Flávio de Oliveira Leme

Avaliação do método das médias móveis no tratamento de sinais de absorção atômica de cádmio, chumbo e crômio obtidos por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Krug

São Carlos
2006

*Aos meus amados pais, Sebastião e Madalena,
pelo exemplo de vida, carinho e incentivo constante*

Aos meus avós Palmira e Sebastião (in memoriam)

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug, pela oportunidade, orientação, ensinamentos, confiança e amizade.

Ao Paulo Roldan, pela ajuda na parte experimental e discussões sobre o trabalho, paciência e amizade.

À companheira de caminhada Quienly Godoi, pela ajuda e discussões durante todo este trabalho, incentivo e amizade.

À Iolanda Rufini (Tatinha) pelos ensinamentos e amizade.

A todos os amigos do grupo: Dario, Paulino, Samuel, Poliana e Rosana pela amizade, paciência, ensinamentos e discussões durante o desenvolvimento desse trabalho e pela excelente convivência.

À Secretaria de Pós-Graduação do IQSC-USP por todo o apoio nas questões burocráticas.

Aos pesquisadores, técnicos e alunos da Seção de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) pelo prazeroso convívio.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) pela minha formação e oportunidades.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) pela oportunidade e acolhida no desenvolvimento da parte experimental.

Aos meus pais Sebastião e Madalena, pelo amor, carinho, incentivo e principalmente pelos valores transmitidos durante toda minha vida.

Ao meu irmão Mateus pela amizade, paciência e incentivo.

À Milena pelo carinho, amor, companheirismo, compreensão, paciência e incentivo na parte final deste trabalho.

Aos meus avós Onofre e Joana e toda minha família pelo apoio e incentivo.

A todos os meus amigos, que cada um a sua maneira sempre me incentivaram e tornaram minha caminhada mais alegre, divertida e prazerosa.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro (Processo 478871/2003-1)

Muito Obrigado.

“Parto do princípio de que as pessoas precisam, em primeiro lugar, entender o que é cultura, depois, entender o que é ciência. A cultura é um conjunto de valores do homem. A pesquisa agrega conhecimento à cultura, alimenta a ciência e acelera os processos evolutivos das sociedades”.

Aziz Ab’Saber

“Aprendi que um homem só tem o direito de olhar um outro de cima para baixo para ajudá-lo a levantar-se”

Gabriel Garcia Marquez

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o uso do método das médias móveis na atomização de cádmio, crômio e chumbo utilizando filamento de tungstênio de 150 W (OSRAM) como atomizador eletrotérmico. Realizou-se um estudo sistemático da influência da altura de observação, da temperatura e taxa de aquecimento na atomização dos analitos e a viabilidade do uso do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização. O estudo da influência da altura de observação foi realizado posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. A influência da temperatura e da taxa de aquecimento foi estudada utilizando temperaturas na etapa de atomização entre 1890 e 2780 °C. O método das médias móveis foi aplicado aos sinais transientes gerados na atomização, com o filamento posicionado no centro (0 mm), 1 e 2 mm e com temperatura de atomização entre 2060 e 2780 °C, utilizando fatores 0, 3, 5, 7 e 9. No estudo da temperatura e da taxa de aquecimento foram aplicadas ddps no software de controle na etapa de atomização entre 4 e 12 V. As soluções usadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas em meio 0,1 % v/v HNO₃. Utilizou-se como gás de proteção a mistura de 90% Ar+10 % H₂. Para o cádmio, recomenda-se a utilização da altura de observação de 1 mm, para o chumbo recomenda-se 0 mm e para o crômio a altura recomendada é a de 2 mm. Os estudos comprovaram a dependência dos sinais de absorção atômica em altura de pico com a temperatura e a taxa de aquecimento. O cádmio foi o analito em que a taxa de aquecimento foi a menos crítica para a atomização, enquanto que o crômio foi o mais afetado pela variação da taxa de aquecimento. Não foi observada diferença significativa entre os sinais de cádmio com alturas de

observação de 0 e 1 mm. Para o chumbo, a diferença entre os sinais com altura de observação de 0 e 1 mm foi constante em todas as taxas de aquecimento estudadas. A 2 mm a diferença entre os sinais aumentou com o aumento da taxa de aquecimento. Para o cromo, não ocorreu uma diferença significativa entre os sinais nas alturas de 1 e 2 mm com atomização até 2180 °C. Nos três analitos a sensibilidade aumentou com o aumento da taxa de aquecimento. O método das médias móveis permitiu a diminuição da variação dos sinais transientes do branco e do ruído. Para o cádmio, não ocorreu uma melhora no limite de detecção do método com a aplicação das médias móveis em nenhuma condição. Para o chumbo e cromo, ocorreu uma melhora no limite de detecção do método nas alturas de observação de 0 e 1 mm. O limite de detecção instrumental apresentou uma melhora significativa para os três elementos em todas as condições estudadas.

Abstract

The aim of this paper was to evaluate the use of moving averages of cadmium, chromium and lead transient atomic absorption signals generated by 150 W (OSRAM) tungsten coil electrothermal atomizer. A systematic study dealing with the influence of observation height, temperature and heating rate on atomization was carried through in order to demonstrate the viability of moving averages in the treatment of the transient signals during the atomization step. The influence of observation height was carried out with the tungsten coil in the center (0 mm), at 1 and 2 mm below the radiation beam. The influence of atomization temperature and heating rate were evaluated between 1890 °C (3.3 K.ms⁻¹) and 2780 °C (9,3 K.ms⁻¹). The transient moving averages were obtained by using factors 0, 3, 5, 7 and 9, with the tungsten coil in the center (0 mm), 1 and 2 mm and with atomization between 2060 and 2780 °C. For obtaining different temperatures and heating rates, an appropriate power supply was used by applying 4 to 12 V (40 to 120 W) to the atomizer during atomization and a mixture 90% Ar+10% H₂ was used as purge/atomization gas. Blanks and reference solutions were prepared in 0,1% v/v HNO₃. Best results for cadmium were obtained at 1 mm. For lead it is recommended 0 mm and for chromium 2 mm. The studies had proven the dependence of peak height absorbance signals with temperature and heating rate. Cadmium was the analyte where the heating rate was to less critical for the atomization, whereas chromium was affected by the variation of the heating rate. Significant differences were not observed between cadmium signals with observation heights of 0 and 1 mm. For lead, the difference between the absorbance signals with observation heights of 0 and 1 mm were constant in all tested heating rates. At 2 mm the

difference between signals increased by increasing the heating rates. For chromium, a significant difference was not noticed between peak height absorbance signals at 1 and 2 mm with up to 2180 °C. As expected, sensitivity increased for all three analytes by increasing the heating rate. The moving average is a powerful mathematical treatment for minimizing unpredictable fluctuations of the base line during the chosen time interval for measuring the transient absorbance signals. With the exception of Cd, where no improvements on the method detection limit were noticed, the application of the moving average for the lead and chromium showed 3 to 4 fold improvement in the LD_{met} at 0 and 1 mm observation heights, respectively. The LD_{instr} presented a significant improvement (3 to 6 fold) for the three analytes in all studied conditions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Forno com filamento de tungstênio de 150 W (adaptado de Queiroz et. al.⁵⁴).....22
- Figura 2.** Altura de observação do feixe de radiação (adaptado de Queiroz et. al.⁵⁴).....29
- Figura 3.** Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2340\text{ °C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 260\text{ °C}$) para $2\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$).....37
- Figura 4.** Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2460\text{ °C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 860\text{ °C}$) para $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$).....40
- Figura 5.** Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2660\text{ °C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 1350\text{ °C}$) para $40\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Cr em 0,1 % v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$)42
- Figura 6.** Diferença entre a ddp aplicada pelo software de controle e ddp real aplicada no filamento de tungstênio pela fonte de tensão de 150 W.....43
- Figura 7.** Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de $10\text{ }\mu\text{l}$ da solução de $2\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ °C}$47
- Figura 8.** Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $1\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ °C}$48

Figura 9. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2340^\circ\text{C}$49

Figura 10. Curvas analíticas de calibração para o Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340^\circ\text{C}$49

Figura 11. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de $20 \mu\text{l}$ da solução de $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2460^\circ\text{C}$52

Figura 12. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460^\circ\text{C}$53

Figura 13. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2460^\circ\text{C}$54

Figura 14. Curvas analíticas de calibração para o Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2480^\circ\text{C}$54

Figura 15. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de $10 \mu\text{l}$ da solução de $40 \mu\text{g l}^{-1}$ Cr em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$57

Figura 16. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$58

Figura 17. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$	59
Figura 18. Curvas analíticas de calibração para o Cr posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$	59
Figura 19. Influência da temperatura na atomização de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.....	63
Figura 20. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	64
Figura 21. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	65
Figura 22. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	65
Figura 23. Influência da temperatura na atomização de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.....	69
Figura 24. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	70
Figura 25. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	71
Figura 26. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	72
Figura 27. Influência da temperatura na atomização de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.....	74

Figura 28. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	76
Figura 29. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	77
Figura 30. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	78
Figura 31. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....	84
Figura 32. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....	85
Figura 33. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....	86
Figura 34. Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Cd em $0,014 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (7,66V). Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.....	89
Figura 35. Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$	91
Figura 36. Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$	91

- Figura 37.** Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ }^{\circ}\text{C}$92
- Figura 38.** Sinais de absorção atômica de $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....97
- Figura 39.** Sinais de absorção atômica de $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....98
- Figura 40.** Sinais de absorção atômica de $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....99
- Figura 41.** Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Pb em $0,014\text{ mol.l}^{-1}\text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2465\text{ }^{\circ}\text{C}$ (8,81V). Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.....103
- Figura 42.** Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$104
- Figura 43.** Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$105
- Figura 44.** Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$105

- Figura 45.** Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado o centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....112
- Figura 46.** Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....113
- Figura 47.** Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.....114
- Figura 48.** Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Cr em $0,014 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10,85V). Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.....117
- Figura 49.** Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$119
- Figura 50.** Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$119
- Figura 51.** Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de m_0 e LD obtidos por Bruhn e colaboradores (ref. 47).....	12
Tabela 2. Parâmetros instrumentais para as medidas de absorção atômica.....	26
Tabela 3. Programas de aquecimento do filamento de tungstênio utilizados.....	26
Tabela 4. Taxa de aquecimento do filamento de tungstênio em função da ddp aplicada.....	31
Tabela 5. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução 2 µg.l ⁻¹ Cd.....	36
Tabela 6. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 20 µl de solução 200 µg.l ⁻¹ Pb.....	38
Tabela 7. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução 40 µg.l ⁻¹ Cr.....	41
Tabela 8. Temperatura do filamento de tungstênio de 150 W em função da ddp aplicada. ddp _{software} = ddp informada no programa de aquecimento. ddp _{real} = ddp medida.....	44
Tabela 9. Limite de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Cd com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.....	51

Tabela 10. Limite de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Pb com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.....	56
Tabela 11. Limite de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Cr com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.....	61
Tabela 12. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.....	82
Tabela 13. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.....	83
Tabela 14. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.....	83
Tabela 15. Duração dos sinais transientes de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	87
Tabela 16. Duração dos sinais transientes de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	88
Tabela 17. Duração dos sinais transientes de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	88

Tabela 18. Limite de detecção instrumental (LD_{instr}), limite de detecção do método (LD_{met}) e massas características (m_0), para o cádmio com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando o método das médias móveis.....	92
Tabela 19. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	95
Tabela 20. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	96
Tabela 21. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	96
Tabela 22. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	100
Tabela 23. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	101
Tabela 24. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	101

Tabela 25. Limite de detecção instrumental (LD_{instr}), limite de detecção do método (LD_{met}) e massas características (m_0), para o chumbo com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando o método das médias móveis.....	106
Tabela 26. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	109
Tabela 27. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	110
Tabela 28. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando o método das médias móveis.....	110
Tabela 29. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.....	115
Tabela 30. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.....	115
Tabela 31. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.....	116

Tabela 32. Limite de detecção instrumental (LD_{instr}), limite de detecção do método (LD_{met}) e massas características (m_0), para o cromo com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando o método das médias móveis.....121

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Histórico.....	7
2.2. Evolução da Técnica.....	8
2.3. Aplicações.....	10
3. Procedimento Experimental.....	22
3.1. Instrumentação.....	22
3.2. Reagentes e soluções.....	24
3.2.1. Descontaminação dos materiais.....	24
3.2.2. Preparo de soluções.....	22
3.3. Procedimento.....	25
3.3.1. Programas de aquecimento do filamento de tungstênio.....	26
3.3.2. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização.....	27
3.3.3. Calibração da fonte de aquecimento.....	28
3.3.4. Estudo da influência da altura de observação na atomização dos analitos.....	29
3.3.5. Estudo da influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização dos analitos.....	30

3.3.6. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização dos analitos.....	32
3.4. Características analíticas.....	33
4. Resultados e discussão.....	35
4.1. Curvas de temperatura de pirólise e atomização.....	35
4.1.1. Cádmio.....	35
4.1.2. Chumbo.....	38
4.1.3. Crômio.....	40
4.2. Calibração da fonte de aquecimento.....	42
4.3. Influência da altura de observação na atomização dos analitos.....	45
4.3.1. Influência da altura de observação na atomização do cádmio.....	46
4.3.2. Influência da altura de observação na atomização do chumbo.....	51
4.3.3. Influência da altura de observação na atomização do crômio.....	56
4.4. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização dos analitos.....	61
4.4.1. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do cádmio.....	62
4.4.2. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do chumbo.....	68
4.4.3. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do crômio.....	73

4.5. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização dos analitos.....	79
4.5.1. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do cádmio.....	81
4.5.2. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do chumbo.....	94
4.5.3. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do crômio.....	108
5. Conclusões.....	123
6. Referências Bibliográficas.....	127

1. Introdução

A espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais utilizadas e bem estabelecidas para determinação de elementos em baixas concentrações e pode utilizar diversos métodos de atomização (chama, atomização eletrotérmica, geração de hidretos, geração de vapor, p. ex.). A atomização com chama proporciona uma alta taxa de amostragem com baixo custo, limites de detecção da ordem de mg.l^{-1} , repetibilidade e reprodutibilidade apropriada e produz resultados com confiabilidade metrológica. Porém, apesar de apresentar muitas características favoráveis, os limites de detecção não são adequados para a determinação de muitos analitos.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS do inglês “Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry”) é a que melhor atende aos pré-requisitos para a determinação de baixas concentrações de elementos.

O conceito de atomização eletrotérmica foi inicialmente proposto por L'vov em 1959. Porém, somente com a publicação em 1961 do trabalho no qual descrevia o sistema, este método de atomização se tornou mais conhecido. O sistema proposto utilizava um forno de grafite como atomizador e possibilitava a atomização da amostra em uma única etapa, gerando uma nuvem atômica mais concentrada, possibilitando uma melhor sensibilidade e um menor consumo da amostra¹.

Devido às dificuldades encontradas principalmente com a aquisição de sinais, uma vez que os primeiros fornos de grafite foram adaptados em

espectrômetros com chama, que não possuíam uma eletrônica adequada para a aquisição de sinais transientes da ordem de milisegundos, poucos acreditaram no potencial do método. Em virtude dessas limitações instrumentais, nos primeiros 20 anos o desenvolvimento caminhou a passos lentos.

Somente em 1981 quando foram propostas as condições STPF² (do inglês “Stabilized Temperature Platform Furnace”) é que a atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS do inglês “Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”) se firmou e sofreu uma maior evolução sistemática, comprovada pelo grande número de adeptos da técnica e do grande número de artigos publicados.

A utilização de atomizadores eletrotérmicos na espectrometria de absorção atômica apresenta como vantagens melhores limites de detecção (da ordem de $\mu\text{g.l}^{-1}$), alta sensibilidade, boa seletividade, utilização de pequenos volumes da amostra (5-50 μl) e possibilidade do uso de uma etapa de pirólise anterior a atomização. Esta etapa de pirólise permite o uso de estratégias para a preparação da amostra no próprio atomizador, sendo possível a análise direta de sólidos e de suspensões.

Porém, a atomização eletrotérmica em forno de grafite necessita de fontes de alta potência (5-7 kW), sendo necessária uma rede elétrica apropriada e um sistema de refrigeração adequado, que acabam contribuindo para um alto preço do espectrômetro. Uma outra desvantagem é o alto custo analítico que acaba dificultando o acesso a este tipo de equipamento, principalmente em países em desenvolvimento.

Devido às limitações de ordem econômica é sempre oportuno o desenvolvimento de um método de atomização que permita a união dos custos relativamente baixos da espectrometria de absorção com chama (FAAS, do inglês “Flame Atomic Absorption Spectrometry”) e os baixos limites de detecção e uso de pequenas quantidades de amostras requeridas pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS).

Uma alternativa de baixo custo é a atomização eletrotérmica em superfícies metálicas que apresentam várias características favoráveis:

- elevada vida útil (mais de 500 ciclos de aquecimento);
- rápido aquecimento com uma fonte de baixa potência (150 W).

Uma outra vantagem da utilização de superfícies metálicas é o menor gradiente de temperatura que se desenvolve durante o aquecimento da superfície metálica comparado com o gradiente observado em superfícies gráficas³. Diversos metais foram utilizados como atomizadores, como o molibdênio, platina, tântalo e tungstênio.

O tungstênio, por apresentar o maior ponto de fusão (3680 K), a menor pressão de vapor dentre todos os metais e elevada resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácidos fluorídrico e nítrico ou por meio de fusão alcalina, foi o metal que apresentou os melhores resultados^{1, 3}.

A viabilidade da utilização de filamentos de tungstênio como atomizador tem sido objeto de diversos estudos. A maior parte destes estudos emprega filamentos de tungstênio de 150 W produzidos originalmente para lâmpadas de

projetores de slides. Os filamentos de tungstênio apresentam vários aspectos favoráveis, quando comparado ao atomizador de grafite, dentre os quais pode-se destacar:

- baixo custo do atomizador;
- aquecimento até 3.000 °C com uma fonte de baixa potência (10-15 A);
- dispensa o uso de um sistema de refrigeração;
- não tem efeito de memória, pois a superfície do filamento não é porosa;
- não ocorre a formação de carbetos refratários, o que possibilita a determinação de alguns elementos que formam carbetos em superfícies de grafite^{1,3}.

Na atomização eletrotérmica, a eficiência da formação da nuvem atômica está associada à taxa de aquecimento, sendo esta diretamente proporcional à potência da fonte de aquecimento e inversamente proporcional à massa do atomizador e calor específico do material. Assim, diferentemente do forno de grafite (taxa de aquecimento aproximada de 2 K.ms⁻¹), utilizando-se o filamento de tungstênio pode-se atingir valores como 30 K.ms⁻¹ para atingir a temperatura de atomização.

