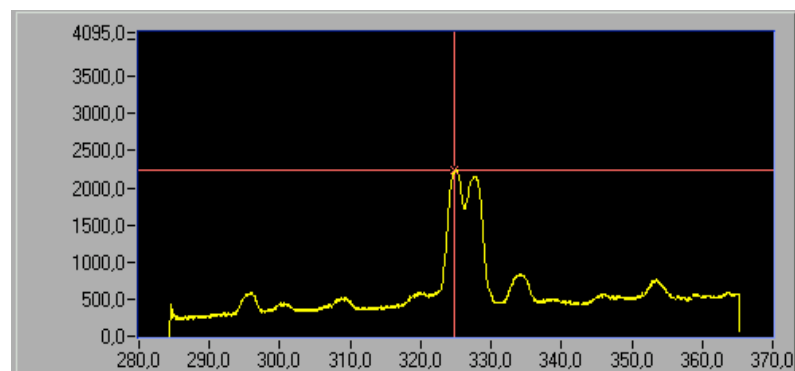
Para o ajuste inicial da posição do PDA em relação ao foco do sistema dispersor utilizou-se um LED (do inglês: *Light Emitting Diode*) do tipo laser (apontador luminoso de aulas, conhecido como laser) com comprimento de onda máximo em 660nm. O espectro deste LED laser foi medido *a priori* usando espectrômetro modelo S2000 da Ocean Optics. Durante o ajuste, a grade de difração (1200 ranhuras/nm) foi posicionada de forma que o comprimento de onda 660 nm fosse observado no centro do plano focal da saída. Isto é feito simplesmente girando-se uma pequena manivela existente na parte lateral do dispersor, até que o comprimento de onda selecionado seja apresentado em um mostrador. A placa satélite onde se encontra o arranjo de fotodiodos foi



movimentada através da rotação de parafusos de ajuste micrométrico do translador XYZ. Após cada pequeno deslocamento, observa-se o espectro da radiação emitida pelo laser a fim de ajustar o sinal obtido com relação ao diodo central do PDA como mostrado no gráfico da **Figura 32**. Um ajuste fino foi agora realizado de forma semelhante com uma lâmpada de catodo oco do elemento cobre, a qual possui duas linhas bem características (324,8 e 327,4nm). A calibração foi encerrada após se obter um pico no comprimento de onda de 324,8 nm com o valor máximo da intensidade sendo lido pelo fotodiodo de número 512 (fotodiodo central do PDA de 1024 fotodiodos) e pela confirmação do segundo pico em 327,4 nm (**Figura 33**).



**Figura 32** - Espectro do LED laser vermelho (660nm)



**Figura 33** - Espectro de emissão da lâmpada de catodo oco com máximo em 324,8nm

## II.7 - Calibração Ótica

A calibração ótica, cujo objetivo é encontrar a relação nm/diodo, foi feita para este sistema detector conforme procedimento descrito por Pimentel et al<sup>[62]</sup>. Para a grade de difração (grade com 1200ranhuras/mm) e o arranjo de fotodiodos utilizados (1024 fotodiodos), a faixa de comprimentos de onda coberta (a janela espectral) é de  $81\text{nm} = 0,0791\text{nm/diodo} \times 1024 \text{ fotodiodos}$ .

## II.8 - Parâmetros Controlados no TCAAS Desenvolvido

Os seguintes parâmetros devem ser informados, *via software*, durante a uma análise com o TCAAES:

- 1 - comprimento de onda central da janela espectral de trabalho (de 81 nm) que deve ser ajustado no monocromador;
- 2 - programa de aquecimento do filamento de tungstênio para o processo de atomização;
- 3 - o volume de amostragem;
- 4 - a posição da amostra ou solução de calibração no amostrador automático;

Depois de informado ao *software* o comprimento onda central da janela espectral de trabalho ajustada no dispersor, o programa encarrega-se de ajustar o espectro a ser registrado numa janela espectral de 81nm (40 nm maior e 40 nm menor do que o comprimento de onda central). O *software* também fará o controle do amostrador para realização da amostragem e o acionamento da fonte de atomização para a realização do programa de aquecimento definido pelo analista.

Durante a atomização, o *software* passa a controlar o sistema de detecção e a aquisição dos sinais espectrais. Antes da aquisição dos sinais espectrais, os fotodiodos são descarregados três vezes eliminando, assim, cargas residuais. Os sinais espectrais são adquiridos usando um tempo de integração de 1 segundo, tempo este que é definido como tempo em que o arranjo de fotodiodos fica exposto à radiação a ser medida.

## **II.9 - Procedimento de Medida com o TCAAS Desenvolvido**

Com todos os parâmetros definidos no *software* começa então o processo de análise. O amostrador automático dirige-se automaticamente para a posição onde se encontra a solução (amostra, solução padrão ou branco) cujo sinal será medido. A bomba seringa é acionada de forma a aspirar 10-20 microlitros da solução a ser depositada sobre o filamento. O amostrador dirige-se para o filamento e a bomba seringa é então acionada para o depositar o volume de amostra, branco ou solução padrão amostrado. Ao final do processo de amostragem, o *software* encarrega-se de acionar a fonte de alimentação do filamento de acordo com o programa de aquecimento pré-definido. Na etapa de atomização, os sinais de *start* e *clock* são gerados para a aquisição dos espectros. O processo de medida se encerra com o desarme da fonte de aquecimento e com a apresentação de um gráfico contendo os sinais obtidos com seus respectivos comprimentos de onda.

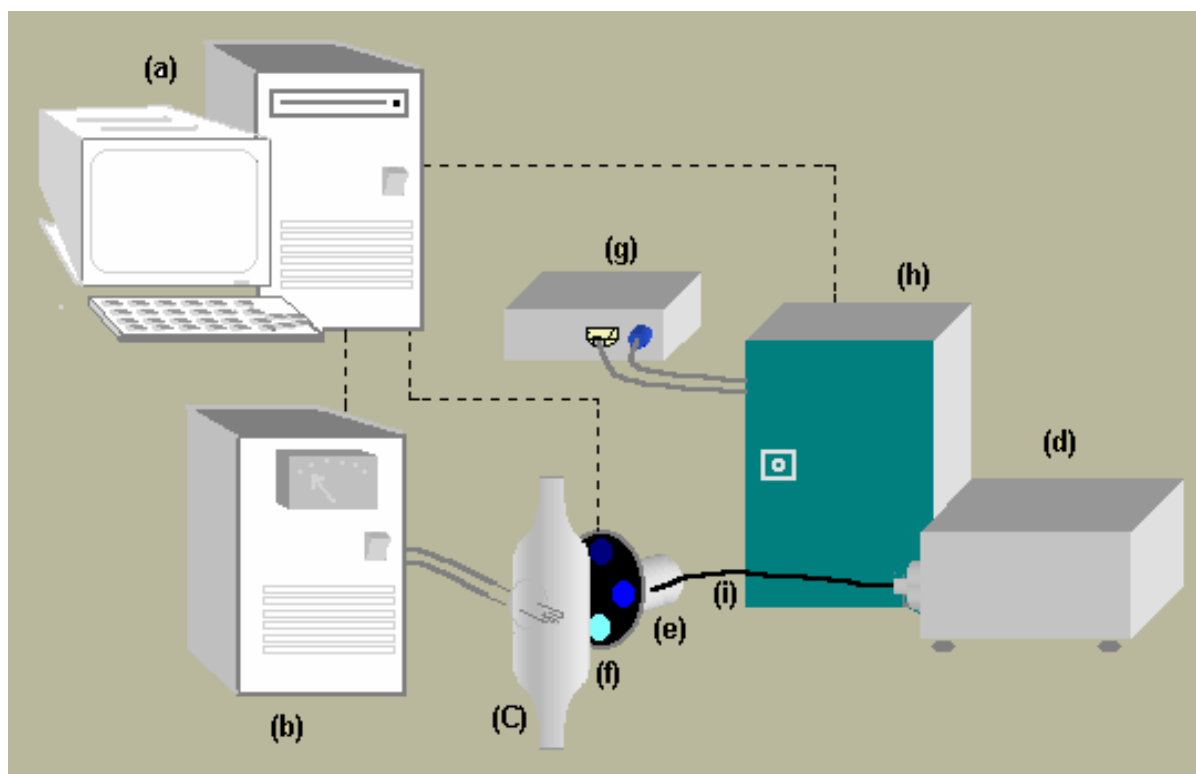
Para garantir a não contaminação das amostras, o amostrador automático fez sempre entre cada medida uma operação de limpeza da agulha do amostrador automático do módulo de atomização. Na operação de limpeza da agulha amostradora, o amostrador automático simplesmente aspira e descarta uma solução de limpeza (água) contida em um dos 10 recipientes do amostrador automático do módulo de atomização.

