

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**ROSANA FERNANDES ANTONIO**

***Avaliação da espectrometria de absorção atômica com  
atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para  
determinação de arsênio em águas***

**Piracicaba**

**2008**

**ROSANA FERNANDES ANTONIO**

***Avaliação da espectrometria de absorção atômica com  
atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para  
determinação de arsênio em águas***

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Krug

Piracicaba- SP

2008

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Antonio, Rosana Fernandes

Avaliação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para determinação de arsênio em águas / Rosana Fernandes Antonio; orientador Francisco José Krug. - - Piracicaba, 2008.

86 p.: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

A minha amada filha, Beatriz (a Bia), pelo carinho, por me amar tanto com tantos beijos e declarações de amor, pela paciência, por aceitar a minha ausência mesmo sentindo saudades, enfim, por fazer parte da minha vida,

Aos meus pais, meus anjos, Vilma e Odilon (in memoriam), pela educação que me deram, pelo exemplo e dedicação, pelo amor e carinho que me proporcionaram, por terem sido os meus melhores amigos até o fim de suas vidas, por terem me ensinado que vale a pena lutar, sei que, onde quer que estejam, estão comemorando comigo mais esta vitória.

Dedico

## **Agradecimentos**

A Deus, que me deu o dom da vida, que me protege e ilumina, que sempre me sustentou e me levantou nas horas difíceis.

Ao Prof. Dr. Francisco Krug, pela orientação, pela paciência, pelos exemplos de vida, não somente por ser um grande professor mas, se necessário, ser pai, ser amigo e conselheiro.

À grande equipe do Prof. Krug: Flávio, Quienly, Lidiane, Lilian, Kennedy, Paulino e Dario, grande não em tamanho, mas no coração, na amizade, na alegria, na paciência, nos ensinamentos, nas discussões durante o desenvolvimento do trabalho, enfim, na excelente convivência durante estes anos, me incentivando e me fortalecendo durante minha caminhada.

A querida Iolanda (Tatinha) pela alegria em nos receber, por transmitir suas experiências, pela ajuda, pela paciência, pelos ensinamentos técnicos do laboratório e também de vida.

Ao Gabriel e a Fátima pela análise das amostras, auxiliando em grande parte meu trabalho.

Aos pesquisadores, técnicos e a todos os alunos do Laboratório de Química Analítica "Henrique Bergamin Filho" do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

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

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) pela oportunidade e infraestrutura proporcionadas para o desenvolvimento de toda a parte experimental.

À Secretaria de Educação do Estado de São Paulo e a Diretoria Regional de Ensino de Itu pelo apoio e incentivo, em especial à amiga e companheira de trabalho Rita Previtali.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa e suporte financeiro concedidos.

A toda minha família pelo incentivo, pela ajuda, pelo carinho, principalmente à querida tia Vera (minha mãe e mãe da Bia) que me socorreu nas horas difíceis.

A todos os meus amigos que, cada um a sua maneira, me deram força durante estes anos através das palavras, das orações, tornando mais fácil a realização deste sonho.

A você, Bia (maior presente de Deus em minha vida) se cheguei até aqui, foi por você!

Muito Obrigada.

Um tempo para cada coisa ...

Tempo para nascer,  
e tempo para morrer;  
Tempo para plantar,  
e tempo para arrancar  
o que foi plantado;  
Tempo para matar,  
e tempo para sarar;  
Tempo para demolir,  
e tempo para construir;  
Tempo para chorar,  
e tempo para rir;  
Tempo para gemer,  
e tempo para dançar;  
Tempo para atirar pedras,  
e tempo para juntá-las;  
Tempo para dar abraços,  
e tempo para apartar-se,  
Tempo para procurar,  
e tempo para perder;  
Tempo para guardar,  
e tempo para jogar fora;  
Tempo para rasgar,  
e tempo para costurar;  
Tempo para calar,  
e tempo para falar;  
Tempo para amar,  
e tempo para odiar;  
Tempo para guerra,  
E tempo para paz...

(Eclesiastes 3, 1-8)

## Resumo

ANTONIO, R. F. **Avaliação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para determinação de arsênio em águas.** 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

