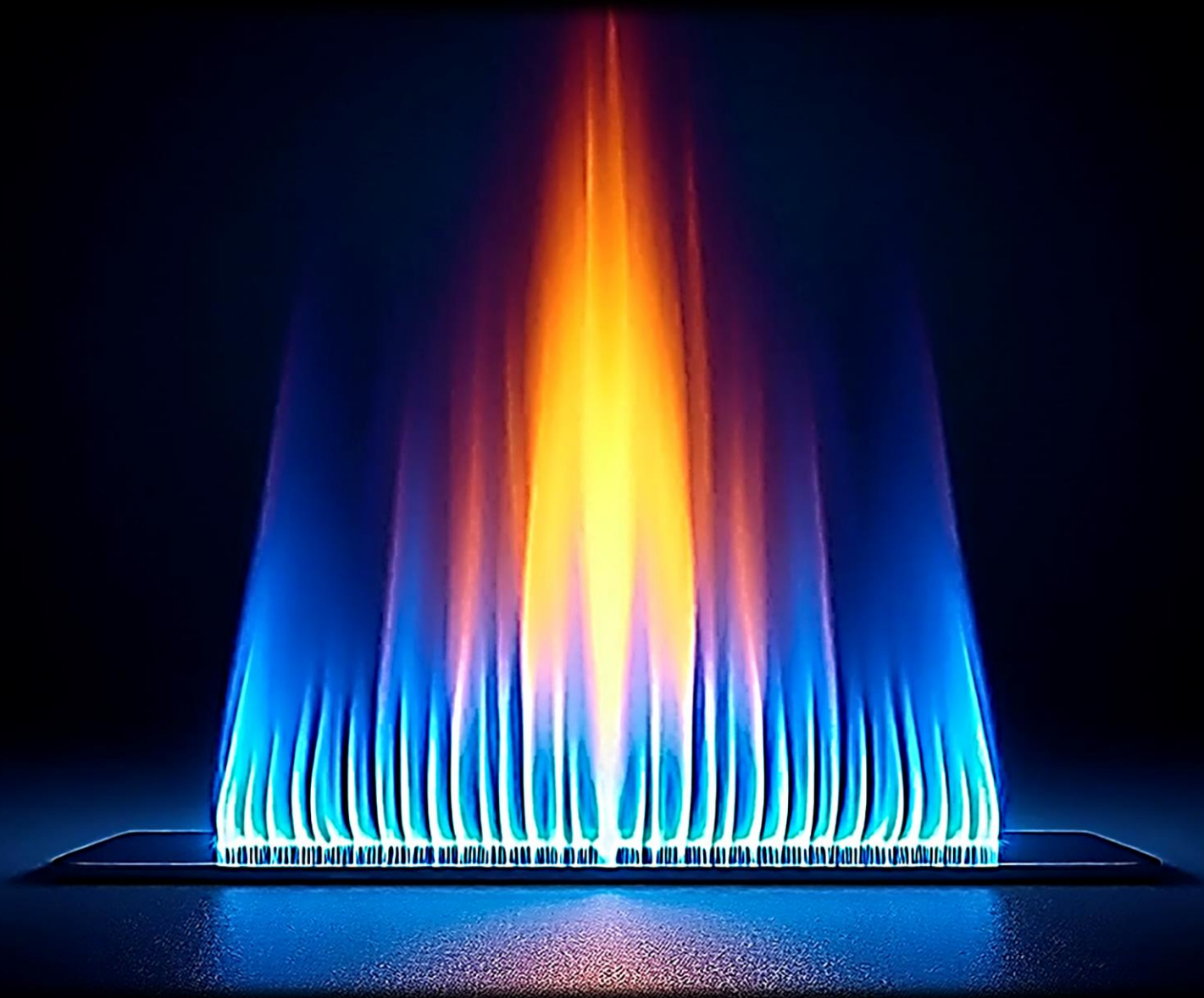
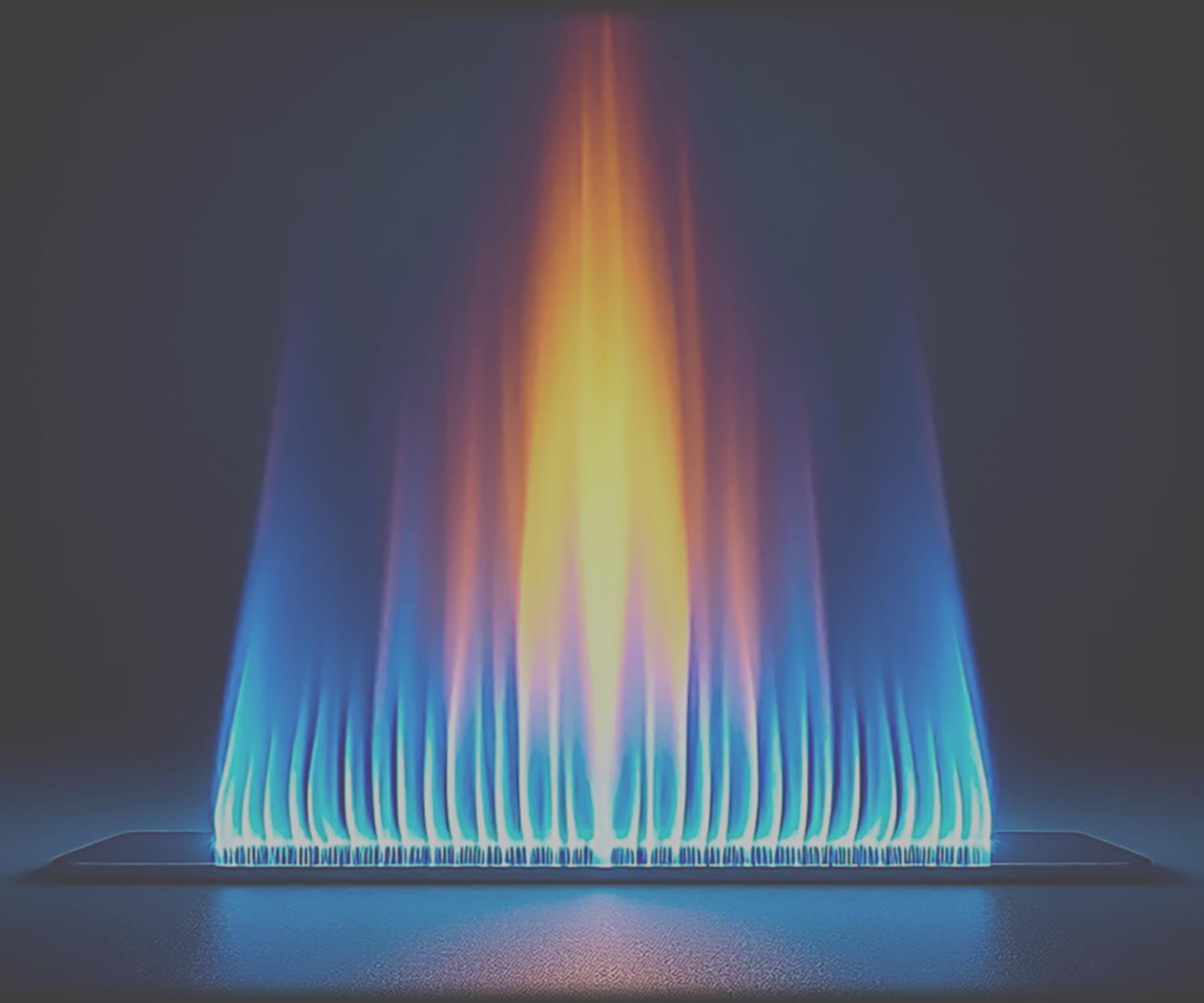


Espectrometria de Absorção Atômica com Chama



Espectrometria de Absorção Atômica com Chama





**Programa de Pós-Graduação em Química
Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade**

Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Angerson Nogueira

Editor

Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

1ª Edição

Quipá Editora

2025

Copyright © dos autores e autoras

Esta obra é publicada em acesso aberto. O conteúdo dos capítulos, os dados apresentados, bem como a revisão ortográfica e gramatical são de responsabilidade de seus/suas autores(as), detentores(as) de todos os Direitos Autorais, que permitem o download e o compartilhamento, com a devida atribuição de crédito, mas sem que seja possível alterar a obra, de nenhuma forma, ou utilizá-la para fins comerciais.

Normalização: dos autores e autoras.

Conselho Editorial: Conselho Editorial: Dr. Carlos Wagner Oliveira, Universidade Federal do Cariri, Me. Josete Malheiro Tavares, Fiocruz, Dr. Marcelino Gevilbergue Viana, Universidade Estadual da Paraíba, Me. Mira Raya Paula de Lima, Instituto Federal do Ceará

O editor, autoras e autores detêm os direitos autorais de publicação na íntegra. O trabalho Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do editor NOGUEIRA, Angerson também está licenciado com uma Licença de Atribuição Creative Commons – Atribuição 4.0 Internacional, permitindo seu compartilhamento integral ou em partes, sem alterações e de forma gratuita, desde que seja citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E77 Espectrometria de absorção atômica com chama / Organizado
por Angerson Nogueira do Nascimento. — Iguatu, CE : Quipá
Editora, 2025.

124 p. : il.

ISBN 978-65-5376-468-2

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2

1. Química. 2. Espectrometria de absorção atômica. I.
Nascimento, Angerson Nogueira do. II. Título.

CDD 543.42

Elaborada por Rosana de Vasconcelos Sousa — CRB-3/1409

Obra publicada pela Quipá Editora em junho de 2025.

www.quipaeditora.com.br / @quipaeditora

| Editor |

Angerson Nogueira

Docente do Departamento de Química – UNIFESP - Brasil

Doutor em Ciências (Instituto de Química da USP - Brasil)

Estágio de Pós - Doutorado (Université de Montréal - Canada)

| Colaboradores |

Andréa Santana de Brito

Mestre em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Alana da Conceição Brito Coelho

Doutoranda em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Cleusa Cavalcante

Doutoranda em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Matheus de Lima Ribeiro Barros

Mestrando em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Pedro Reis Silva

Mestrando em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Riad Dantas Lourenço

Mestre em Ciências (PPG em Química CTS) – UNIFESP - Brasil

Samara Garcia

Doutoranda em Engenharia de Biociências – KU Leuven - Bélgica

APRESENTAÇÃO

O propósito desta obra é proporcionar um texto simples e objetivo para introduzir a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) a alunos de graduação. A intenção foi criar um material acessível e didático, que sirva como uma introdução clara ao tema. Para isso, contamos com a participação de alunos de graduação e pós-graduação na redação e elaboração deste livro, utilizando uma linguagem próxima ao público-alvo.

A técnica de FAAS tem sido amplamente utilizada em diversas áreas, como Química, Biologia e Ciências Ambientais, devido à sua capacidade de identificar e quantificar elementos químicos em diferentes tipos de amostras. No entanto, seu entendimento pode ser desafiador para iniciantes, pois envolve conceitos específicos que precisam ser explicados de forma simples e didática. Assim, esta obra apresenta, de maneira concisa, os princípios fundamentais da FAAS, permitindo que estudantes de graduação compreendam seu funcionamento e sintam-se motivados a aprofundar seus conhecimentos na área.

DEDICATÓRIA

É com profundo respeito e admiração que dedicamos este trabalho ao Professor Francisco José Krug, cuja trajetória deixou uma marca permanente e transformadora no campo da Química Analítica no Brasil, e à memória do Professor Bernhard Welz (1936–2018), um dos mais proeminentes nomes da espectrometria atômica e figura fundamental no desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica (AAS) em âmbito mundial.

Engenheiro Agrônomo formado pela ESALQ (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz)/USP, com mestrado e doutorado pelo CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura)/USP, o Professor Francisco José Krug construiu uma carreira científica de excelência, tornando-se referência nacional e internacional nas áreas de fluxo, preparo de amostras e espectrometria atômica. Suas contribuições incluem estudos pioneiros em espectrometria de absorção atômica com chama e forno de grafite, além do desenvolvimento e aplicação de técnicas analíticas avançadas, como a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), com ênfase na análise direta de sólidos e na determinação de elementos em matrizes complexas.

Como Professor Titular da USP e líder do Laboratório de Química Analítica “Henrique Bergamin Filho”, orientou dezenas de pesquisadores, formando 20 mestres, 19 doutores e supervisionando 11 pós-doutores. Publicou mais de 150 artigos científicos, que acumulam mais de 5.500

citações em periódicos de prestígio, como os indexados nas bases Scopus e Web of Science.

Sua produção bibliográfica inclui obras fundamentais, como *Espectrometria de absorção atômica — Parte 1: Fundamentos e atomização com chama* (2004) e *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar* (EditSBQ, 2016), que estabeleceram bases teóricas e práticas indispensáveis para sucessivas gerações de pesquisadores.

O trabalho do Professor Francisco J. Krug não apenas avançou o conhecimento em Química Analítica, mas também teve aplicações práticas significativas, especialmente na análise de nutrientes em plantas, elementos tóxicos em solos e materiais industriais.

O Professor Bernhard Welz, formado em Química pela Technische Hochschule Darmstadt, na Alemanha, iniciou sua carreira científica com forte ênfase em métodos instrumentais de análise, destacando-se desde o início por sua abordagem inovadora, precisão metodológica e rigor técnico. Atuou inicialmente na indústria e, posteriormente, no prestigiado centro de pesquisa da Perkin Elmer, onde desempenhou um papel central no desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, área na qual se consagrou como uma autoridade mundial.

Ao longo de sua notável trajetória, publicou mais de 250 artigos científicos e diversos capítulos de livros, sendo amplamente reconhecido pela clareza com que tratava temas complexos e pela capacidade de transformar desafios analíticos em soluções práticas e acessíveis. Sua

principal obra, *Atomic Absorption Spectrometry*, escrita em coautoria com Michael Sperling, é considerada um clássico na área e continua a ser referência essencial para pesquisadores, docentes e estudantes. Suas publicações acumulam cerca de 9.800 citações na base Web of Science e 9.200 citações na base Scopus, evidenciando o impacto duradouro de sua produção científica.

A dedicação de Bernhard Welz à ciência transcendeu fronteiras. Seu compromisso inabalável com a precisão analítica e a formação de novos cientistas fez dele uma figura admirada não apenas pelo brilhantismo técnico, mas também pela sua generosidade intelectual.

Em 1999, transferiu-se para Florianópolis, incorporando-se ao quadro docente da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) como professor e orientador. Na UFSC, contribuiu significativamente para o ensino de análise instrumental e desenvolveu pesquisas de destaque em espectrometria de absorção atômica, com ênfase na análise direta de sólidos. Durante sua atuação no Brasil, formou 10 doutores, 8 mestres e supervisionou 6 pós-doutores, contribuindo significativamente para o fortalecimento da Química Analítica no país. Também atuou como editor de periódicos científicos, como a *Spectrochimica Acta Part B*, e recebeu importantes reconhecimentos, entre eles a Medalha Clemens-Winkler (2006), uma das mais altas distinções em Química Analítica na Europa.

Sua memória permanece viva na comunidade científica internacional, e este trabalho presta-lhe uma sincera homenagem — não apenas por sua

imensa contribuição intelectual, mas pelo exemplo de dedicação e paixão pela ciência.

Este livro, dedicado à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), celebra o legado científico dessas duas figuras extraordinárias e seu incansável compromisso com a excelência na pesquisa e no ensino. Que suas trajetórias continuem a inspirar e guiar as futuras gerações de cientistas que, como eles, buscam compreender e transformar o mundo por meio do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Registramos nossos agradecimentos a todos os pesquisadores que colaboraram para a conclusão deste projeto, bem como às agências de fomento à pesquisa — FAPESP, CNPq, FINEP e CAPES — pelo apoio contínuo ao desenvolvimento científico no Brasil. A contribuição dessas instituições é essencial para a viabilização de pesquisas relevantes e para o progresso em diversas áreas do conhecimento.

As agências de fomento desempenham papel estratégico ao disponibilizar recursos financeiros, bolsas de estudo e infraestrutura, permitindo que pesquisadores conduzam seus trabalhos com qualidade e inovação. Além disso, são fundamentais para a formação de novos cientistas, promovendo o fortalecimento da ciência, tecnologia e inovação no país.

A existência e o funcionamento da Central de Equipamentos Multiusuários da UNIFESP Diadema (CEMUD) e do Núcleo de Especificação em Química (NESPEQUI) foram viabilizados, em grande parte, graças ao apoio dessas instituições, cujo compromisso com a pesquisa científica tem possibilitado avanços significativos em diferentes frentes do saber.

Estendemos, também, nossos agradecimentos ao Programa de Pós-Graduação em Química – Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade da UNIFESP, o qual foi determinante para a concretização deste livro devido a excelente formação de recursos humanos. O empenho demonstrado na promoção do conhecimento científico merece reconhecimento.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 **14**

A evolução da Espectrometria de Absorção Atômica: da teoria à aplicação analítica

Pedro Reis Silva

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.001

CAPÍTULO 2 **23**

Fontes de radiação em Espectrometria de Absorção Atômica: princípios e funcionamento

Alana da Conceição Brito Coelho

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.002

CAPÍTULO 3 **34**

Formação do aerossol em FAAS empregando um nebulizador

Cleusa Cavalcante

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.003

CAPÍTULO 4 **40**

Sistema de atomização na Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

Matheus de Lima Ribeiro Barros

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.004

CAPÍTULO 5 **52**

O papel do monocromador em FAAS: princípios e componentes ópticos

Alana da Conceição Brito Coelho

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.005

CAPÍTULO 6 **66**

Deteccção em FAAS: como um tubo fotomultiplicador converte a luz em sinal analítico

Andrea Santana de Brito

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.006

CAPÍTULO 7 **72**

Processamento de sinais em FAAS: o papel do registrador na obtenção do sinal analítico

Riad Dantas Lourenço

Pedro Reis Silva

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.007

CAPÍTULO 8 **78**

Otimização e validação de métodos em FAAS: parâmetros instrumentais e figuras de mérito

Pedro Reis Silva

Matheus de Lima Ribeiro Barros

Samara Garcia

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.008

ÍNDICE REMISSIVO **121**

**A evolução da
Espectrometria de Absorção
Atômica:
da teoria à aplicação analítica**

Pedro Reis Silva

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qppe-978-65-5376-468-2.001

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês Atomic Absorption Spectrometry) surgiu durante a primeira metade do século XX, sendo descrita como “o avanço mais significativo na química analítica” daquele período [1]. Essa técnica permite a determinação de diversos elementos (Figura 1.1) e tem como princípio básico a absorção da radiação eletromagnética por átomos no estado gasoso e fundamental. A relação entre a energia absorvida e as variáveis experimentais permite a quantificação dos elementos presentes em uma amostra [2-5].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

determinação elementar de maneira mais ampla e elaborada. Walsh, em particular, estava envolvido no desenvolvimento da espectroscopia de emissão atômica e em sua aplicação na análise de metais e ligas, com destaque para o projeto de um gerador de faíscas universal utilizado na análise espectrográfica [1,7].

O constante questionamento de Walsh sobre a predominância das técnicas de emissão em detrimento das de absorção levou suas pesquisas a estabelecer as bases fundamentais para o funcionamento do instrumento de absorção atômica tal como o conhecemos hoje. Entre essas inovações, destacou-se a necessidade de uma fonte de radiação específica para medir os espectros de absorção atômica, capaz de oferecer a menor largura de linha possível, exemplificada pelas lâmpadas de cátodo oco (HCL, do inglês Hollow-Cathode Lamp). Concluindo a construção do primeiro instrumento de AAS registrado, Walsh publicou, em abril de 1955, o artigo intitulado “The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis” na revista científica *Spectrochimica Acta*, marcando o nascimento oficial da técnica [7-9].

No intervalo de pouco mais de duas décadas, a técnica se tornou uma das mais importantes na análise de elementos. Nos períodos seguintes, principalmente dos anos de 1969 a 1976, houve uma consolidação em relação ao desenvolvimento e utilização das técnicas de AAS, com grande contribuição para as diversas áreas da ciência que necessitavam de dados a respeito da concentração de elementos [1, 7].

Esse período de rápido crescimento e difusão da técnica foi crucial para consolidar muitas das características atuais dos equipamentos de espectrometria de absorção atômica. A transição do uso de técnicas de emissão para as de absorção resultou no desenvolvimento de equipamentos que oferecem ambos os modos de análise. Dessa forma, muitos espectrômetros de chama incluem tanto o modo de emissão quanto o de absorção. Embora o modo de emissão seja menos sensível, ele oferece vantagens como simplicidade e praticidade, especialmente na análise de elementos alcalinos e alcalino-terrosos [7].

O segundo marco comercial da AAS ocorreu no ano de 1963, principalmente na Europa e nos Estados Unidos, quando a empresa Perkin-Elmer iniciou a produção dos primeiros espectrômetros de absorção atômica com chama, com design elaborado por H. L. Kahn e W. Slavin [6, 8]. Nos anos seguintes, a produção de equipamentos relacionados à técnica de absorção atômica cresceu e atingiu a marca de cerca de 2000 instrumentos em 1966, com a proposta da utilização de uma chama de óxido nitroso-acetileno, juntamente aos avanços tecnológicos nos sistemas ópticos e a automatização dos processos analíticos [1, 7].

Com a sua comercialização consolidada e o constante aprimoramento dos componentes experimentais, a AAS conseguiu ser aplicada na determinação de elementos a uma variedade de amostras, tais como: alimentos, materiais biológicos, ambientais, tecnológicos e geológicos [10, 11]. Atualmente, a técnica de AAS é amplamente utilizada nos setores industrial e acadêmico devido à sua praticidade e ao custo moderado em

comparação com outras técnicas instrumentais, como o ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ou Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado) e o ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ou Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado) [12, 13].

Entre as principais vantagens da técnica de AAS, destacam-se a rapidez na análise, a alta confiabilidade e a elevada frequência analítica. Essas características tornam a FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) uma opção eficiente, simples e econômica para indústrias e laboratórios que demandam análises seletivas de elementos [14]. Contudo, a aplicação adequada da técnica exige uma compreensão aprofundada dos componentes instrumentais e dos princípios fundamentais que integram um FAAS.

Em geral, os equipamentos que utilizam o conceito da Espectrometria de Absorção Atômica possuem uma constituição padrão (Figura 1.2), composta por uma fonte de radiação, um sistema de atomização, um monocromador, um sistema de inserção da amostra, um detector (ou transdutor) e uma interface para comunicação com o sistema de aquisição de dados. Cada componente pode apresentar variações dependendo da finalidade do método analítico ou das condições experimentais. Por exemplo, na técnica de FAAS, o uso de uma chama como meio de atomização possibilita atingir diferentes temperaturas, que variam

conforme a mistura de combustível e comburente utilizada, abrangendo uma ampla faixa de temperaturas [3, 14]. Portanto, é necessário que se conheça a função de cada componente instrumental para que seja possível desenvolver um método analítico confiável e robusto. Nesse sentido, os componentes instrumentais apresentados na Figura 1.2 serão detalhados e discutidos nos próximos capítulos.