Entre cada medida um sinal do branco foi normalmente registrado. O sinal de branco foi obtido aplicando o mesmo programa de aquecimento, porém seu sinal é registrado depositando água ou um branco qualquer sobre o filamento.

CAPÍTULO III  
RESULTADOS E DISCUSSÃO

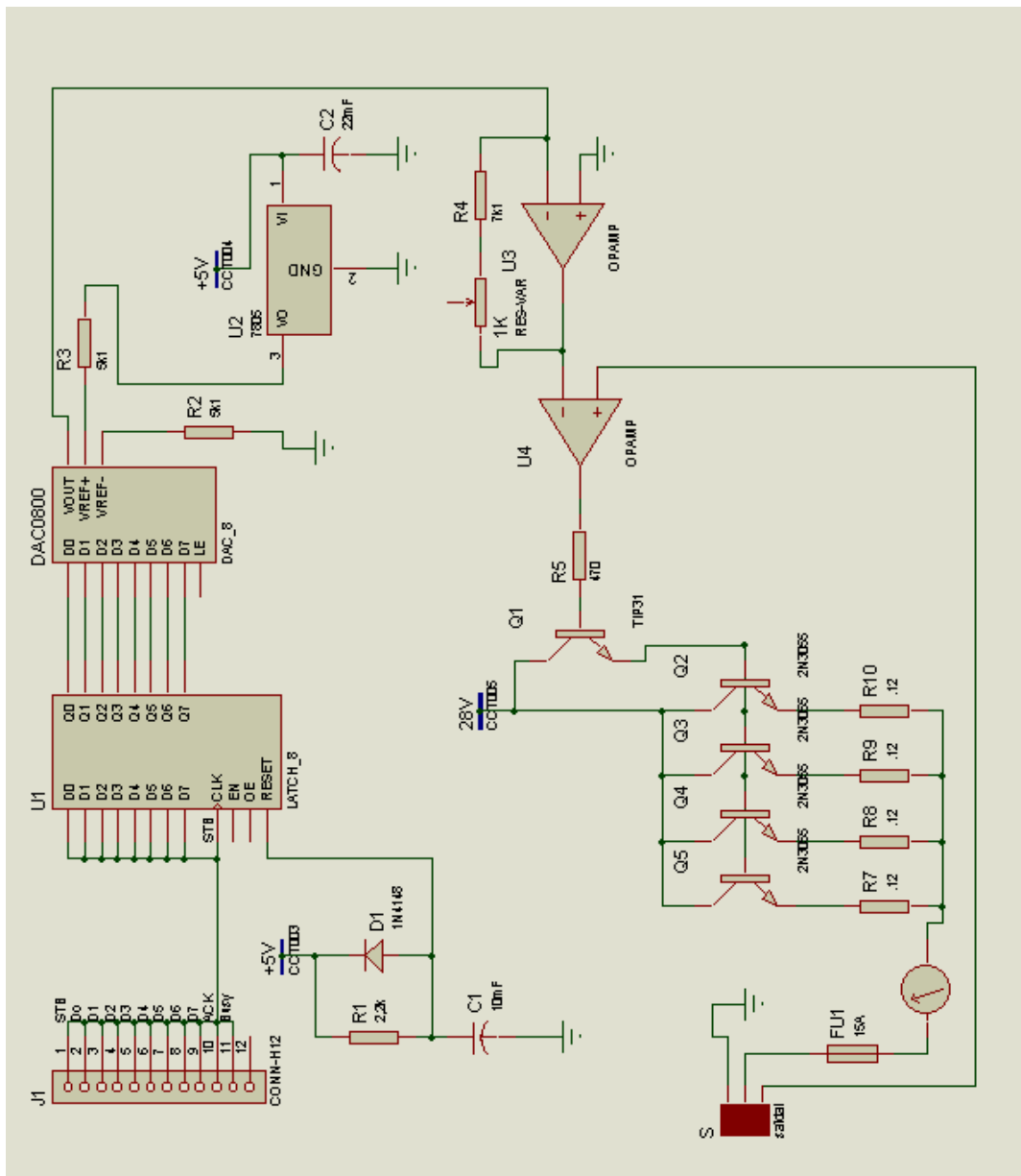
### III.1 - Protótipos Anteriores e Seus Problemas

O TCAAS apresentado no **Capítulo II – Materiais e Métodos** não foi o primeiro protótipo desenvolvido e sim o terceiro. O primeiro protótipo foi projetado com o intuito de realizar apenas medidas de emissão atômica. Ele usava o mesmo módulo de multidetecção do projeto atual, porém seu módulo de atomização tinha algumas diferenças: usava uma outra fonte de alimentação para atomização e uma outra cela de atomização construída em quartzo. Além disso, possuía um sistema de filtros de interferência para minimização de radiação de fundo do filamento de tungstênio. Um diagrama deste protótipo é mostrado na **Figura 34**.



**Figura 34** - Diagrama esquemático do primeiro protótipo do TCAAS. (a) microcomputador, (b) fonte de alimentação para atomização, (c) cilindro de quartzo, (d) monocromador, (e) motor de passos, (f) tambor de filtros ópticos, (g) fonte de alimentação dos elementos Peltier e do PDA (h) detector PDA e (i) fibra óptica.

A fonte de alimentação deste protótipo foi construída em um gabinete de microcomputador e seu controle era feito via microcomputador através da porta LPT. O circuito eletrônico é apresentado na **Figura 35**. Esta fonte foi descartada por ser relativamente grande (usava um transformador de 15V e 15A que pesava em torno de 5Kg) e porque o seu circuito eletrônico não apresentava proteção contra possíveis curtos e sobrecargas. Esta falta de proteção causava freqüentes danos e paradas para manutenção desta fonte de alimentação.