Conseqüentemente, a alta taxa de aquecimento do filamento de tungstênio pode concorrer para a separação dos sinais de absorção atômica e não atômica, minimizando o problema de isothermicidade, uma vez que a espécie de interesse e os concomitantes da matriz são atomizados e vaporizados em tempos diferentes,

permitindo a obtenção separada dos sinais, principalmente para os elementos mais voláteis³.

O objetivo deste trabalho foi à avaliação da influência da taxa de aquecimento em diferentes alturas de observação na detecção de sinais transientes produzidos pela atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e cromo e a avaliação do método das médias móveis nos sinais transientes gerados pela atomização dos analitos.

Para a avaliação da taxa de aquecimento aplicaram-se ddps de 4 a 12V, que correspondem a temperatura entre 1890 e 2780°C. A avaliação da influência da altura de observação foi realizada tomando como referência a posição onde o feixe de radiação passa pelo centro do filamento (0 mm), determinando-se a absorbância com o feixe nas alturas de 0, 1 e 2 mm.

O método de médias móveis foi aplicado a um conjunto de 100 números que correspondem aos pontos do sinal transiente registrados a cada 16,67 ms. Este método é bastante utilizado nas mais variadas áreas, como, por exemplo, em meteorologia para fazer previsões pluviométricas e de temperaturas médias anuais, em ciências biológicas para avaliação de melhoramento genético de plantas, na agricultura para estimativas de safras, em economia para a previsão de preços ou outros indicadores econômicos em um determinado intervalo de tempo, entre outras aplicações.

O método das médias móveis tem a propriedade de reduzir o total da variação que se apresenta em um conjunto de dados. Assim mediante o uso de médias móveis das ordens apropriadas, podem ser eliminadas as variações

cíclicas, estacionais e irregulares. Uma desvantagem desse método é que desaparecem os dados do começo e do final da série de dados. Assim, por exemplo, se aplicarmos uma média móvel de ordem 3, o primeiro e o último dado do conjunto de dados serão perdidos. Outra desvantagem é que as médias móveis podem gerar movimentos cíclicos, ou de outra natureza, que não existem nos dados originais e também são fortemente afetadas pelos valores extremos⁴.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Histórico

A utilização do tungstênio em espectrometria de absorção atômica tem sido relatada na literatura especializada há três décadas. No início da década de 70, atomizadores de tungstênio foram utilizados em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) e espectrometria de fluorescência atômica (AFS)⁵⁻¹⁰. Desde os primeiros estudos, o uso do tungstênio foi ampliado para, praticamente, todas as áreas da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica¹¹⁻¹². Os filamentos de tungstênio também foram utilizados como vaporizadores eletrotérmicos em ICP-OES e ICP-MS¹³⁻¹⁶, e espectrometria de fluorescência atômica com plasma de microondas¹⁷.

Na década de 90 realizaram-se inúmeros estudos avaliando-se filamentos de tungstênio como atomizadores de baixo custo para a determinação de elementos em baixas concentrações ($\mu\text{g.l}^{-1}$), tendo sido propostos métodos para determinação de cádmio em materiais biológicos¹⁸, chumbo em sangue¹⁹ e águas²⁰, itérbio em fezes animais²¹, bário em águas²² e separação e concentração de chumbo, cádmio e níquel em coluna de fulereno²³, dentre outros métodos propostos.

2.2. Evolução da Técnica

No início da década de 70, Piepmeier et. al.⁶⁻⁷ apresentaram trabalhos pioneiros utilizando filamentos de tungstênio na forma de espiral, obtidos de lâmpadas comerciais de 24 W, como atomizadores na determinação de Ag, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Sn em soluções aquosas.

Em 1973, Chauvin et. al.⁸ estudaram os efeitos de interferências de diversos compostos na determinação de Pb e Ni utilizando um filamento constituído por 97% de tungstênio e 3% de rênio. De acordo com os autores, as interferências podem ocorrer através de interações entre o analito e concomitantes na fase sólido/líquido que precede a volatilização, ou na fase vapor pela formação de óxidos e cloretos durante a volatilização. No final da década de 70, Faithfull publicou uma série de quatro artigos abordando a utilização de filamentos de tungstênio na ETAAS²⁴⁻²⁷.

Ainda no final da década de 70, Sychra et. al.²⁸⁻³⁰ publicaram uma série de três artigos em que é descrita a utilização de tubos de tungstênio como atomizadores. Em 1991, o mesmo grupo descreveu o formato e o desempenho de um tubo de tungstênio com aquecimento transversal³¹. No início da década de 80, Gregoire et. al.³² avaliaram e caracterizaram um espectrômetro comercial e portátil, que utilizava fios de tungstênio e corretor de fundo por efeito Zeeman.

Na década de 90, a constante busca por técnicas analíticas acessíveis e que apresentassem baixo custo por determinação, fez com que o interesse pelo sistema de atomização eletrotérmica utilizando filamentos de tungstênio

aumentasse. Esse interesse é destacado em revisões e, dentre as novas abordagens, destaca-se a busca de um equipamento portátil^{1, 33-37}.

Em 1996 Sanford et. al.³³ construíram e testaram um espectrômetro portátil equipado com uma bateria de automóvel de 12V para o aquecimento do filamento de tungstênio de 150W. Este espectrômetro foi testado para determinações de Pb e obteve-se limite de detecção de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ e massa característica de 20 pg Pb com 20 μl de amostra e curva de calibração linear até $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb. Segundo os autores o custo total do equipamento, incluindo o computador portátil, foi estimado em cerca de US\$ 6000,00. O mesmo grupo também propôs um espectrômetro portátil semelhante ao utilizado para a determinação de chumbo, para a determinação de Cd³⁴. O LD foi de $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ injetando-se 20 μl ; a massa característica foi de 60 pg.

Oliveira et. al.³⁸ avaliaram a influência dos programas de aquecimento sobre a atomização eletrotérmica de elementos mais voláteis, como Cd e Pb e elementos menos voláteis, como Al e Cr. Os autores verificaram que para o Cd a utilização do programa de aquecimento com temperatura de secagem variável não é recomendada, devido à perda de sensibilidade causada por volatilização indesejável do analito. Porém, o Pb, mesmo sendo um elemento com características voláteis, não apresenta perda de sensibilidade. Já, a utilização de um programa de aquecimento com temperatura de secagem variável favoreceu a ocorrência de interferências devidas ao Na e ao K. Para elementos menos voláteis, como Al e Cr, qualquer dos programas de aquecimento pode ser empregado sem comprometer a sensibilidade.

A partir de 2005 foram publicados seis artigos³⁹⁻⁴⁴ que relatam a utilização de filamentos de tungstênio como atomizador eletrotérmico. Entre esses artigos, cinco relatam a utilização do filamento de tungstênio como fonte contínua de radiação para uma nova configuração de equipamento denominada CSTCAAS (do inglês Continuum Source Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry)³⁹⁻⁴². Esses estudos também enfocaram medidas de emissão atômica^{39,43} e processos de auto-absorção no qual o filamento atua simultaneamente como fonte de radiação e atomizador³⁹.

2.3. Aplicações

A atomização eletrotérmica em filamentos de tungstênio tem sido aplicada a uma grande variedade de amostras, como amostras biológicas e clínicas, alimentos, materiais de alta pureza, rochas, solos, minerais, sedimentos, águas das mais diversas procedências, dentre outras. Entretanto, na maioria das amostras estudadas são necessárias etapas de separação e/ou adição de modificadores químicos para eliminar ou minimizar processos de interferência causados pelos concomitantes. Muitas vezes estratégias especiais de calibração, como o método das adições de analito ou compatibilização de matriz, são necessárias para melhor exatidão.

Em 1988, Berndt et. al.⁴⁵ publicaram um trabalho onde foi descrito um sistema aberto para a operação com filamento de tungstênio. Após a publicação deste trabalho o interesse da comunidade científica aumentou de maneira considerável. Os resultados obtidos a partir de soluções de referência

demonstraram a potencialidade do filamento de tungstênio como atomizador para a determinação de Ba, Cd, Co, Cr, Eu, Mn, Pb, Sn e V. Eles também determinaram Cd, Cr, Ni e Pb em materiais de referência de urina sintética. Os resultados demonstraram uma boa concordância com os valores certificados. Utilizou-se uma mistura 90% Argônio + 10% Hidrogênio como gás de proteção para a atomização. Segundo os autores a presença de hidrogênio nos processos de evaporação e de atomização em superfícies metálicas apresenta um aumento da sensibilidade a qual, em alguns casos, é proporcional à concentração de hidrogênio. A composição do gás proposta permitiu um ambiente redutor que evita a formação de óxidos de tungstênio, aumentando a vida útil do atomizador.

Giné et. al.¹⁸ determinaram Cd em materiais biológicos, obtendo m_0 de 0,5 pg. Os resultados obtidos foram comparados com os valores de diferentes matérias biológicas certificados digeridos em ácido nítrico apresentando boa concordância com os valores certificados. Silva et. al.²² determinaram Ba em água de rios conseguindo até 400 ciclos de aquecimento do filamento de tungstênio na presença de $0,014 \text{ mol. l}^{-1} \text{ HNO}_3$. Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos por ICP-OES e não apresentaram diferenças significativas.

Um sistema de baixo custo utilizando atomização em filamento de tungstênio para a determinação de Pb foi proposto por Parsons et. al.⁴⁶. O sistema foi montado utilizando uma cela de vidro em um espectrômetro de absorção atômica comercial com correção de fundo por fonte continua e utilizando uma fonte de alimentação de 12V para o aquecimento do filamento. Foram otimizados para a determinação de Pb em sangue a posição do filamento, vazão do gás de proteção e etapas de secagem, pirólise e atomização. Os sinais foram medidos

em altura de pico devido à melhor razão sinal/ruído. Os resultados para materiais de referência com valores abaixo de $40 \mu\text{g. dl}^{-1}$ apresentaram incerteza de $\pm 2 \mu\text{g. dl}^{-1}$; para valores acima de $40 \mu\text{g. dl}^{-1}$ apresentaram incerteza de $\pm 10 \mu\text{g. dl}^{-1}$, indicando uma boa precisão para baixos níveis de Pb em sangue.

Bruhn et. al.⁴⁷ desenvolveram método para a determinação de Cd, Pb, Cr, Mn, Ni e Co em água subterrânea, de abastecimento e matérias de referência certificados. Os valores de massa característica (m_0) e limites de detecção (LD) obtidos estão listados na tabela 1.

Tabela 1: Valores de m_0 e LD obtidos por Bruhn e colaboradores

Elemento	Massa característica (pg)	Limite de detecção ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Cd	0,3	0,06
Co	7,0	1,20
Cr	5,0	0,30
Mn	3,0	0,40
Ni	8,0	1,20
Pb	14,0	2,30

Krug et. al.¹⁹ também determinaram Pb em amostras de sangue. Utilizou-se um programa de aquecimento de 41 s, sendo 40 s com ddp de 0,75 V para a secagem da amostra e 1 s com ddp de 13V para a atomização. A vazão do gás de proteção (90% argônio + 10% hidrogênio) foi de $0,80 \text{ l. min}^{-1}$. Foram obtidos m_0 de 15 pg e LD de $1,9 \mu\text{g. dl}^{-1}$ Pb.

Um método para a determinação de Yb, um importante marcador de ração animal, foi desenvolvido por Lima et. al.²¹. Obteve-se m_0 de 7,1 pg e LD de $0,35 \mu\text{g.l}^{-1}$ Yb e foi possível diminuir em cem vezes a massa de itérbio utilizada em cada experimento, proporcionando uma economia substancial aos pesquisadores de nutrição animal que utilizam espectrometria de absorção atômica com chama para a determinação deste elemento. Um método semelhante foi proposto para a determinação de Co em fezes de animais⁴⁸. Obteve-se m_0 de 23,1 pg e LD de $19,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ Co realizando as medidas de absorbância em altura de pico.

Wagner et. al.⁴⁹ propuseram um espectrômetro de absorção atômica multielementar com atomização em filamento de tungstênio e o testaram para a determinação de Cd, Cu e Pb em sedimentos de rio digeridos com ácido nítrico em forno de microondas. Os LDs instrumentais obtidos com filamento de tungstênio foram comparados com os obtidos com forno de grafite. Os valores do forno de grafite foram melhores que os obtidos com filamento de tungstênio. Segundo os autores a diferença se deve ao maior volume interno da cela de atomização do filamento (75 ml) em relação ao volume interno do forno de grafite (0,8 ml). Foram obtidas m_0 de 20 pg Cd, 600 pg Pb e 100 pg Cu e LD de $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ Cd, $3 \mu\text{g.g}^{-1}$ Pb e $0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ Cu. Salido et. al.⁴⁹ também realizaram a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu em água de abastecimento e obtiveram m_0 de 0,03 pg Cd, 1,6 pg Pb e 0,34 pg Cu e LD de $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd, $3 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb e $0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cu.

Luccas et. al.⁵¹ desenvolveram método para a determinação de Al em fluídos de hemodiálise. Avaliaram os efeitos dos concomitantes preparando

soluções que continham $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de Al na presença de até $3500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de Na^+ (NaCl), K^+ (KCl), Ca^{2+} (CaCO_3) ou Mg^+ (MgO) em $0,014 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 . Também avaliaram os efeitos causados pela presença de acetato e glucose. Todos os concomitantes adicionados atuaram como interferentes na atomização do Al. A ação da glucose sobre a superfície do filamento foi a que apresentou o pior efeito, uma vez que os resíduos de carbono formam espécies com o tungstênio (carbeto de tungstênio – PF 2860°C) que apresentam ponto de fusão menor que o do metal tungstênio (PF 3380°C), ocasionando a degradação precoce e quebra do filamento. Nas soluções que continham $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de glucose a vida útil do filamento foi de apenas 15-20 ciclos de aquecimento e a precisão das medidas foi totalmente deteriorada. Para evitar esses efeitos foram propostas etapas mais longas de pirólise (20 s com ddp de 3V), etapas de limpeza no programa de aquecimento, além da utilização de tungstato para recobrir a superfície do filamento após cada ciclo de aquecimento. Foram obtidas m_0 de 39 pg e LD de $2,0 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Al.

A determinação de Pb em água natural foi reportada por Barbosa Jr. et. al.²⁰. Os autores realizaram a pré-concentração eletroquímica diretamente no filamento de tungstênio utilizando um sistema de injeção em fluxo. O LD do método proposto foi de $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Pb.

Diferentes projetos de fornos com filamentos de tungstênio para a utilização em equipamentos compactos para a determinação de Pb em amostras de sangue foram estudados por Zhou et. al.⁵². Para os três tipos de filamentos estudados, os filamentos com maior número de espiras, apresentando uma superfície de 13×3

mm foram os que apresentaram os melhores resultados, com m_0 de 200 pg e LD de 1-2 $\mu\text{g dl}^{-1}$ Pb. A vida útil do filamento ficou entre 60 – 70 ciclos de aquecimento.

Os efeitos dos interferentes foram estudados por Queiroz et. al.⁵³, observando-se a estabilidade térmica das espécies que poderiam ser formadas na fase condensada. Dentre os metais alcalinos e alcalinos-terrosos estudados, o Ca apresentou a maior estabilidade térmica (1600 °C), enquanto que Na, K e Mg apresentaram estabilidade térmica entre 1100 e 1200 °C. As máximas temperaturas de pirólise encontradas na literatura estão próximas de 900°C para Na, K e Mg e 1100°C para Ca quando esses elementos são atomizados em tubos de grafite sem modificação química. Os processos de interferências podem ocorrer na fase condensada com a formação de componentes estáveis como misturas de óxidos originados entre os analitos e os elementos concomitantes. As temperaturas máximas de pirólise, maiores quando comparadas com as temperaturas obtidas na atomização em forno de grafite, representam uma séria interferência na atomização da maioria dos analitos quando se utiliza filamento de tungstênio. Para a determinação de Ba, o Ca foi o único interferente, causando uma diminuição de 75% no sinal de absorbância. Como o Ca e o Ba apresentam estabilidade térmica similar, é muito difícil a separação térmica de ambos. Na, K e Mg não apresentaram interferências significativas no processo de atomização do Ba.

Em outro trabalho, Queiroz et. al.⁵⁴ mediram as temperaturas da fase gasosa e da superfície do filamento de tungstênio adotando três diferentes

métodos: i) medida da corrente elétrica em cada voltagem aplicada para o cálculo da resistividade e correlação deste parâmetro com a temperatura; ii) pontos de fusão de compostos orgânicos e inorgânicos na escala de 120-800°C; iii) medidas com pirômetro ótico na escala de 1000-3000°C. Os dois primeiros métodos estimaram valores abaixo de 1000°C. O pirômetro ótico foi utilizado entre 1000-3000°C, uma vez que ele não responde para temperaturas menores que 1000°C.

Observou-se que a temperatura do filamento calculada pela medida da resistividade era sempre menor que a temperatura obtida com o pirômetro ótico. Esta diferença, segundo os autores, é explicada pela dilatação que o filamento sofre quando é aquecido e pela alteração de alguns parâmetros físicos, como o comprimento e raio do filamento. Assim, por exemplo, observou-se uma diferença de até 600 °C entre as medidas feitas com o pirômetro ótico e as calculadas por resistividade quando a ddp aplicada foi de 15 V. Desta forma, recomendava-se que a fonte de aquecimento fosse calibrada com o emprego do pirômetro ótico.

Os autores estimaram a temperatura da fase gasosa pelo método das duas linhas de absorção usando Sn como elemento termométrico. Os resultados obtidos mostraram uma diferença pronunciada entre a temperatura da superfície do filamento e da fase gasosa que pode alcançar valores maiores que 1000°C dependendo da tensão aplicada e da altura de observação. Devido a presença de um ambiente não isotérmico ao redor do filamento as interferências na fase gasosa parecem ser muito suscetíveis e bastante acentuadas pela mudança na altura de observação.

O sistema WCAAS foi utilizado como um método confirmatório para a determinação de Cd em fertilizantes por Gomes Neto et. al.⁵⁵. Os autores utilizaram um sistema de injeção em fluxo. O mesmo elemento também foi determinado em amostras biológicas utilizando o mesmo atomizador.

Oliveira et. al.⁵⁶ investigaram o efeito da presença de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na atomização de Pb, com o intuito de entender os processos de interferência. Segundo os autores a atomização de chumbo foi menos comprometida por Ca^{2+} e Mg^{2+} do que pela presença de Na^+ e K^+ . Na ausência dos interferentes, a eficiência da atomização foi melhorada com a presença de H_2 (10% v/v) no gás de proteção durante as etapas de pirólise e atomização. As interferências causadas por Na^+ e Ca^{2+} foram desprezíveis quando a pirólise foi realizada sem H_2 no gás de proteção. Os resultados mostraram que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} podem estar envolvidos nas reações de competição pelo H_2 nos processos em fase condensada, mas esta hipótese não foi confirmada experimentalmente.