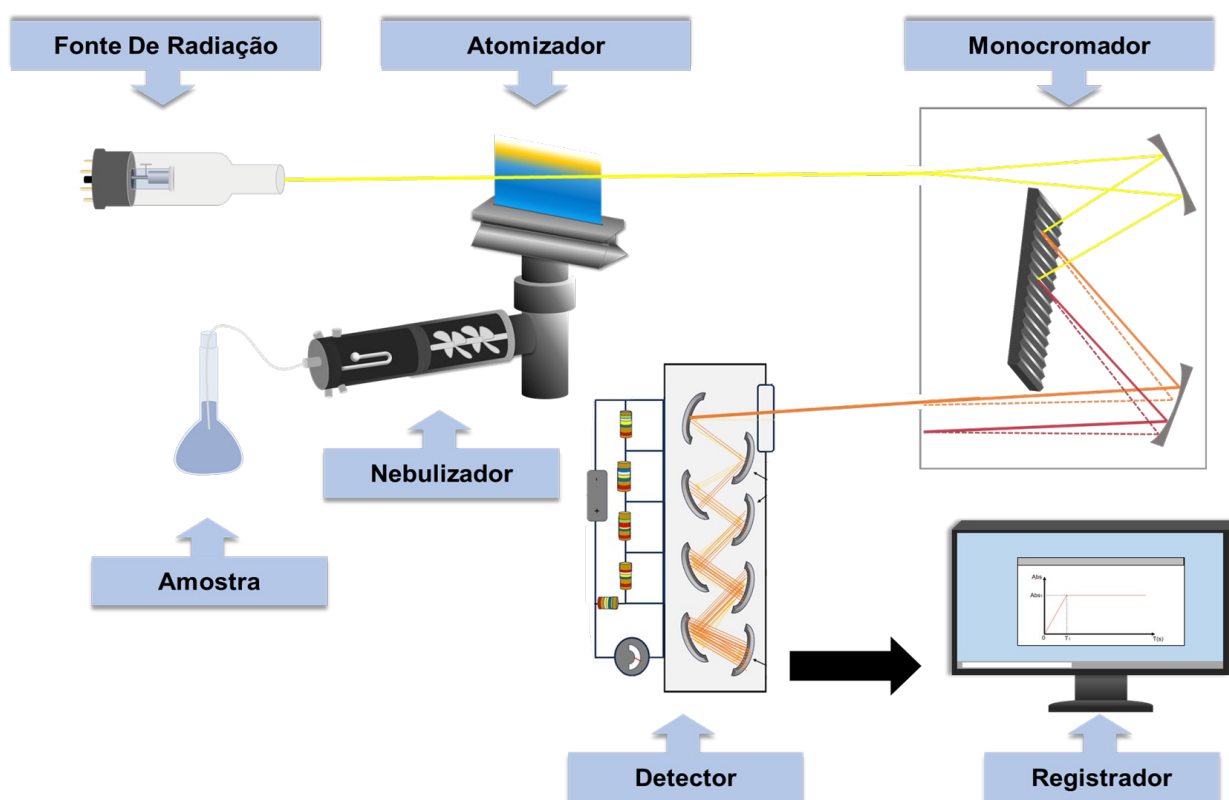


Figura 1.2 - Esquema geral de um Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS).

REFERÊNCIAS

1. L'vov, B. V. (2005). Fifty years of atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(4), 382–392. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0103-0>.
2. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). *Fundamentos de Química Analítica* (8^a ed.). Thomson. ISBN 8522104360.
3. Agilent. (2021). Flame atomic absorption spectroscopy method development ePrimer. Agilent Technologies. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption>.
4. Welz, B., & Sperling, M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 978-3527285716.
5. Muhammad, A. F. (2012). *Atomic Absorption Spectroscopy*. IntechOpen. ISBN 9789533078175.
6. Agilent. (2024). Atomic absorption spectrometers: Productive, precise, reliable. Agilent Technologies. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption>
7. Thomsen, V. (2006). A timeline of atomic spectroscopy. *Spectroscopy*, 21(10). Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/timeline-atomic-spectroscopy>.

8. Walsh, A. (1955). The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, 7, 108–117. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(55\)80013-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80013-6).
9. Koirtyohann, S. R. (1980). A history of atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 35(B), 663–670. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(80\)80006-1](https://doi.org/10.1016/0584-8547(80)80006-1).
10. Tsalev, D., et al. (2011). Atomic absorption spectrometry (flame, electrothermal, vapour generation) in environmental, biological and food analysis. In *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* (Vol. 1, pp. 171–202). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0253-0_11.
11. Chakrapani, G., Mahanta, P. L., Murty, D. S. R., & Gomathy, B. (2001). Preconcentration of traces of gold, silver, and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*, 53(6), 1139–1147. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00601-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00601-9).
12. Agilent. (2021). Analysis of foods and beverages using atomic absorption spectrometry: A Q&A guide to novel techniques. Agilent Technologies. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption>.
13. Teixeira, E. C., et al. (2015). Avanços da segurança de alimentos no Brasil. *Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência &*

Tecnologia, 3(2), 122–130. <https://doi.org/10.3395/2317-269x.0044>

3.

14. Jon, C. V. L. (1980). Analytical Absorption Spectroscopy - Selected Methods. Academic Press. ISBN 0124395501.

**Fontes de radiação em
Espectrometria de Absorção
Atômica: princípios e
funcionamento**

Alana da Conceição Brito Coelho

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.002

A utilização de fontes de radiação desempenha um papel fundamental na promoção dos átomos gasosos do estado fundamental para o estado excitado [1]. Nesse processo, a radiação deve interagir com o analito [$M^0_{(g)}$], fornecendo energia suficiente para excitar os elétrons da camada de valência, resultando na transição para um estado eletrônico de maior energia [$M^*_{(g)}$] [2].

Para que esse processo ocorra, é fundamental utilizar fontes de radiação com alta especificidade para a técnica de FAAS, as quais devem atender aos seguintes requisitos [3]:

- I. Emitir radiação no mesmo comprimento de onda do elemento de interesse;
- II. Minimizar ou eliminar a emissão de radiação de fundo;
- III. Apresentar alta intensidade luminosa.

Atualmente, estão disponíveis no mercado fontes de radiação que atendem a esses critérios, possibilitando a emissão de luz nas regiões visível e ultravioleta (UV-Vis) do espectro eletromagnético. Entre as opções mais amplamente utilizadas em AAS, destacam-se as lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL, Electrodeless Discharge Lamp) e as lâmpadas de cátodo oco (HCL, Hollow-Cathode Lamp) [3, 4].

As lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL) são amplamente empregadas na análise de elementos voláteis, graças à sua alta intensidade

luminosa, que contribui para uma melhoria significativa na razão sinal-ruído [3]. Por outro lado, as lâmpadas de cátodo oco (HCL) destacam-se pela alta estabilidade e pela capacidade de determinar a maioria dos elementos químicos [3]. Essas lâmpadas são uma das fontes de radiação mais utilizadas na técnica de AAS, pois emitem radiação de forma seletiva, com comprimentos de onda específicos para cada elemento a ser detectado [5, 6].

Dado o amplo uso das lâmpadas HCL na AAS, este texto abordará o princípio de funcionamento desse dispositivo, detalhando o processo de emissão de radiação para facilitar a compreensão de sua aplicação na análise espectrométrica.

A lâmpada de cátodo oco (HCL), ilustrada na Figura 2.1, é constituída por um ânodo, geralmente fabricado em tungstênio ou zircônio, e um cátodo oco com formato cilíndrico. O cátodo é projetado de acordo com o metal a ser analisado, podendo ser inteiramente composto do metal em questão ou revestido por uma camada dele [4]. Esse sistema é hermeticamente selado por um invólucro cilíndrico de Pyrex, que oferece resistência mecânica e química [7].

Na extremidade da lâmpada, encontra-se uma janela de quartzo, material escolhido por sua transparência à radiação ultravioleta (UV), permitindo a eficiente passagem da radiação emitida pela lâmpada [3, 8]. Internamente, a lâmpada é preenchida com um gás inerte, como argônio

(Ar) ou neônio (Ne), mantido a uma pressão aproximada de 1 kPa, garantindo as condições ideais para o funcionamento do dispositivo [9].

Lâmpada de Catodo Oco

(Hallow Cathode Lamp – HCL)

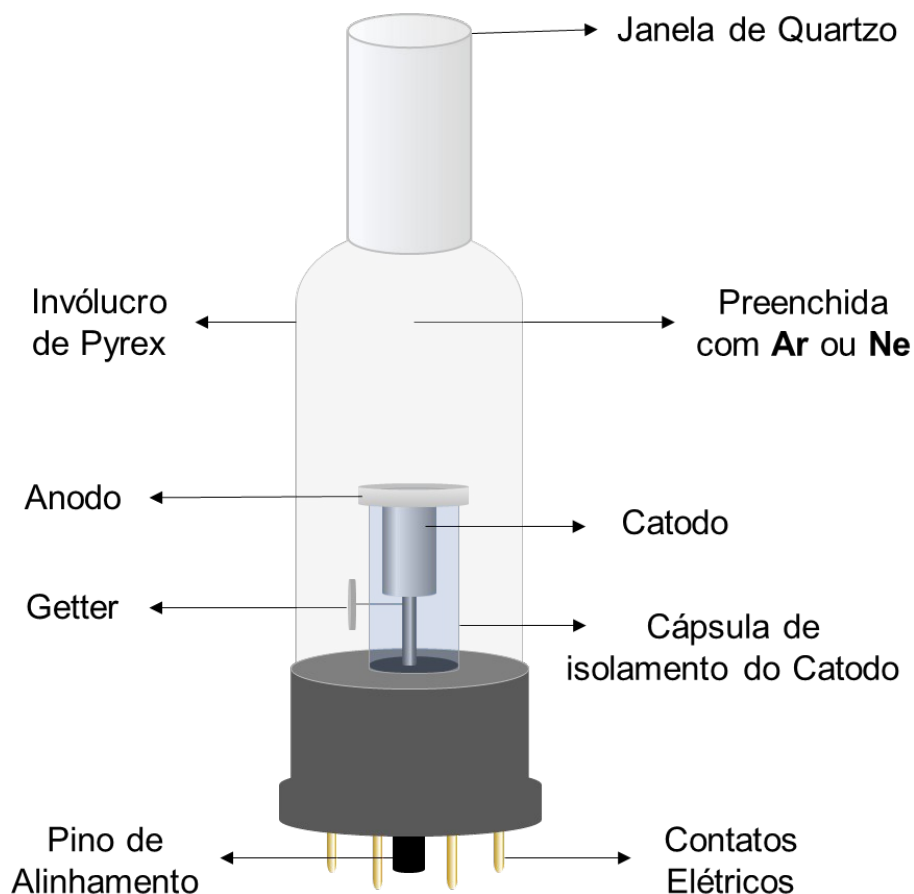


Figura 2.1 - Componentes internos e externos de uma lâmpada de catodo oco (HCL). Adaptado de Photron.ltd (2014).

A emissão de radiação é iniciada pela aplicação de uma descarga elétrica nos eletrodos (Figura 2.2) [3, 9, 10]. A diferença de potencial entre os eletrodos ioniza os átomos de argônio presentes no interior da lâmpada, resultando na formação de íons positivos $[Ar^+]$ e elétrons livres (Figura 2.2).

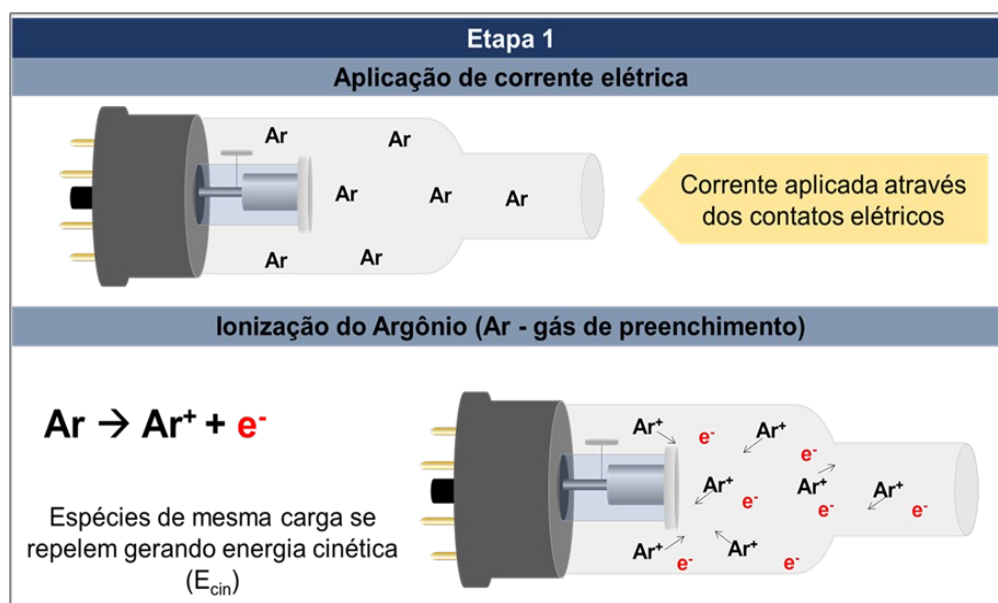


Figura 2.2 - Processo de ionização do argônio a partir de uma descarga elétrica.

Na sequência, ocorre o processo de ablação do metal na superfície do cátodo (Figura 2.3). Nessa etapa, os íons Ar^+ colidem com o cátodo, provocando a ejeção (ablação) de átomos metálicos de sua superfície, em um fenômeno conhecido como sputtering. Esse processo resulta na formação de átomos no estado gasoso e fundamental $[\text{M}^0_{(\text{g})}]$ [2, 7, 9–12].

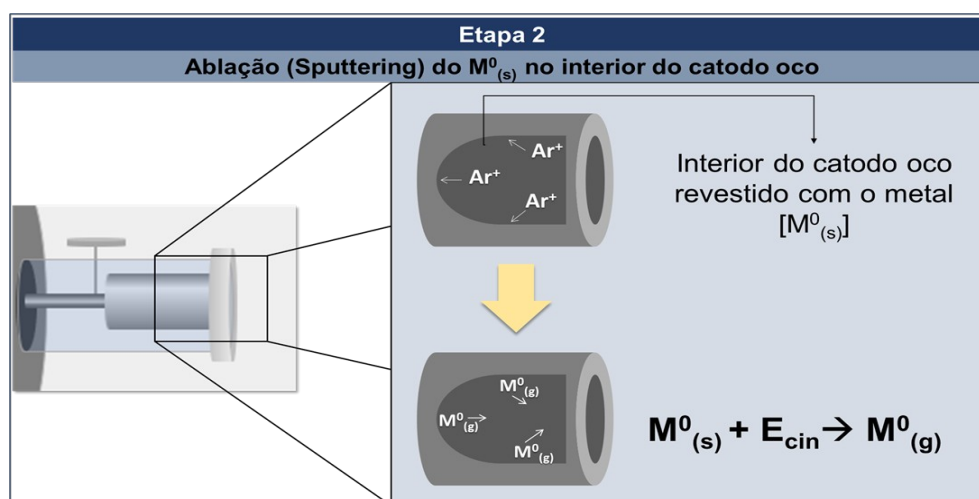


Figura 2.3 - Processo de ablação promovido pelo choque entre os íons Ar^+ e a superfície do cátodo.

Posteriormente, ocorre a excitação dos átomos liberados na etapa de ablação (Figura 2.4). Nesse processo, os átomos no estado gasoso fundamental $[M^0_{(g)}]$ colidem com os íons Ar^+ , possibilitando a transferência de energia dos cátions para os átomos do elemento. Essa interação promove a transição eletrônica, elevando os átomos do estado fundamental para o estado excitado $[M^*_{(g)}]$ (Figura 2.4) [3, 13].

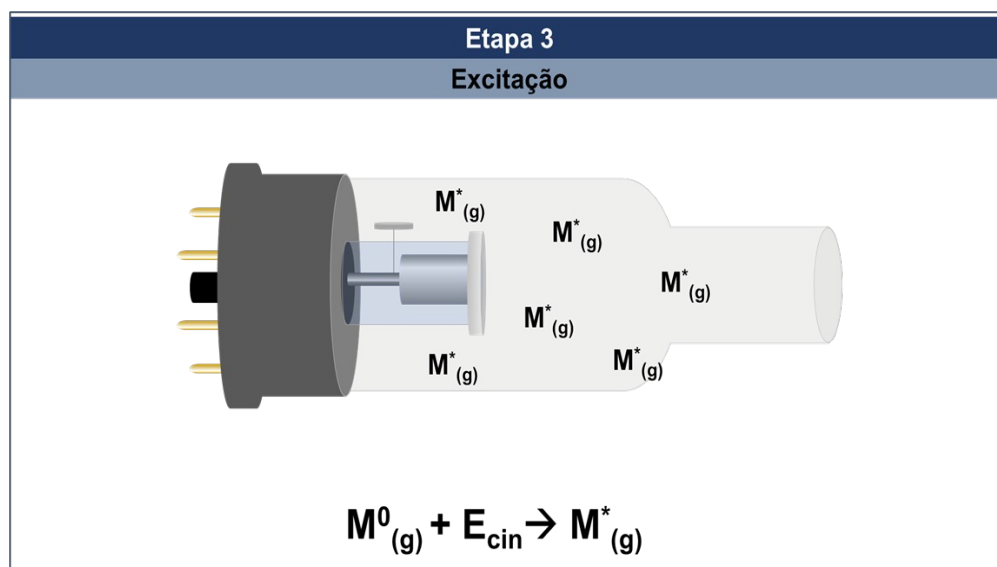


Figura 2.4 - Processo de ablação promovido pelo choque entre os íons Ar^+ e a superfície do cátodo.

No entanto, essa transição eletrônica é temporária, e a espécie retorna rapidamente ao estado fundamental, liberando a energia absorvida na forma de luz (Figura 2.5). A radiação emitida pela lâmpada de cátodo oco apresenta o mesmo comprimento de onda característico do analito presente na amostra [7, 10]. Assim, pode-se afirmar que a radiação emitida é específica para o elemento a ser quantificado por FAAS, garantindo a seletividade do método.

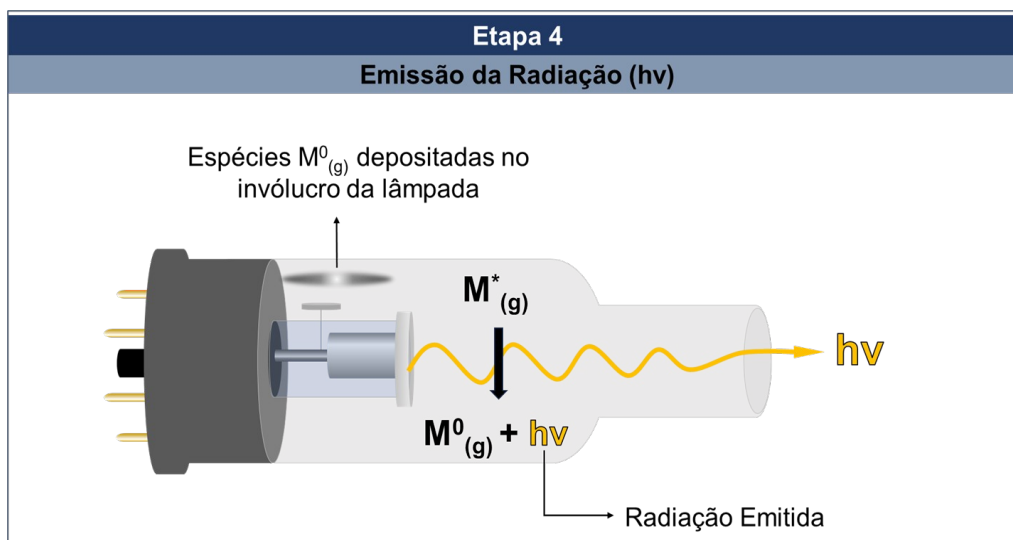


Figura 2.5 - Processo de emissão de radiação produzida por uma lâmpada de cátodo oco.

O funcionamento da fonte de radiação (lâmpada) depende da aplicação de corrente elétrica. Para que a emissão de luz ocorra de maneira eficiente, é crucial que a corrente elétrica aplicada esteja dentro de um intervalo ideal para o sistema [3]. A Figura 2.6 ilustra o impacto da corrente elétrica na intensidade da radiação eletromagnética emitida por uma lâmpada de cátodo oco.

A partir da análise da Figura 2.6-A, é possível observar que, com o aumento da corrente elétrica aplicada à lâmpada, a intensidade da radiação emitida também cresce [3]. Contudo, se a corrente elétrica for excessiva, pode ocorrer uma redução na emissão de radiação devido ao fenômeno da autoabsorção (Figura 2.6-B) [3, 9].

A autoabsorção ocorre devido ao excesso de corrente elétrica aplicada ao cátodo, o que resulta na ablação de uma quantidade significativa de metal a partir desse dispositivo e formação de uma densa nuvem de vapor

atômico no interior da lâmpada. Parte desses átomos é excitada e emite radiação ao retornar ao estado fundamental. No entanto, uma porção dos átomos presentes nessa nuvem, que estão no estado de menor energia (estado fundamental), acaba absorvendo a radiação emitida pelas espécies excitadas. Como resultado, os átomos não excitados, localizados mais externamente, absorvem parte da radiação emitida [3].

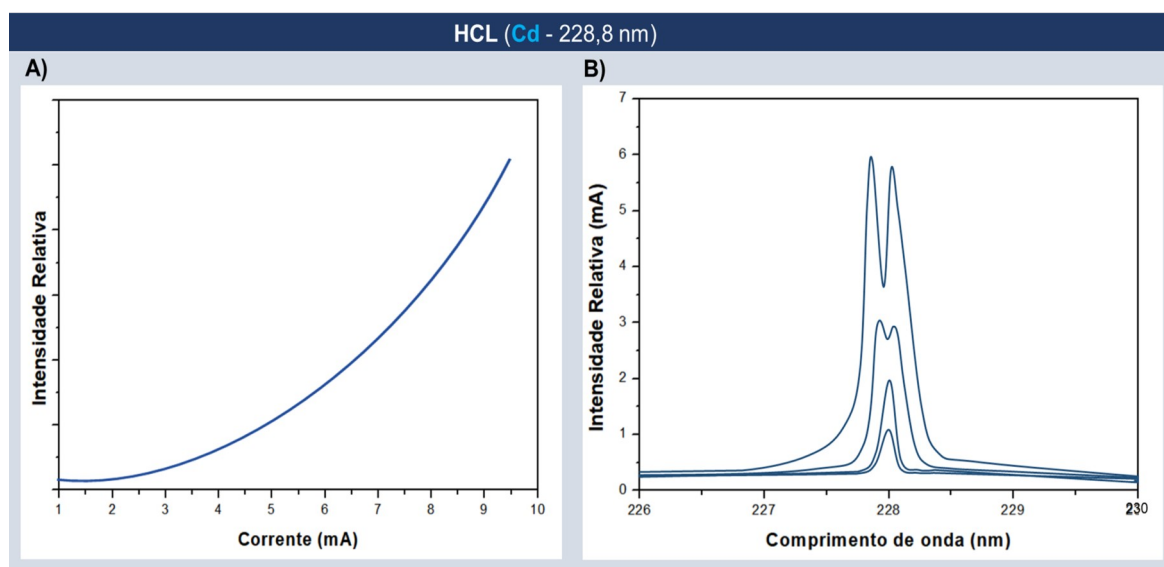


Figura 2.6 - A) Efeito da corrente elétrica na intensidade luminosa de uma lâmpada HCL. B) Efeito da corrente no alargamento do pico de emissão da radiação proveniente de uma lâmpada de cátodo oco.