**Figura 35** - Circuito eletrônico da fonte de atomização para o primeiro protótipo.

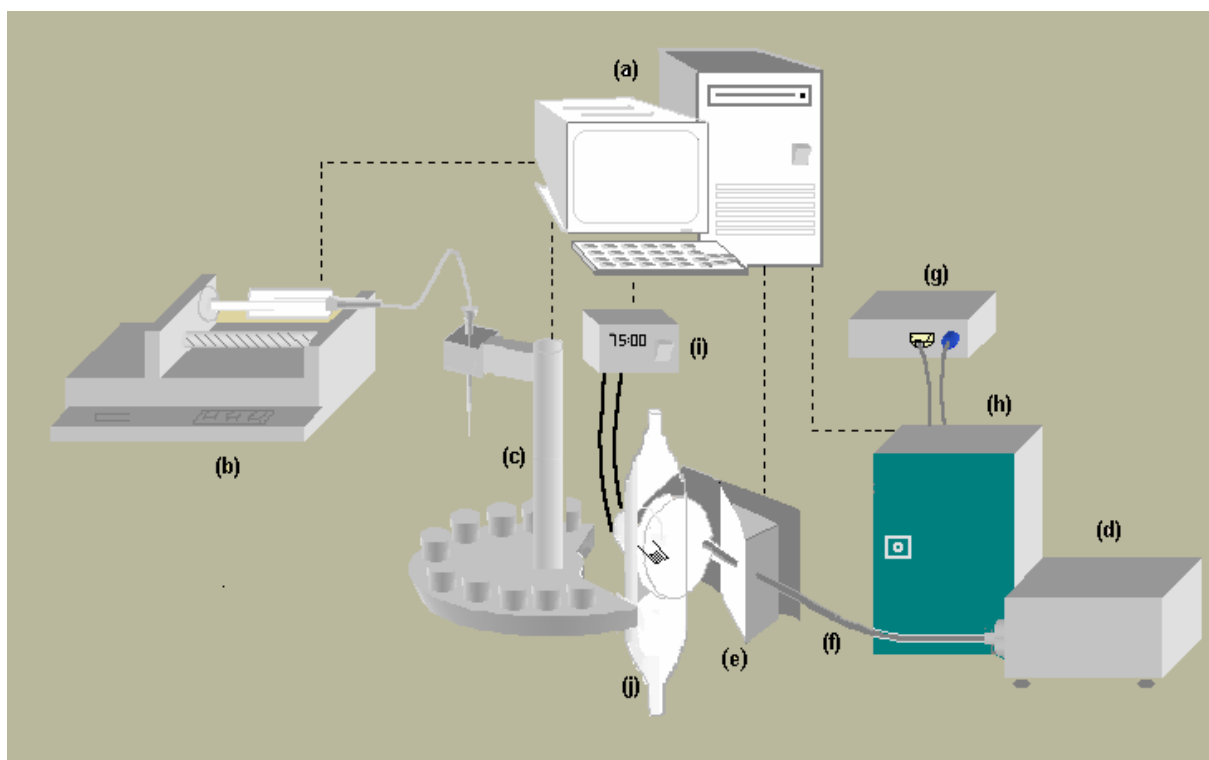
O sistema de filtros utilizados no primeiro protótipo era movimentado por meio de um motor de passos controlado pelo microcomputador via interface paralela do microcomputador. Após várias medidas com este primeiro protótipo, verificou-se que o sistema de filtros seria desnecessário, pois o sistema de multidetecção operava em uma janela espectral de 81 nm e que esta janela poderia ser utilizada para se trabalhar apenas na região ultravioleta que é uma região rica em linhas de emissão para a maioria dos metais e que a radiação de fundo do filamento de tungstênio nesta região é relativamente baixa quando comparado com a emissão de fundo na região visível e no infravermelho próximo.

Portanto, resolveu-se construir um segundo protótipo com uma nova fonte de atomização e novo sistema de captação de sinais espectrais sem filtros ópticos. Um diagrama esquemático deste segundo protótipo do TCAAS é mostrado na **Figura 36**.

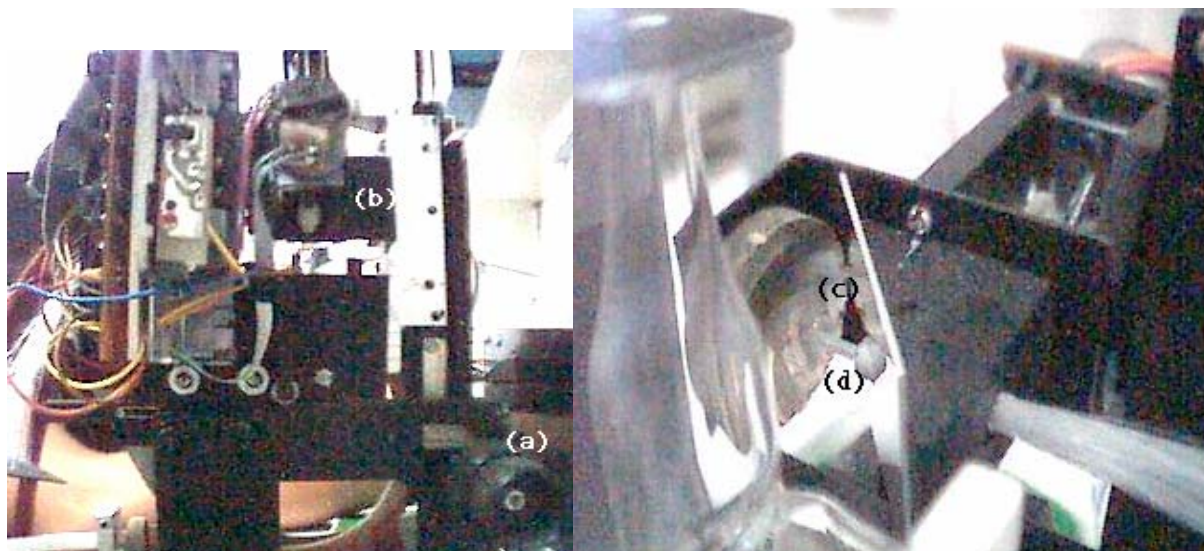
O sistema de captação de sinais do segundo protótipo consiste de um artefato construído com dois espelhos: um planar e um côncavo com distância focal de cerca de 1cm, montados um frente ao outro com ângulo de aproximadamente 45 graus. Ambos os espelhos estavam fixos em um suporte que permitia a movimentação de avanço e recuo na direção do atomizador bem como mudar sua posição angular pelo giro de dois motores de passo controlados



pelo microcomputador. O suporte permitia ainda ser movimentado nas posições vertical e horizontal à frente do tubo de quartzo por meio de dois parafusos micrométricos concêntricos. A radiação concentrada pelos espelhos era enviada ao monocromador por meio de uma fibra óptica colocada no plano focal do conjunto de espelhos. O sistema de captação de sinais é mostrado em duas imagens na **Figura 37**.



**Figura 36** - Diagrama esquemático do segundo protótipo do TCAAS. (a) microcomputador; (b) bomba pistão; (c) amostrador automático; (d) dispersor; (e) espelhos colimadores; (f) fibra óptica; (g) fonte do PDA; (h) detector PDA; (i) fonte do filamento de tungstênio; (j) cela de atomização.