Ivanova et. al.⁵⁷ determinaram Sn, Sb e Au com filamentos de tungstênio como atomizadores. O método proposto tolera concentrações de até $2,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Cl}^-$ na determinação de Au(III). Segundo os autores, a tolerância a uma maior quantidade de cloretos é devida ao menor volume de absorção, ao menor tempo de residência e à alta taxa de aquecimento do filamento de tungstênio. Também foram determinados por WCAAS Ba, Ca e Mg em paratungstato de amônio⁵⁸. Os LDs ficaram entre 0,02 e $1,6 \text{ ng l}^{-1}$. Esses elementos são de difícil determinação por forno de grafite devido a formação de compostos refratários.

Uma estratégia muito adotada na atomização eletrotérmica com forno de grafite, e que vem sendo muito utilizada em atomizadores metálicos, é o uso de modificadores químicos, principalmente na determinação de elementos voláteis.

Bruhn et. al.⁵⁹ utilizaram $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ácido ascórbico e misturas binárias desses compostos como modificadores químicos nas determinações de Cd e Pb em soluções de digeridos ácidos de mexilhões. As soluções que continham paládio, ou a mistura com paládio, promoveram um aumento na sensibilidade e estabilidade térmica para Cd e Pb. A vida útil do filamento aumentou de 300 para 360 ciclos de aquecimento utilizando paládio como modificador químico. Também ocorreu uma diminuição dos sinais gerados pela emissão de fundo. Foram obtidos LDs de $0,09 \mu\text{g l}^{-1}$ Cd e $0,63 \mu\text{g l}^{-1}$ Pb, no mexilhão em solução.

O mesmo grupo também desenvolveu método para determinação de Cd e Pb em amostras de cabelo e sangue^{60,61} que foram digeridas pela mistura de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ em forno de microondas antes da quantificação. Na determinação de Pb foram obtidos m_0 entre 10 e 11 pg, concordância de 95% com os valores certificados e LD de $1 \mu\text{g l}^{-1}$ utilizando o paládio como modificador químico⁵⁹. Na determinação de Cd em amostras de sangue e cabelo foram avaliados três diferentes modificadores $[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$]. Os três modificadores utilizados estabilizaram termicamente o analito. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de $15 \mu\text{g l}^{-1}$ de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, com m_0 de 0,3 pg Cd e LD de $0,009 \mu\text{g g}^{-1}$ Cd para cabelo e $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ Cd para sangue. A adição dos

modificadores ocasionou um aumento de 40% na sensibilidade para o Cd e Pb e aumento de 20% na vida útil do filamento.

A utilização do irídio como modificador químico permanente foi avaliada por Hou et. al.⁶² na determinação de selênio em amostras de água. Os autores observaram um aumento de aproximadamente três vezes na sensibilidade. A m_0 sem a utilização do irídio foi de 980 pg e com a utilização do irídio foi de 290 pg. Houve também um aumento significativo no intervalo de linearidade de 600 para 1000 ng ml⁻¹. Avaliou-se a exatidão do método com amostras de água de efluente certificada e observou-se que a exatidão é melhor em concentrações elevadas (erro de 6%) do que nas próximas ao limite de detecção (erro 12%). A precisão observada em concentrações cinco vezes maiores que o limite de detecção também foi pior do que para altas concentrações de Se.

Zhou et. al.⁶³ estudaram a utilização do ródio como modificador químico permanente para a atomização de Pb em amostras de fluídos biológicos. A superfície do filamento de tungstênio foi revestida com ródio, proporcionando maior proteção da superfície do filamento para as determinações de Pb em sangue e urina. De acordo com os autores, o ródio, além de estabilizar termicamente o Pb durante a etapa de pirólise, facilitou a remoção dos resíduos de carbono durante a etapa de limpeza. Foram avaliados os cátions Na, K, Ca e Mg, potenciais interferentes na determinação de Pb. Ocorreu uma diminuição da altura dos picos de absorbância em baixas concentrações dos interferentes e um aumento da altura dos picos de absorbância para concentrações mais elevadas dos interferentes, acarretando perda de precisão. Os LDs para os métodos de determinação de Pb em sangue e urina foram de 15 e 27 µg l⁻¹, respectivamente.

A vida útil do filamento aumentou de 70 para 300 ciclos de aquecimento com a utilização do ródio.

Barbosa Jr et. al.⁶⁴ desenvolveram método para o aprisionamento de Se, como SeH_4 , em filamentos de tungstênio revestidos com 200 μg de ródio. Não foi necessária a recalibração durante 300 ciclos de aquecimento, uma vez que a inclinação da curva de calibração analítica não apresentou variações maiores que 5%. Nas condições utilizadas, a da vida útil do filamento foi de, aproximadamente, 2000 ciclos de aquecimento com atomização a 2300°C . o LD obtido para o método proposto foi de $50 \text{ ng l}^{-1} \text{ Se}$.

Em trabalho semelhante ao de Barbosa Jr., Cankur et. al.⁶⁵ determinaram bismuto em materiais de referencia certificados de água e materiais geológicos utilizando geração de hidretos e pré-concentração em filamento de tungstênio previamente aquecido a 270°C , promovendo a revolatilização do analito pelo aquecimento do filamento até 1200°C . Foi obtido um LD de $2,7 \text{ ng l}^{-1} \text{ Bi}$ para 18 ml de amostra.

A utilização do paládio, irídio e ródio como modificadores na determinação de As em soluções digeridas de cabelo e moluscos foi avaliada por Bruhn et. al.⁶⁶. Dos três modificadores avaliados, o ródio foi o que se mostrou mais eficiente, aumentando a sensibilidade por um fator de 1,9. O irídio apresentou um aumento de 1,4 quando comparado com a sensibilidade sem o uso do modificador e o paládio não apresentou nenhum aumento satisfatório na sensibilidade. A utilização do ródio também promoveu um aumento na vida útil do filamento para cerca de

300-400 ciclos de aquecimento. A estabilidade térmica aumentou de 450 ° para 750 °C.

Nóbrega et. al.⁶⁷ publicaram uma revisão sobre a utilização de diferentes modificadores químicos em atomizadores metálicos. Descreveram alternativas que foram e estão sendo avaliadas para a utilização com sucesso de modificadores para esses tipos de atomizadores. Os autores observaram ainda a falta de estudos sobre a utilização dos modificadores químicos permanentes em atomizadores metálicos.

3. Procedimento Experimental

3.1. Instrumentação

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectrAA-220. Utilizaram-se lâmpadas de catodo oco de cádmio, crômio e chumbo, todas da Varian.

O forno com filamento de tungstênio constitui-se de um tubo de vidro com 10 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro externo, apresentando uma abertura na face superior de 0,4 cm para a entrada da amostra e saída do gás de proteção e duas entradas laterais simétricas para a introdução do gás de proteção. As extremidades laterais do tubo foram vedadas com janelas de quartzo. O filamento de tungstênio (Osram 150W) foi posicionado na extremidade de dois eletrodos de cobre fixados em um cone de PTFE, como representado na Figura 1.

Figura 1: Forno com filamento de tungstênio de 150W (adaptado. de Queiroz et. al.⁵⁴)

Para o posicionamento do forno com filamento de tungstênio no espectrômetro de absorção atômica foi realizada a fixação deste sobre uma placa de acrílico. Através de um encaixe adequado, colocou-se a placa de acrílico sobre o suporte originalmente utilizado para a sustentação do forno de grafite. A placa de acrílico foi construída de maneira que os ajustes das posições horizontal e vertical pudessem ser executados com o mecanismo original do espectrômetro, visando facilitar o alinhamento do filamento em relação ao feixe de radiação incidente.

O aquecimento do filamento foi feito com uma fonte com controle de tensão (ANACOM Científica, São Bernardo do Campo), com programação de 10 etapas de aquecimento, com seleção de tensão de 0,02 a 15,00 V (com incrementos de 0,01V), e duração de cada etapa de no mínimo 1s. Por meio de realimentação de um circuito eletrônico com a tensão real resultante no filamento de tungstênio, a fonte garante que a diferença de potencial aplicada permaneça constante, independentemente de variações no valor da resistência do filamento de tungstênio.

Para a calibração da tensão aplicada pela fonte de aquecimento no filamento de tungstênio utilizou-se um multímetro Simpson modelo 470.

As medidas de temperatura da superfície do filamento foram feitas com um termômetro infravermelho Testo modelo 845, para temperaturas até 950 °C, e um pirômetro óptico Raytek modelo Marathon MR1S para temperaturas entre 1000 e 3000 °C

Como gás de proteção utilizou-se uma mistura de composição 10% H₂ + 90% Ar, com vazão constante de 0,9 L min⁻¹.

3.2. Reagentes e soluções

3.2.1. Descontaminação dos materiais

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene®). O material plástico e vidrarias foram descontaminados, após lavagem seqüencial em água corrente e água deionizada, com imersão em banho 50% v/v HNO₃ por um período mínimo de 24 h. Na seqüência, esses materiais foram enxaguados por, no mínimo, 5 vezes com água Milli-Q®. Os copos do amostrador e as ponteiros das micropipetas foram limpos de maneira similar, empregando-se banhos contendo 10% v/v HNO₃. O material foi seco em capela de fluxo laminar instalada em uma sala limpa equipada com filtro 8 filtros HEPA (Veco, Campinas, SP, Brasil) de 60x60 cm posicionados no forro, através dos quais obtém-se ar filtrado com vazão total de 4000 m³ h⁻¹. A sala possui um transdutor de pressão que garante pressão positiva no seu interior, impedindo a contaminação pelo ar externo não filtrado.

3.2.2. Preparo de soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água de alta pureza (resistividade de 18,2 MΩ cm) tratada em sistema Milli-Q® Plus (Millipore, Bedford, MA, USA).

O ácido nítrico concentrado (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) foi destilado em temperatura inferior ao ponto de ebulição, empregando-se destilador de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha).

Foram preparadas as seguintes soluções-estoque:

- 1000 mg l⁻¹ Cd²⁺ em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃, preparada a partir de óxido de cádmio (Merck) dissolvido em ácido nítrico;
- 1000 mg l⁻¹ Cr⁶⁺ em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃, preparada a partir de dicromato de potássio (Baker) dissolvido em ácido nítrico;
- 1000 mg l⁻¹ Pb²⁺ em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃, preparada a partir de nitrato de chumbo (II) (Carlo Erba).

Foram preparadas as seguintes soluções de referência através de diluições apropriadas das soluções-estoque:

- 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 µg l⁻¹ Cd em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃;
- 5; 10; 20; e 40 µg l⁻¹ Cr em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃;
- 25; 50; 100 e 200 µg l⁻¹ Pb em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃.

Para a realização dos experimentos relacionados com taxa de aquecimento e altura de observação foram utilizadas soluções de referência de 2 µg.l⁻¹ Cd, 20 µg.l⁻¹ Cr e 200 µg.l⁻¹ Pb

3.3. Procedimento

Os parâmetros instrumentais utilizados para obtenção dos sinais analíticos de cádmio, crômio e chumbo estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros instrumentais para as medidas de absorção atômica.

Elemento	Cd	Cr	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,8	357,9	283,3
Corrente da lâmpada (mA)	4	7	4
Largura da fenda (nm)	0,5	0,2	0,5
Corretor de fundo	não	não	não

3.3.1. Programas de aquecimento do filamento de tungstênio

Os programas de aquecimento utilizados para a atomização de Cd, Cr e Pb com o filamento de tungstênio são apresentados na Tabela 3. Estes programas foram desenvolvidos com base nas curvas de temperatura de pirólise e de atomização dos elementos. Para o Cd e Cr o volume injetado foi de 10 µl e para o Pb foi de 20 µl.

Tabela 3: Programas de aquecimento do filamento de tungstênio utilizados

Etapa	Voltagem (V) / Temperatura (°C) / Tempo (s)			Vazão do gás de proteção (l.min ⁻¹)
	Cádmio	Crômio	Chumbo	
Secagem	0,5 / 120 / 40	0,5 / 120 / 30	0,5 / 120 / 60	0,9
	0,3 / 120 / 30	0,4 / 120 / 20	0,3 / 120 / 50	
Pirólise	X / x / 20	X / x / 10	X / x / 10	0,9
Atomização	Y / y / 1	Y / y / 1	Y / y / 1	0,9

3.3.2. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização

Com as curvas de temperatura de pirólise e de atomização avaliou-se o efeito da temperatura do filamento de tungstênio na atomização do cádmio, crômio e chumbo. Foram construídas as curvas de temperatura de pirólise e atomização para os elementos, fixando-se a diferença de potencial aplicada no filamento na etapa de atomização e variando-se a diferença de potencial durante a etapa de pirólise. Após ter sido determinada a temperatura de pirólise que produzia o maior sinal de absorbância, obteve-se a curva de temperatura de atomização, fixando-se esse valor previamente determinado e variando-se a diferença de potencial aplicada na etapa de atomização.

Para o cádmio fixou-se a diferença de potencial na etapa de atomização em 7,0 V (2340 °C) durante 1 s e variou-se a diferença de potencial aplicada de 0,2 V (180 °C) a 1,5 V (1135 °C) durante 20 s para cada ddp aplicada. Após ter sido determinada qual a temperatura de pirólise que apresentava o maior sinal de absorbância, fixou-se esse valor e variou-se a ddp aplicada na etapa de atomização entre 2,0 V (1345 °C) a 12,0 V (2780 °C).

Para o crômio fixou-se a diferença de potencial na etapa de atomização em 10,0 V (2660 °C) durante 1 s e variou-se a diferença de potencial na etapa de pirólise entre 1,0 V (900 °C) e 2,5 V (1510 °C) durante 10 s para cada ddp aplicada. Após ter sido determinada qual a temperatura de pirólise que apresentava o maior sinal de absorbância, fixou-se esse valor e variou-se a ddp aplicada na etapa de atomização de 4,0 V (1890 °C) a 12,0 V (2780 °C).

Para o chumbo fixou-se a diferença de potencial na etapa de atomização em 7 V (2340 °C) durante 1 s e variou-se a diferença de potencial na etapa de pirólise entre 0,5 V (470 °C) e 1,3 V (1030 °C) durante 10 s para cada ddp aplicada. Após ter sido determinada qual a temperatura de pirólise que apresentava o maior sinal de absorbância, fixou-se esse valor e variou-se a ddp aplicada na etapa de atomização de 4,0 V (1890 °C) a 12,0 V (2780 °C).

3.3.3. Calibração da fonte de aquecimento

A calibração da fonte de aquecimento foi realizada medindo-se a diferença de potencial aplicada no filamento de tungstênio e a temperatura correspondente da superfície superior do filamento. A medida da ddp foi feita com voltímetro com precisão de 10 mV, aplicando-se valores de ddp entre 0,2 e 15,0 V através do software de controle da fonte. Para as ddps entre 0,2 e 1,1 V variou-se a ddp aplicada no software de controle em 0,1 V; entre 1,5 a 15,0 V os incrementos foram de 0,5V. As medidas da ddps foram feitas conectando o multímetro nos eletrodos de cobre onde o filamento é fixado.

As medidas da temperatura da superfície do filamento em função das ddps aplicadas foram feitas com o termômetro infravermelho para temperaturas de até 950 °C e com o pirômetro óptico para temperaturas entre 1000 e 3000 °C. O termômetro infravermelho foi posicionado sobre um tripé a 7 cm da superfície do filamento e o pirômetro óptico sobre o tripé a 30 cm da superfície do filamento, conforme recomendação dos fabricantes.

3.3.4. Estudo da influência da altura de observação na atomização dos analitos

Para o estudo da altura de observação, o alinhamento vertical do filamento foi feita com o mecanismo de ajuste horizontal/vertical do espectrômetro. Desta maneira, quando a radiação incidente passar pelo centro do filamento de tungstênio, tem-se o ponto 0 mm, a partir do qual ajusta-se a altura de observação desejada. Essa seleção é realizada colocando-se uma régua perpendicularmente à base de acrílico que sustenta o forno com o filamento de tungstênio.

Para a realização das medidas dos sinais analíticos foram utilizadas as alturas de 0, 1 e 2 mm, sempre tomando como referência o centro do feixe de radiação (0 mm), como mostrado na Figura 2.

Figura 2: Altura de observação do feixe de radiação. (adaptado. de Queiroz et. al.⁵⁴)

Para o estudo das alturas de observação fizeram-se medidas de absorbância do branco instrumental e de soluções contendo $2 \mu\text{g l}^{-1}$ Cd, $40 \mu\text{g l}^{-1}$ Cr e $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 , injetando-se 10 μl para o Cd e Cr e 20 μl para o Pb.

3.3.5. Estudo da influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização dos analitos

A taxa de aquecimento é definida como a variação da temperatura em função do tempo e é proporcional a potência da fonte de aquecimento e inversamente proporcional ao produto da massa do atomizador e calor específico do atomizador, de acordo com a equação 1

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{m \cdot c} \quad (\text{equação 1})$$

onde P é a potência da fonte de aquecimento (J.s^{-1}), m a massa do atomizador (g) e c é o calor específico do atomizador ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$). O calor específico do tungstênio é de $0,133 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e a massa do filamento é de 0,1 g.

Na Tabela 4 são mostradas as taxas de aquecimento em função da diferença de potencial aplicada no filamento de tungstênio.

Tabela 4: Taxa de aquecimento do filamento de tungstênio em função da ddp aplicada

ddp_{software} (V)	ddp_{real} (V)	Corrente (A)	Potencia (J.s ⁻¹)	$\frac{dT}{dt} (K.ms^{-1})$
4,00	4,36	10	43,6	3,3
5,00	5,41	10	54,1	4,1
6,00	6,55	10	65,5	4,9
7,00	7,66	10	76,6	5,8
8,00	8,81	10	88,1	6,6
9,00	9,86	10	98,6	7,4
10,00	10,85	10	108,5	8,2
11,00	11,64	10	116,4	8,8
12,00	12,34	10	123,4	9,3

No estudo da taxa de aquecimento foram utilizadas soluções de referência de 2 µg l⁻¹ Cd, 40 µg l⁻¹ Cr e 200 µg l⁻¹ Pb. Aplicou-se uma diferença de potencial no filamento de tungstênio através do software de controle da fonte de aquecimento no intervalo de 4 a 12 V (que correspondem a temperaturas entre 1890 – 2780 °C) variando a ddp aplicada em 1 V.

3.3.6. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização dos analitos

O método das médias móveis tem a propriedade de reduzir o total da variação que se apresenta em um conjunto de dados, e essa propriedade é

freqüentemente usada para eliminar flutuações indesejáveis. Com o uso desse método podem ser eliminadas as variações cíclicas, estacionais e irregulares, conservando-se apenas o movimento de tendência⁴.