Em outras palavras, o fenômeno de autoabsorção ocorre quando um fóton emitido por um átomo dentro da fonte de radiação é absorvido por outro átomo da mesma espécie, que se encontra no estado gasoso fundamental. Consequentemente, há uma redução na intensidade da radiação emitida pela lâmpada, o que prejudica a detectabilidade do elemento presente na amostra [9].

Além disso, observa-se um alargamento do perfil da linha espectral, o que causa distorções na intensidade e deslocamento do pico de emissão (Figura 2.6-B) [9]. Esse fenômeno compromete a confiabilidade das medições e a precisão da técnica [9]. Uma possível solução para mitigar esse problema é o uso de lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL), que emitem radiação com maior intensidade, evitando a necessidade de voltagens excessivas e minimizando os efeitos da autoabsorção [9].

Um aspecto crucial a ser considerado nas lâmpadas de cátodo oco é o desgaste gradual do cátodo, que ocorre devido ao uso contínuo da fonte de radiação. À medida que a lâmpada é utilizada, os processos de ablação do cátodo se repetem constantemente, o que resulta na necessidade de aumentar a corrente elétrica aplicada para manter o desempenho equivalente ao de uma lâmpada nova. Além disso, é importante evitar a aplicação de correntes excessivas em lâmpadas novas, pois isso acelera o desgaste do cátodo e reduz sua vida útil [3, 9].

Após a emissão de radiação pela lâmpada, a luz gerada é direcionada ao atomizador, onde auxilia no processo de excitação do analito presente na amostra. Para que o analito esteja adequadamente disponível no atomizador, é necessário realizar a nebulização da amostra, convertendo-a em um aerossol fino. Nos capítulos seguintes, descreveremos detalhadamente esses e outros componentes instrumentais essenciais para o funcionamento da técnica de FAAS.

REFERÊNCIAS

1. Vasconcelos, A. A., Dantas Filho, H. A., Dantas, K. G. F., et al. (2017). Determination of Cu, Fe, Mn, and Zn using FAAS in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) roots from eastern Amazon. *Revista Virtual de Química*, 9, 2316–2331. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170139>.
2. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). *Fundamentos de Química Analítica* (8ª ed.). Thomson. ISBN 8522104360.
3. Silva, A. I. J., Bidart, A. M. F., & Casella, R. J. (2006). *Absorção atômica*.
4. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., & Oliveira, P. V. (2004). *Espectrometria de absorção atômica—Parte 1: Fundamentos e atomização com chama* (Apostila). São Paulo, 40 p.
5. Larkins, P. L. (1985). Atomic line profile measurements on hollow-cathode and electrodeless discharge lamps using a high-resolution echelle monochromator. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 40, 1585–1598. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(85\)80180-4](https://doi.org/10.1016/0584-8547(85)80180-4).
6. Freschi, G. P. G., Dakuzaku, C. S., Gomes Neto, J. A., & Moraes, M. de. (2000). *Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite - uma*

- revisão da técnica e aplicações. Scielo. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702000000100017>.
7. Tomiyoshi, I. A., Mirage, A., Gorski, M. S., & Lima, W. de. (1987). Construção de lâmpadas de cátodo oco (Publicação IPEN 110). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. ISSN 0101-3084.
 8. Pinta, M. (1979). Spectrométrie d'absorption atomique: Tome 1, Problèmes généraux (2^a ed.). Masson ORSTOM. ISBN 2225640203.
 9. Bruno, T. J., & Svoronos, P. D. N. (2020). CRC handbook of basic tables for chemical analysis: Data-driven methods and interpretation (4th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b22281>.
 10. Faria, F. A. (2022). Determinação de ferro em fertilizante por ICP-OES e FAAS: Avaliação e estudo de caso dos métodos analíticos (TCC). Universidade Federal de São Carlos.
 11. Alves, K. B., & Mafra, M. R. Os modelos de interação binária e a equação de Van Der Waals (1).
 12. Tatsch, P. (2000). Deposição de filmes finos. In J. W. Swart (Ed.), pp. 203–208.
 13. Almeida, E. O. (2008). Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco (Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Formação do aerossol em FAAS empregando um nebulizador

Cleusa Cavalcante

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qppe-978-65-5376-468-2.003

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) requer que o analito esteja em solução para ser introduzido no equipamento. O processo envolve várias etapas que resultam na formação de um aerossol fino da amostra, o qual será encaminhado para o sistema de atomização, onde ocorrerá a formação de átomos no estado gasoso e fundamental. Para possibilitar essa introdução, a amostra é nebulizada, e o funcionamento e a estrutura desse processo serão detalhados neste capítulo.

O nebulizador (Figura 3.1) desempenha a função de converter a amostra em um aerossol fino, composto por gotículas dispersas em um gás, e transportá-lo até o atomizador [1]. Este sistema é composto por uma pérola de impacto, uma câmara de nebulização, defletores, tubulações para a entrada de gases, dreno e um capilar responsável pela sucção da solução a ser analisada, conforme ilustrado na Figura 3.1 [2].

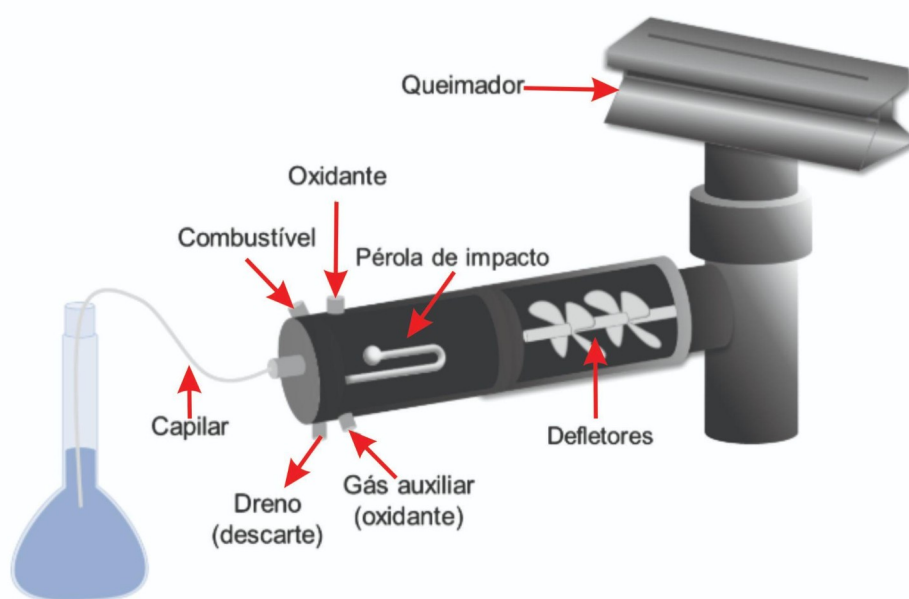


Figura 3.1 - Sistema de introdução e nebulização da amostra.

Durante essa fase da análise, a amostra líquida é aspirada por um tubo capilar, devido ao fenômeno conhecido como efeito Venturi, que ocorre quando um fluxo rápido de gás comprimido passa próximo à extremidade do tubo [3]. Essa aceleração do gás gera uma diminuição na pressão, o que resulta na aspiração da solução a ser analisada, o que faz com que ela seja puxada para cima ao entrar em contato com o gás comprimido [4]. Em seguida, o impacto da solução contra uma pequena esfera, conhecida como pérola de impacto, provoca a dispersão da amostra em finas gotículas, formando uma névoa (Figura 3.2) [5].

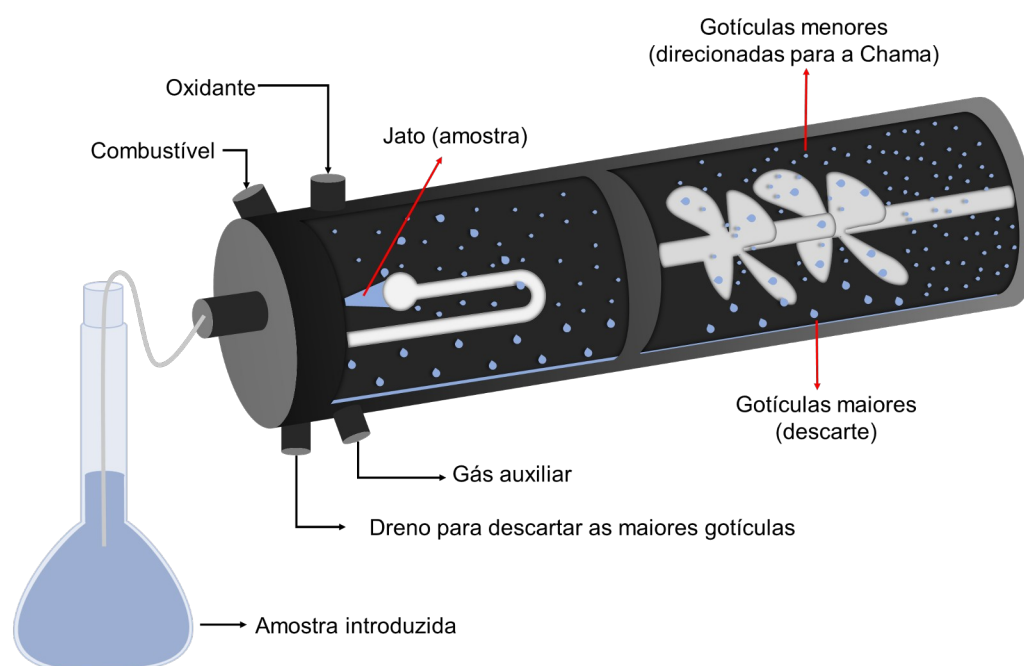


Figura 3.2 - Formação do aerossol pelo nebulizador.

Na câmara de nebulização, existem defletores que controlam o fluxo das gotículas e removem aquelas de maior tamanho, que poderiam comprometer o processo de atomização [2]. Esse processo resulta na formação de um aerossol secundário, com gotículas de diâmetro variando entre 50 e 0,8 μm . Menos de 10% desse aerossol secundário se transforma

em aerossol terciário, com diâmetro entre 4,5 e 0,8 μm , que é então direcionado ao queimador [6].

As gotas maiores são conduzidas para um dreno, evitando a contaminação da chama e assegurando que apenas a névoa fina seja direcionada ao sistema de atomização (chama). O gás principal, geralmente ar comprimido, é utilizado para gerar a corrente de arraste. Esse gás transporta o aerossol da amostra para a chama, onde ocorre a atomização final e a análise subsequente [7, 8].

A eficiência da nebulização e a distribuição do tamanho das gotículas dependem do controle da taxa de aspiração da amostra e das características da superfície de impacto na saída do nebulizador. A taxa de aspiração normalmente varia entre 3 e 6 mL min^{-1} [9]. Caso a câmara de nebulização não permita que gotículas pequenas ($< 10 \mu\text{m}$) alcancem a chama, a sensibilidade da análise pode ser comprometida. Por outro lado, gotículas maiores ($> 20 \mu\text{m}$) que chegam à chama podem causar evaporação incompleta do solvente, resultando em uma redução da fração dessolvatada e diminuindo a eficiência de atomização. Adicionalmente, essas gotículas podem se depositar no queimador, reduzindo a temperatura da chama e, conseqüentemente, prejudicando a sensibilidade da técnica [4].

Depois do processo de nebulização da amostra e formação do aerossol, as gotículas resultantes desse processo serão direcionadas ao atomizador, onde ocorrerá a formação de átomos no estado gasoso e fundamental. Portanto, no próximo capítulo discutiremos a função dos

atomizadores e as vias que permitem formar espécies atômicas no interior da chama.

REFERÊNCIAS

1. García, R. & Báez, A. P. (2012). Atomic absorption spectrometry (AAS). In M. A. Farrukh (Ed.), Atomic absorption spectroscopy. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/25925>.
2. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., & Oliveira, P. V. (2004). Espectrometria de absorção atômica—Parte 1: Fundamentos e atomização com chama (Apostila). São Paulo, 40 p.
3. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica (8^a ed.). Thomson. ISBN 8522104360.
4. Veillon, C., & Margoshes, M. (1968). A pneumatic solution nebulization system producing dry aerosol for spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 23(4), 553–555. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(68\)80036-9](https://doi.org/10.1016/0584-8547(68)80036-9).
5. Grove, E. L. (1978). *Applied atomic spectroscopy* (1^a ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9018-9>.
6. Browner, R. F., & Boorn, A. W. (1984). Sample introduction: The Achilles' heel of atomic spectroscopy? *Analytical Chemistry*, 56(6), 786A–798A. <https://doi.org/10.1021/ac00271a718>.

7. Heinemann, W. (1976). Optimierung der Meßbedingungen bei der Atomabsorptions-Spektroskopie, dargestellt an der Bestimmung der Edelmetalle. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 279(4), 351–354. <https://doi.org/10.1007/BF00429511>.
8. Paredes, E., Bosque, J., Mermet, J. M., & Todolí, J. L. (2010). Influence of nebulizer design and aerosol impact bead on analytical sensitivities of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(10), 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.006>.
9. Lajunen, L. H. J. (1992). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Royal Society of Chemistry, ISBN: 0-85404-624-0

**Sistema de atomização na
Espectrometria de Absorção
Atômica com Chama**

Matheus de Lima Ribeiro Barros

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.004

No capítulo anterior, discutimos o processo de nebulização, que resulta na formação de um aerossol da amostra. Neste capítulo, exploraremos as etapas subsequentes que esse aerossol percorre, até a formação de espécies atômicas, bem como as características das principais chamas e atomizadores utilizados na Espectrometria de Absorção Atômica.

Após a nebulização, as gotículas formadas são conduzidas ao sistema de atomização, onde os analitos são convertidos em átomos no estado gasoso e fundamental. Em seguida, esses átomos interagem com a radiação, que pode ser emitida por uma lâmpada de cátodo oco (HCL) ou por uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL). Essa radiação fornece energia suficiente para excitar os átomos, e a quantidade de radiação absorvida por eles é registrada. O sinal gerado nessa medição é proporcional à concentração do elemento presente na amostra, permitindo sua quantificação.

Na técnica de FAAS, a chama desempenha um papel fundamental no processo de atomização dos compostos presentes na amostra. Essencialmente, ela é responsável por converter os analitos presentes no aerossol em átomos gasosos no estado fundamental [1]. Para que isso ocorra, as gotículas devem ser direcionadas ao interior da chama, onde passam por uma série de transformações físicas e químicas

A Figura 4.1 ilustra o percurso do analito após o processo de nebulização até a geração de átomos no estado gasoso e fundamental. Inicialmente, o aerossol passa pelo processo de dessolvatação, no qual o

solvente é removido, resultando na formação de partículas sólidas $[MA_{(s)}]$. Estas partículas então se fundem, transformando-se em espécies no estado líquido $[MA_{(l)}]$. Devido às altas temperaturas no interior da chama, ocorre a vaporização dessas espécies para a fase gasosa $[MA_{(g)}]$. Em seguida, essas espécies se dissociam, gerando átomos no estado gasoso e fundamental $[M^0_{(g)}]$. Nessa etapa, os átomos formados tornam-se aptos a absorver a radiação eletromagnética proveniente da lâmpada de cátodo oco ou de descarga sem eletrodo [2, 3].

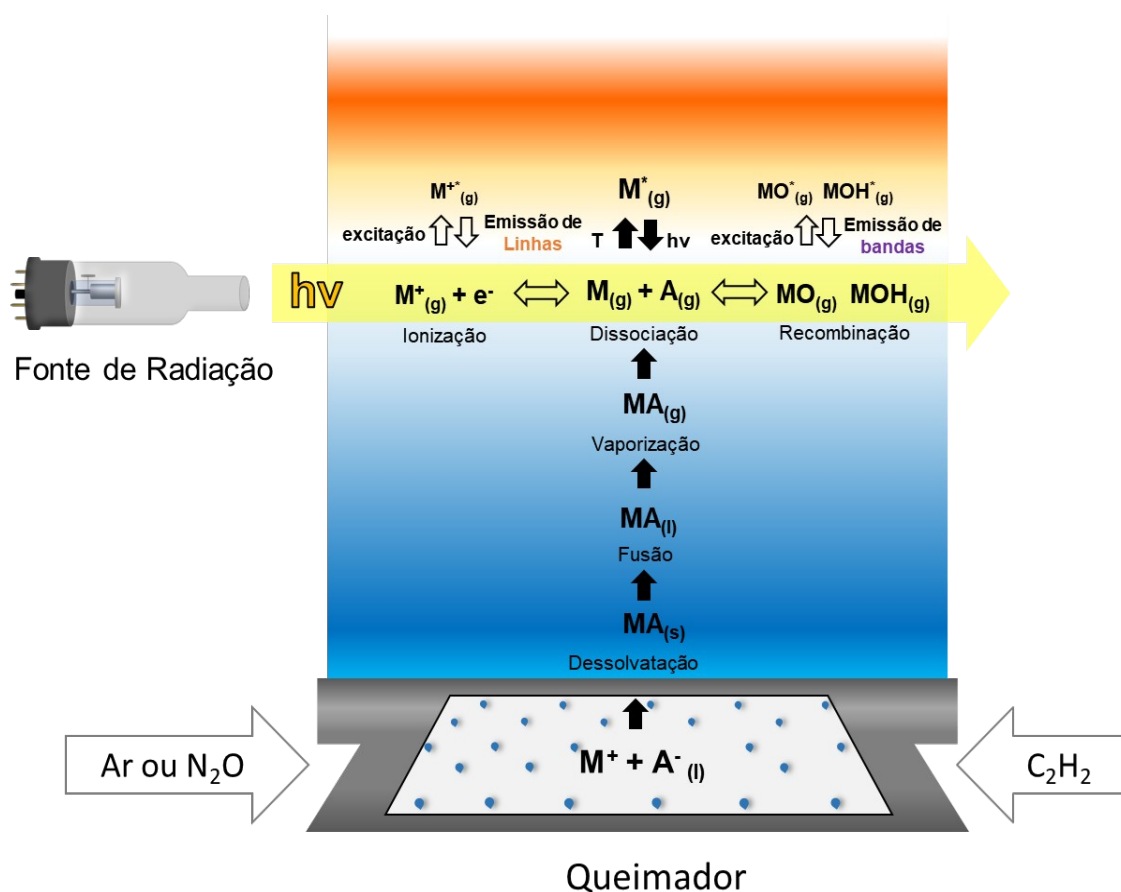


Figura 4.1 - Vias de atomização de um analito no interior da chama.

A absorção de radiação, que ocorre devido à interação da radiação eletromagnética e os átomos formados no interior da chama, é um conceito essencial para entender o processo de quantificação na técnica de FAAS,

uma vez que permite correlacionar a quantidade de radiação absorvida por um analito com sua concentração na amostra [1]. Esse princípio é baseado na Lei de Beer-Lambert, que pode ser expressa pela Equação 4.1:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (4.1)$$

De maneira geral, a Lei de Beer-Lambert estabelece que a absorvância (A) é diretamente proporcional à concentração (C) do analito, enquanto a absortividade molar (ϵ) e o caminho óptico (b) são constantes conhecidas [1, 2]. Em outras palavras, quanto maior a radiação absorvida, maior será a concentração dos átomos no estado gasoso fundamental presentes no sistema de atomização, o que impacta em uma maior concentração do analito na amostra.

No entanto, esse modelo ideal pode ser afetado por reações paralelas, que ocorrem com certa frequência durante o processo de atomização. Espécies moleculares, como $[\text{MO}_{(g)}]$ e $[\text{MOH}_{(g)}]$, podem se formar devido à recombinação do analito com o oxigênio presente em certos tipos de chamas.

Além disso, em chamas de alta temperatura, podem ser geradas espécies ionizadas $[\text{M}^+_{(g)}]$ [1–4]. Essas espécies, por sua vez, absorvem radiação em comprimentos de onda diferentes do analito, o que afeta a intensidade do sinal analítico obtida para o elemento de interesse. Assim, a escolha adequada do tipo de chama e sua composição é crucial para minimizar essas interferências, de modo a garantir confiabilidade dos resultados analíticos [4, 5].

Na espectrometria de absorção atômica, as principais fontes de chama utilizadas são: (1) a combinação de ar e acetileno (C_2H_2) e (2) a mistura de óxido nítrico (N_2O) e acetileno [6]. Na primeira combinação, o ar serve como agente oxidante, enquanto o acetileno atua como combustível. Já na segunda, o óxido nítrico exerce a função de oxidante, com o acetileno permanecendo como combustível [4, 5]. Embora existam outras combinações de gases, como ar/propano, ar/hidrogênio e óxido nítrico/propano, que podem ser empregados em situações específicas, essas não serão discutidas neste livro [7].

Para fornecer base de sustentação à chama, a maioria dos espectrômetros de absorção atômica utiliza queimadores de mistura prévia, como mostrado na Figura 4.2. Nesse tipo de queimador, os gases oxidante e combustível são combinados antes de serem direcionados à chama [8]. Nesse sentido, com o objetivo de otimizar essa mistura, as linhas de fornecimento de cada gás são posicionadas estrategicamente ao lado do sistema de nebulização.

Conforme detalhado no capítulo anterior, a amostra líquida é aspirada pelo nebulizador pneumático e convertida em pequenas gotículas (aerossol) ao atingirem uma pérola de impacto. O aerossol, juntamente com os gases oxidante e combustível, flui através de defletores que asseguram uma mistura homogênea e removem as gotículas maiores, que poderiam comprometer a eficiência da atomização [8].