A determinação direta de arsênio total em águas por espectrometria de absorção atômica com filamentos de tungstênio (150 W) modificados quimicamente com irídio ou ródio, representa uma alternativa para a atomização eletrotérmica de arsênio, que foi avaliada na presente dissertação. A utilização do revestimento com Ir como modificador químico proporcionou um aumento da massa característica de arsênio de 3,5 vezes. As medidas foram feitas com altura de observação selecionada para proporcionar a melhor razão sinal/ruído sem diminuir a sensibilidade do sinal analítico. Avaliaram-se dois programas de aquecimento: com temperatura de secagem constante (com diminuição gradativa da tensão aplicada) e com temperatura de secagem variável (com tensão aplicada de maneira constante). Não houve diferença na sensibilidade entre os dois programas estudados, indicando que a modificação química leva à formação de um precursor atômico com estabilidade térmica elevada. De fato, utilizando-se a modificação química permanente com 1000  $\mu\text{g Ir}$ , e adotando-se programa de aquecimento com temperatura de secagem variável, a temperatura máxima de pirólise foi de aproximadamente 1700  $^{\circ}\text{C}$  (temperatura de atomização de 2700  $^{\circ}\text{C}$ ). Avaliou-se o comportamento eletrotérmico do As na presença dos concomitantes Na, K, Ca e Mg em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ . Interferências mais severas foram observadas na presença de cálcio acima de 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ , e acima de 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  para os demais concomitantes. As interferências podem estar relacionadas com o elevado gradiente de temperatura entre a superfície do filamento e a fase gasosa do volume de observação, ou mesmo devido à formação de compostos refratários, particularmente para Ca e Mg, na fase condensada, ou seja, na superfície do atomizador. O emprego do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do arsênio também foi avaliada. Com o filamento posicionado na altura de observação 2 mm, foram utilizados os fatores 0, 3, 5, 7 e 9, observando-se melhora considerável nos limites de detecção instrumental e do método, utilizando-se média móvel com fator 7. Nestas condições, e depositando-se 20  $\mu\text{l}$  de amostra sobre o filamento, o limite de detecção foi de 3,2  $\mu\text{g l}^{-1}$  As e a massa característica de 37,0 pg As. A exatidão foi avaliada analisando-se diferentes amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero do Estado de Minas Gerais, por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos e por espectrometria de absorção atômica com o filamento de tungstênio modificado com Ir. A comparação dos resultados mostrou que o método proposto pode ser utilizado para o controle de qualidade de águas desta região. Aproximadamente 150 queimas podem ser feitas com um único filamento de tungstênio.

## Abstract

ANTONIO, R. F. Evaluation of eletrothermal atomic absorption spectrometry with tungsten coil for the direct determination of arsenic in waters. 2008. 86 f. Dissertation (MSc.) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

The direct determination of arsenic in waters by atomic absorption spectrometry with 150 W tungsten coils, treated with Ir or Rh, was evaluated as a possible alternative for the eletrothermal atomization of As. The use of iridium as a permanent chemical modifier did improve the characteristic mass of arsenic by 3.5 fold. Measurements were made by choosing an appropriate observation height in order to get the best signal to noise ratio. Two heating programs were tested, either by keeping the applied voltage constant or by using an inverted voltage ramp during the drying step. There were no significant differences in the sensitivities between both heating programs, indicating that the permanent modification lead to the formation of an atomic precursor of high thermal stability. Indeed, with the permanent chemical modification with 1000  $\mu\text{g Ir}$ , the maximum pyrolysis temperature was approximately 1700 °C (atomization temperature 2700 °C), allowing a heating program with temperature variation during the drying step. Method selectivity was carried out by evaluating the eletrothermal behavior of As in the presence of up to 1000  $\mu\text{g l}^{-1}$  Na, K, Ca and/or Mg in 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ . The most serious interferences were observed with Ca in concentrations higher than 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  and when the concentrations were higher than 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  for Na, K or Mg, which can be attributed either to the gradient of temperature between the surface of the atomizer and the observation volume or to the formation of refractory compounds in the condensed phase, particularly with Ca and Mg. The absorbance transient signals treatment by the method of moving averages up to factor 9 was also evaluated, with a remarkable improvement in the instrumental and method detection limits. With the center of the observation volume 2 mm above the tungsten coil surface, and a moving average of factor 7, the limit of detection was 3,2  $\mu\text{g l}^{-1}$  As and the characteristic mass 37,0 pg As. Accuracy was evaluate by analysing water samples collected in a contaminated area from the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais State, by hydride generation atomic fluorescence spectrometry and by tungsten coil eletrothermal atomic absorption spectrometry. Results showed that the proposed method fits for the purpose of CONAMA 357 regulation for drinking water quality in the aforementioned contaminated area. Approximately 150 firings can be done with a single tungsten coil atomizer by using 20  $\mu\text{l}$  sample volume.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(A) Forno com filamento de tungstênio de 150 W. (B) Cone de PTFE com eletrodos de cobre e filamento. (Fotos cedidas por Samuel Simião de Souza).....	29
Figura 2	Diagrama do sistema de fluxos para geração de arsina e determinação de arsênio por espectrometria de fluorescência atômica. NaBH <sub>4</sub> (solução de tetraidroborato de sódio fluindo a 3 ml min <sup>-1</sup> ), Branco (solução 33% v/v HCl, fluindo a 8 ml min <sup>-1</sup> ), Amostra (soluções de referência na faixa de 0,0 a 25,0 µg l <sup>-1</sup> As ou amostras de água em 33% v/v HCl, fluindo a 8 ml min <sup>-1</sup> ), Argônio fluindo a 300 ml min <sup>-1</sup> como carregador e a 2,5 l min <sup>-1</sup> como gás para permeação de umidade.....	30
Figura 3	Altura de observação do feixe de radiação.....	36
Figura 4	Curvas de temperatura de pirólise para 100 µg l <sup>-1</sup> As em 0,1 % v/v HNO <sub>3</sub> na ausência e na presença de Rh ou Ir. Volume injetado = 20 µl. Altura de observação: 2 mm. T <sub>atomização</sub> = 2356 °C (7 V). Barras de incerteza equivalem a ± 1 desvio-padrão das medidas (n=3).....	45
Figura 5	Curvas de temperatura de pirólise (atomização a 2700 °C) e atomização (pirólise a 1700 °C) para 100 µg l <sup>-1</sup> As em 0,1% v/v HNO <sub>3</sub> na presença de Ir. Volume injetado: 20 µl. Altura de observação: 2 mm. Barras de incerteza equivalem a ±1 desvio-padrão das medidas (n=3).....	46
Figura 6	Sinais transientes de 100 µg l <sup>-1</sup> As em 0,1% v/v HNO <sub>3</sub> na presença de Ir em diferentes taxas de aquecimento: 5,3 K ms <sup>-1</sup> (T <sub>atom</sub> 2350 °C ou 7 V), 6,8 K ms <sup>-1</sup> (T <sub>atom</sub> 2580 °C ou 9 V e 8,3 K ms <sup>-1</sup> (T <sub>atom</sub> 2700 °C ou 11 V). Volume injetado = 20 µl. Altura de observação: 2 mm. T <sub>pirólise</sub> = 2350 °C (7 V)...	48
Figura 7	Sinais de absorção atômica da solução do branco e de 25,0 µg l <sup>-1</sup> As posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Volume injetado= 20 µl. T <sub>pirólise</sub> = 1700 °C; T <sub>atomização</sub> = 2700 °C.....	50
Figura 8	Sinais de absorção atômica na ausência e na presença de 25 µg l <sup>-1</sup> As posicionando-se a superfície superior do filamento a 1,5 mm e a 2,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Volume injetado = 20 µl. T <sub>pirólise</sub> = 1700 °C; T <sub>atomização</sub> = 2700 °C.....	51