A média móvel é obtida pela seqüência de médias aritméticas. Assim, dado um conjunto de números

$$Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, \dots, Y_N$$

define-se uma *média móvel de ordem N*, obtida pela seqüência das médias aritméticas:

$$\frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_N}{N}; \quad \text{(equação 2)}$$

$$\frac{Y_2 + Y_3 + \dots + Y_{N+1}}{N}; \quad \text{(equação 3)}$$

$$\frac{Y_3 + Y_4 + \dots + Y_{N+2}}{N}; \dots \quad \text{(equação 4)}$$

As somas dos numeradores das equações 2, 3 e 4 são denominadas *totais móveis de ordem N*.

A taxa de aquisição dos dados para gerar os sinais transientes é determinada pela freqüência da rede elétrica. Assim, com a equação da

freqüência foi determinada a taxa de aquisição dos sinais transientes. A freqüência é definida pela equação 5:

$$f = \frac{1}{T} \quad (\text{equação 5})$$

onde f é a freqüência em hertz e T o tempo em segundos.

Como a freqüência da rede elétrica utilizada foi de 60 hertz, a taxa de aquisição dos sinais é de um sinal a cada 16,67 ms.

Neste trabalho o método das médias móveis foi aplicado a um conjunto de 100 números, que correspondem aos pontos do sinal transiente registrados durante 1667 ms, em uma planilha do Microsoft Excel[®]. Foram utilizadas médias móveis de ordem 3, 5, 7 e 9.

3.4. Características analíticas

Para determinar a incerteza das medidas realizadas, utilizou-se o desvio-padrão, que é a medida de dispersão mais empregada, pois leva em consideração a totalidade dos valores da variável em estudo. A estimativa do desvio-padrão baseia-se nos desvios em torno da média aritmética e é dado pela equação 6:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde x_i é um dos valores de n , $\bar{x}$ representa a média aritmética dos n resultados considerados.

Calculou-se o limite de detecção (LD) utilizando-se a equação sugerida pelas normas da IUPAC⁶⁸

$$LD = \frac{k \cdot s_B}{b} \quad (\text{Equação 7})$$

onde s é a estimativa do desvio padrão do branco, k é o fator numérico escolhido para 99,0% de confiança ($k= 3$) e b é o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

Calculou-se o limite de detecção instrumental (LD_{istr}) utilizando-se a equação sugerida pelas normas da IUPAC⁶⁹

$$LD_{istr} = \bar{x}_B + k \cdot s_B \quad (\text{Equação 8})$$

onde $\bar{x}$ é a média de 20 medidas do branco instrumental, s é a estimativa do desvio padrão do branco instrumental e k é o fator numérico escolhido para 99,0% de confiança ($k = 3$).

Calculou-se a massa característica (m_o) através da equação 9

$$m_o = \frac{c \times v \times 0,0044}{Abs} \quad (\text{Equação 9})$$

onde m_o é a massa característica, c é a concentração do padrão, v é o volume de amostra injetado e Abs é o valor de absorbância para leituras em altura de pico.

4. Resultados e discussão

4.1. Curvas de temperatura de pirólise e atomização

As curvas de temperatura de pirólise mostram a máxima temperatura em que a amostra pode ser pré-tratada termicamente sem que ocorra perda do analito. Pode-se, nesta etapa, separar alguns dos constituintes que podem interferir no processo de atomização. Com auxílio da curva de temperatura de pirólise é possível prever a temperatura na qual o elemento é volatilizado. Pode-se, também, prever se são formados precursores atômicos diferentes pela forma do sinal e pelo tempo de aparecimento do sinal de absorção atômica.

Com a curva de temperatura de atomização define-se a temperatura ótima de atomização do elemento, que corresponde à condição de máxima sensibilidade.

Infelizmente, com a fonte de aquecimento utilizada no desenvolvimento deste trabalho e sem um sensor de temperatura, é difícil garantir se a temperatura de secagem se manteve próxima do valor esperado.

4.1.1. Cádmio

O programa de aquecimento utilizado na atomização do Cd é mostrado na Tabela 5. A secagem foi feita em duas etapas com voltagem decrescente, com a finalidade de manter a temperatura do filamento aproximadamente constante.

Desta maneira, durante a evaporação do solvente, a tensão aplicada foi suficiente para manter a temperatura do filamento próxima de 100 °C.

Deve-se esclarecer que, durante a secagem, foi difícil estimar qual seria a emissividade do filamento de tungstênio com a solução da amostra. Após a secagem, a temperatura da superfície do filamento medida com o termômetro infravermelho, indicava a temperatura de 260 °C (Tabela 5).

Tabela 5. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução 2 µg.l⁻¹ Cd.

Etapa	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Leitura
Secagem	0,5	100	40	Não
	0,3	100	30	Não
Pirólise	0,3	260	20	Não
Atomização	7,0	2340	1	Sim

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas com o programa de aquecimento apresentado na Tabela 5 são mostradas na Figura 3.

A temperatura ótima de pirólise determinada foi de 260 °C (0,3V) e a de atomização foi de 2340 °C (7,0V). Com referência à temperatura máxima de pirólise, observou-se que o valor encontrado foi muito menor que as mencionadas por Queiroz et. al.⁵⁴, como de 1000 °C. Se somente a ddp aplicada for considerada, pode-se sugerir que na condição recomendada por Giné et. al.¹⁸, quando se utilizou ddp de 0,7 V durante 40 s na etapa de secagem, deve ter havido perda de Cd. De fato, isto foi observado por Oliveira et. al.³⁸ quando

recomenda o emprego de uma rampa invertida. Neste trabalho, a máxima ddp de secagem foi de 0,7 V, que corresponde nesta dissertação a 660 °C.

Levando-se em consideração as incertezas da medida de absorbância, pode-se inferir que não existem diferenças significativas na temperatura de atomização entre 6 e 10V. De fato, estes valores foram confirmados quando se fez uma avaliação sobre os sinais transientes no item 4.4.1.

Na curva de temperatura de atomização pode-se observar que o sinal de absorção atômica é semelhante entre 2460 °C (8,0 V) e 2660 °C (10,0 V). Desta forma, optou-se por utilizar 2340 °C (7,0 V), uma vez que, nessa condição, a vida útil do filamento de tungstênio será maior.

A temperatura de atomização do cádmio de 2340 °C é a temperatura na superfície do filamento. De acordo com o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴ estima-se que a temperatura na fase gasosa esteja em torno de 1370 °C.

Figura 3. Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2340 \text{ °C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 260 \text{ °C}$) para $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$).

4.1.2. Chumbo

O programa de aquecimento utilizado na atomização do Pb é mostrado na Tabela 6. A secagem foi feita em duas etapas com voltagem decrescente, com a finalidade de manter a temperatura do filamento aproximadamente constante, de forma semelhante a recomendada por Oliveira et. al.³⁸. Deve-se inferir que naquele trabalho a rampa invertida iniciou-se em 0,7 V com valores decrescendo de 0,1 em 0,1 V até 0,3 V.

Desta maneira, durante a evaporação do solvente, a tensão aplicada foi suficiente para manter a temperatura do filamento próxima de 100 °C.

Tabela 6. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 20 µl de solução 200 µg.l⁻¹ Pb.

Etapa	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Leitura
Secagem	0,5	100	60	Não
	0,3	100	50	Não
Pirólise	0,9	860	10	Não
Atomização	8,0	2460	1	Sim

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 6 são mostradas na Figura 4.

Deve-se informar que a secagem da amostra a 0,3 V pode ter sido completada antes do tempo estabelecido no programa de aquecimento. Neste

caso, a temperatura de secagem aumentou para 260 °C conforme informado no programa de aquecimento para o cádmio.

A temperatura ótima de pirólise determinada foi de 860 °C (0,9V) e a de atomização foi de 2460 °C (8,0V). Esta temperatura de pirólise é semelhante à observada por Oliveira et. al.³⁸, tomando-se por base a ddp aplicada.

Inspecionando-se mais detalhadamente a Figura 4 pode-se observar que o sinal de absorção atômica é maior para as temperaturas entre 2570 °C (9 V) e 2780 °C (12V). Porém, analisando-se os valores dos desvios-padrão entre 8 a 12 V (vide barra de incerteza) pode-se observar uma maior dispersão dos valores das medidas entre 9 e 12 V. O coeficiente de variação da medida a 8 V foi de 3,6 %; entre 9 e 12 V o coeficiente variou entre 7 e 9 %.

Desta forma, optou-se pela temperatura de atomização de 2480 °C, uma vez que, nessa condição, a vida útil do filamento de tungstênio será maior.

A temperatura de atomização de 2460 °C para o chumbo é a temperatura na superfície do filamento. De acordo com o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴ estima-se que a temperatura na fase gasosa esteja em torno de 1500 °C.

Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$) para $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb em $0,1\text{ }\%$ v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$).

4.1.3. Crômio

O programa de aquecimento utilizado na atomização do Cr está mostrado na Tabela 7. A secagem foi feita em duas etapas com voltagem decrescente, com a finalidade de manter a temperatura do filamento aproximadamente constante. Desta maneira, após a evaporação do solvente, a tensão aplicada foi suficiente para manter a temperatura do filamento próxima de $310\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Segundo Oliveira et. al.³⁸ este valor não é crítico para o crômio, o que pode ser confirmado pelos resultados da curva de temperatura de pirólise (Figura 5)

Tabela 7. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução 40 µg.l⁻¹ Cr.

Etapa	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Leitura
	0,5	100	30	Não
Secagem	0,4	100	20	Não
Pirólise	2,0	1350	10	Não
Atomização	10,0	2660	1	Sim

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 7 são mostradas na Figura 5.

A temperatura ótima de pirólise determinada foi de 1350 °C (2,0V) e a de atomização foi de 2660 °C (10,0V).

Inspecionando mais detalhadamente a Figura 5, observa-se que o sinal de absorção atômica é maior para as temperaturas entre 2730 °C (11V) e 2780 °C (12V). Mas, analisando-se os valores dos desvios-padrão entre 10 e 11 V (vide barra de incertezas) pode-se observar uma maior dispersão dos valores das medidas entre 11 e 12 V. O coeficiente de variação da medida a 10 V foi de 2,1 %; entre 11 e 12 V o coeficiente ficou entre 6 e 8 %. Portanto, optou-se pela temperatura de atomização de 2660 °C, tendo em vista que essa condição permite uma maior vida útil do filamento de tungstênio.

A temperatura de atomização de 2660 °C para o crômio é a temperatura na superfície do filamento. De acordo com o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴ estima-se que a temperatura na fase gasosa esteja em torno de 1500 °C.

Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise ($T_{\text{atomização}} = 2660\text{ }^{\circ}\text{C}$) e atomização ($T_{\text{pirólise}} = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) para $40\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}\text{ Cr}$ em $0,1\text{ }\%$ v/v HNO_3 . As barras de incerteza correspondem a 2 desvios-padrão ($n=3$).

4.2. Calibração da fonte de aquecimento

A Figura 6 mostra a temperatura da superfície do filamento de tungstênio em função da ddp aplicada. Nota-se que até a ddp de $1,5\text{ V}$ não ocorre diferença entre a ddp aplicada no software de controle da fonte e a ddp real aplicada no filamento. Porém a partir de $1,5$ até $12,5\text{ V}$, a ddp real aplicada no filamento de tungstênio é maior que a aplicada pelo software. Pode-se também notar que a partir de $13,0\text{ V}$ a ddp aplicada pelo software passa a ser maior que a ddp real, ocorrendo um corte na tensão da fonte, que passa a aplicar uma tensão menor do que a aplicada através do software.

Figura 6. Diferença entre a ddp aplicada pelo software de controle e ddp real aplicada no filamento de tungstênio pela fonte de tensão de 150 W.

Na Tabela 8 estão mostradas a ddp aplicada no software e a ddp real aplicada no filamento de tungstênio com a correspondente temperatura da superfície do filamento.

Após a calibração da fonte de tensão foram adotados os valores das ddps reais aplicadas no filamento com a temperatura da superfície do filamento em função da ddp real aplicada.

Assim, na discussão dos resultados, quando informado entre parêntesis, o valor da ddp corresponde ao valor real.

Tabela 8. Temperatura do filamento de tungstênio de 150 W em função da ddp aplicada. ddp_{software} = ddp informada no programa de aquecimento. ddp_{real} = ddp medida

ddp_{software} (V)	ddp_{real} (V)	Temperatura (°C)	ddp_{software} (V)	ddp_{real} (V)	Temperatura (°C)
0,20	0,20	$109,8 \pm 0,2$	6,00	6,55	$2213,0 \pm 0,9$
0,30	0,30	$260,7 \pm 0,0$	6,50	7,10	$2280,0 \pm 3,5$
0,40	0,40	$313,2 \pm 0,0$	7,00	7,66	$2344,3 \pm 2,3$
0,50	0,50	$484,0 \pm 0,0$	7,50	8,16	$2396,7 \pm 3,1$
0,60	0,60	$572,1 \pm 0,0$	8,00	8,81	$2464,7 \pm 3,1$
0,70	0,70	$659,7 \pm 0,1$	8,50	9,30	$2513,0 \pm 2,0$
0,80	0,80	$785,0 \pm 0,1$	9,00	9,86	$2569,3 \pm 5,1$
0,90	0,90	$865,5 \pm 0,1$	9,50	10,39	$2617,0 \pm 8,0$
1,00	1,00	$933,3 \pm 0,1$	10,00	10,85	$2659,0 \pm 8,0$
1,10	1,10	$948,8 \pm 0,1$	10,50	11,35	$2701,3 \pm 8,1$
1,50	1,50	$1135,0 \pm 8,7$	11,00	11,64	$2728,0 \pm 10,0$
2,00	2,14	$1345,3 \pm 13,0$	11,50	12,10	$2762,7 \pm 5,9$
2,50	2,67	$1511,7 \pm 15,2$	12,00	12,34	$2780,7 \pm 15,6$
3,00	3,23	$1650,3 \pm 21,6$	12,50	12,72	$2823,0 \pm 6,9$
3,50	3,71	$1754,3 \pm 9,5$	13,00	12,91	$2839,3 \pm 6,1$
4,00	4,36	$1895,0 \pm 3,5$	13,50	13,13	$2863,3 \pm 5,8$
4,50	4,85	$1976,3 \pm 2,3$	14,00	13,40	$2886,0 \pm 7,2$
5,00	5,41	$2061,3 \pm 2,3$	14,50	13,63	$2908,0 \pm 3,5$
5,50	5,90	$2130,0 \pm 0,8$	15,00	13,67	$2913,3 \pm 5,8$

4.3. Influência da altura de observação na atomização dos analitos

A atomização eletrotérmica utilizando filamentos de tungstênio apresenta algumas características importantes, que devem ser levadas em consideração na atomização dos analitos, como a taxa de aquecimento, que proporciona sinais transientes de curta duração (200 - 500 ms) e um acentuado gradiente de temperatura na fase gasosa. Este gradiente propicia a ocorrência de processos de recombinação entre o analito de interesse e oxigênio, diminuindo a sensibilidade, quando o precursor for um óxido, por exemplo:

O forno com filamento de tungstênio utilizado proporciona um ambiente não isotérmico. Desta maneira, quanto maior o intervalo de tempo entre o aparecimento da nuvem atômica na superfície do filamento e a medida do sinal transiente de absorção atômica, maior será a ocorrência de processos de recombinação e menor será o sinal de absorção atômica. Como consequência, os sinais de absorbância são dependentes da altura de observação. Além disso, deve-se considerar a maior dispersão da nuvem atômica com o aumento da altura de observação.

Assim, a altura de observação é um parâmetro importante na atomização dos analitos, que deve ser avaliado experimentalmente para uma melhor compreensão sobre os processos de atomização.

4.3.1. Influência da altura de observação na atomização do cádmio

A Figura 7 mostra que o sinal de absorção atômica é praticamente o mesmo entre 0 e 1 mm, e ocorre uma pequena diminuição para 2 mm. Neste ultimo caso a diminuição pode ser atribuída à diluição da nuvem atômica formada. O gradiente de temperatura não foi crítico para este analito, o qual é reconhecidamente muito volátil, o que é confirmado pelas curvas de temperatura de pirólise da Figura 3.

De acordo com o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴, a temperatura da fase gasosa, calculada pelo método das duas linhas de estanho, é de aproximadamente, 1370 °C a 2 mm da superfície do filamento, 1490 °C a 1 mm da superfície e 1740 °C no centro do filamento, quando a temperatura do filamento for de 2340 °C. Assim, as temperaturas médias da fase gasosa mostram um gradiente de até 1000 °C quando as medidas são realizadas a 2 mm, mas que não parece ser tão crítico para a atomização do Cd.

Figura 7. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de 10 μl da solução de 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2340^\circ\text{C}$

As Figuras 8, 9 e 10 mostram o efeito da altura de observação no branco instrumental e em uma solução de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cd em 0,1% v/v HNO_3 , na razão sinal/ruído e nas curvas analíticas de calibração do Cd. A medida do branco instrumental foi realizada durante o aquecimento do filamento na etapa de atomização, e nenhuma solução foi depositada sobre o filamento. As curvas de calibração foram construídas usando soluções-padrão de referência de 0; 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cd.

Utilizou-se fenda para resolução espectral de 0,5 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 4 mA, comprimento de onda de 228,8 nm, temperatura de atomização de 2340 $^\circ\text{C}$ (7,66V) e de pirólise de 260 $^\circ\text{C}$ (0,30V).

Figura 8. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de 1 µg.L⁻¹ Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. T_{atomização} = 2340 °C.

Figura 9. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2340^\circ\text{C}$.

Figura 10. Curvas analíticas de calibração para o Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340^\circ\text{C}$.

Quando o feixe de radiação intercepta a região central do filamento de tungstênio (0 mm), o sinal de absorção atômica é máximo, devido à maior temperatura nessa região.

O instrumento usado no desenvolvimento do trabalho foi adaptado para o uso com o forno com filamento de tungstênio. Desta forma, não era possível controlar o mesmo intervalo de tempo para o aparecimento do sinal de absorção atômica, pois o software não era apropriado para medidas dos sinais transientes da ordem de 200 ms. Optou-se, portanto, pelo uso de um intervalo de tempo de 1200 ms, e a razão sinal/ruído foi calculada em relação ao ruído nesse intervalo de tempo.

A Figura 9 mostra a razão sinal/ruído nas três alturas de observação estudadas. Nota-se que ocorre uma pequena diferença da razão nas três posições do filamento.

Na Tabela 9 estão mostrados os limites de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0) que foram calculados com auxílio das equações 4 e 6 para o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.

Pelos valores calculados para o LD instrumental e m_0 , da razão sinal/ruído e da diferença dos sinais obtidos nas três posições do filamento pode-se recomendar a utilização do filamento na posição 1 mm para a atomização do Cd. Nessa posição o LD é cerca de 1,5 vezes melhor que na posição 0 mm.

Tabela 9. Limite de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Cd com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.