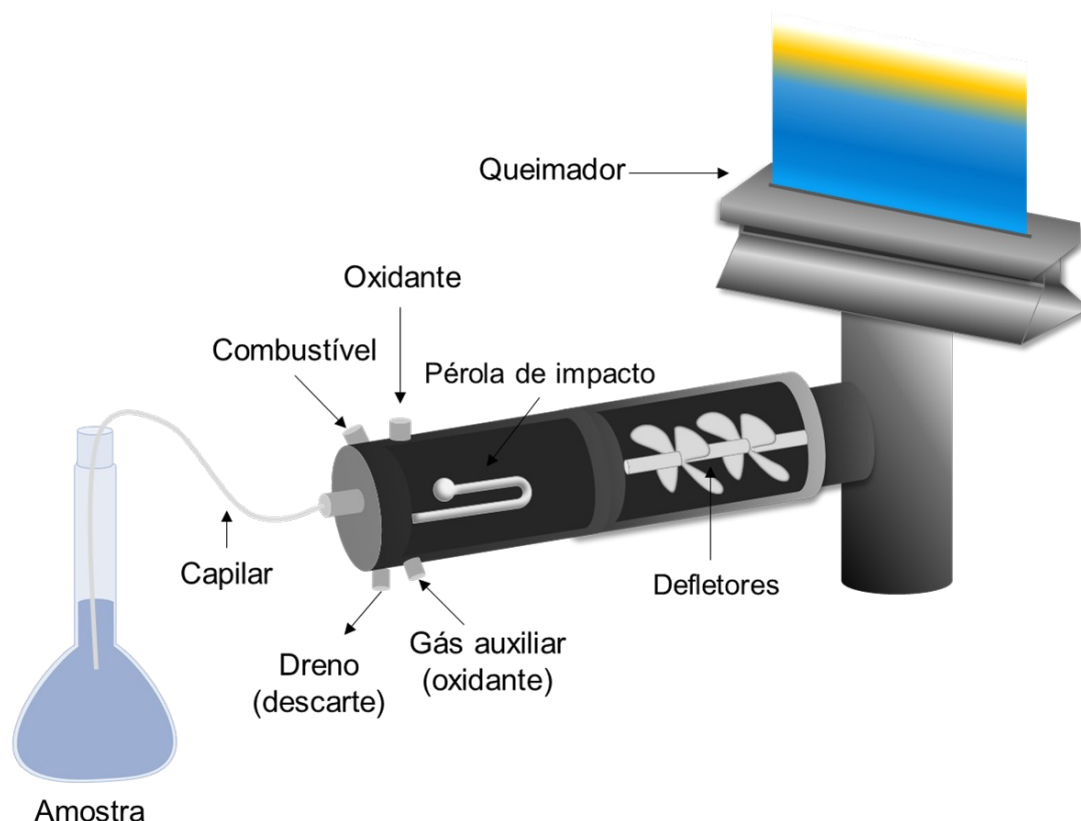


Figura 4.2 - Sistema de nebulização/queimador.

Para que ocorra o processo de atomização (formação de átomos no estado gasoso e fundamental) é preciso que haja a ignição da chama. Portanto, a mistura contendo ar + acetileno ou óxido nitroso + acetileno deve ser acionada por um acendedor, propiciando a ocorrência de uma reação química altamente energética entre o combustível e o oxidante, resultando na formação da chama, que se propaga rapidamente. As reações de combustão específicas para as chamas de $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ são apresentadas na Tabela 4.1 [3].

Devido aos elevados perfis de temperatura da chama, os queimadores devem ser fabricados com materiais altamente resistentes, como aço inoxidável ou titânio [2]. Além disso, suas dimensões podem variar conforme o tipo de chama utilizada na análise. Para a chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$, os

queimadores geralmente possuem fendas de abertura de 10 cm, enquanto para a chama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$, são empregadas fendas de 5 cm [4, 9]. A fenda de abertura corresponde ao caminho óptico percorrido pela radiação ao atravessar o analito presente na amostra. Alterações nessas dimensões podem afetar diretamente a sensibilidade do equipamento, uma vez que, conforme a Lei de Beer-Lambert (Equação 4.1), a absorbância medida é proporcional ao caminho óptico [1, 5].

Tabela 4.1 - Reações de combustão para chamas de $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$.

Combustível	Oxidante	Reação de Combustão	Temperatura (°C)
C_2H_2	ar	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$	2300
		$\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
C_2H_2	N_2O	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2 + 2\text{N}_2$	3000
		$\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$	

Para garantir a atomização eficiente dos analitos, é essencial que as chamas atinjam temperaturas superiores a aproximadamente 2000 °C [10]. As chamas $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ são adequadas para esse propósito, mas apresentam diferenças significativas em termos de temperatura e estequiometria.

A chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ é amplamente utilizada na análise de uma grande variedade de elementos, proporcionando condições ideais para a atomização de aproximadamente 35 elementos [6]. No entanto, essa chama apresenta absorção significativa em comprimentos de onda abaixo de 230

nm, o que pode interferir na análise de elementos como o arsênio (As), cuja absorção ocorre a 193,7 nm [11]. Além disso, devido à sua temperatura relativamente baixa (cerca de 2300 °C), a chama ar/C₂H₂ favorece a formação de espécies moleculares interferentes, como [MO_(g)] e [MOH_(g)], resultantes da atomização incompleta de determinados analitos [2]. Esse fenômeno pode ser particularmente problemático na análise de elementos que formam óxidos refratários.

Em contraste, a chama N₂O/C₂H₂, com temperatura mais elevada (aproximadamente 3000 °C) e natureza redutora, representa uma alternativa vantajosa para a análise de elementos que formam óxidos refratários, como titânio (Ti) e alumínio (Al) [5, 7, 11]. No entanto, essa chama apresenta duas limitações importantes. Primeiramente, a alta temperatura pode provocar a ionização de elementos, especialmente aqueles das famílias dos alcalinos, alcalino-terrosos e terras raras, o que resulta na redução da intensidade do sinal analítico desses elementos [1]. Além disso, a intensa emissão da chama N₂O/C₂H₂ pode aumentar significativamente o nível de ruído, prejudicando a precisão da análise [6].

Além dos aspectos citados anteriormente, pode-se realizar ajustes no FAAS empregando uma avaliação da vazão ideal dos combustíveis e oxidantes utilizados para formação da chama. Essa avaliação da composição dos gases permite classificar as chamas em dois tipos principais: (1) chamas redutoras e (2) chamas oxidantes. As chamas redutoras são caracterizadas por um excesso de combustível, enquanto as

chamas oxidantes, por sua vez, são deficientes em combustível e ricas em gás oxidante [12].

A chama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$, por exemplo, é comumente utilizada em condições redutoras, nas quais a vazão de acetileno supera a do óxido nítrico [5]. Já a chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ pode ser operada em ambas as condições: oxidantes e redutoras, oferecendo maior versatilidade analítica [4].

Em condições oxidantes, a chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ apresenta uma coloração azul, enquanto, em condições redutoras, a combustão incompleta resulta em uma coloração amarela [1, 11]. As chamas oxidantes de $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ são particularmente adequadas para a determinação de metais nobres, como Au, Ir, Pd, Pt e Rh, devido à alta sensibilidade e à ausência quase total de interferências. Por outro lado, a chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ em condições redutoras, caracterizada por sua baixa pressão parcial de oxigênio, é amplamente utilizada para a análise de elementos com elevada afinidade pelo oxigênio, como por exemplo, o Cr, Sn e Mo [11].

Assim, a escolha do tipo de chama mais adequado e o ajuste de sua composição, por meio do controle da vazão dos gases, são fundamentais para garantir a atomização eficiente de diversos analitos. Um exemplo representativo é a análise do Cr, um metal de transição da família VI B, cuja atomização é dificultada pela formação de óxidos refratários (Cr_xO_y). A chama $\text{ar}/\text{C}_2\text{H}_2$, quando operada em condições redutoras, é uma opção eficaz, pois o aumento da proporção de acetileno em relação ao ar gera uma chama amarelada, que reduz o excesso de oxigênio e minimiza a formação

de espécies moleculares interferentes, favorecendo a atomização do cromo [1, 12–16]. Outra alternativa é a chama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ altamente redutora e de elevada temperatura, que cria um ambiente praticamente livre de interferências, proporcionando uma atomização mais eficiente do analito [11].

Conclui-se, assim, a discussão sobre o processo de atomização na espectrometria de absorção atômica com chama. No próximo capítulo, serão abordados os monocromadores, dispositivos fundamentais para a seleção da faixa específica de comprimento de onda da radiação proveniente do sistema de atomização.

REFERÊNCIAS

1. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., & Oliveira, P. V. (2004). Espectrometria de absorção atômica—Parte 1: Fundamentos e atomização com chama (Apostila). São Paulo, 40 p.
2. Beaty, R. D., & Kerber, J. D. (1993). Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry (2^a ed.). Norwalk.
3. Pinta, M. (1979). Spectrométrie d'absorption atomique: Tome 1, Problèmes généraux (2^a ed.). Masson ORSTOM. ISBN 2225640203.
4. Lagalante, A. F. (2004). Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review. Applied Spectroscopy Reviews, 34 (2), 173–189. <https://doi.org/10.1081/asr-100100844>.

5. Robinson, J. W., Frame, E. M. S., & Frame II, G. M. (2005). Atomic absorption spectrometry. In Undergraduate instrumental analysis (6^a ed., pp. 385–445).
6. Ewing, G. W. (2005). Atomic absorption spectrometry and related techniques. In Cazes, J. (Ed.), Analytical instrumentation handbook (3^a ed., pp. 75–123).
7. Moldovan, M. (2019). Atomic absorption spectrometry - Flame. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00022-6>.
8. Harris, D. C. (2012). Quantitative chemical analysis (8^a ed.). LTC. ISBN 978-8521620426.
9. Amos, M. D. (2006). Flame and vapor generation atomic absorption spectrometry. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1–24. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5105>.
10. Vogel, A. I. (1989). Atomic absorption and flame emission spectroscopy. In Jeffrey, G. H., Bassett, J., & Mendham, D. R. C. (Eds.), Vogel's textbook of quantitative chemical analysis (5^a ed., pp. 812–816).
11. Welz, B., & Sperling, M. (1999). Atomic Absorption Spectrometry (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 978-3527285716.
12. Agilent. (2021). Flame atomic absorption spectroscopy method development ePrimer. Agilent Technologies. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption>.

13. Kitagawa, K., & Yanagisawa, M. (1980). Spectroscopic study of atomization processes and inter-element effects on the flame emission of chromium and iron in an air—acetylene flame. *Analytica Chimica Acta*, 115, 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93149-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93149-6).
14. Ottaway, J. M., & Pradhan, N. K. (1973). Determination of chromium in steel by atomic-absorption spectrometry with an air—acetylene flame. *Talanta*, 20(9), 927–936. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(73\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(73)80001-3).
15. Ajlec, R., Cop, M., & Stupar, J. (1988). Interferences in the determination of chromium in plant materials and soil samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 113(5), 585–590. <https://doi.org/10.1039/AN9881300585>.
16. Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G., & Griepink, B. (1995). Determination of total chromium in sediments by FAAS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 352(5–6), 572–576. <https://doi.org/10.1007/BF00323076>.

**O papel do monocromador em
FAAS:
princípios e componentes ópticos**

Alana da Conceição Brito Coelho

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.005

O monocromador desempenha um papel fundamental na espectrometria, sendo responsável por isolar faixas estreitas de comprimentos de onda específicos, conhecidos como raios analíticas, garantindo que apenas a radiação correspondente ao analito seja detectada e quantificada [1, 2]. Sua função consiste em separar a radiação incidente, proveniente do sistema de atomização, em seus respectivos comprimentos de onda, permitindo a seleção precisa do sinal desejado. A importância do monocromador está diretamente relacionada à necessidade de minimizar a interferência de outras fontes de radiação, como a emitida pela própria chama [2–4], que pode comprometer a precisão e a confiabilidade das medições.

Essa radiação indesejada gera interferências espectrais, dificultando o isolamento da raia analítica e, conseqüentemente, aumentando o ruído e reduzindo a sensibilidade da técnica [4]. Ao realizar a separação da radiação indesejada, o monocromador assegura a escolha exata do comprimento de onda do analito [1].

O monocromador pode ser projetado em diversas configurações, que se diferenciam, principalmente, pela disposição e quantidade dos componentes ópticos. Entre as montagens mais comuns, destacam-se os modelos Littrow, Seya-Namioka e Czerny-Turner [5]. A escolha da configuração ideal depende de fatores como o tipo de equipamento, custo e a aplicação desejada. Contudo, a configuração Czerny-Turner é a mais utilizada devido ao seu alinhamento quase perfeito entre o sistema óptico e

o detector, o que resulta em uma resolução espectral mais eficiente. A composição instrumental do monocromador em questão é apresentada na Figura 5.1, a qual demonstra que esse sistema é composto pelos seguintes componentes instrumentais: fenda de entrada, espelho côncavo colimador, rede de difração, espelho côncavo focalizador e fenda de saída. [6, 7, 8]:

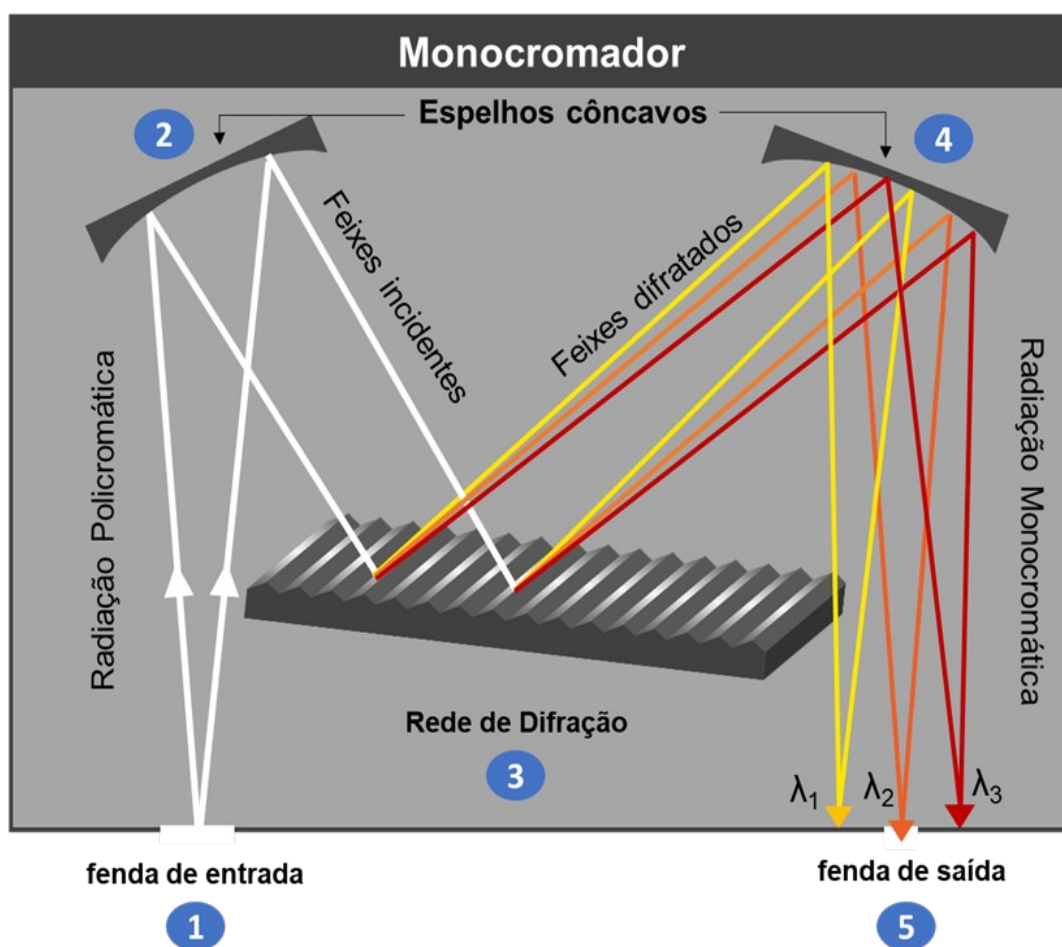


Figura 5.1 – Disposição dos componentes do monocromador modelo Czerny-Turner em FAAS. Fonte: Adaptado de Shimadzu [5]

O processo de separação da radiação, nos seus respectivos comprimentos de onda, inicia-se com a entrada do feixe de luz, proveniente do sistema de atomização, pela fenda de entrada (Item 1 da Figura 5.1) do monocromador. A fenda de entrada é uma abertura estreita que regula a

quantidade de radiação que entra no monocromador, controlando sua passagem para o interior do sistema [1]. Quanto maior a abertura, maior a quantidade de energia radiante que atinge o detector, o que pode resultar em um aumento do sinal analítico. No entanto, isso também pode elevar o nível de ruído, prejudicando a precisão da análise [7]. As fendas podem ser fixas ou ajustáveis, sendo as fixas as mais comuns, com dimensões que geralmente atingem até 2 mm [9]. Após atravessar a fenda de entrada, a radiação é direcionada ao próximo componente instrumental, o espelho côncavo (Item 2 da Figura 5.1).

O espelho côncavo colimador (Item 2 da Figura 5.1) tem a função de colimar, ou seja, de transformar os raios divergentes que entram no monocromador por meio da fenda de entrada em feixes paralelos, que então são direcionados para a rede de difração (Item 3 da Figura 5.1). Esse processo é essencial, pois a colimação minimiza a dispersão da luz incidente, o que reduz a perda de radiação [1, 10, 11]. Dessa forma, a luz atinge a rede de difração com a intensidade adequada, otimizando a eficiência do sistema [11, 12].

A rede de difração (Item 3 da Figura 5.1) é o componente central do monocromador, responsável por separar a luz (radiação policromática) em seus respectivos comprimentos de onda, resultando na radiação monocromática que permite a identificação da raia analítica correspondente ao analito [1]. Existem dois tipos principais de redes de difração: reflexivas e transmissivas [13], sendo a rede reflexiva a mais utilizada em FAAS [5].

Além de realizar a separação espectral, a rede de difração possui uma estrutura com comprimento que varia entre 3 a 10 cm (Figura 5.2) [1]. Ela é composta por uma base plana e espessa (substrato), que pode ser feita de vidro ou quartzo, coberta por uma camada intermediária de resina. A superfície final da rede é revestida com um material reflexivo, como alumínio, ouro ou platina. As camadas reflexivas apresentam uma estrutura serrilhada, com topos e vales, conforme ilustrado na Figura 5.2 [1, 5].

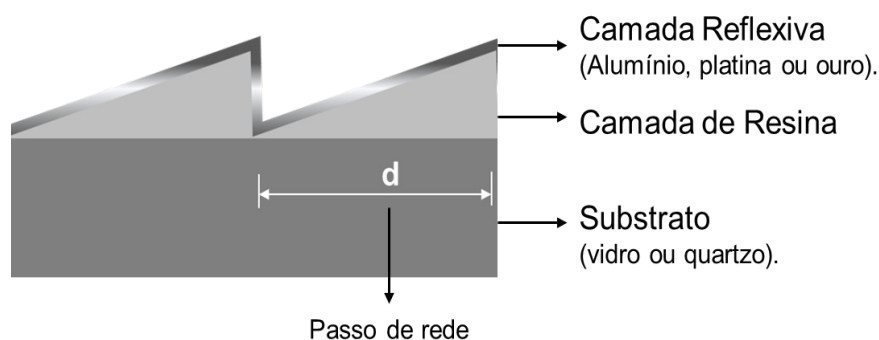


Figura 5.2 – Estrutura de uma rede de difração do tipo reflexiva. Fonte: Adaptado de Shimadzu [5].

A rede de difração possui um elemento essencial para seu funcionamento: as ranhuras. Essas estruturas são criadas por meio de técnicas avançadas de fabricação, como métodos holográficos, utilização de feixes de íons ou fotolitografia a laser [5, 14]. A densidade das ranhuras varia de 300 a 2000 por milímetro, dependendo do tamanho e da aplicação do componente [1].

Sua função é crítica, pois superfícies rugosas refletem a luz de maneira difusa, dispersando-a em múltiplos ângulos. Por outro lado,

superfícies com ranhuras bem definidas e espaçadas adequadamente proporcionam uma dispersão controlada da radiação. Essa característica é fundamental para o desempenho óptico da rede [5, 15].

Outro fator determinante é o passo da rede, indicado por d na figura 5.2. É definido pela distância entre as ranhuras adjacentes. Este parâmetro é essencial para a separação dos comprimentos de onda: quanto menor o passo, maior a dispersão, resultando em uma resolução espectral aprimorada [16].

Além de compreender a estrutura, é essencial entender o princípio de funcionamento da rede de difração, que se baseia na interação da radiação policromática com suas ranhuras. Quando a radiação incide sobre a superfície da rede, cada ranhura atua como uma fonte secundária de ondas luminosas. A luz refletida ou transmitida por essas ranhuras interfere entre si, e, em ângulos específicos, as ondas resultantes se sobrepõem de maneira coerente, mantendo-se em fase. Esse fenômeno, descrito como interferência construtiva, ocorre quando a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos ou transmitidos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da luz incidente, resultando no reforço da intensidade luminosa nessas direções específicas [13]. Em outras palavras, na interferência construtiva os picos e vales das ondas coincidem perfeitamente, intensificando a luz refletida e produzindo radiação mais brilhante e focada [15, 17].

A rede de difração utiliza esse princípio para separar os comprimentos de onda constituintes da radiação incidente (Figura 5.3).

Cada ranhura funciona como uma fonte pontual de luz difratada, enquanto o ângulo de difração (θ) determina a distribuição dos comprimentos de onda. Essa propriedade permite isolar raias analíticas específicas, essenciais para aplicações espectroscópicas, conforme ilustrado na Figura 5.3 [13].

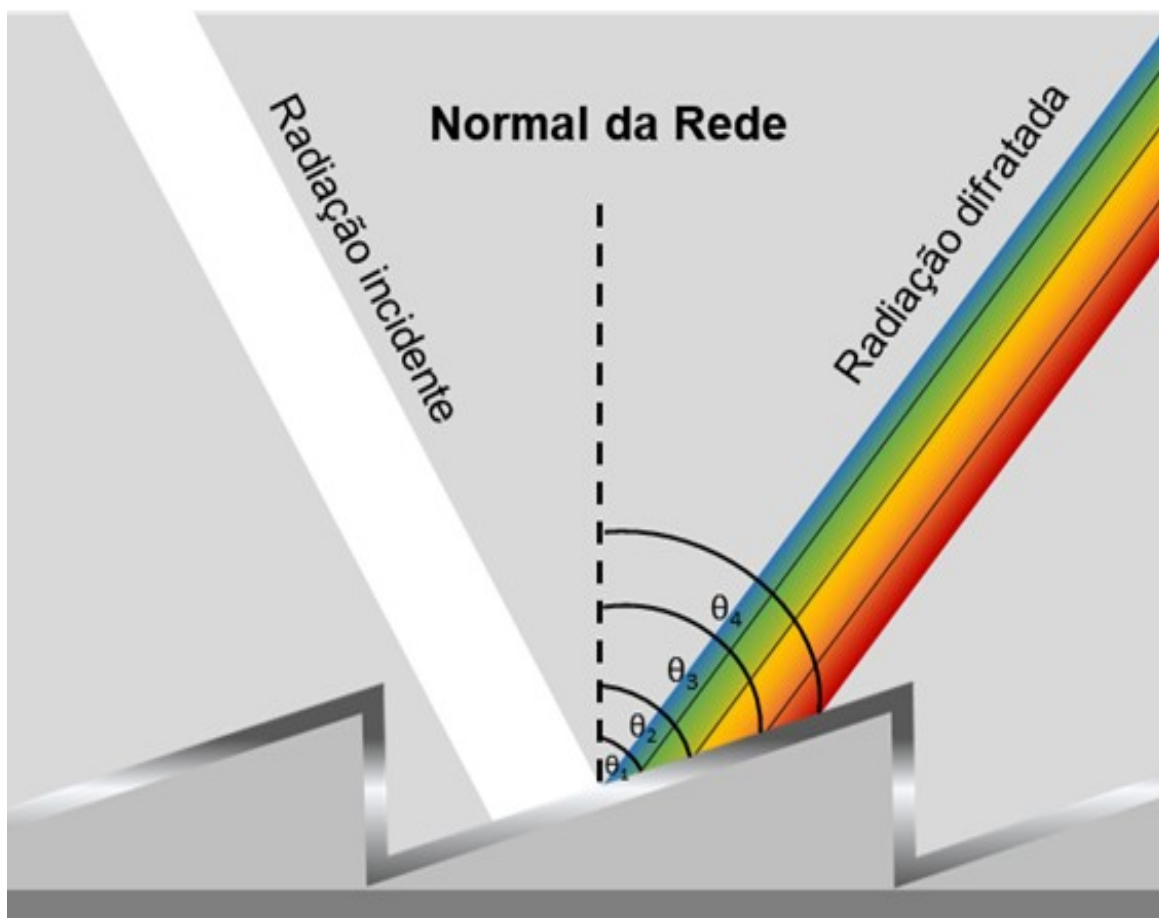


Figura 5.3 – Radiação policromática sendo difratada devido à variação do ângulo de difração.