Figura 9	Razão sinal-ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1, 1,5 e 2,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Solução de $25 \mu\text{g l}^{-1}$ As em 0,1 % $\text{HNO}_3$ . Volume injetado=20 $\mu\text{l}$ . $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por $\pm 1$ desvio-padrão.....	53
Figura 10	Curva analítica de calibração para o As posicionando o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. Volume injetado= 20 $\mu\text{l}$ . $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por $\pm 1$ desvio-padrão.....	54
Figura 11	Sinais de absorção atômica de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ As aplicando-se o método das médias móveis. $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm. $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .	55
Figura 12	Sinais de absorção atômica de $25 \mu\text{g l}^{-1}$ As aplicando-se o método das médias móveis. $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ , Altura de observação: 2 mm. $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	56
Figura 13	Sinais transientes do branco instrumental e do branco analítico aplicando-se o método das médias móveis. $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	58
Figura 14	Curvas analíticas de calibração para o As, aplicando-se o método das médias móveis. Volume injetado=20 $\mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm. $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por $\pm 1$ desvio-padrão.....	60
Figura 15	Sinais transientes do branco instrumental e de $25 \mu\text{g l}^{-1}$ As aplicando-se o método das médias móveis com fatores variando de 0 a 9. $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm mm. $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	63
Figura 16	Curvas de temperatura de pirólise de $25 \mu\text{g l}^{-1}$ As na presença de $100 \text{ mg l}^{-1}$ de Ca, K, Na e Mg em 0,1% v/v $\text{HNO}_3$ . Volume injetado=20 $\mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm mm. $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por $\pm 1$ desvio-padrão.....	67