**Figura 37** – Imagem do sistema de captação de sinais espectrais de emissão do segundo protótipo do TCAAS. (a) parafusos micrométricos de ajuste de posição, (b) suporte com motor de passos (c) conjunto de espelhos e (d) fibra óptica.

Com este protótipo foram feitos testes usando soluções dos elementos Na, Li, Cu, Pb, Cd na tentativa de obtenção de sinais de emissão atômica após atomização. Apesar de várias tentativas de ajuste deste segundo protótipo, tais como: mudanças do programa de atomização, ajustes do foco e posição do sistema de captação de sinais, variação da janela espectral ao longo de toda a região visível e ultravioleta, etc, verificou-se a impossibilidade de usar o TCAAS em medidas de emissão atômica. O motivo é provavelmente a falta de energia necessária para excitar os elétrons e a baixa sensibilidade do sistema de multidetecção combinada com a alta radiação de fundo produzida pelo filamento de tungstênio, até mesmo para a região ultravioleta. Devido a isto, o segundo protótipo do TCAAES foi novamente modificado para a versão apresentada no **Capítulo II (Material e Métodos)**, e foram realizadas, neste trabalho, apenas medidas de absorção atômica.

### III.2 - Otimização dos Parâmetros Operacionais do TCAAS

Inicialmente, com intuito de elevar a pressão do vapor atômico gerado e, conseqüentemente, aumentar o sinal analítico, tentou-se parar o gás de purga/proteção do filamento (mistura 90% argônio + 10% hidrogênio), durante o curto intervalo de tempo da etapa de atomização (1,5s). Para essa parada do gás, utilizou-se uma válvula solenóide, adaptada a linha de transmissão do gás proveniente do cilindro de armazenagem. Esta válvula solenóide foi controlada via microcomputador para fechar o fluido gasoso exatamente durante o tempo de atomização. Foi observado que ao parar o fluxo de gás, os sinais eram instáveis e não repetitivos. Assim, resolveu-se abandonar essa estratégia e estudar as diferentes vazões do gás de purga/proteção, buscando a melhor vazão. Verificou-se que uma vazão de  $0,7 \text{ L min}^{-1}$  foi a melhor condição considerando a repetitividade do sinal e a economia do gás de purga.

Outro parâmetro investigado foi a altura da posição da fibra óptica captadora de sinais em relação ao filamento de tungstênio. A altura ótima da fibra depende do elemento a ser analisado, pois, a nuvem atômica que se forma no processo de atomização pode variar de 0 a 3mm dependendo do analito. Para a determinação de cobre realizada neste trabalho, escolheu-se uma altura de cerca de 1 mm acima do filamento, por produzir uma maior sensibilidade e precisão das medidas.

Também foi investigado o tempo no qual deveria ser ativada a leitura dos sinais após o início do processo de atomização. Foi escolhido que a leitura dos

sinais deveria ser realizada 1,5 s após o início da etapa de atomização, como o melhor compromisso entre a sensibilidade e a repetitividade das medidas.

A fim de atestar a exatidão do volume introduzido pelo amostrador automático sobre o filamento de tungstênio, pesou-se em um balança analítica a massa correspondente à adição de 10  $\mu\text{l}$  de água destilada. Foram feitas dez repetições para os volumes depositados, e a massa média obtida nas 10 amostragens foi de 8,6 mg com desvio padrão relativo de 1,4% o que demonstra a boa repetibilidade do volume depositado pelo amostrador.

### **III.3 - Determinação de Cobre em Amostras Sintéticas Usando TCAAS.**

Depois de definidas as condições operacionais do TCAAS, ele foi inicialmente usado para analisar cobre em amostras sintéticas pelo processo de absorção atômica, empregando-se o procedimento descrito na **Seção II.9**.

Os seguintes parâmetros foram utilizados e informados ao *software* do instrumento para a realização das medidas:

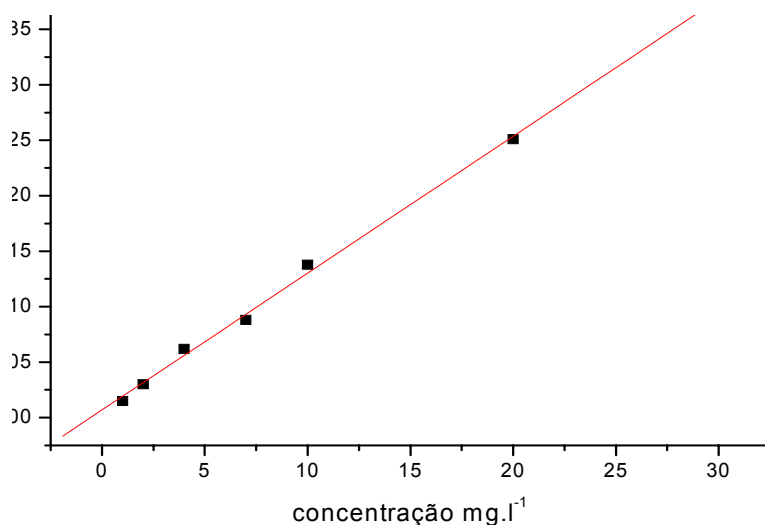
- **O comprimento de onda da janela central de leitura: 324,8nm.**
- **O programa de aquecimento:**
  - **tensão e tempo de secagem: 0,7V durante 120s.**
  - **tensão e tempo de atomização: 6,0V durante 1,5s.**
- **Volume de amostragem: 20 microlitros**
- **A posição das soluções padrão e amostras no amostrador automático.**

Uma curva de calibração (**Figura 38**) foi construída a partir dos sinais de absorção atômica medidos para as soluções padrão com concentrações 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 20,0; e 30,0  $\text{mg l}^{-1}$  de Cu. Estas soluções padrão foram preparadas

por adequadas diluições de uma solução padrão estoque Titrisol (Merck). Os sinais obtidos foram convertidos em absorvância usando a seguinte relação:

$$Abs = \log \frac{Sa_{324,8}}{Sb_{324,8}}$$

onde,  $Sa_{324,8}$  e  $Sb_{324,8}$  são respectivamente os valores dos sinais de amostra e branco no comprimento de onda 324,8 nm.