Altura de observação (mm)	LD ($\mu\text{g. l}^{-1}$)	m_0 (pg)
0	0,03	0,11
1	0,02	0,14
2	0,02	0,15

Estas figuras de mérito serão novamente abordadas, quando for aplicado o método das médias móveis aos sinais obtidos (item 4.5)

4.3.2. Influência da altura de observação na atomização do chumbo

Como pode ser visto na Figura 11, o sinal de absorção atômica para o chumbo também diminui com a altura de observação. Como o chumbo é um elemento menos volátil, atribui-se esta diminuição à diluição da nuvem atômica formada e ao gradiente vertical de temperatura acima da superfície do filamento de tungstênio.

Segundo o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴, a temperatura da fase gasosa, calculada pelo método das duas linhas de estanho, é de aproximadamente, 1500 °C a 2 mm da superfície do filamento, 1620 °C a 1 mm da superfície e 1870 °C no centro do filamento, quando a temperatura do filamento for de 2480 °C. Desta maneira, as temperaturas médias da fase gasosa indicam, também, um gradiente de até 1000 °C quando as medidas são realizadas a 2 mm.

Figura 11. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de $20 \mu\text{l}$ da solução de $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2460^\circ\text{C}$.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram o efeito da altura de observação no branco instrumental e em uma solução de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb em 0,1% v/v HNO_3 , na razão sinal/ruído e nas curvas analíticas de calibração do Pb. A medida do branco instrumental foi realizada durante o aquecimento do filamento na etapa de atomização, e nenhuma solução foi depositada sobre o filamento. As curvas de calibração foram construídas usando soluções-padrão de referência de 0, 25, 50, 100 e $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Pb.

Utilizou-se fenda para resolução espectral de 0,5 nm, corrente da lâmpada de catodo oco de 4 mA, comprimento de onda de 283,3 nm, temperatura de atomização de 2460°C (8,81V) e de pirólise de 865°C (0,90V).

Figura 12. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de 200 µg.l⁻¹ Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. T_{atomização} = 2460 °C.

Figura 13. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2460^\circ\text{C}$.

Figura 14. Curvas analíticas de calibração para o Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm) 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2480^\circ\text{C}$.

O sinal de absorção atômica é máximo quando o feixe de radiação intercepta a região central do filamento de tungstênio (0 mm), devido à maior temperatura nessa região.

Como comentado anteriormente para o cádmio, o instrumento usado no trabalho foi adaptado para o uso com filamento de tungstênio, não sendo possível controlar o mesmo intervalo de tempo para o aparecimento do sinal de absorção atômica, pois o software não é apropriado para medidas dos sinais transientes de absorção atômica da ordem de 200 ms.

Utilizou-se, como no caso do Cd, um intervalo de tempo de 1200 ms, e a razão sinal/ruído foi calculada em relação ao ruído nesse intervalo de tempo.

A Figura 13 mostra a razão sinal/ruído nas três alturas de observação estudadas. Como ocorreu com o Cd nota-se uma pequena diferença na razão nas três posições do filamento.

Na Tabela 10 estão mostrados os limites de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0) que foram calculados através das equações 4 e 6 para o filamento na posição 0, 1 e 2 mm.

Através dos valores calculados para o LD instrumental e m_0 , da razão sinal/ruído e da diferença dos sinais obtidos nas três posições do filamento recomenda-se à utilização do filamento na posição 0 mm para a atomização do Pb, nessa posição o LD e a m_0 são melhores.

Tabela 10. Limite de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Pb com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.

Altura de observação (mm)	LD ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	m_0 (pg)
0	6	64
1	7	84
2	7	113

Estas figuras de mérito serão novamente discutidas no capítulo sobre os resultados utilizando-se o método das médias móveis.

4.3.3. Influência da altura de observação na atomização do crômio

Como acontece com o cádmio e o chumbo, o sinal de absorção atômica para o crômio também é inversamente proporcional a altura de observação. Isto ocorre, devido a diluição da nuvem atômica formada e ao gradiente de temperatura do filamento de tungstênio, como mostrado na Figura 15.

De acordo com o trabalho de Queiroz et. al.⁵⁴, a temperatura da fase gasosa, calculada pelo método das duas linhas de estanho, é de aproximadamente, 1600 °C a 2 mm da superfície do filamento, 1720 °C a 1 mm da superfície e 1970 °C no centro do filamento, quando a temperatura do filamento for de 2660 °C. Desta maneira, as temperaturas médias da fase gasosa indicam um gradiente de até 1060 °C quando as medidas são realizadas a 2 mm.

Figura 15. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de $10 \mu\text{L}$ da solução de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram o efeito da altura de observação no branco instrumental e em uma solução de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr em 0,1% v/v HNO_3 , na razão sinal/ruído e nas curvas analíticas de calibração do Cr. A medida do branco instrumental foi realizada durante o aquecimento do filamento na etapa de atomização, e nenhuma solução foi depositada sobre o filamento. As curvas de calibração foram construídas usando soluções-padrão de referência de 0, 5, 10, 20 e $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cr.

Utilizou-se fenda para resolução espectral de 0,2 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 7 mA, comprimento de onda de 357,9 nm, temperatura de atomização de 2660°C (10,85V) e de pirólise de 1345°C (2,14V).

Figura 16. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $40 \mu\text{g.L}^{-1} \text{ Cr}$ posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$.

Figura 17. Razão sinal/ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Solução $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr em 0,1 % v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$

Figura 18. Curvas analíticas de calibração para o Cr posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660^\circ\text{C}$.

Como acontece com o cádmio e o chumbo, o sinal de absorção atômica é máximo quando o feixe de radiação intercepta a região central do filamento de tungstênio (0 mm), devido à maior temperatura nessa região.

Como no caso dos analitos anteriores, utilizou-se um intervalo de tempo de 1200 ms, calculando-se a razão sinal/ruído em relação ao ruído nesse intervalo de tempo.

A Figura 17 mostra a razão sinal/ruído nas três alturas de observação estudadas. A melhor razão sinal/ruído quando o filamento se distancia do centro do feixe de radiação pode ser devido ao efeito causado pela dilatação do filamento na etapa de atomização e à maior emissão do filamento que chega no detector quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm).

Na Figura 16 nota-se que os sinais do branco instrumental são maiores quando o filamento está no centro (0 mm) do feixe de radiação. A temperatura de atomização do Cr é maior que a utilizada na atomização do Cd e Pb e, conseqüentemente, a dilatação e emissão do filamento também é maior na etapa de atomização do Cr.

A Tabela 11 mostra os limites de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0) que foram calculadas através das equações 4 e 6 para o filamento na posição 0, 1 e 2 mm.

Através dos valores calculados para o LD instrumental e m_0 , da razão sinal/ruído e da diferença dos sinais obtidos nas três posições do filamento recomenda-se à utilização do filamento na posição 2 mm para a atomização do Cr, nessa posição, o LD é cerca de 2 vezes melhor.

Tabela 11. Limites de detecção instrumental (LD) e massa característica (m_0), obtidos para o Cr com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm.

Altura de observação (mm)	LD ($\mu\text{g. l}^{-1}$)	m_0 (pg)
0	1,3	3,1
1	0,9	3,8
2	0,6	4,6

Estas figuras de mérito serão novamente discutidas no item 4.5, onde são discutidos os resultados utilizando-se o método das médias móveis.

4.4. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização dos analitos

Neste trabalho, os sinais transientes de absorção atômica foram avaliados fazendo-se a medida da absorbância em altura de pico, porque a sensibilidade é muito superior aquela obtida pela medida em área de pico. Porém, a medida em altura de pico pode apresentar sérios inconvenientes para o entendimento dos processos de atomização, uma vez que a absorbância baseada em altura de pico depende da taxa de aquecimento do atomizador.

Quando são usadas curvas de temperatura de atomização em função das absorbâncias em altura de pico, as temperaturas recomendadas são maiores que as baseadas em área de pico. Esse fato foi claramente demonstrado por Silva et. al.²² em artigo sobre a determinação de bário. A temperatura de atomização recomendada para a medida em área de pico foi de 2335 °C,

enquanto que usando altura de pico foi de 2900 °C. Desta maneira, a avaliação experimental da influência da taxa de aquecimento é importante para a compreensão dos processos de atomização dos analitos.

4.4.1. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do cádmio

As Figuras 19 a 22 mostram a dependência do sinal de absorção atômica, baseado em altura de pico, em função da temperatura do filamento durante a etapa de atomização do cádmio posicionando-se a superfície superior do filamento a 0, 1 e 2 mm do feixe de radiação. Com auxílio das figuras pode-se observar que o sinal de absorção atômica é maior quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm), mas não há diferença significativa entre 0 e 1 mm independentemente da taxa de aquecimento e/ou temperatura de atomização.

Como será visto adiante, este comportamento foi observado somente para o cádmio, o mais volátil dos três elementos estudados. Pode-se afirmar que, muito provavelmente, não deverá ser observada diferença para volumes de observação entre 0 e 1 mm para elementos com volatilidade semelhante ao Cd. O aumento da sensibilidade está associado com o aumento da taxa de aquecimento.

Figura 19. Influência da temperatura na atomização de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.

Observando as Figuras 20, 21 e 22 nota-se um aumento progressivo do sinal analítico como o aumento da temperatura de atomização. Esse comportamento era esperado, uma vez que o sinal de absorção atômica medido em altura de pico é dependente da taxa de aquecimento. Quanto maior a ddp aplicada, maior a temperatura e maior a taxa de aquecimento do filamento.

Entre 2060 e 2730 °C a taxa de aquecimento varia entre 4,1 e 8,8 K.ms^{-1} , promovendo-se a formação mais rápida da nuvem atômica, o que contribui para a formação de sinais transientes de absorbância maiores e de menor duração.

Quando a atomização foi realizada a 2060 °C ($4,1 \text{ K.ms}^{-1}$) a absorbância em altura de pico, com o filamento entre 0 e 2 mm abaixo do feixe de radiação, variou entre 0,575 e 0,431, respectivamente. Para a atomização a 2730 °C ($8,8 \text{ K.ms}^{-1}$), os sinais variaram entre 0,765 e 0,507 para o filamento entre 0 e 2 mm. Esses resultados confirmam esperada dependência do sinal em altura de

pico com a taxa de aquecimento do filamento. Por este motivo, a maioria dos trabalhos com filamento de tungstênio tem adotado as medidas em altura de pico ao invés de área.

Figura 20. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.

Figura 21. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.

Figura 22. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.

Oliveira⁶⁹ também observou o aumento do sinal analítico devido a maior taxa de aquecimento. Foram medidos sinais para a atomização de $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd em $0,014 \text{ mol. l}^{-1} \text{ HNO}_3$, porém utilizaram-se temperaturas de atomização entre 860 e 1550 °C. Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas em outro espectrômetro (Varian SpectrAA 40) e com outra fonte de tensão. As temperaturas da superfície do filamento foram obtidas pela interpolação da resistividade com valores conhecidos de resistividade/temperatura. Desta maneira, os valores da temperatura são muito diferentes dos valores obtidos aplicando-se a mesma ddp, uma vez que as temperaturas da superfície do filamento utilizadas neste trabalho foram obtidas por pirômetria óptica. Além disso, a ddp real aplicada pela fonte de tensão utilizada neste trabalho foi maior que a ddp aplicada pelo software, como foi comprovado na calibração da fonte.

Apesar de Oliveira⁶⁹ ter utilizado uma outra fonte de aquecimento, esta fonte foi calibrada durante a execução desta dissertação e os valores de temperatura são informados entre parêntesis, para uma melhor comparação.

Devido as menores temperaturas de atomização utilizadas, os sinais analíticos obtidos com temperatura de atomização de 860 °C (1310 °C) mostraram a formação de um pico mais saliente no início da atomização. Quando a atomização foi realizada com temperatura de 1280 °C (1810 °C) os sinais obtidos mostraram a sobreposição de dois picos, que desapareceram totalmente na atomização com temperatura de 1550 °C (2150 °C).

O sinal analítico obtido a 1550 °C (2150 °C), por Oliveira⁶⁹, apresenta um perfil semelhante ao dos sinais obtidos neste trabalho empregando-se temperatura de atomização entre 2060 e 2730 °C. Não foi observada a formação de picos

duplos ou sobreposição de dois picos devido às temperaturas maiores utilizadas na atomização.

4.4.2. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do chumbo

A Figuras 23 a 26 mostram a dependência do sinal de absorção atômica, baseado em altura de pico, em função da temperatura do filamento durante a etapa de atomização do chumbo posicionando-se a superfície superior do filamento a 0, 1 e 2 mm do feixe de radiação. Observa-se que o sinal de absorção atômica é maior quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm), para todas as temperaturas de atomização, mas a razão entre os sinais obtidos em cada temperatura diminui com o aumento da taxa de aquecimento.

Entretanto, a diferença entre as absorbâncias foi praticamente constante entre 0 e 1 mm em toda a faixa de temperaturas de atomização, ao passo que esta diferença aumentava com o aumento da temperatura para a altura de 2 mm. Entre 0 e 1 mm o efeito na sensibilidade poderia ser atribuído somente às diferenças da temperatura na fase gasosa. A 2 mm, além da diferença de temperatura ocorre maior diluição da nuvem atômica.

É interessante observar que é possível calcular a diferença de temperatura para obtenção da mesma absorbância nos diferentes volumes de observação. Assim, por exemplo, considerando-se as mesmas absorbâncias a 2210 °C e 2780°C a 0 e 2 mm de observação, respectivamente, a diferença de temperatura é de 570 °C. Entre 0 e 1 mm, esta diferença é de aproximadamente 360 °C.

Isto indica, claramente, que os gradientes de temperatura são muito mais críticos para elementos menos voláteis que o cádmio, ou com volatilidade semelhante ao chumbo.

Figura 23. Influência da temperatura na atomização de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.

Por outro lado, é nítida a importância da taxa de aquecimento no processo de atomização. De forma semelhante ao cádmio, quanto maior a taxa de aquecimento, maior os sinais de absorbância em altura de pico e menor a duração dos sinais transientes.

Não obstante, quando se comparam sinais transientes com a mesma absorbância em altura de pico a 2210°C (0 mm) e 2780°C (2 mm), mostrada nas Figuras 24 e 26, observa-se que a área do sinal a 2210°C é muito maior que a 2780°C . Isto significa que a interpretação dos processos de atomização depende sobremaneira da forma como o sinal de absorção atômica é considerado.

Figura 24. Sinais de absorção atômica de 200 µg.l⁻¹ Pb posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação

Figura 25. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.

Figura 26. Sinais de absorção atômica de 200 µg.l⁻¹ Pb posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.

Oliveira⁶⁹ também observou o aumento do sinal analítico do chumbo com o aumento da temperatura de atomização.

Observando mais detalhadamente as Figuras 24, 25 e 26, pode-se observar uma saliência pronunciada no início do sinal analítico com temperatura de atomização de 2180 °C, com o filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação. Com o filamento posicionado a 0 e 1 mm, essa saliência não é notada.

Provavelmente, essa saliência deve-se ao maior gradiente de temperatura entre a superfície do filamento e a fase gasosa quando o filamento está na posição 2 mm. De acordo com Queiroz et. al.⁵⁴ a temperatura da fase gasosa é de aproximadamente 1400 °C a 2 mm da superfície do filamento, indicando um gradiente de até 800 °C. Com o filamento posicionado a 0 e 1 mm, o gradiente é de aproximadamente 680 e 430 °C, respectivamente.

4.4.3. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento na atomização do crômio

As Figuras 27 a 30 mostram a dependência do sinal de absorção atômica baseado em altura de pico, em função da temperatura na superfície do filamento durante a etapa de atomização do crômio posicionando-se a superfície superior do filamento a 0, 1 e 2 mm do feixe de radiação. Como também foi observado para o cádmio e chumbo, o sinal de absorção atômica é maior quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm), para todas as temperaturas de atomização. Porém, não ocorre uma diferença significativa entre 1 e 2 mm na atomização até 2180 °C.

Entretanto, nota-se que a diferença entre as absorbâncias nas três posições do filamento aumenta para maiores temperaturas de atomização. Esse aumento na sensibilidade pode ser atribuído às diferenças de temperatura na fase gasosa, uma vez que o cromo é um elemento de baixa volatilidade. A 2 mm, a grande diferença na sensibilidade comparada com o filamento na posição 0 mm, deve-se também a diminuição do volume de observação da nuvem atômica.

Observa-se, que é possível calcular a diferença de temperatura para obtenção da mesma absorbância nos diferentes volumes de observação. Assim, por exemplo, considerando-se as mesmas absorbâncias a 2460 °C e 2780 °C a 0 e 2 mm, respectivamente, a diferença de temperatura é de 320 °C. Entre 0 e 1 mm, esta diferença é de aproximadamente 110 °C.

Figura 27. Influência da temperatura na atomização de 40 µg.l⁻¹ Cr. Filamento na posição 0,1 e 2 mm.

Como foi observado para o chumbo, e agora, claramente, constatado para o cromo, esta diferença indica que os gradientes de temperatura se tornam mais críticos com a diminuição da volatilidade do elemento.

De forma semelhante ao observado para o cádmio e chumbo, quanto maior a taxa de aquecimento, maior os sinais de absorbância em altura de pico e menor a duração dos sinais.

Comparando-se os sinais transientes com a mesma absorbância em altura de pico a 2460 °C (0 mm) e 2780 °C (2 mm), mostradas nas Figuras 28 e 30, observa-se que a área do sinal a 2460 °C é muito maior que a 2760 °C, indicando como para o Chumbo, que a interpretação dos processos de atomização dependem da forma como o sinal de absorção atômica é considerado.

Observando-se mais detalhadamente as Figuras 28, 29 e 30, observa-se a formação de picos duplos nos sinais de absorção atômica obtidos com temperatura de atomização entre 2210 e 2460 °C nas três posições do filamento. Pode-se ainda observar uma pequena saliência nos sinais obtidos com atomização a 2660°C.

Silva⁷⁰ obteve resultados semelhantes utilizando ddps entre 7 e 11 V na etapa de atomização. Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas em outro espectrômetro (Varian SpectrAA 40) e com outra fonte de tensão. A fonte utilizada por Silva⁷⁰ foi a mesma que Oliveira⁶⁹ utilizou, e, portanto calibrada durante a execução desta dissertação. Assim, os valores de temperatura de atomização utilizados por Silva⁷⁰, de acordo com a calibração realizada, estão entre 2270 e 2680 °C.

De acordo com Silva⁷⁰, a formação de picos duplos em temperaturas inferiores a 2680 °C, pode indicar a existência de dois mecanismos de atomização.

Figura 28. Sinais de absorção atômica de 40 µg.l⁻¹ Cr posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação.

Figura 29. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação.

Figura 30. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação.