Figura 17	Curvas de pirólise de arsênio na presença de 100 mg l <sup>-1</sup> de Na, com e sem correção de BG. Volume injetado=20 µl, h = 2,0 mm, T <sub>atomização</sub> = 2700 °C e T <sub>pirólise</sub> = 1700 °C. As barras de incerteza são representadas por ± 1 desvio-padrão.....	68
Figura 18	Curvas de temperatura de pirólise de 25 µg l <sup>-1</sup> As na presença de 1000 mg L <sup>-1</sup> de Ca, K, Na e Mg em 0,1% v/v HNO <sub>3</sub> . Volume injetado=20 µl, Altura de observação: 2 mm mm. T <sub>atomização</sub> = 2700 °C e T <sub>pirólise</sub> = 1700 °C. As barras de incerteza são representadas por ± 1 desvio-padrão.....	69
Figura 19	Curvas de temperatura de pirólise de 25 µg l <sup>-1</sup> As na presença de 10 mg L <sup>-1</sup> e de 100 mg l <sup>-1</sup> da mistura de Ca, K, Na e Mg em 0,1% v/v HNO <sub>3</sub> . Volume injetado=20 µl. Altura de observação: 2 mm mm. T <sub>atomização</sub> = 2700 °C e T <sub>pirólise</sub> = 1700 °C. As barras de incerteza são representadas por ± 1 desvio-padrão.....	70
Figura 20	Efeitos de 10 mg l <sup>-1</sup> , 100 mg l <sup>-1</sup> e 1000 mg l <sup>-1</sup> de Na, K, Ca e Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 25 µl <sup>-1</sup> As em 0,1% v/v HNO <sub>3</sub> com filamento de tungstênio revestido com Ir. Volume injetado=20 µl. Altura de observação: 2 mm mm. T <sub>atomização</sub> = 2700 °C e T <sub>pirólise</sub> = 1718 °C. As barras de incerteza são representadas por ± 1 desvio-padrão.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Programa de aquecimento do forno de grafite para controle a aquisição de dados do espectrômetro em sincronismo com o programa de aquecimento do filamento de tungstênio.....	28
Tabela 2	Parâmetros instrumentais para medidas de absorção atômica de arsênio.....	33
Tabela 3	Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 20 µl da solução.....	34
Tabela 4	Programa de aquecimento utilizado para a deposição térmica de Rh ou Ir sobre a superfície do filamento de tungstênio.....	35
Tabela 5	Programa de aquecimento com temperatura de secagem constante, (conforme OLIVEIRA et al., 2000).....	43
Tabela 6	Programa de aquecimento com temperatura de secagem variável.....	43
Tabela 7	Valores das absorbâncias na atomização de 100 µg l <sup>-1</sup> As com o filamento sem revestimento, revestido com Rh ou com Ir. Volume injetado= 20µl. Incertezas são representadas por ± 1 desvio-padrão das medidas (n=3).....	44
Tabela 8	Valores da razão sinal/ruído em diferentes alturas de observação.....	52
Tabela 9	Duração dos sinais transientes de absorção atômica de 25 µg l <sup>-1</sup> As e valores de absorbância aplicando-se o método das médias móveis.....	59
Tabela 10	Limites de detecção instrumental (LD <sub>instr</sub> ), Limites de detecção do método (LD <sub>met</sub> ) e massas características ( <i>m<sub>0</sub></i> ) para o arsênio, aplicando-se o método das médias móveis.....	61
Tabela 11	Limites de detecção instrumentais aplicando-se o método das médias móveis.....	64
Tabela 12	Comparação de limites de detecção de métodos de determinação de As em águas por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio.....	64

Tabela 13	Determinação de arsênio em águas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HGAFS). Dados para n=3.....	73
Tabela 14	Teores de Ca e Mg nas amostras de águas analisadas neste trabalho. Valores determinados por ICPOES.....	74

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	01
1.2	ATOMIZADORES DE TUNGSTÊNIO E SUAS APLICAÇÕES.....	03
1.3	MODIFICADORES QUÍMICOS EM ETAAS.....	08
1.4	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FORNO DE GRAFITE UTILIZANDO MODIFICADORES QUÍMICOS PERMANENTES PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO.....	10
1.5	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO UTILIZANDO MODIFICADORES QUÍMICOS.....	12
1.6	ARSÊNIO.....	15
1.7	MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS.....	19
1.8	OBJETIVO.....	26
2	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	27
2.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	27
2.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	30
2.2.1	DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS.....	30
2.2.2	PREPARO DE SOLUÇÕES.....	31
2.2.3	AMOSTRAS.....	32
2.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
2.3.1	PROGRAMA DE AQUECIMENTO DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO.....	33
2.3.2	CURVAS DE TEMPERATURA DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO....	34
2.3.3	PROGRAMA DE REDUÇÃO TÉRMICA PARA MODIFICADORES QUÍMICOS.....	35

2.3.4	INFLUÊNCIA DA ALTURA DE OBSERVAÇÃO NA ATOMIZAÇÃO DO ANALITO.....	35
2.3.5	UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DAS MÉDIAS MÓVEIS NO TRATAMENTO DOS SINAIS TRANSIENTES GERADOS NA ATOMIZAÇÃO DOS ANALITOS.....	37
2.3.6	EFEITO DE INTERFERENTES.....	38
2.3.7	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	39
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
3.1	PROGRAMAS DE AQUECIMENTO DO FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO.....	42
3.2	CURVAS DE TEMPERATURA DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO DO ARSÊNIO.....	44
3.3	INFLUÊNCIA DA ALTURA DE OBSERVAÇÃO NA ATOMIZAÇÃO DO ANALITO.....	48
3.4	UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DAS MÉDIAS MÓVEIS NO TRATAMENTO DOS SINAIS TRANSIENTES GERADOS NA ATOMIZAÇÃO DO ANALITO.....	55
3.5	EFEITO DE INTERFERENTES.....	65
3.6	DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA.....	72
4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	75
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	77