**Figura 38** - Curva de Calibração com os padrões de cobre de 1, 2, 4, 7,10, 20, 30 mg l<sup>-1</sup>

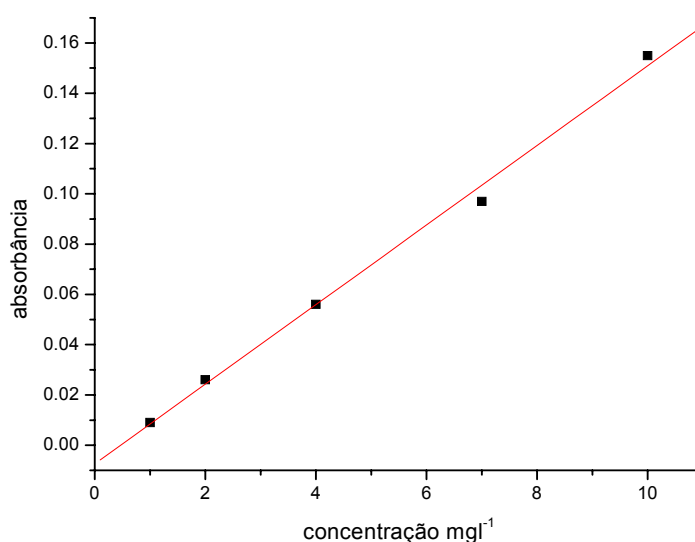
A curva de calibração apresentou boa linearidade de 1,0 a 30,0 mg l<sup>-1</sup> de Cu, com coeficiente de correlação linear de 0,9993 para a equação estimada por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados dada pela expressão:

$$Absorbância = 0,007 + 0,0124 * concentração.$$

Para comparação do equipamento desenvolvido com um espectrômetro tradicional, uma curva de calibração foi também preparada usando as mesmas soluções padrão de cobre acima e um espectrômetro de absorção atômica com atômização em chama Perkin Elmer, modelo 503 usando as condições

operacionais definidas pelo fabricante. A curva de calibração obtida com o espectrômetro tradicional (**Figura 40**) apresentou um comportamento linear apenas para a faixa de concentração até 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu com um coeficiente de correlação de 0,9977 para a equação estimada por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados dada pela expressão:

$$\text{absorbância} = -0,007 + 0,0158 * \text{concentração}.$$



**Figura 39** – Curva de Calibração obtida para absorção atômica com chama Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo 503

Para efeito de comparação de resultados, os sinais de absorbância de quatro amostras sintéticas de cobre foram medidos nos dois equipamentos (o TCAAS proposto e o espectrômetro de absorção atômica comercial) e suas respectivas concentrações foram determinadas usando as curvas de calibração (**Figura 38** e **Figura 39**) obtidas para cada equipamento. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 1**.

**Tabela 1** - Resultados obtidos na determinação de cobre em amostras sintéticas usando o TCAAS proposto e o espectrômetro comercial da Perkin-Elmer, modelo 503.

Amostra	TCAAS (em mg l <sup>-1</sup> )	Espectrômetro Perkin Elmer (em mg l <sup>-1</sup> )	Valor Esperado (em mg l <sup>-1</sup> )
A	3,0±0,1	2,7±0,1	3,0
B	4,7±0,1	4,9±0,0	5,0
C	9,2±0,1	8,4±0,1	9,0
D	15,8±0,2	-----	15,0

As medidas foram feitas em triplicatas e foi realizado um *Teste t* que comprovou não ter diferença significativa entre as determinações realizadas com os dois equipamentos ao nível de confiança de 95%.

Como se pode observar na **Tabela 1**, existe uma boa concordância entre os valores obtidos nas determinações realizadas com o TCAAS construído e os valores obtidos com o espectrômetro comercial da Perkin Elmer, embora os equipamentos sejam diferentes. Isto demonstra a viabilidade do instrumento proposto em poder ser aplicado à determinação de amostras reais como apresentado a seguir.

#### III.4 – Determinação de Cobre em Aguardente de Cana com o TCAAS

Além da determinação de amostras sintéticas de cobre, o TCAAS proposto foi também testado na análise do teor de cobre em quatro amostras de aguardentes. Foi empregado o método de adições de padrão - SAM (do inglês: *Standard Addition Method*)<sup>[63]</sup> para corrigir o problema de efeito de matriz deste

tipo de amostra. As medidas foram realizadas usando as mesmas condições operacionais e o mesmo procedimento das amostras sintéticas.

Dois pontos foram utilizados no método de adição de padrão para a quantificação da quantidade de cobre existente em cada amostra de aguardente. Um dos pontos foi obtido da seguinte maneira: uma alíquota de 25ml da amostra de aguardente foi tomada para um balão de 50ml, que em seguida foi aferido com água recém destilada e deionizada. O segundo ponto do método de adição padrão foi obtido da mesma forma que o primeiro ponto porém, a aferição dos balões foi feita com uma solução padrão de cobre de concentração conhecida.

Se uma única adição padrão é realizada e a resposta do aparelho é linear com a variação do analito, tem-se que a resposta sem adição de padrão é dada por  $R_0 = KC_0$  e com a adição de padrão é igual a  $R_{AD} = K(\Delta C + C_0)$ . Dividindo uma equação pela outra, encontra-se que a concentração de cobre em aguardente de cana pode ser calculada pela equação:

$$\frac{C_0}{\Delta C + C_0} = \frac{R_0}{R_{AD}}$$

onde,  $C_0$  = a concentração de cobre na aguardente de cana,  $\Delta C$  = a concentração da solução de cobre adicionada na adição de padrão,  $R_0$  = a resposta sem adição de padrão e  $R_{AD}$  = a resposta com adição de padrão.

As mesmas amostras de aguardente de cana foram também analisadas no espectrômetro Perkin Elmer, usando o mesmo método de adição de padrão. Os



resultados obtidos nas análises de aguardente de cana empregando os dois aparelhos são apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Resultados obtidos na determinação de cobre em aguardente de cana usando o TCAAS proposto e o espectrômetro comercial da Perkin-Elmer, modelo 503.

Amostra de Aguardente	TCAAS (em mg l <sup>-1</sup> )	Espectrômetro Perkin Elmer (em mg l <sup>-1</sup> )
A	6,3±0,1	6,8±0,1
B	2,2±0,0	2,9±0,0
C	3,8±0,1	3,6±0,1
D	3,6±0,1	4,0±0,1

Os resultados obtidos com o instrumento proposto nas análises das amostras reais de aguardente de cana apresentam uma boa concordância com os resultados obtidos com o instrumento comercial comprovado por meio do *Teste t* emparelhado ao nível de 95% de confiança. Isto vem demonstrar mais uma vez que o instrumento proposto é viável e poderá ser utilizado na determinação de metais sob condições apropriadas.

### **III 5 - Teste do Módulo de Preparação de Misturas Padrão/Amostragem**

Como discutido no **Capítulo II - Materiais e Métodos**, foi também desenvolvido neste trabalho um módulo automático de preparação de misturas padrão de calibração/amostragem que foi acoplado a um a um ICP-OES do Instituto de Tecnologia do Estado de Pernambuco – ITEP – PE no qual suas condições operacionais são apresentadas no **Quadro III.1**.

**Quadro III.1** – Condições de operação do espectrômetro de ICP-AES.

<b>Quadro III.1</b> – Condições de operação do espectrômetro de ICP-AES.	12 l/min (refrigeração) 0,5 l/min (auxiliar) 1,0 l/min (nebulizador)
Fluxo de argônio	
Vazão da amostra	2,3 l/min
Potência da RF	1 KW
Altura de observação	15 mm acima da bobina
Comprimentos de onda	297,32nm (Fe); 281,61nm (Mo); 267,72nm (Cr), 257,61 nm(Mn), 231,60 nm (Ni)

Para teste de repetibilidade e exatidão do sistema de preparação das misturas de calibração multielementar foram realizados com o sistema ainda desacoplado do ICP-OES. Para isto, preparou-se 10 misturas dos elementos Ni, Mn, Mo e Fe que foram recolhidas em um balão volumétrico e, depois de aferido o volume, as intensidades dos elementos foram lidos no espectrômetro.