Para descrever o funcionamento das redes de difração, utilizamos a Equação 5.1:

$$m\lambda = d(\sin \theta_i + \sin \theta_d) \quad (5.1)$$

Onde:

m : Ordem de difração;

λ : Comprimento de onda;

d : Espaçamento entre as ranhuras da rede;

θ_i : Ângulo de incidência da luz;

θ_d : Ângulo de difração.

O ângulo de difração (θ_d) varia de acordo com a posição relativa da luz incidente e da luz difratada em relação à normal da rede. Se ambos os feixes estiverem do mesmo lado da normal, θ_d será positivo. Caso a luz difratada seja direcionada para o lado oposto da luz incidente em relação à normal, o ângulo será negativo [5, 15]. Essa convenção facilita a análise dos padrões de difração e a aplicação das equações que descrevem o fenômeno.

A Figura 5.4 ilustra os parâmetros da Equação 5.1 e o comportamento da luz ao interagir com a rede de difração. Inicialmente, um feixe de luz branca incide na rede sob um determinado ângulo de incidência (θ_i). Ao encontrar as ranhuras da rede, a luz se dispersa em diferentes comprimentos de onda, resultando na difração em ângulos específicos (θ_d). Essa separação ocorre devido à interferência construtiva, e como consequência, cada comprimento de onda é direcionado em um ângulo distinto, permitindo a análise espectral da luz [5, 13].

A ordem de difração, representada por "m" na Equação 5.1, está relacionada às diferentes ordens de luz que podem ser observadas com base no ângulo de difração (θ_d). Geralmente, seus valores são inteiros e podem ser positivos ou negativos, dependendo do lado da normal da rede em que a luz difratada se encontra em relação à luz incidente [5, 13].

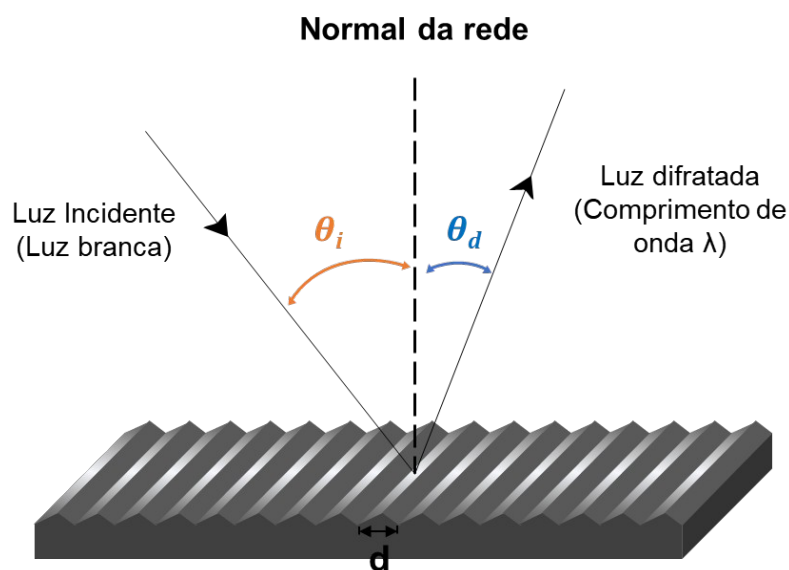


Figura 5.4 – Comportamento da luz ao interagir com uma rede de difração. Fonte: Adaptado de Shimadzu (2009) [5].

Quando a luz é difratada no mesmo lado da rede que a luz incidente, o valor de "m" é negativo (Figura 5.5). Se a luz é difratada no lado oposto, o valor de "m" é positivo [13]. Entretanto, existem situações em que não ocorre a difração da luz. Nesse caso, a ordem de difração é igual a zero ($m = 0$), pois o ângulo de incidência (θ_i) é igual ao ângulo de difração (θ_d). Isso indica que a luz se comporta como se estivesse sendo simplesmente refletida pela superfície da rede, sem que haja separação de comprimentos de onda [17].

A Figura 5.5 ilustra esse conceito, demonstrando as diferentes ordens de difração e o comportamento específico da luz em cada caso, incluindo a condição de $m = 0$.

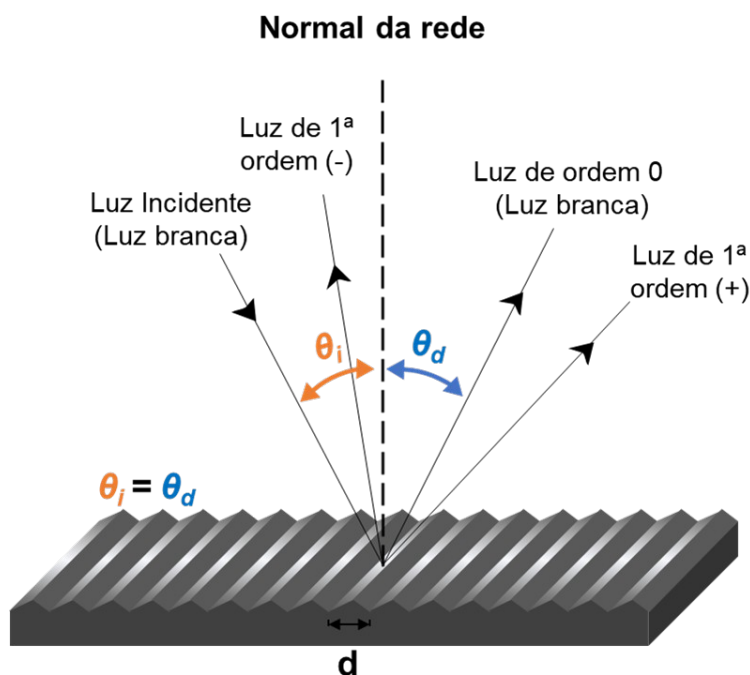


Figura 5.5 – Ordens de difração da luz. Fonte: Adaptado de Erwin e Popov (2018) [13].

As ordens de difração influenciam diretamente a eficiência da rede de difração. À medida que a ordem aumenta (+2, +3, ...), a intensidade da radiação útil diminui, pois a luz difratada se propaga mais paralelamente à superfície da rede, reduzindo a quantidade de energia que atinge o espelho côncavo focalizador [5]. Por essa razão, a ordem de difração ideal para a maioria das aplicações é igual a um ($m = 1$), garantindo que a radiação seja direcionada ao próximo componente do monocromador no ângulo mais eficiente possível [13].

Após a radiação passar pela rede de difração, tem-se o direcionamento do feixe de luz para um segundo espelho côncavo. Esse espelho côncavo focalizador (Item 4 da Figura 5.1) desempenha a função de focalizar a radiação separada pela rede de difração em direção à fenda de saída [10, 18]. Em termos mais simples, ele converge os raios de luz dispersos, concentrando-os em um ponto ou área reduzida, de modo a direcioná-los eficientemente à fenda de saída [19].

A fenda de saída (item 5 da Figura 5.1) é uma abertura estreita que permite a passagem exclusiva da linha espectral de interesse para o detector [5]. Suas dimensões, geralmente variando entre 0,2 e 2 nm, devem ser ajustadas ao tamanho da raia analítica. Caso a fenda seja muito estreita, a potência radiante que chega ao detector será reduzida, prejudicando a relação sinal/ruído. Por outro lado, uma fenda excessivamente larga permite que outras linhas de emissão, além da raia analítica, atinjam o detector, comprometendo a seletividade do sistema. Ambas as situações impactam negativamente a curva de calibração, resultando em perda de linearidade e comprometendo a confiabilidade dos resultados [7].

Após completar seu percurso pelo interior do monocromador, a radiação correspondente ao analito é direcionada ao detector, cuja finalidade, importância e funcionamento serão discutidos no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

1. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica (8^a ed.). Thomson. ISBN 8522104360.
2. Passos, E. A. Espectroscopia de absorção atômica na região do UV-Vis.
3. Borges, D. L. G., Curtius, A. J., Welz, B., & Heitmann, U. (2005). Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Revista Analytica, (18).
4. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., & Oliveira, P. V. (2004). Espectrometria de absorção atômica—Parte 1: Fundamentos e atomização com chama (Apostila). São Paulo, 40 p.
5. Shimadzu Corporation. (2009). UV Talk Letter Monochromator (Vol. 3).
6. Neto, I. E. C. (1992). Implantação de um sistema de diagnóstico por espectroscopia e medida de temperatura iônica no TBR-I. Tese de Doutorado. DOI: 10.11606/D.43.1992.tde-11052015-152545.
7. Welz, B., & Sperling, M. (1999). Atomic Absorption Spectrometry (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 978-3527285716.
8. Cerny, M., & Turner, A. F. Monocromador Czerny-Turner R. Fuess. Universidade de Salamanca. Disponível em:

https://gredos.usal.es/bitstream/handle/10366/158952/60_MONOCROMADORCZENRYTURNER.pdf?sequence=3&isAllowed=y

9. Pinta, M. (1979). Spectrométrie d'absorption atomique: Tome 1, Problèmes généraux (2^a ed.). Masson ORSTOM. ISBN 2225640203.
10. Murty, M. V. (1974). Theory and principles of monochromators, spectrometers and spectrographs. Optical Engineering, 13(1). <https://doi.org/10.1117/12.7971672>.
11. Miranda Junior, M. A. (2023). Restauração e interfaceamento de um monocromador de rede móvel para utilização em atividades de ensino de instrumentação analítica (Trabalho de conclusão de curso). Universidade de Brasília.
12. Fonseca, J. E. S. (2015). Construção de instrumentos técnicos de astronomia para a divulgação científica: Telescópio fotométrico de grande abertura e baixo custo. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
13. Loewen, E. G., & Popov, E. (1997). Diffraction gratings and applications (1^a ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315214849>.
14. Atvars, T. D. Z., & Martelli, C. (2018). Espectroscopia eletrônica de absorção. Revista Chemkeys, (2), 1–9. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9709>.

15. Marques, G. C., & Mello, L. A. (2011). Física óptica - Curso de extensão. Universidade Federal de Sergipe.
16. Lee, E. S., & Lee, J. Y. (2011). Symmetry exploitation of diffraction gratings to enhance the spectral resolution. *Journal of Optical Society of Korea*, 15(3), 216–221. <https://doi.org/10.3807/JOSK.2011.15.3.216>.
17. Palmer, C., & Loewen, E. (2005). *Diffraction grating handbook* (6^a ed.). Newport Corporation.
18. Dunnivant, F. M., & Ginsbach, J. W. (2024). *Essential methods of instrumental analysis*. Wiley. ISBN: 978-1-394-22673-3.
19. Stadler, J., Stanciu, C., Stupperich, C., & Meixner, A. J. (2008). Tighter focusing with a parabolic mirror. *Optics Letters*. <https://doi.org/10.1364/OL.33.000681>.

**Deteccção em FAAS:
Como um tubo fotomultiplicador
converte a luz em sinal analítico**

Andréa Santana de Brito

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.006

Nos equipamentos de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), o detector tem a função de converter a radiação proveniente do monocromador em um sinal elétrico, permitindo a medição da intensidade luminosa correspondente à absorção do analito. Entre os detectores mais utilizados, destaca-se o tubo fotomultiplicador (PMT), um componente altamente sensível capaz de amplificar sinais luminosos extremamente fracos.

O tubo fotomultiplicador (Figura 6.1) é composto por vários componentes essenciais, tais como: fotocátodo, dínodos, ânodo e um amperímetro. O sistema também conta com um conjunto de resistores e uma fonte de energia, que garantem a operação adequada do dispositivo [1].

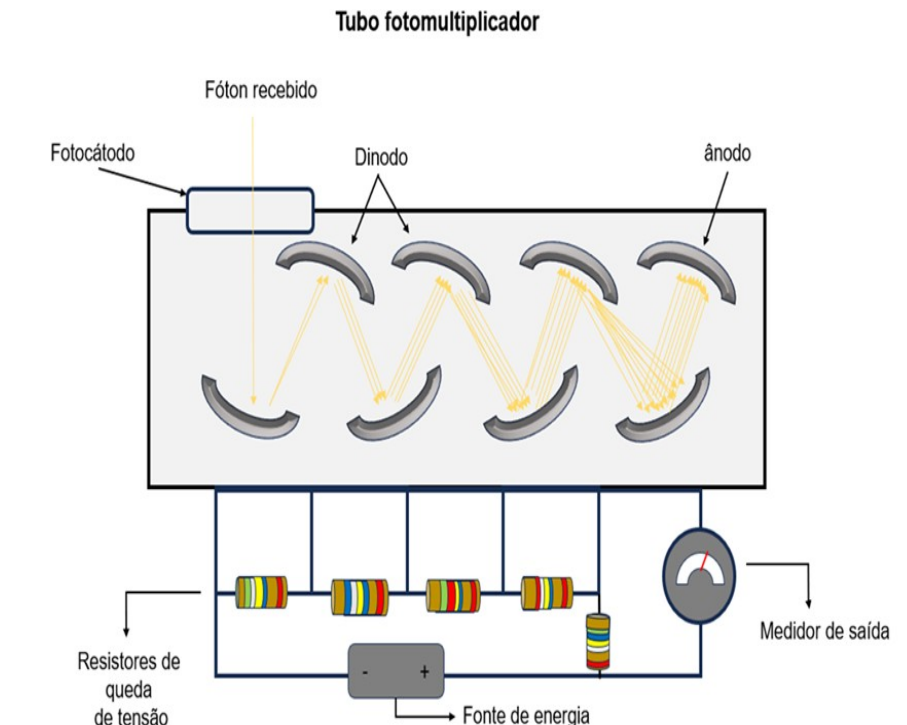


Figura 6.1 - Esquema de funcionamento de um tubo fotomultiplicador. Adaptado de [6].

O tubo fotomultiplicador é responsável por transformar radiação eletromagnética (luz) em sinal elétrico. O dispositivo é formado por um sistema selado, fabricado em vidro ou quartzo, e mantido a vácuo para proteger os componentes internos de interferências externas (Figura 6.1) [2].

No interior do tubo encontra-se o fotocátodo, cuja função principal é converter energia luminosa em sinal elétrico. Quando a radiação, proveniente do monocromador, entra no tubo e incide sobre o fotocátodo, ocorre a emissão de elétrons devido ao efeito fotoelétrico. Este processo é possível graças à camada fotossensível que reveste o fotocátodo, geralmente composta por materiais como Sb-Cs, Ag-O-Cs, Cs-Te ou Mg. Esses materiais facilitam a liberação de elétrons ao interagir com radiação eletromagnética, especialmente nas regiões visível e ultravioleta [3, 4].

Os elétrons emitidos pelo fotocátodo são acelerados em direção aos dínodos, que são superfícies condutoras dispostas sequencialmente dentro do tubo. Cada dínodo é submetido a um potencial elétrico progressivamente mais alto, com incrementos típicos de 90 V. À medida que os elétrons colidem com os dínodos, novos elétrons são emitidos, desencadeando um processo de amplificação em cascata. Dessa forma, a partir da incidência de um único fóton, é possível liberar até 10^6 elétrons. [5]. Em sistemas com 12 dínodos, esse efeito amplificador pode resultar no deslocamento de aproximadamente 17 milhões de elétrons, gerando uma corrente elétrica da ordem de 1 mA [5].

Após atravessar a série de dínodos, os elétrons amplificados são capturados pelo ânodo, um componente de potencial positivo projetado para coletar a corrente gerada. O ânodo converte essa corrente em um sinal elétrico proporcional à intensidade da radiação incidente sobre o fotocátodo [6].

Para aumentar a sensibilidade do sistema e melhorar a razão sinal-ruído, o sinal elétrico gerado pelo ânodo é amplificado eletronicamente antes de ser processado. Esse processamento é realizado por um sistema de controle que manipula o sinal e o converte em uma leitura quantitativa, indicando a absorção de radiação pela amostra [2].

O sinal resultante é então mensurado por um amperímetro, que avalia a intensidade da corrente elétrica gerada no tubo fotomultiplicador. Em sistemas analógicos, essa medição é realizada por meio do deslocamento de um ponteiro no amperímetro, enquanto sistemas digitais fornecem leituras diretas e mais precisas [4].

O funcionamento do tubo fotomultiplicador é sustentado por uma fonte de energia que mantém as diferenças de potencial entre o fotocátodo, os dínodos e o ânodo, garantindo a eficiência do processo de detecção e amplificação [2].

Após a detecção, os sinais elétricos gerados são enviados para um sistema de registro ou computador, que executa a função de conversão do sinal em termos de absorbância ou concentração [5, 7]. Esses dados são

essenciais para a análise das amostras e serão detalhados nos próximos capítulos.

REFERÊNCIAS

1. Amorim, F. A. C., Lôbo, I. P., Santos, V. L. C. S., & Ferreira, S. L. C. (2008). Espectrometria de absorção atômica: O caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, 31(7), 1784–1790. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700033>.
2. Welz, B., & Sperling, M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 978-3527285716.
3. Agilent. (2021). Flame atomic absorption spectroscopy method development ePrimer. Agilent Technologies. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption>.
4. Krug, F. J., Nóbrega, J. A., & Oliveira, P. V. (2004). *Espectrometria de absorção atômica—Parte 1: Fundamentos e atomização com chama* (Apostila). São Paulo, 40 p.b
5. Andolfatto, S. (2016). Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação direta de Mn, Zn, Fe e Mg em melado e melaço de cana utilizando a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Universidade Estadual do Centro-Oeste. Disponível em: <http://tede.unicentro.br:8080/jspui/handle/jspui/742>.

6. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica (8^a ed.). Thomson. ISBN 8522104360.
7. Pacheco, K. A. (2022). Espectroscopia atômica: Uma breve revisão. Instituto Federal do Espírito Santo. Disponível em: <https://repositorio.ifes.edu.br/handle/123456789/2441>.

Processamento de sinais em FAAS: o papel do registrador na obtenção do sinal analítico

Pedro Reis Silva

Riad Dantas Lourenço

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.007

No Capítulo 6, discutiu-se como os detectores convertem a intensidade da radiação absorvida pelo analito, após a passagem pela chama, em sinais elétricos. Neste capítulo, abordaremos em detalhes a transformação desses sinais em dados analíticos, os quais podem ser visualizados em um computador e interpretados.

O registrador, geralmente um computador, desempenha um papel crucial nesse processo, atuando como interface entre o detector e o sistema computacional. Esse componente é responsável por processar e converter o sinal elétrico gerado pelo detector na forma de um sinal analítico conhecido como absorbância (ou absorvância). Além disso, permite o armazenamento dos dados e sua transmissão para o software do equipamento, possibilitando a visualização em tempo real, o cálculo de parâmetros analíticos e a apresentação dos resultados na forma de gráficos ou tabelas. O registrador também assegura a integridade dos dados, facilita sua exportação para relatórios e desempenha um papel fundamental na conversão dos sinais em informações analíticas confiáveis e interpretáveis [1-3].

Conforme descrito em capítulos anteriores, o sinal analítico em uma análise por FAAS é gerado a partir da interação da radiação eletromagnética com o átomo no estado gasoso e fundamental presentes na chama. Inicialmente, a radiação emitida por uma lâmpada de cátodo oco passa pela chama, onde parte dessa radiação é absorvida pelo analito em comprimentos de onda específicos. A radiação remanescente (P) é captada

pelo detector, que converte essa intensidade em um sinal elétrico proporcional à quantidade de radiação absorvida. Esse sinal é então transmitido ao registrador, que processa e converte para um formato digital, permitindo sua posterior análise e visualização [3, 4].

Essa conversão ocorre de forma rápida e sensível, resultando em dados que podem ser expressos em unidades de concentração ou valores de absorbância, dependendo do sistema de registro e processamento utilizado. Esse processo possibilita a interpretação dos dados, por exemplo, a partir da absorbância (Abs) produzida pelo analito ao longo do tempo (T) de análise (Figura 7.1).

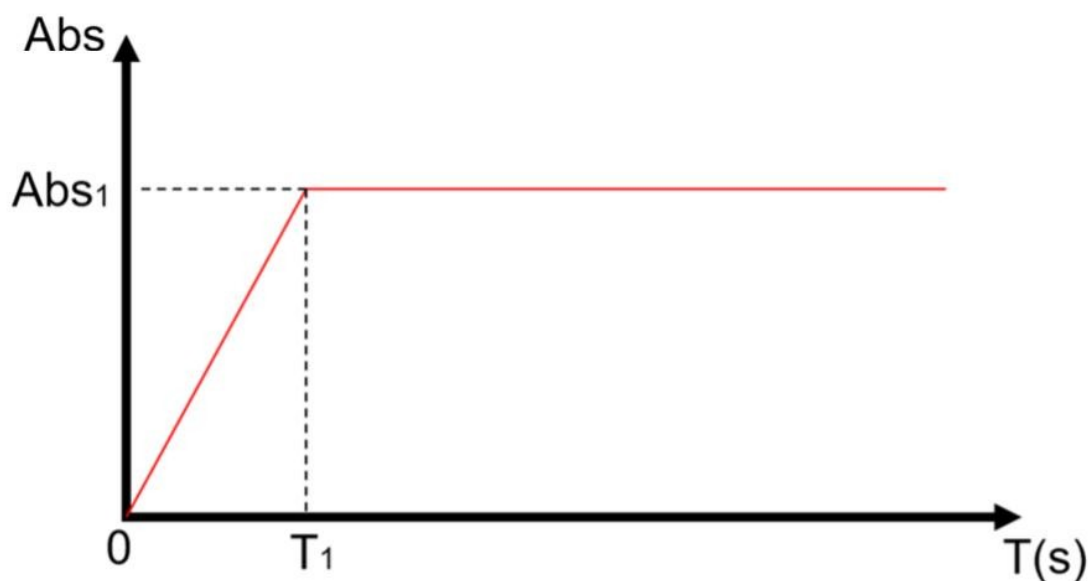


Figura 7.1 - Perfil da Absorbância de um analito em função do tempo de análise.

A Figura 7.1 mostra que a absorbância aumenta ao longo de um intervalo de tempo (de 0 a T_1), uma vez que a amostra passa inicialmente pelas etapas de nebulização, atomização e detecção. O sinal analítico leva

um determinado tempo para se formar, aumentando progressivamente até atingir um valor de absorbância (Abs_1), que então se estabiliza. Após a estabilização do sistema, com a aspiração contínua da amostra, o sinal analítico torna-se constante em um intervalo de tempo igual ou superior a T_1 . Essa sequência de etapas é responsável pelo perfil observado no gráfico apresentado na Figura 7.1 [1,4].