## 1 Introdução

### 1.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Entre 1950 e 1960 a espectrometria de absorção atômica (AAS) revolucionou a determinação de elementos metálicos. Esta técnica que consistia na introdução de uma solução da amostra num atomizador com chama, através de um sistema de nebulização, foi desenvolvida e proposta no início dos anos 1950 por Alan Walsh, que publicou os resultados de seu trabalho na revista *Spectrochimica Acta*, em 1955, com o seguinte título: “*The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*”. L'vov (1961) acreditou na potencialidade desta nova técnica, aperfeiçoando-a e introduzindo o conceito de atomização eletrotérmica (ETA) em 1959. Em 1961 L'vov publicou um trabalho onde a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um eletrodo de grafite revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. A atomização da amostra em uma única etapa permitia alcançar uma grande melhora na sensibilidade da técnica, com menor consumo da amostra. A partir de 1963 começaram a surgir os primeiros equipamentos comerciais e, desde então, a técnica tem sido constantemente difundida e aperfeiçoada.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é uma das técnicas que melhor atende aos pré-requisitos para a determinação de baixas concentrações de elementos. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) proporciona uma alta taxa de amostragem com baixo custo, limites de detecção da ordem de  $\text{mg l}^{-1}$ , repetibilidade e reprodutibilidade apropriadas, porém os limites de detecção não são adequados para a determinação de muitos



analitos. Os atomizadores eletrotérmicos na espectrometria de absorção atômica apresentam melhores limites de detecção, da ordem de  $\mu\text{g l}^{-1}$ , alta sensibilidade, boa seletividade, utilização de pequenos volumes de amostra (5 a 50  $\mu\text{l}$ ) e possibilidade de uma etapa de pirólise anterior à atomização, a qual permite o uso de estratégias para a preparação da amostra no próprio atomizador, sendo possível a análise direta de sólidos e suspensões (WELZ; SPERLING, 1999).

Embora o atomizador mais comum na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) seja o forno de grafite, algumas limitações, como a necessidade de uma fonte de alta potência (5-7 kW), a necessidade de uma rede elétrica apropriada e um sistema de refrigeração adequado, acabam contribuindo para o alto custo do equipamento e, conseqüentemente, um alto custo analítico (ROLDAN; KRUG; NÓBREGA, 2006).

Deste modo, torna-se economicamente importante o desenvolvimento de uma técnica que seja capaz de unir os custos relativamente baixos da espectrometria de absorção com chama (FAAS) e os baixos limites de detecção e pequenas quantidades de amostras requeridas pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS).

Neste contexto, a atomização eletrotérmica em superfícies metálicas é uma alternativa de baixo custo, pois apresenta uma elevada vida útil e rápido aquecimento com uma fonte de baixa potência (150 W).

## 1.2 Atomizadores de tungstênio e suas aplicações

Tungstênio, molibdênio, tântalo e platina, foram avaliados como atomizadores metálicos. Uma das principais vantagens da utilização de superfícies metálicas é o menor gradiente de temperatura que se desenvolve durante o aquecimento desta superfície, comparado com o gradiente observado em superfícies gráficas (NÓBREGA et al., 1995). Por apresentar a maior temperatura de fusão (3680 K), menor pressão de vapor e elevada resistência química, entre os metais avaliados, o tungstênio tem sido o metal mais utilizado como atomizador alternativo ou complementar ao tubo de grafite em ETAAS (WAGNER; LEVINE; JONES, 1998; KRIVAN; BARTH; SCHNÜRER-PATSCHAN, 1998).

Atomizadores de tungstênio tiveram sua primeira utilização em ETAAS e espectrometria de fluorescência atômica (AFS), no início da década de 70 (DONEGA; BURGESS, 1970; BRATZEL; DAGNALL; WINEFORDNER, 1970). Desde então, sua utilização se estendeu para várias áreas da espectrometria de absorção atômica como vaporizadores eletrotérmicos em técnicas como ICPOES, ICP-MS (DITTRICH et al. 1988; SHIBATA; FUDAGAWA; KUBOTA, 1991) e espectrometria com plasma de microondas (OKI et al., 1990).