Concentrações das misturas (em mg/L)

Mistura A: Ni - 1,5 i; Mn - 0,15; Mo - 0,25; Fe – 30.

Mistura B: Ni - 10,4; Mn - 0,75 ; Mo - 1,49; Fe - 14,9.

O Erro relativo médio nesta preparação de misturas de calibração foi de 2,7%. Observou-se uma boa precisão com um desvio padrão relativo médio de apenas 1,6%.

Após os teste iniciais, O sistema completo de preparação de misturas de calibração foi acoplado ao ICP-OES e testado conforme procedimento descrito no Capítulo II. Os testes foram feitos com a determinação de Mn, Cu, Ca , Al e Mg. Misturas de calibração multielementar (Tabela 3) foram preparadas e

injetadas automaticamente (em triplicata) através do sistema desenvolvido e o espectro foi obtido com o sistema de detecção por arranjo de fotodiodos na faixa de 250 a 331 nm.

Tabela 3 – Concentrações das misturas de calibração multielementar (em mg/L)

Misturas	Mn	Mg	Ca	Al	Cu	N <sup>o</sup> de repetições
Branco	0	0	0	0	0	2
A	2,0	0,5	5,0	10,0	0,5	2
B	0,5	1,0	15,0	2,0	3,0	2
C	1,0	2,0	12,0	4,0	2,0	2
D	1,5	4,0	8,0	8,0	1,0	1

Para efeito de comparação, preparou-se manualmente as mesmas soluções padrão de calibração, e em seqüência, quatro amostras sintéticas de teste preparadas em duplicata foram introduzidas para avaliar a exatidão do sistema.

As curvas analíticas mostraram-se lineares na faixa estudada (Tabela 4), e não foram observadas diferenças significativas entre os valores dos parâmetros das curvas *Aut* e *Man* para cada elemento após a aplicação de um *Teste t* ( $t_{7,0,95} = 2,37$ ).

Tabela 4 – Curvas analíticas ( $y = a + bx$ ) para a preparação automática (*Aut*) e manual (*Man*).  $R^2$  é a variância explicada e  $R^2_{\max}$  a variância máxima explicável.

Elementos		$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	$R^2 (R^2_{\max})$	S, Residual	S, Erro puro
<b>Mn</b>	Aut	405 ± 17	382 ± 14	0,9894 (0,9999)	31	4
	Man	401 ± 11	376 ± 9	0,9955 (0,9981)	20	16
<b>Mg</b>	Aut	478 ± 30	360 ± 10	0,9941 (0,9997)	59	18
	Man	406 ± 35	377 ± 12	0,9928 (0,9932)	68	88
<b>Ca</b>	Aut	578 ± 15	42,5 ± 1,6	0,9907 (0,9954)	26	24
	Man	597 ± 22	42,5 ± 2,2	0,9815 (0,9974)	52	18
<b>Al</b>	Aut	850 ± 24	77,1 ± 4,2	0,9856 (0,9948)	47	16
	Man	843 ± 20	74,9 ± 3,4	0,9795 (0,9987)	38	31
<b>Cu</b>	Aut	592 ± 8	426,2 ± 4,5	0,9992 (0,9996)	15	14
	Man	585 ± 11	420,6 ± 6,2	0,9985 (0,9999)	21	8

Após a aplicação de um *Teste F* foi observado que não existe diferenças significativas entre os desvios residuais das retas de regressão *Aut* e *Man* (95% de confiança). Apenas para o cálcio, o valor de *F* calculado ( $52^2/26^2 = 4$ ) > *F* tabelado ( $F_{(7,7,0.95)} = 3,79$ ). Também foi observado com os resultados que os desvios devido ao erro puro são significativamente menores para o Mn e Mg, no caso do procedimento automático ( $F_{(4,4,0.95)} = 6,39$ ).

Os resultados obtidos para as amostras de teste (Tabela 5) apresentaram um erro médio relativo global de previsão entre o método automático e manual é de 2,6%.

Ca → certa tendência para (+) dos erros entre os dois métodos.

Al → certa tendência para (-) dos erros entre os dois métodos.

Tabela 5 – Comparação entre as concentrações previstas (em mg/L) pelos dois métodos para as amostras sintéticas de teste. Os valores em parênteses são os erros calculados por ( $C_{aut} - C_{man}$ ). O Em, representa o erro médio das quatro amostras, para cada elemento.

	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Em
	Aut	Man	Aut	Man	Aut	Ma	Aut	Man	
<b>Mn</b>	1,4 (0,0)	1,4	1,6 (-0,1)	1,7	0,6 (0,0)	0,6	1,00 (0,0)	1,00	-0,02
<b>Mg</b>	4,4 (0,0)	4,4	2,9 (0,0)	2,9	1,4 (-0,1)	1,5	3,9 (0,0)	3,9	-0,02
<b>Ca</b>	7,8 (0,4)	7,4	10,3 (0,4)	9,9	14,3 (0,4)	13,9	11,9 (0,5)	11,4	0,42
<b>Al</b>	7,1 (-0,5)	7,6	2,9 (-0,1)	3,0	9,0 (-0,3)	9,3	5,8 (-0,3)	6,1	-0,30
<b>Cu</b>	1,5 (0,0)	1,5	1,9 (0,0)	1,9	2,4 (-0,1)	2,5	1,0 (0,0)	1,0	-0,02
Erro relativo médio global, %									2,6

O tempo gasto para a preparação de cada mistura elementar no sistema automático foi de 56 segundos. Este tempo é consideravelmente inferior ao necessário na preparação manual que é de 10 minutos considerando todo o material necessário, como pipetas e balões, prontos para uso.

Este módulo de preparação mostrou-se eficiente e possui a vantagem de ser flexível na preparação de misturas de calibração multielementar com diferentes proporções de cada elemento, como exigido na calibração multivariada. Este módulo, apresenta-se bastante promissor para a sua utilização futura acoplada ao TCAAS proposto ou a um outro instrumento analítico qualquer que necessite da preparação de misturas padrão, como é o caso das análises envolvendo calibração multivariada.

**CAPÍTULO IV**  
**CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS**

Neste trabalho, foi desenvolvido um instrumento, o TCAAS, simples e de baixo custo, empregando a atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e um detector de arranjo de fotodiodos, que permite a determinação de metais por absorção e, também, por emissão atômica.

O TCAAS desenvolvido neste trabalho mostrou-se bastante promissor para ser usado em análise por espectrometria de absorção atômica. Sua simplicidade de operação, seu design compacto, apesar de ser ainda protótipo, e seu custo relativamente baixo despontam como as principais vantagens sobre os instrumentos comerciais utilizados em laboratórios de rotina.

Por usar um sistema de multidetecção com arranjo de fotodiodos-PDA, é possível com o TCAAS proposto fazer análise multicomponente empregando medidas de emissão atômica e quimiometria (calibração multivariada) ou empregando medidas de absorção atômica com uma lâmpada de cátodo oco multielemento.