Quando o sinal analítico se estabiliza, como mostrado na Figura 7.1, os valores de absorbância tornam-se reprodutíveis, permitindo a utilização dos dados na quantificação do analito. Nesse estágio, é possível construir a curva padrão, que relaciona os valores de absorbância às concentrações conhecidas das soluções analíticas de referência, servindo como base para a determinação da concentração do analito na amostra [4, 5, 6].

Os valores de absorbância apresentados durante a etapa de registro do sinal analítico são calculados pela Equação 7.1:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \text{ ou } A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (7.1)$$

Onde A corresponde aos valores de absorbância medidos experimentalmente, P_0 é a intensidade do feixe incidente e P se refere a quantidade de radiação transmitida após ter passado pelo sistema de atomização. Além disso, os valores de absorbância seguem o princípio da Lei de Beer-Lambert, mencionada no Capítulo 4 (Equação 4.1):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (4.1)$$

Onde:

ϵ : Coeficiente de absortividade do analito;

b: Caminho óptico percorrido pelo feixe de radiação no interior do sistema de atomização;

C: Concentração do analito.

Portanto, a partir da Lei de Beer-Lambert, pode-se correlacionar a intensidade do sinal analítico com a concentração do elemento presente na amostra. Nesse caso, quanto maior é a quantidade de radiação absorvida, maior será a concentração do analito [4,7]. No entanto, para realizar análises quantitativas por FAAS, deve-se preparar soluções com concentrações conhecidas do analito empregando o conceito de curva de calibração, o qual será explicado no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

1. Welz, B., & Sperling, M. (1999). Atomic Absorption Spectrometry (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 978-3527285716.
2. Nuli, M., Ahad, H. A., & Chinthaginjala, H. (2023). Atomic absorption spectroscopy, nepheloturbidometry & flame photometry (1^a ed.). LAP Lambert Academic Publishing. ISBN 978-6206181422.

3. Van Loon, J. C. (1975). Analytical atomic absorption spectroscopy. *Analytical Atomic Spectroscopy*, 3 (4).
4. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis (7^a ed.). Sunder College Publisher. ISBN-10 9781305577213.
5. Valderrama, P., Braga, J. W. B., & Poppi, R. J. (2009). Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Química Nova*, 32, 1278–1287. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000500034>.
6. Olivieri, A. C., & Escandar, G. M. (2014). Analytical figures of merit. In *Practical three-way calibration* (pp. 93–107). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-410408-2.00006-5>.
7. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica (8^a ed.). Thomson. ISBN 8522104360.

Otimização e validação de métodos: parâmetros instrumentais e figuras de mérito

Matheus de Lima Ribeiro Barros

Pedro Reis Silva

Samara Garcia

Angerson Nogueira

DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2.008

A quantificação de elementos por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) requer a avaliação e otimização de parâmetros instrumentais fundamentais para garantir a precisão e a sensibilidade do método. Entre esses parâmetros, destacam-se a corrente aplicada na lâmpada de cátodo oco, a altura de observação e a estequiometria da chama [1, 2].

A corrente aplicada na lâmpada de cátodo oco influencia diretamente a intensidade da radiação emitida, devendo ser ajustada para maximizar o sinal analítico sem comprometer a vida útil da lâmpada ou aumentar excessivamente o ruído. Correntes excessivas podem levar à autoabsorção, afetando a linearidade da curva de calibração, além de acelerar o desgaste do cátodo e reduzir a durabilidade da lâmpada [2,3]

Por esse motivo, recomenda-se utilizar os valores de corrente especificados pelo fabricante do equipamento para evitar os problemas mencionados anteriormente. No entanto, caso a lâmpada apresente redução na intensidade de emissão devido ao uso contínuo, é possível aumentar ligeiramente a corrente elétrica aplicada. Esse ajuste pode aumentar a quantidade de radiação emitida, melhorando a detecção e quantificação do elemento de interesse [2,3]

Após o ajuste da corrente ideal a ser aplicada na lâmpada, inicia-se a otimização da altura de observação, com o objetivo de maximizar a formação de átomos no estado gasoso e fundamental. Esse ajuste pode ser realizado utilizando uma solução padrão ou a própria amostra. Durante o

processo, a solução é introduzida no equipamento, e a altura de observação é ajustada para identificar a região da chama com a maior concentração de átomos, garantindo a máxima interação entre a radiação emitida pela lâmpada de cátodo oco e o analito.

Geralmente, esse processo é acompanhado pela construção de um gráfico que relaciona o sinal de absorbância (eixo y) com a altura de observação (eixo x), conforme ilustrado na Figura 8.1.

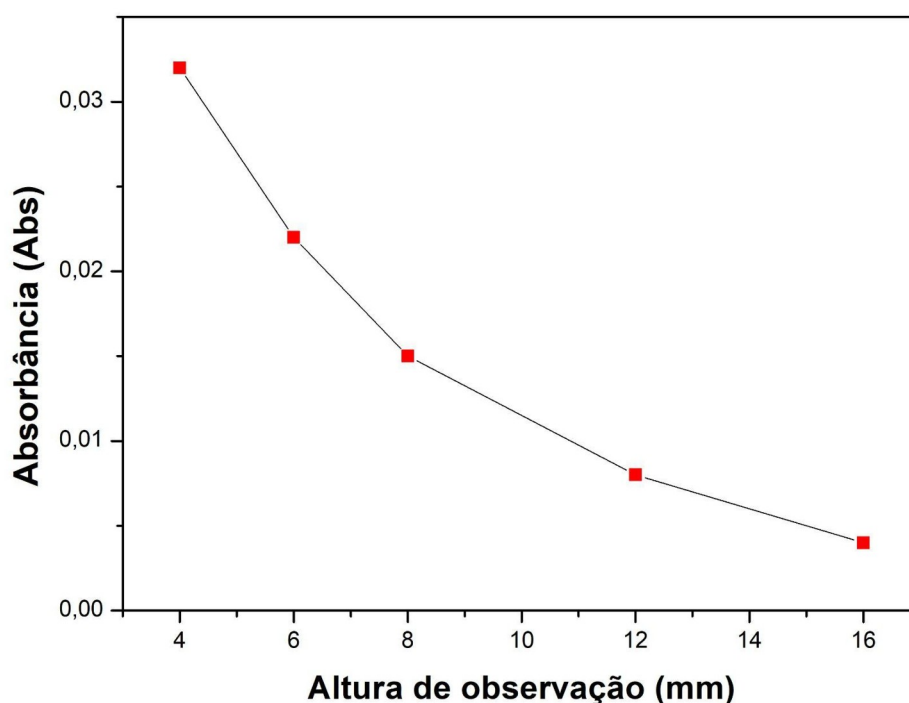


Figura 8.1 - Otimização do fluxo de acetileno para uma solução de 4 mg.L^{-1} de Cr.

Com base na Figura 8.1, observa-se, neste exemplo, que o sinal de absorbância diminui à medida que a altura de observação aumenta. O maior sinal analítico, obtido durante essa otimização, é registrado na altura de 4 mm, indicando que essa posição corresponde à região da chama com a

maior concentração de átomos de cromo no estado gasoso e fundamental. Dessa forma, para essa análise, a altura de observação ideal é de 4 mm.

Esse comportamento pode ser explicado pela variação da temperatura e da composição gasosa da chama ao longo da altura de observação. À medida que a altura de observação aumenta, a temperatura da chama diminui, enquanto a quantidade de oxigênio disponível no sistema aumenta, devido ao maior contato da chama com o ar atmosférico. No caso do cromo (Cr), que apresenta alta afinidade pelo oxigênio, essa condição favorece a formação de óxidos de cromo em regiões mais frias da chama, o que compromete a atomização e, conseqüentemente, reduz a intensidade do sinal analítico. Dessa forma, a escolha da altura de observação adequada é essencial para maximizar a detecção do analito, garantindo que a medição ocorra na região da chama onde a concentração de átomos no estado gasoso e fundamental seja maior [4].

Além da corrente aplicada e da altura de observação, a otimização da estequiometria da chama é um passo fundamental para maximizar a sensibilidade do método sem comprometer a confiabilidade das medições. Esse ajuste envolve o balanceamento adequado das vazões de oxidante e combustível, garantindo uma combustão eficiente e condições ideais de atomização.

A vazão do oxidante (como ar, oxigênio ou óxido nitroso) é geralmente configurada para favorecer a nebulização, garantindo a formação de aerossóis uniformes e consistentes. Embora o aumento do fluxo de oxidante

possa aprimorar a eficiência da nebulização, um fluxo excessivo tende a reduzir a temperatura da chama, o que prejudica o processo de atomização e, conseqüentemente, a formação de átomos livres necessários para a análise [2,3]

Por sua vez, a vazão do combustível (normalmente acetileno) desempenha um papel crucial na manutenção da intensidade e da estabilidade da chama. O fluxo ideal de combustível deve ser suficiente para garantir uma combustão completa e uma temperatura adequada para a atomização eficiente, sem causar instabilidade na chama ou aumentar o ruído do sistema [2,3]

O ajuste ideal da proporção entre oxidante e combustível promove uma chama estável e homogênea, maximizando a sensibilidade analítica. No entanto, desequilíbrios nessa proporção podem introduzir ruído excessivo ao sistema, o que impacta negativamente a precisão das medições. Um aumento significativo do ruído eleva o limite de detecção, dificultando a quantificação de elementos em concentrações muito baixas e comprometendo a qualidade dos resultados analíticos [3].

A otimização da vazão ideal de acetileno é realizada introduzindo uma solução contendo o analito e monitorando a intensidade do sinal analítico em diferentes vazões. Durante esse processo, a altura de observação é mantida constante, permitindo a identificação do fluxo que maximiza a sensibilidade da análise.

Para otimizar a vazão de acetileno, é fundamental testar uma ampla faixa de valores, registrando a intensidade do sinal analítico em cada condição. Com base nesses dados, constrói-se um gráfico de absorbância em função da vazão de acetileno (Figura 8.2). Esse gráfico permite identificar a região em que a intensidade do sinal analítico é máxima, indicando as condições ideais para a formação de átomos no estado gasoso e fundamental.

A vazão de acetileno correspondente ao maior valor de absorbância deve ser selecionada, pois representa a condição que maximiza a eficiência da atomização e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Assim, o ajuste da vazão ideal de acetileno contribui para garantir a precisão e a confiabilidade das análises realizadas no FAAS.

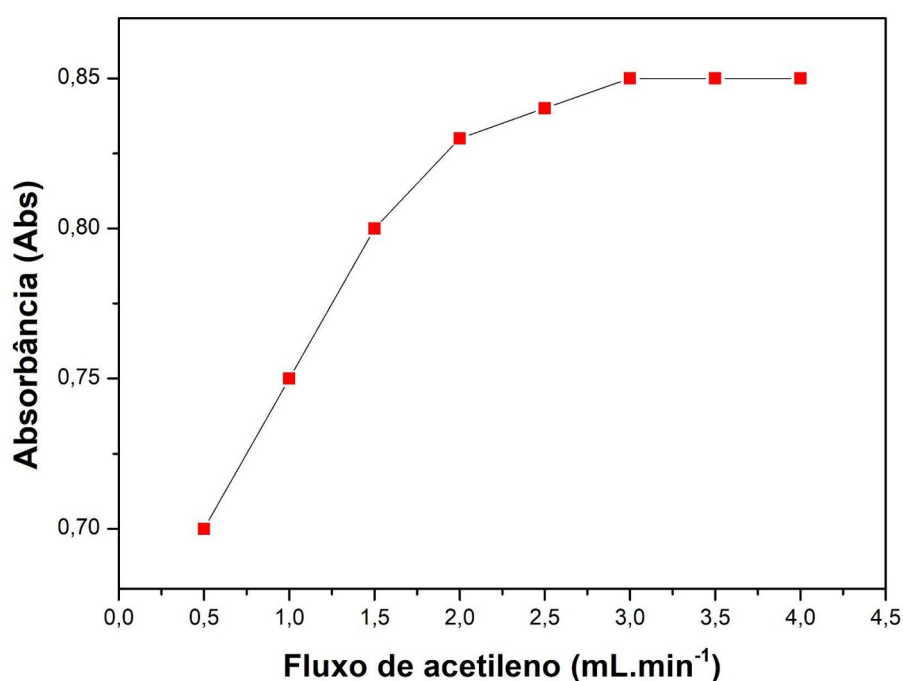


Figura 8.2 - Exemplo de otimização do fluxo de acetileno para uma solução de 4 mg.L⁻¹ de Cr.

Pode-se observar a partir do exemplo apresentado na Figura 8.2 que, à medida que a vazão de C_2H_2 (acetileno) aumenta, ocorre uma elevação significativa no sinal analítico. Esse comportamento evidencia que a atomização do cromo (Cr) é favorecida em condições mais redutoras, ou seja, quando há uma maior concentração de acetileno na chama. Esse fenômeno ocorre porque o cromo é um elemento com alta tendência à formação de óxidos. Dessa forma, ao aumentar a vazão do combustível, o oxigênio disponível na chama é consumido, inibindo a formação de óxidos de cromo e, conseqüentemente, promovendo a geração de átomos livres no estado gasoso. Portanto, baseado na Figura 8.2, pode-se notar que a melhor condição para realizar a análise de Cr é empregando uma vazão de C_2H_2 de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Com base nos resultados de otimização ilustrados nas Figuras 8.1 e 8.2, foram definidas as condições ideais para a determinação de cromo (Cr) por FAAS. A vazão de acetileno (C_2H_2) que proporciona o melhor desempenho analítico é de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto a altura ideal do queimador foi estabelecida em 4 mm. Esses parâmetros, derivados dos exemplos hipotéticos discutidos anteriormente, refletem as condições que maximizam a eficiência de atomização do cromo, garantindo maior sensibilidade e precisão nas análises. Tais ajustes são essenciais para minimizar interferências e obter resultados confiáveis, especialmente em elementos como o cromo, que apresentam alta tendência à formação de óxidos.

É importante destacar que a definição dessas condições depende diretamente do perfil de atomização característico de cada elemento químico. O fluxo de acetileno e a altura de observação no queimador devem ser investigados para cada elemento analisado, uma vez que esses parâmetros influenciam a eficiência do processo de atomização e a sensibilidade da técnica. Diferentes elementos apresentam particularidades no comportamento de atomização devido às suas propriedades físico-químicas, como temperatura de vaporização, estabilidade térmica, interação com o ambiente da chama, entre outras, tornando indispensável a realização de ajustes precisos para otimizar as condições analíticas [2, 3].

8.1. Validação do método analítico

Após a otimização dos parâmetros instrumentais, a validação do método analítico é uma etapa indispensável para assegurar sua aplicabilidade, confiabilidade e robustez. Esse processo consiste na determinação de indicadores quantitativos, conhecidos na literatura como Figuras de Mérito [5], que avaliam o desempenho do método em diferentes aspectos. Entre os principais indicadores, destacam-se:

a) Avaliação da faixa linear de trabalho: por meio da construção de uma curva de calibração, verifica-se a relação linear entre a concentração do analito e o sinal analítico, assegurando que o método opere dentro de uma faixa de concentração adequada.

b) Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ): esses parâmetros indicam, respectivamente, a menor quantidade de analito

que pode ser detectada e a menor quantidade que pode ser quantificada com precisão e exatidão, sendo fundamentais para avaliar a sensibilidade do método.

c) Verificação de interferências de matriz: por meio de testes de adição e recuperação, avalia-se a influência de componentes da matriz sobre a resposta analítica, garantindo que o método seja seletivo e preciso mesmo em amostras complexas.

d) Avaliação da exatidão: utilizando materiais de referência certificados (CRM), compara-se os valores medidos com os valores de referência, assegurando que os resultados obtidos sejam confiáveis e próximos dos valores reais.

Essas etapas, quando conduzidas de forma rigorosa, permitem comprovar a eficácia do método analítico, garantindo que ele atenda aos critérios de qualidade necessários para sua aplicação em análises químicas. Além disso, a validação fornece subsídios para a interpretação confiável dos resultados, reforçando a credibilidade do método em cenários científicos e industriais. No entanto, é fundamental dar atenção a uma etapa de extrema importância: o Preparo da Amostra. Essa etapa é essencial para converter as amostras em soluções adequadas, permitindo sua introdução no FAAS de maneira eficiente e precisa.

O preparo de amostras é amplamente abordado na literatura científica, e diversas obras oferecem uma visão aprofundada sobre o tema. Entre as referências em língua portuguesa, destaca-se o livro publicado

pelo Prof. Dr. Francisco José Krug [6], renomado docente aposentado do CENA/USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo), que formou inúmeros profissionais na área de química analítica e contribuiu significativamente para o avanço nesta área do conhecimento científico.

Na próxima seção, será apresentado um exemplo de um procedimento analítico abordando o preparo de amostras e a determinação das Figuras de Mérito discutidas anteriormente.

8.2. Preparo de amostras

A determinação de um elemento por FAAS envolve diversas etapas além da otimização das condições instrumentais do equipamento. Uma das etapas cruciais para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos é o preparo da amostra. Esse processo compreende uma série de passos (vide o exemplo apresentado na Figura 8.3) que visam à solubilização da amostra e sua conversão em uma solução adequada para introdução no nebulizador do FAAS, possibilitando a análise e quantificação do elemento de interesse.

Consideremos o exemplo da determinação de cromo (Cr) em uma amostra de solo. O primeiro passo consiste na moagem do solo, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e garantir maior homogeneidade da amostra. Após a moagem, a amostra deve ser submetida a um processo de secagem para a remoção da umidade residual, evitando interferências no cálculo da concentração do analito expressa em função da massa seca. As metodologias mais empregadas para esse fim incluem a

secagem em estufa, realizada a 105 °C por 24 horas, e a liofilização, um processo que envolve o congelamento da amostra seguido da remoção da água por sublimação sob vácuo. A liofilização é particularmente indicada para amostras termossensíveis, pois minimiza a degradação térmica e preserva melhor a integridade do material [6]. A escolha do método deve considerar as propriedades da amostra e a disponibilidade de equipamentos. Independentemente da técnica adotada, a pesagem final deve ser realizada de forma cuidadosa para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos.

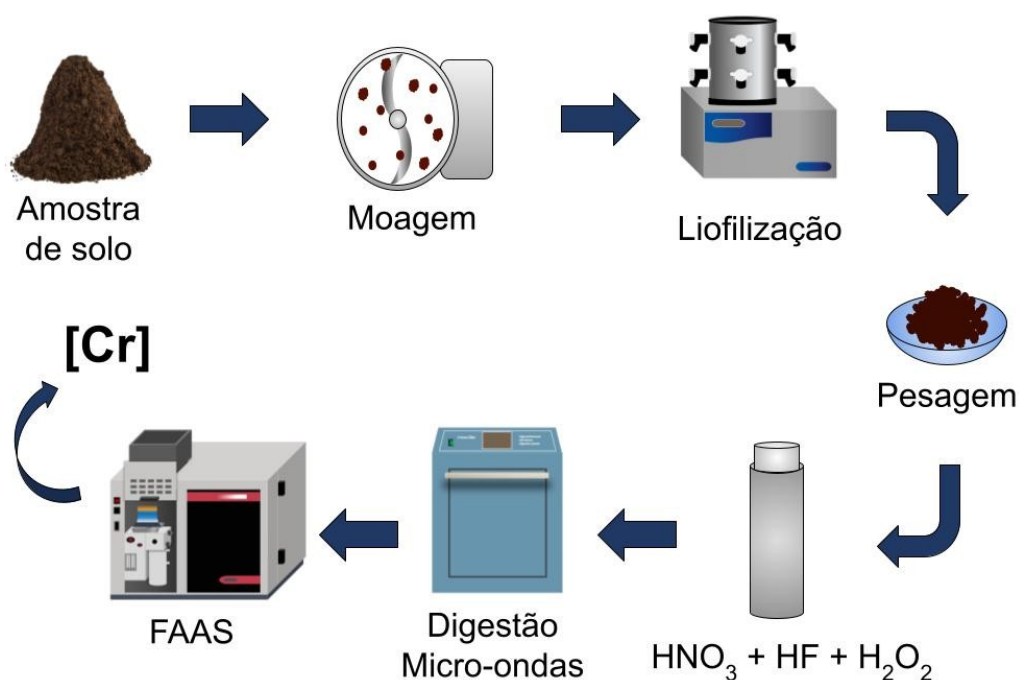


Figura 8.3 - Etapas de preparo e digestão da amostra.

Para garantir a completa solubilização e que não haja perdas significativas, o processo de digestão ácida da amostra pode ser conduzido em um sistema fechado, utilizando um forno de micro-ondas. Recomenda-se utilizar uma massa de amostra entre 0,3 e 0,5 g. No entanto, para

amostras com elevado teor de matéria orgânica, é aconselhável não ultrapassar 0,1 g, a fim de evitar a formação excessiva de gases durante o processo de abertura da amostra, o que pode causar danos ao equipamento, incluindo riscos de explosão [7]. No presente exemplo, considera-se uma massa seca de 0,1 g de solo para determinação de cromo por FAAS. O controle rigoroso da massa da amostra é essencial, pois qualquer variação pode impactar diretamente o cálculo da concentração do analito.

Além disso, o uso de unidades de massa padronizadas é indispensável. A relação entre a quantidade de analito e a massa inicial da amostra é determinante para os cálculos de concentração, especialmente em métodos de quantificação absoluta. Os resultados são geralmente expressos em unidades como massa/volume (mg.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$) ou massa/massa (mg.g^{-1} ou $\mu\text{g.g}^{-1}$) [7].

Existem diversas metodologias para a digestão de amostras. Para um aprofundamento no tema, recomenda-se consultar o livro Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar [6]. No exemplo que será apresentado, utilizaremos os seguintes reagentes: (1) ácido nítrico (HNO_3), um agente altamente oxidante; (2) ácido fluorídrico (HF), que auxilia na solubilização de silicatos; e (3) peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que auxilia na remoção de carbono residual da matriz. A digestão será realizada em um sistema de micro-ondas, que opera sob altas pressões e proporciona aquecimento uniforme, garantindo a completa decomposição da matéria orgânica e a solubilização dos elementos de interesse [7].

A digestão do branco analítico é uma etapa crucial no procedimento de preparo da amostra, pois permite avaliar a resposta instrumental gerada por possíveis impurezas ou espécies interferentes presentes nos reagentes utilizados. Para assegurar a confiabilidade dos resultados, o branco analítico deve ser preparado seguindo rigorosamente o mesmo protocolo aplicado à amostra. Essa prática é fundamental para identificar e quantificar eventuais contaminações externas ao analito, garantindo maior precisão e exatidão na análise [6].

Após a digestão, tanto o branco quanto a amostra são introduzidos no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, previamente otimizado, o que possibilita a determinação do teor de cromo na amostra de solo. É importante lembrar que, para realizar o processo de quantificação, é necessário dispor de soluções padrões com concentrações crescentes, as quais serão utilizadas para construir a curva de calibração.

8.3. Curva de calibração externa e calibração por adição de padrão

A quantificação de analitos por FAAS exige a construção de uma curva de calibração (ou curva padrão) que relacione a intensidade do sinal analítico à concentração do elemento de interesse. A curva de calibração externa é amplamente utilizada em análises quantitativas e baseia-se em um modelo de regressão linear a partir de padrões de concentrações conhecidas. Essa abordagem assegura que o método analítico seja robusto e reprodutível, ao mesmo tempo que permite avaliar a faixa linear de

trabalho, essencial para garantir a validade das medidas dentro dos limites instrumentais [8].