Os filamentos de tungstênio apresentam muitas vantagens em relação ao atomizador de grafite:

- baixo custo do atomizador, pois o mesmo é utilizado em retroprojetores e projetores fotográficos, resultando numa alta demanda de fabricação;
- baixo consumo de energia elétrica, da ordem de 150 a 250 W (15 V e 10 A ou 25 V e 10 A, respectivamente);

- alcança temperaturas de aproximadamente 3200 °C, variando de acordo com a voltagem aplicada;

- não tem efeito de memória, pois a superfície do filamento não é porosa;

- permite a determinação de elementos que formam carbetos refratários em superfícies de grafite;

- não precisa de um sistema de refrigeração;

- apresenta alta taxa de aquecimento ( $30 \text{ K.ms}^{-1}$ ) aproximadamente dez vezes mais rápida do que com o tubo de grafite a 5000 W ( $2 - 4 \text{ K.ms}^{-1}$ ) (GINÉ et al.,1993).

A alta taxa de aquecimento do filamento de tungstênio proporciona uma alta eficiência de formação da nuvem atômica, além de promover em alguns casos, separação dos sinais de absorção atômica e não atômica, uma vez que a espécie de interesse e os concomitantes da matriz são atomizados e vaporizados em tempos diferentes. (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

Em temperaturas maiores que 400 °C, o tungstênio é facilmente oxidado na presença de  $\text{O}_2$ , sendo necessário um ambiente redutor. Para prevenir a oxidação, a atmosfera é purgada com uma mistura de hidrogênio e argônio durante a atomização ou vaporização do analito (HOU; JONES, 2002).

A técnica de WETAAS (Tungsten Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) completa 36 anos de existência em 2008. Durante os primeiros 15 anos seu desenvolvimento e aplicação foram bastante restritos. Porém, com a introdução de algumas modificações, ocorreram avanços no seu desenvolvimento e diversos trabalhos foram realizados, mostrando a potencialidade e a versatilidade desta técnica (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

Uma grande variedade de amostras tem sido estudada com a aplicação desta técnica, incluindo águas das mais diversas procedências, refrigerantes, sucos,

vinhos, leite, amostras biológicas, amostras clínicas, alimentos, materiais de alta pureza, rochas, solos, minerais e sedimentos.

A análise de águas de diversas procedências (rio, mar, mineral, subterrânea, lago, torneira e estações de tratamento) apresentou maior aplicação em WCAAS devido à simplicidade da matriz, porém, em alguns casos, pré-concentração e/ou separação foram necessárias.

West et al. (1979) determinaram com sucesso Fe, Zn, Cr, Mn, Ag, Cd, Cu e Pb em amostras de água e materiais orgânicos usando tungstênio-rênio (3%) em forma de um queimador em laço .

Silva et al. (1994) determinaram Ba em águas de rios, conseguindo até 400 ciclos de aquecimento do filamento de tungstênio em presença de  $\text{HNO}_3$   $0,014 \text{ mol l}^{-1}$ . Os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas em relação aos resultados analíticos obtidos por ICPOES. O LD encontrado foi de  $2 \text{ pg Ba}$  e a  $m_0$  foi de  $3,6 \text{ pg Ba}$ .

Bruhn et al. (1995) determinaram Cd, Pb, Cr, Mn, Ni e Co em água subterrânea (poço), água de torneira e em materiais de referência certificados. Os limites de detecção obtidos foram:  $0,06 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Cd,  $2,3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Pb,  $0,30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Cr,  $0,40 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Mn,  $1,20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Ni e  $1,20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Co. O tempo de vida útil do filamento foi reduzido quando a concentração de  $\text{HNO}_3$  passou de  $0,2 \text{ \% v/v}$  para  $2,5 \text{ \% v/v}$  em aproximadamente 65%.

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos encontrados em altas concentrações em amostras de interesse agrônômico e ambiental podem interferir na atomização da maioria dos analitos estudados, sendo necessária uma etapa de separação e/ou pré-concentração do elemento de interesse.(QUEIROZ et al., 2002)

Silva et al. (1998) propuseram um sistema on-line de separação e pré-concentração de Cd, Pb e Ni para águas de diversas procedências. Uma mini-coluna empacotada com fulereno ( $C_{60}$ ) foi acoplada ao capilar de amostragem do amostrador automático por um sistema em fluxo. Os LD foram  $2,2 \text{ ng l}^{-1}$  Cd,  $23 \text{ ng l}^{-1}$  Pb e  $75 \text{ ng l}^{-1}$  Ni.

Barbosa Jr, Krug e Lima (1999) desenvolveram um método para a determinação de Pb em águas naturais através de uma pré-concentração eletroquímica diretamente no filamento de tungstênio utilizando um sistema de injeção em fluxo. O limite de detecção foi de  $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$  Pb.

Cankur, Ertas e Ataman (2002) desenvolveram um método para determinação de bismuto em materiais de referência certificados de água e materiais geológicos utilizando geração de hidretos e pré-concentração em filamento de tungstênio pré-aquecido a  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , promovendo a revolatilização do analito pelo aquecimento do filamento até  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um limite de detecção de  $2,7 \text{ ng l}^{-1}$  Bi foi obtido para  $18 \text{ ml}$  de amostra.