Procurando agilizar as etapas que antecedem as determinações analíticas, foi também desenvolvido neste trabalho um sistema automático de preparação de soluções ou de misturas de calibração padrão/amostragem. O teste realizado com este sistema mostrou que ele funciona satisfatoriamente, permitindo uma diminuição considerável do tempo de preparação de misturas padrão de calibração em análise de rotina. Este sistema pode ser acoplado a qualquer instrumentação analítica e foi, neste trabalho acoplado a um ICP-OES. Entretanto, ele não foi ainda acoplado ao TCAAS.

Pretende-se futuramente realizar ensaios para a determinação simultânea multielementar acoplando ao TCAAS ao preparador de mistura padrão de calibração já desenvolvido. Pretende-se também, realizar uma investigação mais detalhada a fim de ajustar os parâmetros analíticos e/ou a instrumentação para realização de medidas de emissão atômica, o que certamente iria diminuir os custos de produção do equipamento além de torná-lo ainda mais compacto.



CAPÍTULO V  
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Walsh A. "The Application Of Atomic Absorption Spectra To Chemical Analysis", *Spectrochim. Acta*, part B, v.7, p. 108, 1955.
- 2) L'vov B. V. "The Analytical Use Of Atomic Absorption Spectra", *Spectrochim. Acta*, v.17, 761, 1961.
- 3) Berndt, H.; Schaldach, G. "Simple Low-cost Tungsten coil atomic absorption spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, v.3, p. 709, 1988.
- 4) Williams, M.; Piepmeier, E. H. "Commercial tungsten filament atomizer for analytical atomic spectrometry", *Anal. Chem.*, v.44, p. 1342, 1972.
- 5) Nóbrega, J.D.; Silva, M.M.; Oliveira, P.V.; Krug, F.J.; Baccan, N. "Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas", *Quím. Nova*, vol.18, p. 555, 1995.
- 6) Bratzel, M. P. Jr.; Dagnall R. M. ; Winefordner J. D. "A New, simple atom reservoir for atomic fluorescence spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, v.48, p. 197, 1969.
- 7) Lund, W.; Larsen, B.V. "The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry; Part III. The determination of cadmium in urine", *Anal. Chim. Acta*, v.81, p. 319, 1976.
- 8) Maruta, T.; Takeuchi, T. "Determination of trace amounts of chromium by atomic absorption spectrometry with a tantalum filament atomizer", *Anal. Chim. Acta*, v.66, p. 5, 1973.
- 9) Chauvin, J.V.; Newton, M. P.; Davis, D. G. "The determination of lead and nickel by atomic-absorption spectrometry with a flameless wire loop atomizer", *Anal. Chim. Acta*, v.65, p. 291, 1973.
- 10) Lund, W.; Larsen, B.V. "The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry; Part I. The determination of cadmium with a tungsten filament", *Anal. Chim. Acta*, v.70, p. 299, 1974.
- 11) Lund, W.; Larsen, B.V. "The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry; Part II. Determination of cadmium in sea water", *Anal. Chim. Acta*, v.72, p. 57, 1974.
- 12) Hou, X.; Jones B.T. "Tungsten devices in analytical atomic spectrometry", *Spectrochim. Acta*, v.57, p. 659, 2002.

- 13) Ribeiro, A. S.; Arruda, M. A. Z., Cadore, S. “Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em filamenmento de Tungstênio. Uma revisão crítica”, *Quim. Nova*, v.25, p.396, 2002.
- 14) Welz B. “Atomic absorption spectrometry pregnant again after 45 years”, *Spectrochim. Acta*, v.54, p. 2081, 1999.
- 15) Parsons, P.J.; Qiao, H.; Aldous, K. M.; Mills, E.; Slavin, W. “A low-cost tungsten filament atomizer for measuring lead in blood by atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta*, v.50, p. 1475, 1995.
- 16) Salido, A.; Sanford, C. L.; Jones, B. T. “Determination of lead in blood by chelation with ammonium pyrrolidine dithio-carbamate followed by tungsten-coil atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta*, v.54, p. 1167, 1999.
- 17) Krug F. J. ;Silva M. M.; Oliveira P.V.; Nóbrega J.A. “Determination of lead in blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption”, *Spectrochim. Acta*, v.50, p. 1469, 1995.
- 18) Bruhn, C. G.; Neira, J. Y.; Valenzuela, G. D.; Nóbrega J. A. “Chemical modifiers in a tungsten coil electrothermal atomizer. Part 1. Determination of lead in hair and blood”, *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p. 29, 1998.
- 19) Zhou, Y.; Parsons P.J.; Aldous K. M.; Brockman, P.; Slavin, W. “Atomization of lead from whole blood using novel tungsten filaments in electrothermal atomic absorption spectrometry”, *J. Anal. At. Spectrom.*, v.16, p. 82, 2001.
- 20) Bruhn, C. G.; Neira, J. Y. “Valenzuela, G. D.; Nóbrega, J.A.; “Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry with chemical modifiers”, *Talanta*, v.48, p. 537, 1999.
- 21) Bruhn, C. G.; San Francisco, J. Y.; Neira, J. Y.; Nóbrega, J. A. “Determination of cadmium and lead in mussels by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, v.50, p. 967, 1999.
- 22) Luccas, P. O.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Krug, F. J. “Atomization of Al in a tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrophotometer”, *Talanta* v.48, p. 695, 1999.
- 23) Bruhn, C. G.; Neira, J. Y.; Guzman, M.I.; Darder, M. M.; Nóbrega, J. A. “Study of chemical modifiers for the determination of chromium in biological materials by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Fresen. J. Anal. Chem.*, v.364, p. 273, 1999.

- 24) Giné, M. F.; Nóbrega, J. A.; Krug, F. J.; Sass, V. A.; Reis, B. F. "Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, v.8, p. 243, 1993.
- 25) Ribeiro, S. A.; Arruda, M. A. Z.; Cadore, S. "Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta*, part B, v.57, p. 2113, 2002.
- 26) Lopes, G. S.; Nogueira, A. R. A.; Oliveira, P.V.; Nóbrega J. A. "Determination of cobalt in animal faeces by tungsten coil atomic absorption spectrophotometry", *Anal. Sciences*, v.15 p. 165, 1999.
- 27) Lima, E. C.; Krug, F. J.; Nóbrega J. A.; Nogueira, A. R. A. "Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry", *Talanta*, v.47 p. 613, 1998.
- 28) Silva, J. C. J.; Garcia, E. E.; Nogueira, A.R.A.; Nóbrega, J. A. "Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry", *Talanta*, v.55 p. 847, 2001.
- 29) Bruhn, C. G.; Ambiado, F. E.; Cid, H.J.; Woerner, R.; Tapia, J.; Garcia, R. "Analytical evaluation of a tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt determination by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, v.306, p. 183, 1995.
- 30) Silva, M. M.; Silva, R. B.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Berndt, H. "Determination of barium in waters by tungsten coil electrothermal atomic-absorption spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, v.09, p. 861, 1994.
- 31) Bruhn, C. G.; Ambiado, F. E.; Cid, H. J.; Woerner, R.; Tapia, J.; Garcia, R. "Determination of heavy metals in waters and drinks by electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten coil atomizer", *Quím. Anal.*, v.15, p. 191, 1996.
- 32) Ostrega, P.; Bulska, E.; Hulanicki, A. "Simultaneous determination of Cd and Pb by atomic-absorption spectrometry with tungsten-coil atomizer", *Chem. Anal.*, v.38, p. 779, 1993.
- 33) Knochen, M, Saritsky, E, Dol, I. "Evaluation of a modified spectrometer for electrothermal atomic absorption spectrometry with tungsten coils. Determination of chromium", *Quím. Anal.*, v.15, p. 184, 1996.