De acordo com Queiroz et. al.⁵⁴, quando a temperatura na superfície do filamento é de 2210 °C a temperatura da fase gasosa é de aproximadamente 1400 °C, gerando um gradiente de 800 °C. Com o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação, a fase gasosa apresenta uma temperatura de aproximadamente 1500 °C. Quando está posicionada a 0 e 1 mm, a fase gasosa apresenta uma temperatura aproximada de 1620 e 1870 °C, respectivamente.

Oliveira⁶⁹ obteve resultados que indicam que, provavelmente, os mecanismos de atomização do Cr ocorrem a partir de óxidos como CrO₃. Esses óxidos sofreriam redução na fase condensada pelo hidrogênio, seguida da volatilização do crômio, e/ou vaporização do CrO₃ que sofreria dissociação redutiva em fase vapor.

4.5. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização dos analitos

A utilização do método das médias móveis permite reduzir o total da variação apresentado por um conjunto de dados, sendo muito utilizado para eliminar flutuações indesejáveis.

Neste trabalho as médias móveis foram utilizadas com o objetivo de se diminuir as flutuações da linha de base do branco analítico e instrumental e dos sinais transientes gerados na atomização dos analitos estudados.

Utilizando-se as equações 2, 3 e 4, mencionadas no item 3.3.6, em uma planilha do Microsoft Excel[®], o método foi aplicado a um conjunto de 100 números

que correspondem aos pontos do sinal transiente registrados a cada 16,66 ms. Foram utilizadas médias móveis de ordem 3, 5, 7 e 9.

A grande dificuldade quando não se dispõe de um sistema de aquisição de dados em perfeito sincronismo com o programa de aquecimento do sistema de atomização, é que não é possível comparar os sinais do ruído, e do analito exatamente no mesmo intervalo de tempo.

Se a diferença entre o sinal máximo do ruído e o sinal máximo do analito for relativamente grande (por ex., > 200 ms para Cd e Pb e > 400 ms para Cr) é possível prever a separação temporal entre estes sinais. Não obstante, considerando-se a dificuldade para o perfeito ajuste deste intervalo de tempo, nas condições desta dissertação, assumiu-se que os máximos dos sinais do ruído e do analito são coincidentes. Assim, assumiram-se as janelas temporais mostradas nas Figuras 34, 41 e 47.

Nas condições escolhidas para esta discussão, o ruído pode ser muito maior do que o observado em condições reais. Nestes casos, os limites de detecção são aqueles calculados nas piores condições de razão sinal/ruído.

Assim, observa-se, de um modo geral, que o ruído instrumental é muito maior no intervalo da janela temporal, do que nos instantes que antecedem a atomização. Neste caso, sugere-se que a emissão do filamento possa ser responsável por este maior ruído, independentemente da altura de observação. Por outro lado, quando se deposita uma solução do branco sobre o filamento, os sinais transientes indicam absorção de radiação que pode ser devida à presença do analito na solução do branco ou à absorção não específica. Como o objetivo

deste trabalho foi avaliar o método das médias móveis, não foi feita correção de fundo para todos os elementos estudados.

Com referência à solução dos brancos, as mesmas foram preparadas nas condições de limpeza descritas no item 3.2.2. Neste sentido, deve-se comentar que o único elemento que apresentou grande variação nos valores do branco foi o chumbo, muito possivelmente por causa de contaminações nos frascos de amostragem. Estas soluções foram refeitas e utilizadas para avaliação dos limites de detecção do método.

4.5.1. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do cádmio

As Figuras 31, 32 e 33 mostram os sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento nas posições 0, 1 e 2 mm, aplicando-se o método das médias móveis. Nas Tabelas 12, 13 e 14 são apresentados os resultados de absorbância em altura de pico, após a aplicação das médias móveis nos sinais de absorção atômica com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm, respectivamente. Observa-se uma considerável diminuição do sinal de absorção atômica após a aplicação das médias móveis para todas as situações estudadas.

Na Tabela 12 (filamento 0 mm) pode-se notar que, quando a temperatura de atomização foi de 2060 °C, após aplicar as médias móveis de fator 9 o sinal de absorção atômica equivale a 44 % do sinal analítico sem aplicação da média móvel.. Na atomização com temperaturas entre 2340 e 2730 °C os sinais sofreram uma diminuição entre 35 e 29 %, respectivamente. Na Tabela 12 os valores entre

parêntesis correspondem à equivalência do sinal de absorção atômica sem aplicação de médias móveis.

Nota-se que, com o aumento da temperatura de atomização, a diminuição do sinal analítico, após a aplicação das médias móveis, é mais acentuada. De acordo com Spiegel⁴, as médias móveis são fortemente afetadas por valores extremos. Assim, é provável que essa diminuição mais acentuada deve-se à maior taxa de aquecimento proporcionada por temperaturas de atomização mais altas, que concorre para sinais transientes de absorção atômica maiores (em altura de pico) e de duração menores.

Tabela 12. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2060 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2570 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2730 \text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,576 (100%)	0,678 (100%)	0,749 (100%)	0,765 (100%)
3	0,524 (91%)	0,558 (82%)	0,509 (68%)	0,549 (71%)
5	0,412 (71%)	0,395 (58%)	0,384 (51%)	0,385 (50%)
7	0,313 (56%)	0,297 (44%)	0,288 (38%)	0,283 (37%)
9	0,251 (44%)	0,237 (35%)	0,226 (30%)	0,221 (29%)

Nas Tabelas 13 e 14 (filamento a 1 e 2 mm, respectivamente) pode-se notar que os sinais sofrem um decréscimo semelhante ao ocorrido com filamento a 0 mm, após a aplicação das médias móveis. Somente para a atomização com temperatura de 2570 e 2730 $^{\circ}\text{C}$ a diminuição dos sinais é menor após aplicação das médias móveis com fatores 3 e 5.

Tabela 13. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2060 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2570 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2730 \text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,558 (100%)	0,631 (100%)	0,668 (100%)	0,688 (100%)
3	0,523 (93%)	0,535 (84%)	0,528 (79%)	0,528 (77%)
5	0,417 (74%)	0,395 (62%)	0,385 (57%)	0,382 (55%)
7	0,321 (57%)	0,306 (48%)	0,283 (42%)	0,281 (41%)
9	0,258 (46%)	0,242 (38%)	0,229 (34%)	0,223 (32%)

Tabela 14. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd com filamento no 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2060 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2340 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2570 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2730 \text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,431 (100%)	0,482 (100%)	0,501 (100%)	0,507 (100%)
3	0,390 (90%)	0,410 (85%)	0,419 (84%)	0,422 (83%)
5	0,314 (73%)	0,305 (63%)	0,303 (60%)	0,295 (58%)
7	0,242 (56%)	0,237 (49%)	0,231 (46%)	0,223 (44%)
9	0,199 (46%)	0,188 (39%)	0,181 (36%)	0,175 (34%)

Observando-se as Figuras 31, 32 e 33, nota-se que ocorre um alargamento do sinal analítico e, conseqüentemente um aumento do tempo de duração do sinal transiente proporcional ao fator utilizado na aplicação das médias móveis.

Esse alargamento do sinal transiente, após a aplicação das médias móveis, ocorre porque ao aplicar o método ocorre a atenuação das flutuações do sinal devido à subtração dos valores vizinhos anteriores do sinal, que são menores. Além disso, o sinal após a aplicação do método é fortemente afetado pelo valor

extremo do sinal transiente, acarretando uma acentuada queda na altura do sinal transiente.

Figura 31. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 32. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 33. Sinais de absorção atômica de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Observando mais detalhadamente as Figuras 31, 32 e 33 nota-se que em todas as situações, a partir da aplicação da média móvel com fator 3, nota-se que as curvas de atomização tendem a apresentar um patamar com temperatura de atomização acima de 2060 °C. Este comportamento sugere um mascaramento dos efeitos cinéticos provocados pela taxa de aquecimento.

Nas Tabelas 15, 16 e 17 estão mostrados como varia a duração dos sinais transientes do Cd, após a aplicação das médias móveis com o filamento posicionado no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação.

A duração dos sinais transientes aumenta de forma semelhante com o filamento nas posições 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação. Com o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação a duração é sempre menor quando comparado com o filamento nas duas outras posições. Esse comportamento é devido a maior sensibilidade do sinal quando ele intercepta o feixe de radiação, gerando um sinal com maior altura e conseqüentemente seu valor extremo é maior que o sinal obtido com o filamento a 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação.

Tabela 15. Duração dos sinais transientes de 2 µg.l⁻¹ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) T_{atomização}= 2060°C	Tempo (ms) T_{atomização}= 2340°C	Tempo (ms) T_{atomização}= 2570°C	Tempo (ms) T_{atomização}= 2730°C
0	200	165	150	130
3	235	180	165	150
5	250	215	185	165
7	270	230	220	200
9	310	260	240	235

Tabela 16. Duração dos sinais transientes de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2060^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2340^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2570^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2730^{\circ}\text{C}$
0	235	200	185	165
3	255	230	200	190
5	265	250	215	210
7	285	265	235	230
9	310	285	250	245

Tabela 17. Duração dos sinais transientes de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cd após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2060^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2340^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2570^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2730^{\circ}\text{C}$
0	235	215	200	185
3	250	230	215	200
5	265	250	235	215
7	285	270	250	235
9	300	280	260	250

Na Figura 34, são apresentados os sinais do branco instrumental e do branco analítico obtidos com temperatura de atomização de 2340°C , aplicando-se médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9.

Nota-se que ocorre uma acentuada atenuação do ruído, e conseqüentemente, obteve-se um menor desvio-padrão entre as 20 medidas do branco analítico utilizados no cálculo dos LODs com o filamento posicionado nas três posições estudados. Esse comportamento era esperado, uma vez que as

médias móveis reduzem o total de variação apresentado em um conjunto de dados.

Figura 34. Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Cd em $0,014\text{ mol.l}^{-1}\text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.

A estabilidade da linha de base antes da janela temporal, para o filamento na altura de observação 0 mm, para cálculo da razão sinal/ruído e LD, indica que este sinal deveria corresponder ao zero de absorbância.

Para o cádmio observa-se que não existem diferenças significativas nos sinais do ruído instrumental nas três alturas de observação. Por outro lado, quando a solução foi utilizada, foram observados sinais transientes que poderiam ser atribuídos à presença do analito na solução do branco ou à absorção não específica causada por óxido de tungstênio, por exemplo, durante a etapa de atomização. Como as soluções são feitas em HNO_3 diluído ($0,014 \text{ mol.l}^{-1}$) pode-se formar uma película de óxido sobre o tungstênio metálico, o qual deveria ser reduzido pelo H_2 do gás de proteção/atomização na etapa de atomização.

Nas Figuras 35, 36 e 37 são apresentadas as curvas analíticas de calibração obtidas para o cádmio aplicando o método das médias móveis com fatores 0, 3, 5, 7 e 9.

Na Tabela 18 são apresentados os valores calculados da massa característica (m_0), do limite de detecção instrumental (LD_{instr}) e do limite de detecção do método (LD_{met}) para o cádmio com o filamento nas três posições estudadas calculados usando as equações 4, 5 e 6.

Figura 35. Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 36. Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 37. Curvas analíticas de calibração para o Cd, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 18. Limites de detecção instrumental (LD_{instr}), limites de detecção do método (LD_{met}) e massas características (m_0), para o cádmio com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando-se o método das médias móveis.

	$LD_{\text{instr.}}$	LD_{met}	m_0	$LD_{\text{instr.}}$	LD_{met}	m_0	$LD_{\text{instr.}}$	LD_{met}	m_0
Média móvel	fil 0 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 0 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 0 mm (pg)	fil 1 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 1mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 1 mm (pg)	fil 2 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 2mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 2 mm (pg)
0	0,03	0,06	0,11	0,02	0,06	0,14	0,02	0,03	0,15
3	0,02	0,06	0,14	0,01	0,06	0,19	0,01	0,03	0,21
5	0,02	0,08	0,20	0,01	0,08	0,25	0,01	0,03	0,30
7	0,01	0,10	0,28	0,01	0,09	0,29	0,01	0,03	0,32
9	0,01	0,12	0,33	0,01	0,10	0,45	0,01	0,03	0,46

Avaliando-se os valores calculados para o LD_{met} e m_0 nas três alturas de observação do filamento, nota-se que, quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm), ocorre a maior sensibilidade na ausência de média móvel, que pode ser comprovada pelo valor da m_0 . É interessante observar que a 2 mm, mesmo apresentando uma massa característica 30% maior que a obtida com o filamento na posição 0 mm, o LD é cerca de duas vezes menor. Com o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação a m_0 é muito próxima da obtida com o filamento a 2 mm, mas o LD é quase duas vezes maior.

Bruhn et. al.⁴⁷ em método desenvolvido para a determinação de Cd em água subterrânea e de abastecimento obtiveram LD de $0,06 \mu\text{g.l}^{-1}$ e m_0 de 0,3 pg para o Cd com o filamento posicionado no centro do feixe de radiação, que também é denominado pelos autores como 0 mm. Portanto, o LD obtido neste trabalho com o filamento no centro é idêntico ao reportado na literatura, mas a m_0 obtida foi cerca de três vezes menor. Com o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação o LD e a m_0 foram aproximadamente 2 vezes menores que os obtidos por Bruhn et. al com o filamento no centro do feixe de radiação.

O LD_{instr} calculado com o filamento nas três posições também é menor quando o filamento está 2 mm abaixo do feixe de radiação, provavelmente devido a menor emissão do filamento que chega ao detector quando se afasta o filamento do centro do feixe de radiação, proporcionando uma menor variação nos sinais obtidos do branco instrumental.

Quando o método das médias móveis é aplicada ao sinais do LD_{instr} nota-se uma acentuada melhora nos valores calculados, com o aumento do fator utilizado nas médias móveis. Esse comportamento era esperado, uma vez que o método

proporciona uma atenuação na variação dos pontos que formam o branco instrumental e pode ser comprovado pelos sinais mostrados na Figura 34.

Porém, ao aplicar o método para os sinais do branco analítico e da curva analítica de calibração não ocorre uma melhora nos valores calculados do LD. Embora os sinais do branco analítico apresentem uma considerável melhora nos ruídos após a aplicação do método, a sensibilidade diminui consideravelmente, como pode ser comprovado nas Figuras 35, 36 e 37 e na Tabela 17 pelos valores calculados para a m_0 .

Essa diminuição na sensibilidade após a aplicação das médias móveis, pode ser atribuída ao fato do cádmio ser um elemento muito volátil, o que proporciona um sinal transiente muito rápido. Devido a essa característica do sinal transiente do Cd, o sinal apresenta alguns valores extremos que após aplicação do método acabam por diminuir consideravelmente a sensibilidade do sinal, como mostram as Figuras 31, 32 e 33.

4.5.2. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do chumbo

As Figuras 38, 39 e 40 mostram os sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm aplicando o método das médias móveis. Ocorre uma diminuição do sinal de absorção atômica após a aplicação das médias móveis. Nas Tabelas 19, 20 e 21 são apresentados os resultados após a aplicação das médias móveis nos sinais transientes do chumbo com o filamento nas alturas de observação 0, 1 e 2 mm, respectivamente.

Na Tabela 19 (filamento 0 mm) nota-se que na temperatura de atomização de 2210°C após aplicação das médias móveis de fator 9 o sinal de absorção equivale a 56 % do sinal total. Na atomização com temperatura de 2460, 2660 e 2780 °C o sinal equivale a 43, 36 e 33 %, respectivamente. Na Tabela 19 os valores em parênteses correspondem a equivalência do sinal de absorção atômica sem aplicação das médias móveis. Como ocorreu com o cádmio, com o aumento da temperatura de atomização a diminuição do sinal analítico após a aplicação das médias móveis é mais acentuada devido a maior taxa de aquecimento proporcionada por temperaturas de atomização mais altas, que gera uma maior velocidade de atomização e sinais de absorção em altura de pico maiores.

Tabela 19. Sinais de absorção atômica de 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2210\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2460\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2780\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,248 (100%)	0,321 (100%)	0,375 (100%)	0,416 (100%)
3	0,230 (92%)	0,283 (88%)	0,317 (84%)	0,311 (74%)
5	0,187 (75%)	0,232 (72%)	0,230 (61%)	0,238 (57%)
7	0,170 (69%)	0,176 (55%)	0,173 (46%)	0,175 (42%)
9	0,141 (56%)	0,140 (43%)	0,136 (36%)	0,138 (33%)

Nas Tabelas 20 e 21 (filamento 1 e 2 mm, respectivamente) pode-se notar que os sinais sofrem um decréscimo semelhante ao ocorrido com os sinais com filamento a 0 mm após a aplicação das médias móveis. Somente para a

atomização com temperatura de 2780 °C com filamento a 1 mm a diminuição dos sinais é menor após aplicação das médias móveis com fator 3.

Tabela 20. Sinais de absorção atômica de 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2210\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2460\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2780\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,189 (100%)	0,281 (100%)	0,289 (100%)	0,316 (100%)
3	0,182 (96%)	0,233 (83%)	0,252 (87%)	0,265 (83%)
5	0,157 (83%)	0,192 (68%)	0,199 (69%)	0,191 (60%)
7	0,141 (75%)	0,157 (56%)	0,149 (51%)	0,155 (49%)
9	0,122 (65%)	0,125 (44%)	0,118 (40%)	0,122 (38%)

Tabela 21. Sinais de absorção atômica de 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2210\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2460\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2780\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,129 (100%)	0,191 (100%)	0,228 (100%)	0,225 (100%)
3	0,122 (94%)	0,174 (91%)	0,195 (86%)	0,185 (72%)
5	0,109 (84%)	0,140 (73%)	0,150 (66%)	0,145 (57%)
7	0,092 (71%)	0,116 (60%)	0,114 (50%)	0,110 (43%)
9	0,079 (61%)	0,093 (48%)	0,091 (40%)	0,086 (33%)

Nota-se nas Figuras 38, 39 e 40 que ocorre um alargamento do sinal analítico proporcional ao fator utilizado na aplicação das médias móveis, como observado para o cádmio.

Figura 38. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 39. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 40. Sinais de absorção atômica de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Observando mais detalhadamente as Figuras 38, 39 e 40 nota-se que com altura de observação de 2 mm, não ocorre uma diferença significativa nos sinais de absorção atômica, com temperatura de atomização de 2210 °C ($4,9 \text{ K.ms}^{-1}$) aplicando-se o método das médias móveis .

Em todas as situações, após aplicação das médias móveis com fator 5, as curvas de temperatura de atomização tendem a apresentar um patamar com temperatura de atomização acima de 2210 °C. Esse comportamento foi observado para o cádmio a partir da utilização das médias móveis com fator 3. Provavelmente, a ocorrência para o chumbo a partir de médias móveis com fator 5, deva-se a menor volatilidade deste elemento comparado ao cádmio. Como comentado para o cádmio, este fato provoca um mascaramento dos efeitos cinéticos provocados pela taxa de aquecimento.