A calibração do FAAS exige o uso de soluções padrão, que podem ser preparadas em laboratório ou adquiridas de fornecedores especializados. Essas soluções são geralmente obtidas por diluição de uma solução estoque de alta concentração, tipicamente na ordem de 1000 mg.L^{-1} . A preparação da solução estoque envolve a dissolução de 1 g de metal ultrapuro ou de uma massa equivalente de um sal ultrapuro em um ácido adequado, seguida da diluição para 1 L em balão volumétrico. Para garantir a rastreabilidade e a confiabilidade do padrão, é essencial que a pesagem do analito e a diluição da solução estoque sejam realizadas com uma precisão mínima de 0,1% [9]. Como alternativa, soluções estoque certificadas podem ser adquiridas comercialmente, o que elimina potenciais erros associados ao processo de preparação.

O método de calibração mais utilizado em FAAS é o de padrão externo [9]. Esse método envolve a preparação de uma série de, no mínimo, cinco soluções de calibração com concentrações crescentes do analito, obtidas por diluições apropriadas da solução estoque. Para minimizar interferências e erros sistemáticos, a matriz das soluções pode ser ajustada de acordo com as características da amostra [10]. Após a preparação, cada solução é analisada no equipamento e os valores de absorbância são registrados. Esses dados são então utilizados para construir um gráfico de absorbância versus concentração, conhecido como curva de calibração (também referida como curva analítica ou curva padrão).

O processo de preparação das soluções diluídas para a construção da curva de calibração é ilustrado na Figura 8.4. Nesse esquema, a solução estoque, de concentração conhecida, serve como base para a preparação das soluções diluídas, aplicando-se o princípio da diluição ($C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$). Esse procedimento garante que as concentrações das soluções padrão estejam dentro da faixa linear de resposta do equipamento, assegurando a precisão e a exatidão das medições.

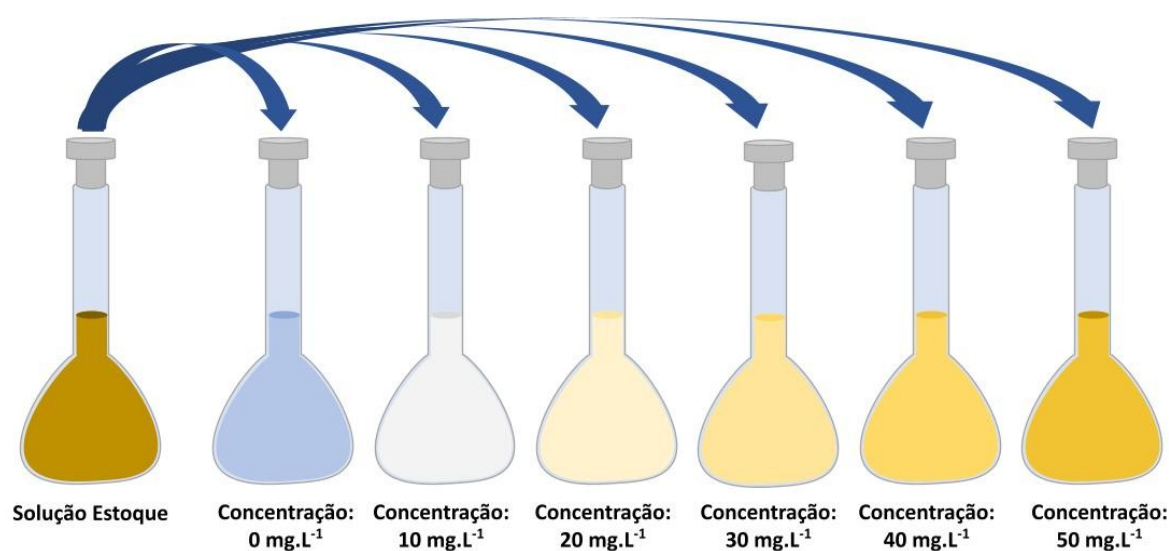


Figura 8.4 - Representação do preparo de soluções diluídas utilizando o princípio da diluição para a construção da curva de calibração.

Após o preparo, as soluções diluídas são submetidas à análise no FAAS, sob condições instrumentais previamente otimizadas. Os dados obtidos, como valores de absorbância e suas respectivas concentrações, são organizados em uma tabela (Tabela 8.1).

Tabela 8.1 - Exemplo de dados experimentais obtidos da análise das soluções padrão que compõem a curva de calibração.

Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância (Abs)
0	0,00
10	0,15
20	0,30
30	0,45
40	0,60
50	0,75

Os valores hipotéticos apresentados na Tabela 8.1 podem ser convertidos em um gráfico no qual o eixo x representa as concentrações das soluções padrões utilizados no experimento e os valores de absorbância são inseridos no eixo y. Assim, com base nos dados mencionados, pode-se construir um gráfico similar ao apresentado na Figura 8.5.

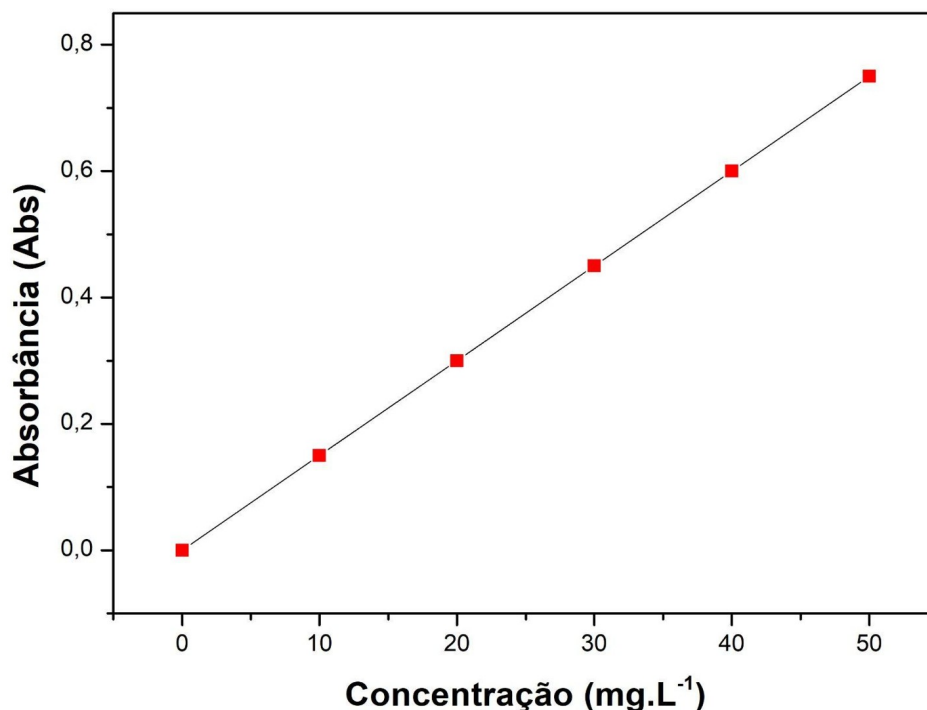


Figura 8.5 - Curva de calibração obtida a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela 8.1.

Com base na análise da Figura 8.5, verifica-se que a intensidade do sinal analítico cresce de forma proporcional ao aumento da concentração da solução padrão, indicando uma clara tendência linear. A partir desses dados, é possível estabelecer a equação da curva de calibração por meio de um modelo de regressão linear, conforme descrito na Equação 8.1:

$$y = ax + b \quad (8.1)$$

Onde:

y: Resposta medida (sinal instrumental, i.e., absorbância);

x: Concentração;

a: Inclinação da reta (coeficiente angular);

b: Intersecção da reta (coeficiente linear).

O coeficiente angular da curva de calibração representa a sensibilidade do método analítico. Quanto maior for o valor desse coeficiente, mais acentuada será a inclinação da curva, indicando uma maior capacidade do método de quantificar concentrações reduzidas do analito. O cálculo do coeficiente angular pode ser determinado por meio da Equação 8.2:

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (8.2)$$

Onde:

a: Coeficiente angular da reta;

Δy : $y_2 - y_1$ (Variação no sinal analítico);

Δx : $x_2 - x_1$ (Variação na concentração do analito).

O coeficiente linear é calculado no ponto onde y é igual a zero. Nesse caso, como a curva de calibração passa pela origem (0,0), o valor de b é nulo ($b = 0$).

Portanto, com base nos cálculos mencionados, é possível afirmar que a curva de calibração da Figura 8.5 pode ser representada pela expressão Equação 8.3:

$$y = 0,015x \quad (8.3)$$

Vale ressaltar que, para obter um modelo de regressão linear mais preciso e consistente, o analista pode optar pelo método dos mínimos quadrados. No entanto, este tópico não será explorado neste livro.

Após a obtenção da curva de calibração, realiza-se a análise da amostra e do branco analítico no equipamento. Em seguida, a absorbância da amostra deve ser corrigida pela absorbância do branco, subtraindo-se os valores. Por exemplo, considerando valores hipotéticos de 0,40 para a amostra e 0,10 para o branco, a absorbância corrigida será igual a 0,3:

$$\text{Absorbância Corrigida} = 0,40 - 0,10 = 0,30$$

Posteriormente à essa correção, o valor líquido obtido (0,3) é substituído na Equação 8.3, permitindo a determinação da concentração do analito presente na amostra, conforme descrito a seguir:

$$0,30 = 0,015 x$$

$$x = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dessa forma, obtém-se uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de cromo na solução digerida. Entretanto, considerando que a massa de solo pesado foi de 0,1 g e que, após o processo de digestão da amostra, a solução foi avolumada para 10 mL, podemos calcular a relação massa / massa de cromo no solo.

Para determinar a quantidade de cromo presente em cada grama de solo, seguem-se os passos a seguir:

Passo 1: Anotar o valor da concentração de cromo obtida na solução digerida.

Como demonstrado anteriormente, foi obtido um valor de 20 mg.L^{-1} . Isso significa que, para cada litro dessa solução, há 20 miligramas de cromo.

Passo 2: Identificar o volume final da solução digerida.

Neste exemplo, consideramos que a solução final, após o processo de digestão ácida assistida por micro-ondas, apresentou um volume de 10 mL, o que equivale a 0,01 L (uma vez que $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$).

Passo 3: Calcular a quantidade de cromo na solução digerida utilizando as informações contidos nos itens 1 e 2 dessa explicação.

Para calcular a quantidade total de cromo presente em 10 mL da solução pode ser empregado um cálculo estequiométrico ou utilizar a fórmula a seguir:

$$\text{massa Cr} = [\text{Cr}] \times \text{volume da solução}$$

Substituindo os valores:

$$\text{massa Cr} = 20 \text{ mg.L}^{-1} \times 0,01 \text{ L} = 0,20 \text{ mg}$$

Portanto, pode-se afirmar que em 10 mL solução temos 0,20 mg de cromo.

Passo 4: Calcular a concentração de cromo na amostra seca de solo.

Sabendo que a quantidade de cromo é de 0,20 mg e que foi pesada 0,1 g de solo na etapa de preparo da amostra, a concentração do analito na amostra pode ser determinada dividindo-se a massa do analito pela massa da amostra (em gramas):

$$[Cr] = \frac{\text{massa do analito}}{\text{massa da amostra}}$$

Substituindo os valores:

$$[Cr] = \frac{0,2 \text{ mg de Cr}}{0,1 \text{ g de amostra}}$$

$$[Cr] = 2,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

Portanto, a concentração de cromo na amostra de solo é 2,00 mg de cromo por cada grama de amostra.

8.4. Figuras de Mérito

No desenvolvimento de um método analítico utilizando a técnica de FAAS, é fundamental avaliar se o procedimento adotado atende a critérios de qualidade essenciais, como baixos limites de detecção e quantificação, ausência de interferências da matriz e elevada exatidão. Para garantir que essas avaliações sejam realizadas de forma criteriosa, é necessário verificar os seguintes parâmetros:

1) Limite de detecção (LD): Conceito e Determinação

O Limite de Detecção (LD) é definido como a menor concentração de um analito que pode ser detectada com confiança estatística. Em outras palavras, é o menor valor no qual o sinal analítico pode ser distinguido do ruído de fundo do instrumento. A redução do ruído é, portanto, um fator crucial para melhorar a sensibilidade do método analítico, permitindo a detecção de concentrações cada vez mais baixas do analito [8, 11, 12].

A forma mais comum de determinar o LD envolve a análise de várias replicatas do branco analítico do preparo da amostra (geralmente dez replicatas) e o cálculo do desvio padrão das medidas obtidas. O LD é então calculado utilizando a seguinte equação (Equação 8.4):

$$LD = \frac{3s_b}{a} \quad (8.4)$$

Onde:

s_b : desvio padrão das replicatas do branco analítico do preparo da amostra;

a : inclinação da curva de calibração (coeficiente angular).

O fator 3 na equação é empregado para garantir um nível de confiança estatística adequado, indicando que o sinal analítico é significativamente diferente do ruído.

Para ilustrar o conceito, considere o exemplo da determinação de cromo (Cr) em uma amostra de solo. Nesse caso, é essencial realizar a

análise do branco analítico, obtido a partir da digestão ácida da amostra assistida por micro-ondas. O cálculo do LD requer a realização de 10 medições consecutivas dessa solução utilizando um equipamento de FAAS (vide valores hipotéticos apresentados na Tabela 8.2). Essas medições permitem avaliar a variabilidade do sinal analítico no branco, representada pelo desvio padrão (S_b), que é fundamental para determinar a menor concentração detectável do analito com confiança estatística.

Tabela 8.2 - Valores hipotéticos dos brancos analíticos e desvio padrão.

Solução	Absorbância
	0,03
	0,02
	0,03
	0,03
Branco do Preparo da Amostra	0,03
(10 leituras)	0,03
	0,03
	0,03
	0,03
	0,03

Inicialmente, calcula-se o desvio padrão das medições do branco analítico (Tabela 8.2) utilizando a seguinte expressão (Equação 8.5):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8.5)$$

Onde:

s: Desvio padrão;

x_i : Valor individual de cada medida;

$\bar{x}$: Média das medições;

n: Número total de medidas.

Com o desvio padrão calculado ($S_b = 0,003162$) e utilizando também o valor do coeficiente angular da curva de calibração obtido anteriormente ($a = 0,015$), aplica-se a Equação 8.4 para determinar o LD:

$$LD = \frac{(3 \times 0,003162)}{0,015}$$

$$LD = 0,63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou } 0,63 \text{ ppm}$$

O valor obtido para o LD ($0,63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) indica que o método é capaz de detectar concentrações de cromo iguais ou superiores a esse valor. A unidade do LD é a mesma utilizada no eixo x da curva de calibração.

Caso a concentração de cromo em uma amostra seja inferior a $0,63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o resultado deve ser reportado como "< LD". Isso significa que a quantidade de analito presente é tão baixa que não pode ser distinguida do ruído instrumental com um nível de confiança aceitável. Em outras

palavras, a concentração está abaixo do limite de detecção do método, e não é possível afirmar com segurança que o analito está presente na amostra.

2) Limite de quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação (LQ) representa a menor concentração de analito que pode ser determinada com alta precisão e exatidão, assegurando um elevado grau de confiança nos resultados [8, 11].

Na prática, o procedimento para determinar o LQ é semelhante ao utilizado para o Limite de Detecção (LD), com a diferença de que o LQ considera um fator de multiplicação maior para garantir a confiabilidade dos resultados. O cálculo é realizado utilizando a Equação 8.6:

$$LQ = \frac{10 s_b}{a} \quad (8.6)$$

Onde:

s: Desvio padrão das medições do branco analítico;

a: Coeficiente angular (inclinação) da curva de calibração

Com base nos valores apresentados na Tabela 8.2, o cálculo do LQ para a determinação de cromo em amostras de solo é realizado da seguinte forma:

$$LQ = \frac{(10 \times 0,003162)}{0,015}$$

$$LQ = 2,11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou } 2,11 \text{ ppm}$$

O valor calculado de $2,11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ corresponde à menor concentração de cromo que pode ser quantificada com confiança pelo método empregado. Isso significa que, para concentrações iguais ou superiores a $2,11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o método garante resultados quantitativamente confiáveis.

Por outro lado, concentrações abaixo deste valor, embora ainda possam ser detectadas, não possuem a mesma confiabilidade para fins quantitativos. Assim, esses resultados não devem ser reportados como valores exatos.

Se a concentração do analito na amostra estiver menor que o LQ ($2,11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), mas superior ao LD (limite de detecção), o resultado deve ser expresso como $< \text{LQ}$, indicando que o método detecta a presença do analito, mas não pode quantificá-lo com a precisão necessária. Por outro lado, se a concentração for superior ao LQ, o valor experimental obtido pode ser expresso diretamente, uma vez que atende aos parâmetros de confiabilidade do método.

3) Faixa linear de trabalho

Após a construção da curva analítica e a determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), torna-se possível avaliar dois conceitos importantes no desenvolvimento de métodos analíticos: a faixa de trabalho e a faixa linear de trabalho. Embora frequentemente confundidos, esses termos possuem significados distintos e complementares.

A faixa de trabalho abrange o intervalo de concentrações em que o método analítico fornece resultados confiáveis, com níveis aceitáveis de precisão, exatidão e linearidade. A faixa linear de trabalho, por sua vez, é uma subfaixa dentro da faixa de trabalho, caracterizada por uma relação diretamente proporcional entre a concentração do analito e o sinal analítico medido. Em outras palavras, é a região onde a curva de calibração exibe um comportamento estritamente linear [8, 13].

Assim, enquanto a faixa de trabalho (Figura 8.6) inclui todo o intervalo em que o método pode ser aplicado com reprodutibilidade, mesmo que fora da linearidade, a faixa linear de trabalho se restringe ao intervalo onde o comportamento linear é observado. Essa distinção é crucial, especialmente ao realizar análises quantitativas que dependem de uma relação confiável entre concentração e sinal analítico.

A faixa linear de trabalho de um método analítico é definida por dois limites: o inferior e o superior. O limite inferior é determinado pelo maior valor entre o Limite de Quantificação (LQ) ou o ponto mais baixo da curva de calibração onde a relação linear ainda é observada. Já o limite superior é determinado pelo ponto máximo da curva de calibração no qual a relação entre a concentração e o sinal analítico é mantida linear. Esses limites são essenciais para garantir que o método analítico opere dentro de uma faixa confiável.

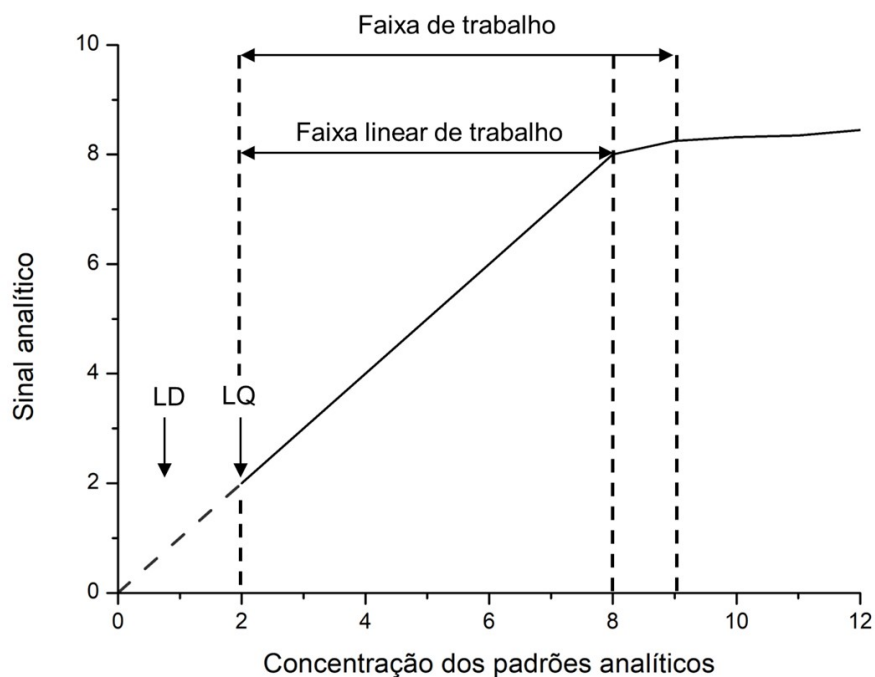


Figura 8.6 - Perfil de uma curva analítica indicando a faixa de trabalho e faixa linear de trabalho.

No caso da determinação de cromo em amostras de solo, o limite inferior da faixa linear de trabalho é estabelecido pelo LQ calculado, que, no exemplo em questão, é de $2,11 \text{ mg.L}^{-1}$ (ou ppm). Esse valor representa a menor concentração que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. Por outro lado, o limite superior é definido pelo ponto máximo da curva de calibração que ainda mantém a linearidade, que, neste caso, é de 50 mg.L^{-1} .

Portanto, a faixa linear de trabalho para a determinação de Cr em amostras de solo abrange concentrações entre $2,11 \text{ mg.L}^{-1}$ e 50 mg.L^{-1} . Dentro dessa faixa, o método analítico apresenta uma resposta proporcional à concentração do analito.

4) Avaliação de Interferências

Em Química Analítica, as interferências são fenômenos de origem química ou física que alteram o sinal do analito, podendo levar à subestimação ou superestimação dos resultados [11]. Esses efeitos interferentes impactam diretamente a exatidão e a precisão das medições, tornando-se um aspecto crítico a ser avaliado durante a validação de métodos analíticos [10]. Quando não são devidamente identificadas ou corrigidas, as interferências podem introduzir erros instrumentais significativos, comprometendo a confiabilidade dos resultados obtidos [10].

Para garantir a robustez de um método analítico, é essencial verificar se a resposta do analito é influenciada por fatores externos, como o diluente utilizado na construção da curva de calibração ou a matriz da amostra. Essa avaliação é crucial para assegurar que o método seja capaz de produzir resultados confiáveis, independentemente da composição química da amostra [10]. A matriz da amostra, em particular, pode conter substâncias que interferem no sinal analítico, seja por reações químicas, sobreposição de sinais ou efeitos físicos.

Dentre as estratégias analíticas mais comumente empregadas para identificar e mitigar interferências, destacam-se duas abordagens clássicas: o teste de diluição da amostra e o teste de adição e recuperação.

a. Teste de diluição da amostra

O teste de diluição é uma abordagem prática e eficiente para identificar interferências e determinar a diluição ideal para análises.

Quando a amostra é diluída, tanto o analito quanto às substâncias interferentes têm suas concentrações reduzidas proporcionalmente, o que pode atenuar os efeitos das interferências. Por essa razão, a diluição é considerada uma técnica confiável para resolver problemas analíticos relacionados a interferências [8, 10, 13].

O procedimento envolve a diluição da amostra até um volume conhecido, seguida da análise por meio da técnica instrumental selecionada. Conforme a Lei de Beer-Lambert, em soluções diluídas, a concentração do analito é diretamente proporcional à sua absorbância. Dessa forma, ao diluir a amostra por um fator de 2, espera-se que tanto a concentração quanto a absorbância sejam reduzidas à metade.