Ribeiro, Arruda e Cadore (2002) propuseram um sistema para determinação de As em sedimentos, materiais biológicos, água mineral e água de mar. Para atomização da arsina, utilizaram um tubo atomizador de quartzo com um filamento de tungstênio posicionado no seu interior. Para gerar o hidreto, um sistema de injeção em fluxo foi utilizado. O hidreto foi atomizado diretamente numa região próxima à superfície do filamento de tungstênio pré-aquecido a  $1610 \text{ }^\circ\text{C}$ . A curva analítica de calibração foi linear até  $500 \mu\text{g l}^{-1}$  As. Obteve-se um limite de detecção de  $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$  para  $1000 \mu\text{l}$  de amostra e frequência analítica de 60 determinações por hora.

Queiroz et al. (2002) estudaram os efeitos de interferentes, observando-se a estabilidade térmica das espécies que poderiam ser formadas na fase condensada. Dentre os metais estudados o Ca apresentou a maior estabilidade térmica (1600 °C). Na, K e Mg apresentaram estabilidade térmica entre 1100 e 1200 °C. Em tubos de grafite sem modificação química, as máximas temperaturas de pirólise para Na, K e Mg estão próximas de 900 °C e para Ca se aproximam de 1100 °C. Os autores sugeriram que processos de interferências podem ocorrer na fase condensada com a formação de componentes estáveis como mistura de óxidos originados entre os analitos e os elementos concomitantes. Para a determinação de Ba, o Ca foi o único interferente, diminuindo cerca de 75% o sinal de absorbância, devido a estabilidade térmica similar entre os dois elementos o que dificulta a separação térmica entre ambos.

A produção de equipamentos portáteis e dedicados em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica vem sendo avaliada por vários pesquisadores, sendo que a maioria destes trabalhos emprega filamentos de tungstênio de 150 W (BERNDT; SCHALDACH, 1988; BRUHN et al., 1999).

Sanford, Thomas e Jones (1996) e Batchelor; Thomas e Jones (1998) construíram um espectrômetro portátil equipado com uma bateria de automóvel de 12 V utilizando um filamento de tungstênio de 150 W para determinação de Pb e Cd. Os limites de detecção e as massas características foram de 1 µg l<sup>-1</sup> e 20 pg para Pb e 3 µg l<sup>-1</sup> e 60 pg para Cd.

As aplicações aqui revistas mostram o grande potencial da técnica WETAAS, evidenciando o interesse científico pelo assunto, que começou a ser explorado na década de 70, e que ainda hoje é atual, por representar uma técnica com grandes perspectivas industriais e comerciais (ROLDAN; KRUG; NÓBREGA, 2006).

### 1.3 Modificadores Químicos em ETAAS

A modificação química, originalmente denominada “modificação de matriz” é uma ferramenta essencial em muitos procedimentos analíticos empregando ETAAS.

Devido às interferências que podem surgir tanto na fase condensada, quanto na fase de vapor na técnica de ETAAS, EDIGER (1975) propôs o uso de modificador químico com a finalidade de volatilizar o interferente ou tornar o analito menos volátil, possibilitando a separação térmica mais eficiente dos concomitantes da matriz da amostra antes da etapa de atomização. Desde então, muitos trabalhos utilizando diferentes tipos de modificadores químicos, são encontrados na literatura (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

Em 1981 quando foram propostas as condições STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace”), o uso de modificadores químicos tornou-se uma prática comum em GFAAS com um vasto campo de aplicações (SLAVIN; MANNING; CARNRICK, 1981; ORTNER et al., 2002), porém com aplicação bem menor para atomizadores metálicos.

Segundo TSALEV et al. (2000) os modificadores químicos podem influenciar todos os componentes do sistema de atomização eletrotérmica (o analito, a matriz, a superfície de atomização e a fase gasosa).

Os modificadores químicos devem apresentar as seguintes características (FROES; WINDMOLER; SILVA, 2006):

- estabilizar o analito (no mínimo a 1000° C) para garantir a total eliminação da matriz na etapa de pirólise;
- não diminuir a vida útil do atomizador;
- ter alto grau de pureza para evitar contaminações;

- ser raramente determinado por ETAAS;
- não afetar de forma negativa a sensibilidade da técnica;
- não contribuir para a absorção de fundo;
- ser o mais universal possível.

Existem dois tipos de modificação química: a convencional e a permanente. Na modificação convencional o modificador é adicionado antes, depois ou conjuntamente com a amostra. Já na modificação permanente ele é previamente depositado na superfície da plataforma ou em outra superfície metálica utilizada como atomizador (FROES; WINDMOLER; SILVA, 2006).