Nas Tabelas 22, 23 e 24 estão mostrados o tempo de duração dos sinais transientes do Pb após a aplicação do método das médias móveis com o filamento posicionado no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação..

Tabela 22. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	215	215	175	165
3	245	240	190	185
5	275	265	205	190
7	290	270	225	215
9	310	280	250	240

Tabela 23. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	220	215	180	175
3	245	225	195	190
5	280	240	235	225
7	290	260	245	235
9	320	300	270	260

Tabela 24. Duração dos sinais transientes de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	250	225	210	180
3	260	240	230	195
5	280	265	245	215
7	305	275	255	225
9	330	300	275	250

A duração dos sinais transientes aumenta de forma semelhante com o filamento nas três posições estudadas. O tempo do sinal é um pouco menor com o filamento interceptando o feixe de radiação. Porém no caso do Pb, o tempo de duração sinal é muito próximo nas posições 0 e 1 mm, sendo que na atomização com temperaturas mais baixas o tempo é o mesmo. Esse comportamento do sinal deve-se provavelmente a menor volatilidade e sensibilidade do Pb quando comparado com o Cd

Na Figura 41 é mostrado o sinal do branco instrumental e do branco analítico obtidos com temperatura de atomização de 2465 °C, aplicando-se médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9.

Nota-se que ocorre uma acentuada diminuição do ruído, como também foi verificado para o Cd. Desta forma obteve-se um menor desvio-padrão entre as 20 medidas do branco analítico utilizados no calculo dos LDs com o filamento posicionado nas três posições estudados. Esse comportamento era esperado, uma vez que as médias móveis reduzem o total de variação apresentado em um conjunto de dados.

Quando o filamento é posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação ocorrem os maiores valores dos sinais do branco instrumental e analítico. O máximo do sinal ocorre no momento do inicio da atomização, e provavelmente seja devido a emissão e dilatação do filamento de tungstênio devido a ddp aplicada nesta etapa.

Figura 41. Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Pb em $0,014 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2465 \text{ }^\circ\text{C}$ (8,81V). Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.

Como comentado para o cádmio, a estabilidade da linha de base antes da janela temporal, na altura de observação de 0 mm, para cálculo da razão sinal/ruído e LD, indica que este sinal deveria corresponder ao zero de absorbância.

Para o chumbo observa-se uma pequena diferença nos sinais do ruído instrumental nas três alturas de observação. Quando foi utilizada a solução, foram observados sinais transientes que podem ser atribuídos a absorção não específica causada pelo óxido de tungstênio durante a etapa de atomização.

Nas Figuras 42, 43 e 44 são apresentadas as curvas analíticas de calibração obtidas para o chumbo aplicando o método das médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9.

Figura 42. Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 43. Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 44. Curvas analíticas de calibração para o Pb, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2460\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na Tabela 25 são apresentados os valores calculados do limite de detecção instrumental (LD_{instr}), do limite de detecção do método (LD_{met}) e da massa característica (m_0) obtidos para o chumbo com o filamento nas três posições estudadas, calculados usando as equações 4, 5 e 6.

Tabela 25. Limites de detecção instrumental (LD_{instr}), limites de detecção do método (LD_{met}) e massas características (m_0), para o chumbo com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando-se o método das médias móveis.

	LD_{instr}	LD_{met}	m_0	LD_{instr}	LD_{met}	m_0	LD_{instr}	LD_{met}	m_0
Média móvel	fil 0 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 0 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 0 mm (pg)	fil 1 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 1mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 1 mm (pg)	fil 2 mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 2mm ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	fil 2 mm (pg)
0	6	30	64	7	42	84	7	14	113
3	6	14	68	7	12	97	7	14	128
5	6	12	84	7	9	103	8	14	164
7	6	11	101	7	8	130	8	13	192
9	9	14	131	9	9	162	9	14	221

Avaliando-se os valores calculados para o LD_{met} e m_0 nas três posições do filamento estudadas nota-se que quando os filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm) ocorre a maior sensibilidade que pode ser comprovada pelo valor da m_0 . Quando o filamento é posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação o LD é cerca de 2 vezes menor, enquanto que a massa característica é aproximadamente 2,5 vezes maior que a obtida com o filamento no centro do feixe de radiação.

Bruhn et. al.⁴⁷ em método desenvolvido para a determinação de Pb em água subterrânea e de abastecimento obtiveram LD de $2,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ e m_0 de 14 pg com o filamento posicionado no centro do feixe de radiação.

Infelizmente, a diferença entre o melhor limite de detecção aqui calculado e o valor encontrado por Bruhn et. al.⁴⁷ só foi constatada na revisão final desta dissertação. As diferenças encontradas podem ser devidas à qualidade da lâmpada de catodo oco de chumbo, que foi recentemente substituída.

Isto não invalida o que foi aqui discutido, pois o tratamento dos dados pelo método das médias móveis, melhorou consideravelmente os limites de detecção instrumental e do método mesmo havendo prejuízo na sensibilidade.

O LD_{instr} calculado com o filamento nas três posições também é menor quando o filamento está 2 mm abaixo do feixe de radiação, provavelmente devido a menor emissão do filamento que chega ao detector quando se afasta o filamento do centro do feixe de radiação, proporcionando uma menor variação nos sinais obtidos do branco instrumental.

Quando o método das médias móveis é aplicada ao sinais do LD_{instr} nota-se uma melhora nos valores calculados, com o aumento fator utilizado nas médias móveis. Esse comportamento era esperado, uma vez que as médias móveis proporcionam uma atenuação na variação dos pontos que formam o branco instrumental e pode ser comprovado pelos sinais mostrados na Figura 41.

Após aplicar o método das médias móveis nos sinais das curvas de calibração obteve-se uma considerável melhora nos LDs com o filamento no centro (0 mm) e 1 mm abaixo do feixe de radiação. Com o filamento no centro (0

mm) e 1 mm abaixo do feixe obteve-se uma melhora de aproximadamente 2 vezes. Porém, a m_0 aumentou nas três posições após a aplicação das médias móveis.

Essa melhora obtida com o filamento no centro e 1 mm abaixo do feixe não foi verificada para o Cd. É provável que no caso do Pb os melhores LDs obtidos sejam devido à menor volatilidade do Pb quando comparado ao Cd. Devido a esse fato os sinais transientes de absorção atômica do Pb apresentam valores extremos menores que os do sinal do Cd, assim após a aplicação das médias móveis o sinal sofre uma atenuação menor do que a verificada para o Cd.

4.5.3. Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do cromo

Nas Tabelas 26, 27 e 28 são apresentados os resultados das absorbâncias em altura de pico, após a aplicação das médias móveis nos sinais de absorção atômica do cromo com o filamento nas posições 0, 1 e 2 mm, respectivamente. Os valores entre parêntesis correspondem à equivalência do sinal de absorção atômica sem aplicação das médias móveis.

Na Tabela 26 (filamento 0 mm) pode-se observar que quando a temperatura de atomização é de 2210 °C e após aplicar a médias móvel de fator 9, o sinal de absorção atômica equivale a 85 % do sinal total. Na atomização com temperatura de 2460, 2660 e 2780 °C os sinais equivalem a 73, 63 e 54 %, respectivamente, ou seja, aumentando-se as taxas de aquecimento, e dos fatores, a tendência é semelhante à observada para os elementos mais voláteis.

Como foi observado para o cádmio e chumbo, com o aumento da temperatura de atomização ocorre a diminuição do sinal analítico após a aplicação das médias móveis. Porém, para o crômio essa atenuação foi muito menor, uma vez que os sinais transientes são mais largos devido a menor volatilidade deste, quando comparado com o cádmio e chumbo. Cabe esclarecer que a expressão menor volatilidade deve ser entendida como cinética de atomização mais lenta.

Tabela 26. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2210 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2460 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2780 \text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,270 (100%)	0,469 (100%)	0,576 (100%)	0,682 (100%)
3	0,267 (99%)	0,434 (92%)	0,524 (91%)	0,598 (88%)
5	0,257 (95%)	0,399 (85%)	0,482 (83%)	0,536 (78%)
7	0,244 (90%)	0,376 (80%)	0,423 (73%)	0,455 (66%)
9	0,230 (85%)	0,343 (73%)	0,366 (63%)	0,373 (55%)

Nas Tabelas 27 e 28 (filamento 1 e 2 mm, respectivamente) pode-se notar que os sinais sofrem um decréscimo semelhante ao ocorrido com os sinais com filamento a 0 mm após a aplicação das médias móveis.

Tabela 27. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2210\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2460\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2660\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2780\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,214 (100%)	0,362 (100%)	0,467 (100%)	0,558 (100%)
3	0,208 (97%)	0,339 (93%)	0,433 (93%)	0,526 (94%)
5	0,201 (93%)	0,323 (89%)	0,411 (88%)	0,470 (84%)
7	0,194 (90%)	0,312 (86%)	0,372 (79%)	0,401 (71%)
9	0,187 (87%)	0,286 (79%)	0,318 (68%)	0,327 (58%)

Tabela 28. Sinais de absorção atômica de $40\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Cr com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação, aplicando-se o método das médias móveis.

Média móvel	Absorbância $T_{\text{atom}}=2180\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2480\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2690\text{ }^{\circ}\text{C}$	Absorbância $T_{\text{atom}}=2820\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	0,180 (100%)	0,291 (100%)	0,379 (100%)	0,430 (100%)
3	0,178 (99%)	0,277 (95%)	0,355 (93%)	0,412 (95%)
5	0,172 (95%)	0,262 (90%)	0,339 (89%)	0,377 (87%)
7	0,167 (92%)	0,251 (86%)	0,303 (80%)	0,321 (74%)
9	0,160 (89%)	0,234 (80%)	0,265 (69%)	0,265 (61%)

Observando-se as Figuras 45, 46 e 47 nota-se que não houve diferença significativa nos sinais de absorção atômica, com temperatura de atomização de $2210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4,9\text{ K.ms}^{-1}$), aplicando-se o método das médias móveis em todas as alturas de observação. Com o aumento da altura de observação as diferenças entre os sinais tendem a ser desprezíveis com atomização de $2460\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($6,6\text{ K.ms}^{-1}$).

Em todas as situações, aplicando-se as médias móveis com fator 9, observa-se que as curvas de temperatura de atomização tendem a apresentar um patamar acima de 2460 °C, sugerindo uma compensação dos efeitos cinéticos provocados pela taxa de aquecimento. Esse efeito foi observado para o cádmio a partir da média móvel com fator 3 com temperaturas de atomização acima de 2060 °C, e para o chumbo a partir da média móvel com fator 5 com temperatura de atomização acima de 2210 °C.

A ocorrência deste platô para o crômio, somente com média móvel com fator 9 e com temperatura de atomização acima de 2460 °C, deve-se à menor volatilidade deste elemento comparado com os outros dois analitos.

Nota-se, também, o alargamento do sinal de absorção atômica, com o aumento do fator utilizado na aplicação das médias móveis, como também foi observado anteriormente para o cádmio e chumbo.

Figura 45. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 46. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 1 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Figura 47. Sinais de absorção atômica de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr aplicando-se o método das médias móveis, com filamento posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação, em diferentes temperaturas de atomização.

Nas Tabelas 29, 30 e 31 é mostrada a duração dos sinais transientes do Cr após a aplicação do método das médias móveis com o filamento posicionado no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação.

Tabela 29. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	570	340	280	220
3	615	365	330	235
5	630	400	340	265
7	645	415	360	305
9	670	440	390	330

Tabela 30. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	620	405	300	270
3	635	425	310	300
5	645	435	330	310
7	660	445	345	330
9	675	455	380	345

Tabela 31. Duração dos sinais transientes de $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ Cr após a aplicação do método das médias móveis com filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação

Média móvel	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2210^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2460^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2660^{\circ}\text{C}$	Tempo (ms) $T_{\text{atomização}} = 2780^{\circ}\text{C}$
0	760	410	310	285
3	775	420	330	300
5	790	430	355	330
7	800	455	365	340
9	810	465	390	350

Quando se compara a duração dos sinais transientes do Cr com os sinais do Cd e Pb, percebe-se uma significativa diferença. A duração dos sinais do Cr é cerca de duas vezes maior. Enquanto que os sinais do Cd e Pb variam entre 130 e 300 ms e de 170 a 330 ms, respectivamente, para o Cr a duração dos sinais variou entre 220 e 800 ms. Pode-se notar ainda, que o tempo do sinal do Cr diminui de forma muito mais acentuada com o aumento da temperatura do que o Cd e Pb. Isso deve-se à menor volatilidade do Cr comparado com os outros dois analitos e à maior probabilidade de recombinação em temperaturas menores.

Na Figura 48 é mostrado o sinal do branco instrumental e do branco analítico obtidos com atomização a 2660°C , aplicando-se médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9.

Nota-se que ocorre uma acentuada diminuição do ruído, como também foi verificado para o Cd e Pb. Obteve-se também um menor desvio-padrão entre as 20 medidas do branco analítico utilizados no cálculo dos LDs com o filamento posicionado nas três posições estudados, comportamento esperado, uma vez que

as médias móveis reduzem o total de variação apresentado em um conjunto de dados.

Figura 48. Sinais transientes do branco instrumental e analítico do Cr em $0,014 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$ aplicando o método das médias móveis, com filamento posicionado no centro (0 mm), 1 mm e 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10,85V). Δt corresponde ao intervalo de tempo considerado para avaliação da razão sinal/ruído.

Como comentado para o cádmio e chumbo, a estabilidade da linha de base antes da janela temporal, para o filamento na altura de observação de 0 mm, para o cálculo da razão sinal/ruído e LD, indica que este sinal deveria corresponder ao zero de absorbância.

Quando o filamento é posicionado no centro (0 mm) do feixe de radiação ocorrem os maiores valores dos sinais do branco instrumental e analítico. Comparando-se com os brancos instrumental e analítico obtidos para o Cd e Pb, os obtidos para Cr são significativamente maiores.

Esses brancos maiores provavelmente ocorrem porque a etapa de atomização do Cr é realizada em uma temperatura consideravelmente maior que gera uma maior emissão e dilatação do filamento nesta etapa. O máximo do sinal ocorre no momento do início da atomização, e provavelmente seja devido a emissão e dilatação do filamento de tungstênio devido a ddp aplicada nesta etapa.

Nas Figuras 49, 50 e 51 são apresentadas as curvas analíticas de calibração obtidas para o crômio aplicando-se o método das médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9. Nota-se uma diminuição da sensibilidade nas curvas obtidas com o filamento nas posições 1 e 2 mm, devido aos valores do sinal de absorção atômica serem menores nessas posições quando comparados com o valor do sinal no centro (0 mm) do feixe de radiação.

Figura 49. Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento no centro (0 mm) do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 50. Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 1 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 51. Curvas analíticas de calibração para o Cr, aplicando-se o método das médias móveis, posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2660\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na Tabela 32 são apresentados os valores calculados da massa característica (m_0), do limite de detecção instrumental e do limite de detecção do método para o cromo com o filamento nas três posições estudadas.

Avaliando-se os valores calculados para o LD_{met} e m_0 nas três posições do filamento estudadas, nota-se que quando o filamento intercepta o feixe de radiação (0 mm) ocorre a maior sensibilidade que pode ser comprovada pelo valor da m_0 . Quando o filamento é posicionado 2 mm abaixo do feixe de radiação o LD é cerca de 3 vezes menor, enquanto que a massa característica é aproximadamente 1,5 vezes maior que a obtida com o filamento no centro do feixe de radiação.

Tabela 32. Limite de detecção instrumental (LD_{instr}), limite de detecção do método (LD_{met}) e massa característica (m_0), para o cromo com o filamento no centro (0 mm), 1 e 2 mm abaixo do feixe de radiação aplicando o método das médias móveis.

	$LD_{instr.}$	LD_{met}	m_0	$LD_{instr.}$	LD_{met}	m_0	$LD_{instr.}$	LD_{met}	m_0
Média	fil 0 mm	fil 0 mm	fil 0 mm	fil 1 mm	fil 1 mm	fil 1 mm	fil 2 mm	fil 2 mm	fil 2 mm
móvel	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(pg)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(pg)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(pg)
0	1,3	2,1	3,1	0,9	1,8	3,8	0,6	0,7	4,6
3	1,0	1,0	3,6	0,7	1,3	3,9	0,5	0,5	4,7
5	1,1	0,9	3,8	0,6	1,0	4,5	0,5	0,5	5,2
7	1,0	0,9	3,9	0,6	0,6	5,0	0,4	0,5	6,0
9	1,0	1,0	5,1	0,6	0,7	5,9	0,4	0,6	6,6

Bruhn et. al.⁴⁷ obtiveram LD de $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ e m_0 de 5 pg com o filamento posicionado no centro do feixe de radiação, em método desenvolvido pra determinação de Cr em águas.

Silva⁷⁰ obteve LD de $3,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ e m_0 de 1,6 pg em soluções de referência injetando um volume de 10 μl .

O LD_{instr} calculado com o filamento nas três posições também é menor quando o filamento está 2 mm abaixo do feixe de radiação, provavelmente devido à menor emissão do filamento que chega ao detector. ao se afastar o filamento do centro do feixe de radiação, proporcionando uma menor variação nos sinais obtidos do branco instrumental.

Quando o método das médias móveis é aplicado ao sinais do LD_{instr} , nota-se uma acentuada melhora nos valores calculados, aumentado-se o fator utilizado nas médias móveis. Esse comportamento era esperado, uma vez que as

médias móveis proporcionam uma atenuação na variação dos pontos que formam o branco instrumental e pode ser comprovado através dos sinais mostrados na Figura 48, conforme já foi sublinhado.

Após aplicar o método das médias móveis nos sinais das curvas de calibração obteve-se uma considerável melhora nos LDs com o filamento no centro (0 mm) e 1 mm abaixo do feixe de radiação. Com o filamento no centro (0 mm) obteve uma melhora de aproximadamente 2 vezes; quando se posicionou o filamento 1 mm abaixo do feixe, a melhora foi de aproximadamente 2,5 vezes. Porém, a m_0 aumentou nas três posições após a aplicação das médias móveis.

Essa melhora obtida com o filamento no centro e 1 mm abaixo do feixe também foi verificada para o Pb. Como comentado no caso do Pb, os melhores LDs obtidos devem ser devidos a menor volatilidade do Cr, comparativamente ao Cd. Assim, os sinais transientes de absorção atômica do Cr apresentam valores extremos menores que os do sinal do Cd, e após aplicação das médias móveis o sinal sofre uma atenuação menor do que a verificada para o Cd.