Caso essa relação não seja observada, é possível inferir a presença de interferências na etapa de quantificação do analito, que podem estar associadas à matriz ou ao diluente utilizado. Nessas circunstâncias, a amostra concentrada não é adequada para análise direta, uma vez que a interferência permanece significativa mesmo após a diluição inicial. Para contornar esse problema, diluições adicionais são necessárias, garantindo que a relação entre diluição e absorbância mantenha-se linear e em conformidade com as previsões teóricas. A Figura 8.7 exemplifica, de forma didática, a aplicação desse processo em um cenário prático.

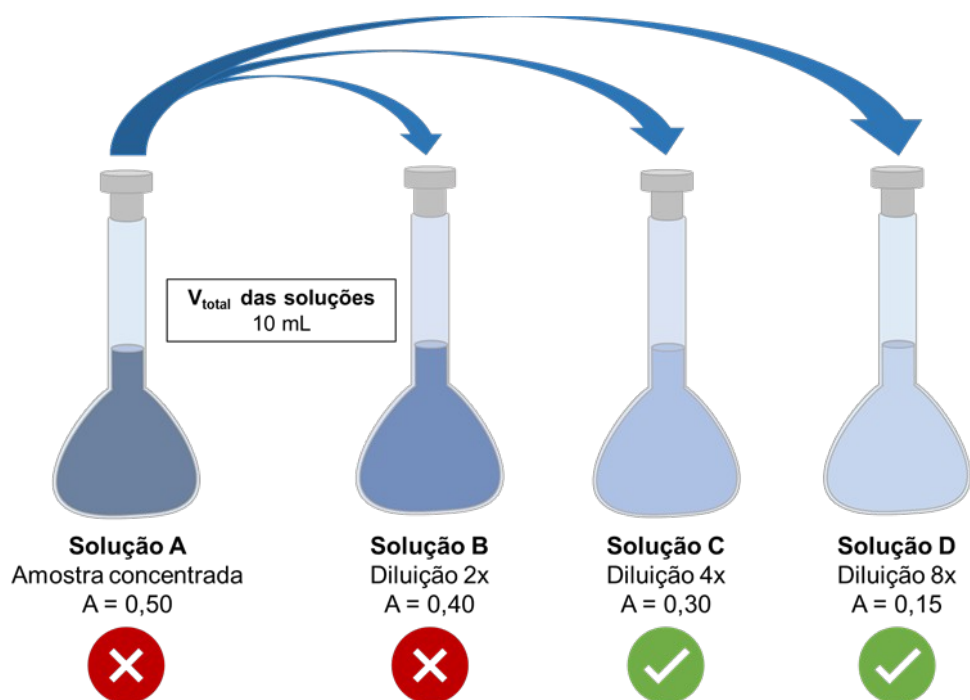


Figura 8.7 - Teste de diluição para verificação de interferências.

Inicialmente, uma amostra concentrada (solução A, Figura 8.7) foi analisada por FAAS, resultando em uma absorbância (A) de 0,50. Para investigar a possível presença de interferências, a amostra foi diluída por um fator de 2 (solução B, Figura 8.7). De acordo com a Lei de Beer-Lambert, que estabelece uma relação linear entre concentração e absorbância, esperava-se que a absorbância diminuísse para 0,25. No entanto, o valor obtido foi de $A = 0,40$, o que indica que a redução do sinal analítico não foi proporcional à diluição. Isso sugere que há interferências associadas à matriz da amostra, as quais estão afetando o sinal analítico.

Para investigar e resolver essa questão, foram preparadas novas diluições: a solução C (diluição de 4x) e a solução D (diluição 8x). As análises por FAAS revelaram absorbâncias de 0,30 para a solução C e 0,15 para a solução D, conforme ilustrado na Figura 8.7. A análise dessas novas

soluções mostrou que a relação entre diluição e absorbância foi mantida. Isso por ser verificado pelos seguintes cálculos de absorbância total (Equação 8.7):

$$A_{total} = \text{Absorbância da solução diluída} \times \text{fator de diluição} \quad (8.7)$$

$$A_{total} \text{ sol. C} = 0,30 \times 4 = 1,20$$

$$A_{total} \text{ sol. D} = 0,15 \times 8 = 1,20$$

Portanto, as soluções C e D apresentaram valores constantes para o sinal analítico após as diluições. Isso sugere que a relação entre concentração e absorbância segue os princípios da Lei de Beer-Lambert. Com isso, podemos concluir que as interferências foram eliminadas, a ponto de não impactarem mais a intensidade do sinal analítico.

Diante desses resultados, conclui-se que as soluções C e D são as mais adequadas para a quantificação do analito, pois proporcionam dados consistentes e livres de interferências significativas, garantindo maior confiabilidade nas análises.

b. Teste de adição e recuperação

O teste de adição e recuperação do analito é um método amplamente utilizado para identificar possíveis interferências provenientes da matriz da amostra. Esse teste consiste em adicionar uma quantidade conhecida do analito a uma alíquota da amostra, seguida do tratamento e análise dessa amostra enriquecida [10, 11, 14]. Para isso, são preparadas duas porções da amostra: uma sem adição (amostra original) e outra com a adição de uma quantidade conhecida de solução padrão do analito [8]. Se a

quantidade adicionada for completamente recuperada durante a análise, ou seja, se a recuperação for de 100%, isso indica que o teor do analito na amostra original está correto e que não há interferências significativas, sejam positivas ou negativas, associadas à matriz [10, 11, 14, 15]. A recuperação é calculada por meio da seguinte expressão matemática (Equação 8.8):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (8.8)$$

Onde:

C_1 : Concentração do analito na amostra enriquecida;

C_2 : Concentração do analito na amostra não enriquecida;

C_3 : Concentração do analito adicionada.

Como exemplo, considere a análise de Cr em amostras de solo (Figura 8.8). Duas porções da amostra são preparadas seguindo o mesmo procedimento de preparo (moagem, secagem e pesagem). A diferença ocorre na etapa de digestão: a primeira porção recebe apenas os reagentes necessários para a digestão ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$), sem adição de solução padrão do analito, enquanto a segunda porção, além dos reagentes, recebe uma solução padrão de Cr a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Ambas as porções são submetidas à digestão em forno de micro-ondas e analisadas nas mesmas condições por FAAS (Figura 8.8). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.3.

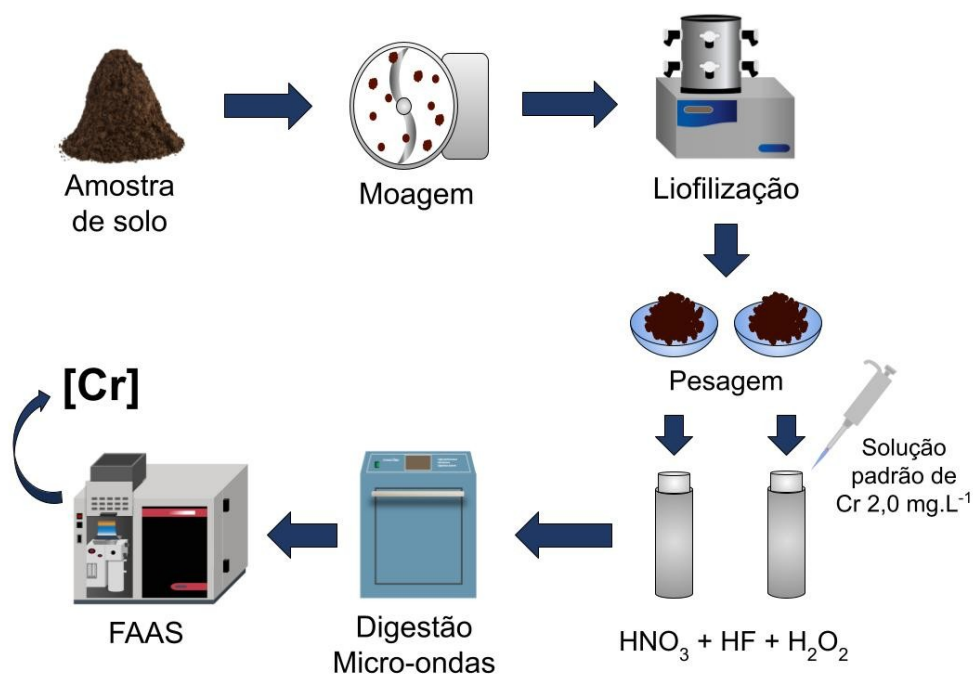


Figura 8.8 - Teste de adição e recuperação.

Tabela 8.3 - Dados experimentais hipotéticos para o teste de adição e recuperação.

Solução	Absorbância	Concentração (mg.L ⁻¹)
Amostra digerida	0,30	20,00
Amostra digerida + 2,0 mg.L ⁻¹	0,33	22,00

Substituindo os valores de concentração na Equação 8.8, obtém-se:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{22 - 20}{2,0} \right) \times 100 = 100 \%$$

O resultado demonstra que, ao utilizar um método analítico otimizado, foi possível obter uma recuperação de 100% da solução de Cr

adicionada à amostra, indicando que o método analítico proposto não sofre interferências significativas da matriz ou do diluente.

Em termos estatísticos, a faixa de recuperação considerada aceitável, na qual não há interferência significativa da matriz, varia entre 80% e 120%. Valores fora desse intervalo sugerem a presença de interferências, o que pode exigir a realização de um procedimento "clean-up" (limpeza) da amostra antes da análise. Alternativamente, pode-se optar pela diluição da amostra, ajustando-a de modo que o agente interferente não comprometa a intensidade do sinal analítico. Essa abordagem garante maior confiabilidade nos resultados e assegura a precisão do método analítico empregado.

8.5. Material de Referência Certificado (CRM)

Os materiais de referência (MR), ou Reference Materials (RM, em inglês), foram desenvolvidos para atuar como padrões em análises químicas, garantindo maior confiabilidade e exatidão nas medições analíticas [16]. Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), um material de referência é definido como “um material ou substância cujos valores de propriedade são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos, permitindo seu uso na calibração de instrumentos, na avaliação de métodos de medição ou para atribuir valores a materiais” [17].

Esses materiais podem ser empregados tanto em análises qualitativas, para identificação de substâncias ou espécies, quanto em análises quantitativas, para calibração ou avaliação de métodos de

medição. Suas principais características incluem pureza, uniformidade e estabilidade. É importante destacar que o mesmo material de referência não deve ser utilizado simultaneamente para calibração e validação de um mesmo procedimento analítico, a fim de evitar viés nos resultados [16].

Já os materiais de referência certificados (Certified Reference Materials, CRM, em inglês) são definidos pelo VIM como “materiais de referência acompanhados de documentação emitida por uma entidade reconhecida, que fornece um ou mais valores de propriedades especificadas, com as incertezas e rastreabilidades associadas, obtidos por meio de procedimentos válidos” [17]. Os CRMs são caracterizados com maior precisão e são rastreáveis a padrões internacionais, apresentando menores valores de incerteza em análises quantitativas. No entanto, nem todas as aplicações exigem o uso de CRMs [16].

O National Institute of Standards and Technology (NIST), uma instituição americana de renome internacional, é um dos principais fornecedores de materiais de referência certificados. Na validação de uma metodologia analítica, é comum adquirir um CRM com matriz semelhante à da amostra a ser analisada. Após o desenvolvimento do método, o CRM é submetido ao mesmo tratamento da amostra, incluindo etapas como digestão, extração ou outras preparações necessárias. Em seguida, a análise é realizada utilizando os parâmetros otimizados do método. O passo seguinte consiste em calcular a concentração do analito no CRM e comparar o resultado obtido com o valor certificado fornecido pelo fabricante. Essa comparação é feita por meio do teste t. Se o valor de t

calculado for menor que o valor de t tabelado (considerando os graus de liberdade e o nível de confiança escolhidos), conclui-se que não há diferença significativa entre os resultados, indicando que o método analítico é exato.

Para ilustrar o processo, considere o exemplo de um analista que determinou a concentração de Cr em uma amostra de solo. Para validar o método e avaliar sua exatidão, o analista utilizou um material de referência certificado (CRM) de solo que contém Cr. O preparo da amostra incluiu etapas como moagem, secagem, pesagem, adição de reagentes e digestão em forno de micro-ondas. Após a digestão, o CRM foi analisado nas mesmas condições empregadas na quantificação do analito por FAAS. A Tabela 8.4 apresenta valores hipotéticos das análises do branco analítico e do material de referência certificado, seguindo o procedimento descrito. Essa abordagem permite avaliar a exatidão do método e assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos.

Tabela 8.4 - Valores hipotéticos do branco analítico e do Material de Referência Certificado.

Solução	Absorbância
Branco da Digestão (média)	0,03
CRM	0,41
	0,42
	0,40
	0,40

Os valores de absorvância apresentados na Tabela 8.4 devem ser corrigidos pela subtração do valor médio do branco da digestão, resultando nos seguintes valores ajustados: 0,38, 0,39, 0,37 e 0,37. Esses valores corrigidos são então utilizados na equação da reta de calibração (Figura 8.5; Equação 8.3) para determinar a concentração de cromo na matriz. A Tabela 8.5 apresenta a média das concentrações obtidas a partir dos valores corrigidos de absorvância do CRM, juntamente com o desvio padrão correspondente. É importante ressaltar que, para a correta comparação dos valores experimentais e teóricos, deve-se ter em mãos o certificado emitido pela instituição responsável pela produção do CRM. Nesse exemplo, estamos assumindo que o valor de Cr presente no laudo emitido pela instituição é de 25 mg.L⁻¹.

Tabela 8.5 - Comparação dos valores: Certificado e CRM.

Solução	Concentração (mg.L⁻¹)
CRM analisado por FAAS (após desconto do branco)	25,2 ± 0,6
Valor certificado (Emitido pela Instituição Produtora do CRM)	25

Pode-se notar que, a partir dos dados apresentados na Tabela 8,5, há uma discreta diferença entre a concentração de cromo obtida experimentalmente e o valor certificado. Portanto, para avaliar se essa

diferença é estatisticamente significativa, realiza-se um teste t de Student, utilizando a Equação 8.9:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (8.9)$$

Onde:

t: valor de t calculado experimentalmente,

$\bar{x}$: média da concentração obtida a partir do CRM,

μ : valor certificado,

n: número de leituras realizadas experimentalmente (medidas),

s = desvio padrão em relação à média.

Substituindo os valores da Tabela 8.5 na equação, obtém-se:

$$t \text{ (calculado)} = \frac{|25,2 - 25|}{0,6} \sqrt{4}$$

$$t \text{ (calculado)} = 0,667$$

Além do valor de t calculado, é necessário obter o valor de t tabelado, utilizando a tabela de distribuição t de Student bicaudal (Figura 8.9), que fornece os valores críticos de t para diferentes níveis de probabilidade [18].

Nesse caso, como a quantificação de Cr no CRM foi realizada por meio de 4 medidas, o grau de liberdade (GL = n - 1) é igual a 3. Além disso, para obter o valor de t tabelado a partir da Figura 8.9, deve-se considerar um intervalo de confiança de 95%. Assim, combinando essas duas informações,

o valor de t tabelado é 3,183. Como o valor de t calculado (0,667) é menor do que o valor tabelado (3,183), o analista conclui que não há diferença significativa entre os dois valores de concentração, indicando que o método analítico utilizado é exato.

GL (Graus de Liberdade)	α (Intervalo de confiança / Probabilidade)						
	50%	75%	90%	95%	97,5%	99%	99,5%
1	1,000	2,414	6,341	12,706	25,542	63,657	127,320
2	0,816	1,604	2,920	4,313	6,205	9,925	14,089
3	0,765	1,423	2,353	3,183	4,477	5,841	7,453
4	0,741	1,344	2,132	2,776	3,495	4,604	5,598
5	0,727	1,301	2,015	2,570	3,163	4,032	4,773
6	0,718	1,273	1,943	2,447	2,969	3,707	4,317
7	0,711	1,254	1,895	2,365	2,841	3,500	4,029
8	0,706	1,240	1,860	2,306	2,752	3,355	3,833
9	0,703	1,230	1,833	2,262	2,685	3,250	3,690
10	0,700	1,221	1,813	2,228	2,634	3,169	3,581
...	...	...	...	...	...	...	...

Figura 8.9 - Tabela de distribuição t de Student bicaudal, adaptada de [18].

Por fim, é importante ressaltar que a otimização dos parâmetros instrumentais e a validação rigorosa do método analítico, utilizando FAAS, são fundamentais para assegurar a confiabilidade e a precisão dos resultados. A seleção adequada das condições operacionais, combinada com a meticulosa avaliação do método por meio de ferramentas como curvas de calibração, LD e LQ, faixa linear de trabalho, testes de adição e recuperação e análise de materiais de referência certificados, assegura a exatidão e precisão das medições. Essa abordagem sistemática e criteriosa é essencial para a obtenção de dados confiáveis e de alta qualidade.

REFERÊNCIAS

1. Pinta, M. (1979). Spectrométrie d'absorption atomique: Tome 1, Problèmes généraux (2^a ed.). Masson ORSTOM. ISBN 2225640203.
2. Bower, N. W., & Ingle, J. D. (1979). Optimization of instrumental variables in flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 105, 199–212. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83751-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83751-X).
3. Farah, K. S., & Sneddon, J. (1993). Optimization of a simultaneous multi-element atomic absorption spectrometer. *Talanta*, 40, 879–882. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(93\)80045-S](https://doi.org/10.1016/0039-9140(93)80045-S).
4. Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G., & Griepink, B. (1995). Determination of total chromium in sediments by FAAS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 352, 572–576. <https://doi.org/10.1007/BF00323076>.
5. Ribeiro, F. A. de L., Ferreira, M. M. C., Morano, S. C., Silva, et al. (2008). Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, 31, 164–171. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100029>.
6. Krug, F. J., & Rocha, F. R. P. (2019). Métodos de preparo de amostras para análise elementar (2^a ed.). Editora SBQ. ISBN 978-85-64099-22-7.

7. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis (7^a ed.). Sunder College Publisher. ISBN-10 9781305577213.
8. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica (8^a ed.). Thomson. ISBN 85221043 60.
9. Ewing, G. W. (2005). Atomic absorption spectrometry and related techniques. In J. Cazes (Ed.), Analytical instrumentation handbook (3rd ed., pp. 75–123). Marcel Dekker.
10. Welz, B., & Sperling, M. (1999). Atomic Absorption Spectrometry (3rd ed.). Wiley-VCH. ISBN 9783527285716.
11. Robinson, J. W., Frame, E. M. S., & Frame, G. M., II. (2005). Atomic absorption spectrometry. In Undergraduate instrumental analysis (6th ed., pp. 385–445). Marcel Dekker.
12. Amais, R. S., Rocha, F. R. P., & Nóbrega, J. A. (2017). Sinais de fundo em análise instrumental: Uma discussão essencial em cursos de graduação. Química Nova, 40, 228–237. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160183>.
13. Harris, D. C. (2012). Quantitative chemical analysis (8^a ed.). LTC. ISBN 978-8521620426.
14. Vogel, A. I. (1989). Atomic absorption and flame emission spectroscopy. In G. H. Jeffrey, J. Bassett, & D. R. C. Mendham (Eds.),

Vogel's textbook of quantitative chemical analysis (5th ed., pp. 812–816).

15. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). (2016). Orientação sobre validação de métodos analíticos (No. 31).
16. Shillito, R., & Brooker, N. (2022). Reference materials and working standards. In R. Shillito & G. Shan (Eds.), Application of sampling and detection methods in agricultural plant biotechnology (pp. 141–160). Woodhead Publishing.
17. Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). (2008). Vocabulário internacional de metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (1^a ed.). INMETRO.
18. Fonseca, J. S., & Martins, G. A. (2008). Curso de estatística (6^a ed.). Atlas. ISBN 978-85-224-1471-6.

ÍNDICE REMISSIVO

Absorbância, 43, 46, 69, 73, 74, 75, 80, 83, 91, 92, 93, 94, 96, 100, 107, 108, 109, 111, 114, 115.

Absorção atômica, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 35, 41, 44, 49, 67, 79, 90.

Aerossol, 30, 34, 35, 36, 37, 41, 44.

Alan Walsh, 14.

Ânodo, 25, 67, 69.

Atomização, 18, 19, 35, 36, 37, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 53, 54, 74, 75, 76, 81, 82, 83, 84, 85.

Autoabsorção, 29, 30, 31, 79.

Branco analítico, 90, 96, 99, 100, 101, 102, 114.

Câmara de nebulização, 35, 36, 37.

Caminho óptico, 43, 46, 57, 76.

Configuração Czerny-Turner, 53.

Cornelius Alkemade, 14.

Cromo, 49, 81, 84, 87, 89, 90, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 103, 105, 115.

Curva de calibração, 62, 76, 79, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 99, 101, 102, 104, 105, 106.

Defletores, 35, 36, 44.

Dessolvatação, 41.

Deteção, 15, 66, 69, 75, 79, 81, 82, 85, 98, 99, 102, 103.

Dínodos, 67, 68, 69.

Dreno, 35, 37.

EDL, 24, 31, 41.

Efeito Venturi, 36.

Emissão de radiação, 24, 25, 26, 29, 31.

Espectrometria de Absorção Atômica, 14, 15, 17, 35, 49, 67, 79, 90.

Espelho côncavo, 54, 55, 61, 62.

Estado excitado, 24, 28.

Estado fundamental, 24, 28, 30, 41.

FAAS, 17, 23, 27, 30, 35, 41, 42, 47, 54, 55, 67, 73, 76, 79, 83, 84, 86, 87, 89, 90, 91, 92, 98, 100, 108, 110, 114, 115, 117.

Fenda, 46, 54, 55, 62.

Fonte de energia, 67, 69.

HCL, 16, 24, 25, 26, 30, 41.

Intensidade luminosa, 24, 30, 57, 67.

Janela de quartzo, 25.

Lei de Beer-Lambert, 43, 46, 75, 76, 107, 108, 109.

Limite de detecção, 82, 99, 102, 103.

Limite de quantificação, 102, 104.

Linha espectral, 31, 62.

Micro-ondas, 88, 89, 97, 100, 110, 114.

Moagem, 87, 110, 114.

Nebulizador, 32, 35, 36, 37, 44, 87.

Ordem de difração, 59, 60, 61.

Óxidos refratários, 47, 48.

Passo da rede, 57.

Pérola de impacto, 35, 36, 44.

Perfil de atomização, 85.

Queimador, 37, 44, 45, 46, 84, 85.

Queimadores de mistura prévia, 44.

Radiação policromática, 55, 57, 58.

Ranhuras da rede, 59.

Rede de difração, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62.

Rede reflexiva, 55.

Registrador, 73, 74.

Ruído, 24, 47, 53, 55, 62, 69, 79, 82, 99, 102.

Sputtering, 26.

Temperatura da chama, 37, 45, 81, 82.

Teste de adição e recuperação, 106, 109, 111.

Teste de diluição, 106, 108.

Teste t de Student, 116.

Transição eletrônica, 27.

Tubo fotomultiplicador, 67, 68, 69.

Vaporização, 42, 85.

Vazão de acetileno, 48, 83, 84.

W. Müller, 14.