- 34) Silva M.M.; Silva R.B.; Krug, F.J.; Bernedt, H. "Determination of barium in waters by tungsten coil electrothermal atomic-absorption spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, v.9, p. 861, 1994.
- 35) Barbosa, Jr. F.; Krug, F. J.; Lima, E. C. "On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters", *Spectrochim. Acta*, v.54, p. 1155, 1999.
- 36) Salido, A.; Jones, B.T. "Simultaneous determination of Cu, Cd and Pb in drinking-water using W-coil AAS", *Talanta*, v.50, p. 649, 1999.
- 37) Grotti, M.; Albemoschi, M. L.; Soggia, F.; Frache, R. "Determination of trace metals in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry following solid-phase extraction: quantification and reduction of residual matrix effects", *J. Anal. At. Spectrom.*, v.17, p. 41, 2002.
- 38) Havesov I.; Ivanova, E.; Berndt, H.; Schaldach, G. "improved ET-AAS determination of alkaline and earth alkaline elements with a simple low-cost tungsten coil atomizer", *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.336 p. 484, 1990.
- 39) Ivanova, E.; Havesov, I.; Berndt, H.; Schaldach, G. "ET- AAS determination of traces of As, Sb and Sn in pure gold after matrix separation with hydrazine", *Fresen. J. Anal. Chem.*, v. 336, p. 320, 1990.
- 40) Chakrabarty, C.L.; Delgado, A. H.; Chang, S.B.; Sychra, V.; Dolezal, J. "Temperature distribution in a tungsten electrothermal atomizer", *Spectrochim. Acta*, v.44, p. 209 1989.
- 41) Queiroz, Z. F.; Oliveira, P.V.; Nóbrega, J. A.; Silva, C. S.; Rufini, I. A.; Sousa, S. S.; Krug, F. J. "Surface and gas phase temperatures of a tungsten coil atomizer", *Spectrochim. Acta*, part B, v. 57 p. 1789, 2002.
- 42) Vyskoilová, O.; Sychra, V.; Kolihová, D.; Püschel, P. "Electrothermal atomization from metallic surfaces ; Part 2. Atom formation Processes in the tungsten-tube atomizer", *Anal. Chim. Acta*, v.105, p. 271, 1979.
- 43) Muzgin, V. N.; Atnashev, Yu B.; Korepanov, V. E; Pupyshev, A. A. "Electrothermal atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry with a tungsten coil atomizer", *Talanta*, v.34 p. 197, 1987.
- 44) Santos, D.; Lucas, P. O; Nóbrega, J. A.; Cavalheiro, E. T. G. "Thermogravimetric investigations on the mechanism of decomposition of Pb compounds on a tungsten surface", *Termochim. Acta*, v.326 p. 161, 2000.

- 45) Chauvin, J. V.; Davis, D. G.; Hargis, L. G. "Electrothermal Atomic-Absorption Interference Studies Using A Wire Loop Atomizer", *Anal. Lett.*, v.25 p. 137, 1992.
- 46) Oliveira, P. V.; Krug F.J.; Silva, M. M. Nóbrega, J. A. "Influence of Na, K, Ca and Mg on lead atomization by tungsten coil atomic absorption spectrometry", *J. Brazil. Chem. Soc.*, v.11 p. 136, 2000.
- 47) Queiroz, Z. F.; Krug F.J.; Oliveira, P. V.; Silva, M. M.; Nóbrega, J. A. "Eleetrothermal behavior of sodium, potassium, calcium and magnesium in a tungsten coil atomizer and review of interfering effects", *Spectrochimica Acta*, v. 57, p. 49, 2002.
- 48) Silva, M. M.; Krug, F. J.; Oliveira, P. V.; Nóbrega J. A.; Reis, B. F.; Penteadó, D. A. G. "Separation and preconcentration by flow injection coupled to tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta*, part B, v.51, p. 1925, 1996.
- 49) Silva, M. M.; Arruda, M. A. Z; Krug, F. J.; Oliveira, P.V.; Queiroz, Z. F.; Gallego, M.; Valcárcel, M. "On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nichel in fullerene (C<sub>60</sub>)minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, v.368, p. 255, 1998.
- 50) Schlemmer, G.; Welz, B. "Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta*, part B,v.41, p. 1157, 1986.
- 51) Hou X. ; Levine K. E.; Salido A.; Jones, B. T.; Ezer, M.; El Wood, S.; Simeonsson, J. B. "Tungsten coil devices in atomic spectrometry: Absorption, fluorescence, and emission", *Anal. Sci.*, v.17, p. 175, 2001.
- 52) Hou, X. ; Yang, Z.; Jones, B. T. "Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as a permanent chemical modifier", *Spectrochim. Acta*, part B, v.56, p. 203, 2001.
- 53) Wagner, K. A.; Levine, K. E.; Jones, B. T. "A simple, low cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer", *Spectrochim. acta*, part B, v.53, p. 1507, 1998.

- 54) Sanford, C. L.; Thomas, S. E.; Jones, B. T. "Portable, battery-powered, tungsten coil atomic absorption spectrometer for lead determinations", *Appl. Spectrosc.* v.50, p. 174, 1996.
- 55) Krivan. V.; Barth, P.; Schnurer-Patschan, C. "An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers and a tungsten coil atomizer: Design and first applications", *Anal. Chem.*, v.70, p. 3525, 1998.
- 56) Sato, T.; Kato, M ; Kimijima, K.; Okuyama, M.; Chiba, K. "Use of a coil atomizer in metastable transfer emission spectroscopy", *Spectrochim. Acta*, part B, v.55 p. 383, 2000.
- 57) Busch, K. W.; Malloy, B. ; Talmi, Y., "Multiple entrance slit vidicon spectrometer for simultaneous multielement analysis". Jon Wiley & Sons, Nova York (1990).
- 58) Raimundo JR., "Construção de um Espectrômetro Multicanal e de um Analisador Automático de Fluxo Segmentado". UNICAMP, Campinas (1995), Tese de Doutorado.
- 59) EG&G Reticon S-series, Solid State Line Scanners, 128, 256, 512 and 1024 Elements. EUA (1992).
- 60) EG&G Reticon, Operation and Aligment Procedures for RC1000/1001.EUA (1992).
- 61) RS Data Library- Peltier Effect Heat Pumps. Catálogo 9192 (1988).
- 62) Pimentel, M.F. "Uma metodologia para Análise Multicomponente Simultânea por Emissão em Plasma Utilizando Detecção por arranjo de Fotodiodos e Calibração Multivariada". Recife, 1996, Tese de Doutorado.
- 63) Almeida, L. F.; Martins, V. L.; Silva, E. C.; Moreira, P.N.T.; Araujo, M.C.U. "An automatic flow-batch standard-addition method for sodium determination in alcohol fuel by flame photometry", *J. Braz. chem. soc.*, v.14, p. 249-253 2003.