5 - Conclusões

O estudo da influencia da altura de observação na atomização dos analitos permite sugerir a altura mais recomendada para a atomização. De acordo, com os resultados experimentais obtidos, sugere-se que na atomização do cádmio utilize-se a altura de 1 mm. Para a atomização do chumbo a altura recomendada é de 0 mm, e para o crômio recomenda-se a utilização da altura de 2 mm.

A medida dos sinais de absorção atômica em altura de pico é dependente da temperatura e taxa de aquecimento utilizadas na atomização. Essa dependência foi claramente demonstrada pelos resultados obtidos que mostram o aumento progressivo da sensibilidade e a diminuição da duração do sinal de absorção atômica com o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento. Os sinais obtidos com altura de observação de 0 mm foram os que apresentaram as maiores absorbâncias em altura de pico para todos os analitos.

O cádmio, por ser o mais volátil dos analitos estudados, foi o elemento que apresentou os sinais com maior altura e menor duração. Os resultados obtidos para o cádmio demonstram que ele é o elemento em que a taxa de aquecimento é menos crítica na atomização. Não foi observada uma diferença significativa entre os sinais com alturas de observação de 0 e 1 mm com o aumento da taxa de aquecimento.

Para o chumbo, a diferença entre as sinais de absorção atômica foi constante entre 0 e 1 mm em todas as taxas de aquecimento estudadas. Para a altura de observação de 2 mm, a diferença aumentou para maiores taxas de aquecimento. Nas alturas de observação de 0 e 1 mm o efeito na sensibilidade

pode ser atribuído as diferenças da temperatura na fase gasosa. A 2 mm, a diferença também pode ser atribuída a maior diluição da nuvem atômica.

A área do sinal transiente de chumbo obtida a 2210 °C a 0 mm é muito maior que a obtida a 2780 °C a 2 mm, apesar da mesma absorbância em altura de pico, indicando que a interpretação dos processos de atomização dependem da forma como o sinal de absorção atômica é considerado. Os resultados permitem concluir que os gradientes de temperatura são muito mais críticos para elementos menos voláteis que o cádmio, ou com volatilidade semelhante ao chumbo e crômio.

No crômio, com o filamento nas alturas de 1 e 2 mm, não ocorreu uma diferença significativa nos sinais de absorção na atomização até 2180 °C. A diferença na sensibilidade aumenta nas três alturas de observação, com o aumento da taxa de aquecimento. O crômio foi o elemento em que a influência da taxa de aquecimento foi mais crítica, em virtude de sua baixa volatilidade comparada com os demais analitos estudados.

A utilização do método das médias móveis permitiu a diminuição da variação dos sinais transientes do branco e do ruído instrumental. A dificuldade encontrada para a aplicação do método foi o fato de não se dispor de um sistema de aquisição de dados que permitisse um perfeito sincronismo com o programa de aquecimento do sistema de atomização. Isto dificultou a comparação do sinal do ruído com o sinal do analito no mesmo intervalo de tempo.

Para o cádmio, a diminuição do sinal de absorção atômica, após a aplicação das médias móveis, foi semelhante para as três alturas de observação. A diminuição também foi mais acentuada para o cádmio do que para o chumbo e

crômio. As médias móveis também acarretaram um alargamento dos sinais transientes.

No cádmio, a partir de médias móveis com fator 3, forma-se um patamar nas curvas de atomização com temperaturas de atomização acima de 2060 °C. No chumbo esse patamar foi observado a partir de médias móveis com fator 5 e com temperaturas de atomização acima de 2210 °C. Para o crômio esse platô foi observado somente com médias móveis com fator 9 e atomização acima de 2460 °C.

O limite de detecção do método com altura de observação de 2 mm, obtidos para o cádmio com a utilização do método das médias móveis, foi duas vezes melhor do que o obtido a 1 mm, embora a massa característica tenha sido 30 % melhor a 1 mm. Os limites de detecção instrumental obtidos para o cádmio apresentaram uma melhora significativa com a utilização das médias móveis.

A aplicação das médias móveis nos sinais obtidos da curva de calibração do cádmio, embora tenham diminuído o ruído dos sinais do branco, não acarretaram em uma melhora do limite de detecção do método, uma vez que a sensibilidade diminui consideravelmente.

Para o chumbo, o limite de detecção do método obtido com altura de observação de 2 mm é duas vezes menor e a massa característica é 2,5 vezes maior do que a obtida com altura de observação de 0 mm. Os limites de detecção do método e da massa característica apresentaram valores discordantes dos encontrados na literatura, acreditando-se que essa diferença seja devida à qualidade da lâmpada de catodo oco utilizada neste trabalho. Observou-se também uma melhora dos limites de detecção instrumental com a aplicação do

método das médias móveis. Obteve-se uma melhora nos limites de detecção do método, de aproximadamente, duas vezes para alturas de observação de 0 e 1 mm, aplicando-se médias móveis.

Para o crômio, o limite de detecção do método obtido com altura de observação de 2 mm foi três vezes menor e a massa característica 1,5 vez maior do que a obtida com altura de observação de 0 mm. Observou-se uma melhora nos limites de detecção do método, após aplicação das médias móveis para as alturas de 0 e 1 mm. O limite de detecção instrumental apresentou uma melhora em todas as situações.

Através dos resultados obtidos conclui-se que o método das médias móveis pode ser aplicado para tratamento de sinais de absorção atômica, principalmente para elementos de que tem uma cinética de atomização mais lenta.

6 – Referências Bibliográficas

- 1- Ribeiro, A. S.; Arruda, M. A. Z.; Cadore, S.. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma revisão crítica. **Química Nova**, v.25, n. 3, p. 396-405, 2002.
- 2- Slavin, W.; Manning, D. C.; Carnick, G. R.. The Stabilized Temperature Platform Furnace. **Atomic Spectrometry**, v. 2, n. 5, p. 137-145, 1981.
- 3- Nóbrega, J. A.; Silva, M. M.; Oliveira, P. V.; Krug, F. J.; Baccan, N.. Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas. **Química Nova**, v. 18, n. 6, p. 555-562, 1995.
- 4- Spiegel, M. R.. **Estatística**. Trad. P. Cosentino, p. 472-473, Ed. McGraw-Hill, 1º edição, 1974.
- 5- Donega, H. M.; Burgess, T. E.. Atomic absorption analysis by flameless atomization in a controlled atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 13, p. 1521-1524, 1970.
- 6- Williams, M.; Piepmeier, E. H.. Comercial tungsten filament atomizer for analytical atomic spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 44, n.7, 1342-1344, 1972.
- 7- Reid, R. D.; Piepmeier, E. H.. Horizontal tungsten coil atomizer and integrated absorption readout for atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 338-341, 1976.
- 8- Chauvin, J. V.; Newton, M. P.; Davis, D. G.. The determination of lead and nickel by atomic absorption with a flameless wire loop atomiser. **Analytica Chimica Acta**, v. 65, p. 291-302, 1973.
- 9- Cantle, J. E.; West, T. S.. Ultramicro atomic absorption spectrometry with a tungsten-filament atom-reservoir. **Talanta**, v. 20, p. 459-467, 1973.

- 10-Bratzel, M. P.; Dagnall, R. M.; Winefordner, J. D.. A hot wire loop for atomic fluorescence spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 24, p. 518-521, 1970.
- 11-Suzuki, M.; Otha, K.. Atomic emission spectrometry with metal microtube atomization. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 25-29, 1985.
- 12-Otha, K.; Itoh, S.; Mizuno, T.. Electrothermal atomic emission spectrometry determination of lithium with a metal-tube atomizer and a matrix modifier. **Talanta**, v. 38, p. 325-328, 1991.
- 13-Dittrich, K.; Berndt, H.; Broekaert, J. A. C.; Schaldach, G.; Tölg, G.. Comparative study of injection into a pneumatic nebulizer and tungsten coil electrothermal vaporization for the determination of rare earth elements by inductively couple plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 1105-1110, 1988.
- 14-Sing, R. L. A.; Salin, E. D.. Introduction of liquid samples into the inductively couple plasma by direct insertion on a wire loop. **Analytical Chemistry**, v. 61, p. 163-169, 1989.
- 15-Tsukahara, R.; Kubota, M.. Some characteristic of inductively couple plasma mass-spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal evaporation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 45, p. 779-787, 1990.
- 16-Shibata, N.; Fudagawa, N.; Kubota, M.. Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination or rare-earth elements by inductively couple plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 636-640, 1991.
- 17-Okii, Y.; Uda, H.; Honda, C.; Maeda, M.; Isumi, J.; Morimoto, T.; Tanoura, M.. Laser-induced-flourescence detection of sodium atomized by a microwave-induced plasma with tungsten filament vaporization. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 680-683, 1990.
- 18-Giné, M. F.; Krug, F. J.; Sass, V. A.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Berndt, H.. Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, p. 243-245, 1993.

- 19-Krug, F. J.; Silva, M. M.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.. Determination of lead in blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, p. 1469-1474, 1995.
- 20-Barbosa Jr, F.; Krug, F. J.; Lima, E. C.. On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, p. 1155-1166, 1999.
- 21-Lima, E. C.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A. R. A.. Determination of ytterbium in animal feces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 47, p. 613-623, 1998.
- 22-Silva, M. M.; Silva, R. B.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Berndt, H.. Determination of barium in water by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, p. 861-865, 1994.
- 23-Silva, M. M.; Arruda, M. A. Z.; Krug, F. J.; Oliveira, P. V.; Queiroz, Z. F.; Gallego, M.; Válcárcel, M.. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in fullerene (C₆₀) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 255-263, 1998.
- 24-Faithfull, N. T.. Tungsten filament as electrothermal atomizer in atomic absorption spectrometry Part I: Introduction and properties of tungsten. **Laboratory Pract.**, v. 26, 9. 946-947, 1977.
- 25-Faithfull, N. T.. Tungsten filament as electrothermal atomizer in atomic absorption spectrometry Part II: Choice of solvent, gases and nebulizer assembly. **Laboratory Pract.**, v. 27, p. 25-26, 1978.
- 26-Faithfull, N. T. Tungsten filament as electrothermal atomizer in atomic absorption spectrometry Part III: Design of filament atomizer and power supply. **Laboratory Pract.**, v. 27, p. 26-28, 1978.
- 27-Faithfull, N. T.. Tungsten filament as electrothermal atomizer in atomic absorption spectrometry Part IV: The determination of zinc in acetone. **Laboratory Pract.**, v. 27, p. 105-106, 1978.

- 28-Sychra, V.; Kolihová, D.; Vyskocilová, O.; Hlavác, R.; Püschel, P.. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 1: Design and performance of a tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 105, p. 263-270, 1979.
- 29-Vyskocilová, O.; Sychra, V.; Kolihová, D.; Hlavác, R.; Püschel, P.. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 2: Atom formation processes in the tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 105, p. 271-279, 1979.
- 30-Püschel, P.; Formanek, Z.; Hlavác, R.; Kolihová, D.; Sychra, V.. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 3: some new developments in design and performance of a tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 127, p. 109-120, 1981.
- 31-Sychra, V.; Dolezal, J.; Hlavác, R.; Petros, L.; Vyskocilová, O.; Kolihová, D.; Püschel, P.. Tungsten tube atomizer WETA-90. Part 1: Design and performance of the atomizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 6, p. 521-526, 1991.
- 32-Gregoire, D. C.; Hall, G. E. M.. Evaluation and characterization of a commercial Zeeman-modulated tungsten-trip electrothermal atomic absorption spectrometry with a punching technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 158, p. 257-265, 1984.
- 33-Sanford, C. L.; Thomas, S. E.; Jones, B. T.. Portable, battery-powered, tungsten coil atomic absorption spectrometer for lead determination. **Applied Spectroscopy**, v. 50, p. 174-181, 1996.
- 34-Batchelor, J. D.; Thomas, S. E.; Jones, B. T.. Determination of cadmium with a portable, battery-powered tungsten coil atomic absorption spectrometer. **Applied Spectroscopy**, v. 52, p. 1086-1091, 1998.
- 35-Koglin, E. N.; Williams, L. R.. Testing, performance validation and quality assurance/quality control of field-portable instrumentation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 13, p. 294-299, 1994.

- 36- Hou, X.; Jones, B. T.. Field instrumentation in atomic spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 66, p. 115-145, 2000.
- 37- Hou, X.; Jones, B. T.. Tungsten devices in analytical atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 659-688, 2002.
- 38- Oliveira, P. V.; Catanho, M.; Nóbrega, J. A.; Luccas, P. O.. Avaliação de programas de aquecimento para espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. **Química Nova**, v. 23, p. 706-708, 2000.
- 39- Rust, J.; Nóbrega, J. A.; Calloway Jr, C. P.; Jones, B. T.. Fraunhofer effect atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 1060-1067, 2005.
- 40- Rust, J.; Nóbrega, J. A.; Calloway Jr, C. P.; Jones, B. T.. Advances with tungsten coil atomizers: Continuum source atomic absorption and emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 589-598, 2005.
- 41- Nóbrega, J. A.; Rust, J.; Calloway Jr, C. P.; Jones, B. T.. Evaluation of a Continuum source atomic absorption spectrometer: a study of Zn behavior. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 639-642, 2005.
- 42- Rust, J.; Nóbrega, J. A.; Calloway Jr, C. P.; Jones, B. T.. Analytical characteristics of a continuum source atomic tungsten coil atomic absorption spectrometer. **Analytical Sciences**, v. 21, p. 1009-1013, 2005.
- 43- Neira, J. Y.; Mendonza, J.; Bruhn, C. G.. Flow analysis by using solenoid valves for As(III) determination in nature waters by on-line separation and pré-concentration system coupled to a tungsten coil atomizer. **Química Nova**, v. 28, p. 217-223, 2005.
- 44- Rust, J.; Nóbrega, J. A.; Calloway Jr, C. P.; Jones, B. T.. Tungsten coil atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 85, p. 189-195, 2006.
- 45- Berndt, H.; Schaldach, G.. Simple low-cost tungsten coil atomiser for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 709-712, 1988.

- 46-Parsons, P. J.; Qiao, H.; Aldous, K. M.; Mills, E.; Slavin, W.. A low-cost tungsten filament atomizer for measuring lead in blood by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, p. 1475-1480, 1995.
- 47-Bruhn, C. G.; Ambiado, F. E.; Cid, H. J.; Woerner, R.; Tapia, J.; Garcia, R.. Analytical evaluation of a tungsten coi atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 306, p.183-192, 1995.
- 48-Lopes, G. S.; Nogueira, A. R. A.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.. Determination of cobalt in animal feces by tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**. V. 15, p. 165-171, 1999.
- 49-Wagner, K. A.; Levine, K. E.; Jones, B. T.. A simple, low-cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, p. 1507-1516, 1998.
- 50-Salido, A.; Jones, B. T.. Simultaneous determination of Cu, Cd and Pb in driking-water using W-coil AAS. **Talanta**, v. 50, p. 649-659, 1999.
- 51-Luccas, P. O.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Krug, F. J.. Atomization of Al in a tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrophotometer. **Talanta**, v. 48, p. 695-703, 1999.
- 52-Zhou, Y.; Parsons, P. J.; Aldous, K. M.; Brockman, P.; Slavin, W.. Atomization of lead from whole using novel tungsten filaments in elctrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 82-89, 2001.
- 53-Queiroz, Z. F.; Krug, F. J.; Oliveira, P. V.; Silva, M. M.; Nóbrega, J. A.. Electrothermal behavior of sodium, potassium, calcium and magnesium in a tungsten coil atomizer and review of interfering effects. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p. 49-61, 2002.
- 54-Queiroz, Z. F.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.; Silva, C. S.; Rufini, I. A.; Souza, S. S.; Krug, F. J.. Surface and gás phase temperatures of a tungsten coil atomizer. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1789-1799, 2002.

- 55- Gomes Neto, J. A.; Zagatto, E. A. G.; Krug, F. J.. Determination of cadmium in fertilizer by flow-injection spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 308, p. 439-445, 1995.
- 56- Oliveira, P. V.; Krug, F. J.; Silva, M. M.; Nóbrega, J. A.; Queiroz, Z. F.; Rocha, F. R. P.. Influence of Na, K, Ca and Mg on lead atomization by tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Journal of Brazilian chemical Society**, v. 11, p. 136-142, 2000.
- 57- Ivanova, E.; Havesov, I.; Berndt, H.; Schaldach, G.. ETAAS determination of traces of As, Sb and Sn in pure gold after matrix separation with hydrazine. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 336, p. 320-321, 1990.
- 58- Havesov, I.; Ivanova, E.; Berndt, H.; Schaldach, G.. Improved ETAAS determination of alkaline and earth alkaline elements with a simple low cost tungsten coil atomizer. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 336, p. 484-485, 1990.
- 59- Bruhn, C. G.; San-Francisco, N. A.; Neira, J. Y.; Nóbrega, J. A.. Determination of cadmium and lead in mussels by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 50, p. 967-975, 1999.
- 60- Bruhn, C. G.; Neira, J. Y.; Valenzuela, G. D.; Nóbrega, J. A.. Chemical modifiers in a tungsten coil electrothermal atomizer. Part 1: determination of lead in hair and blood. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 29-35, 1998.
- 61- Bruhn, C. G.; Neira, J. Y.; Valenzuela, G. D.; Nóbrega, J. A.. Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption with chemical modifiers. **Talanta**, v. 48, p. 537-549, 1999.
- 62- Hou, X.; Yang, Z.; Jones, B. T.. Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as permanent chemical modifier. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, p. 203-214, 2001.
- 63- Zhou, Y.; Parsons, P. J.; Aldous, K. M.; Brockman, P.; Slavin, W.. Atomization of lead from whole blood using novel tungsten filaments in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 82-89, 2001.

- 64-Zhou, Y. Parsons, P. J.; Aldous, K. M.; Brockman, P.; Slavin, W.. Rhodium as permanent modifier for atomization of lead from biological fluids using tungsten filament electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 727-740, 2002.
- 65-Barbosa Jr., F.; Souza, S. S.; Krug, F. J.. In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 382-388, 2002.
- 66-Cankur, O.; Ertas, N.; Ataman, O. Y.. Determination on bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 603-609, 2002.
- 67-Bruhn, C. G.; Huerta, V. N.; Neira, J. Y.. Chemical modifiers in arsenic determination in biological materials by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, p. 447-455, 2004.
- 68-Nóbrega, J. A.; Rust, J.; Calloway, C. P.; Jones, B. T.. Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal atomic absorption spectrometry: a short review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1337-1345, 2004.
- 69- Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis- II. Data Interpretation. **Spectrochimica Acta**, v. 33 B, p. 241-245, 1978.
- 70-Oliveira, P. V., **Mecanismos de atomização de bário, cádmio, crômio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio**. São Carlos, 1997. 120 p. Tese (doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- 71-Silva, R. B. , **Avaliação de um atomizador de filamento de tungstênio na atomização eletrotérmica do crômio**. São Carlos, 1993. 71 p. Dissertação (mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.