A modificação química convencional tem como desvantagem a necessidade de se renovar o revestimento do atomizador, ou de se co-injetar o modificador após cada ciclo de atomização, o que aumenta o tempo de análise e o consumo de reagentes.

Shuttler, Feuerstein e Schlemmer (1992) introduziram o uso da modificação permanente, o qual apresenta muitas vantagens em relação à modificação química convencional aumentando consideravelmente a vida útil do atomizador .

Os principais elementos já utilizados como modificadores químicos convencionais são o Cu, Ni, Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ORTNER et al., 2002), ácido cítrico (MATTOS et al., 2005), entre outros. Como modificadores químicos permanentes podem ser utilizados os elementos do grupo da platina (Pt, Ir, Ru, Rh) e os elementos formadores de carbeto (Zr, W, Nb, Ta), e também misturas destes (VOLINSKY, 2003).

Dentre os trabalhos com modificação química convencional, cabe mencionar a contribuição de Castro et al. (2002), que avaliaram os modificadores Th (IV), Zr (IV), V (V) e Pd (II) na determinação de As em águas por ETAAS com forno de grafite e



verificaram que a eficiência destes depende fortemente da concentração de ácido nítrico na solução. A temperatura máxima de pirólise para o As foi de 1200 °C na presença de Pd, Zr e V e 1500 °C na presença de Th. O Th foi o modificador químico que proporcionou o melhor limite de detecção e menor coeficiente de variação das medidas de As.

A seguir, serão revistos os trabalhos com modificação permanente.

#### **1.4 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite utilizando modificadores químicos permanentes para determinação de arsênio**

A modificação química permanente em ETAAS tem sido aplicada à determinação de elementos-traço com exatidão e precisão consideradas apropriadas. É necessário apenas um rápido pré-tratamento da amostra, pois algumas amostras, como, por exemplo, amostras biológicas, apresentam matrizes complexas que requerem um pré-tratamento extensivo.

Haug e Liao (1996) utilizaram diferentes modificadores permanentes constituídos por Ir, Ir-Mg ou Pd-Ir e elementos formadores de carbetos (Zr, Nb, Ta, W) para a determinação de As, Sb e Bi. Os melhores valores nos sinais de absorbância foram obtidos com o tubo recoberto com Zr, quando a temperatura de aprisionamento de  $AsH_3$  estava entre 750 e 800 °C, para  $SbH_3$  entre 450 e 800 °C, e para  $BiH_3$  entre 100 e 500 °C. Para Sb e Bi, maior sensibilidade foi obtida com o uso de Ir ou Ir-Mg em baixas temperaturas de aprisionamento. Porém, o revestimento feito com Zr apresentou melhor repetibilidade e reprodutibilidade para cerca de 400 ciclos de atomização. A eficiência do aprisionamento foi de 91% para o Sb e de 56%

para o Bi, utilizando-se tubos modificados com Zr. Os limites de detecção foram de 15 pg As, 10 pg Sb e 27 pg Bi, utilizando-se 1,0 ml de amostra.

Willie (1996) utilizou um tubo de grafite revestido com Ir para reter  $\text{AsH}_3$ . O método foi utilizado para distinguir diferentes espécies de As que reagem com tetrahidroborato de sódio para formar a arsina, permitindo a especificação em amostras de tecido biológico, planta aquática, urina e águas. Espécies individuais de As não foram identificadas, mas obteve-se um resultado combinado para As(III), As(V), ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) com um limite de detecção de 0,14 ng As.

Lima, Brasil e Vaghetti (2003) avaliaram diferentes modificadores permanentes (Rh, Ir, Ru, W-Ir, W-Rh, W-Ru) na determinação de arsênio em amostras ambientais como cinzas, coque, carvão mineral, sedimentos de rios e lagos, solos e água de esgoto tratada. Volumes de 20  $\mu\text{l}$  das amostras de água foram diretamente introduzidos no forno previamente tratado com o modificador permanente. As amostras sólidas foram decompostas com uma mistura de  $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$  e a decomposição foi assistida por radiação microondas. Da solução resultante, 20  $\mu\text{l}$  foram coletados e inseridos no tubo tratado com o modificador. O emprego das misturas de tungstênio com Ir, Ru e Rh apresentaram melhor desempenho na determinação de arsênio, proporcionando temperatura de pirólise de até 1400 °C, baixas massas características (37 – 38 pg), melhor recuperação dos valores certificados (95 – 105%) e melhores limites de detecção, com valores de 0,31 – 0,33  $\mu\text{g g}^{-1}\text{As}$  para amostras sólidas e 1,26 – 1,30  $\mu\text{g g}^{-1}\text{As}$  para águas.

Cassella, Sant'Ana e Santelli (2002) desenvolveram um método para a determinação de arsênio em fluxo aquoso de refinaria de petróleo com uma quantidade desconhecida de compostos orgânicos voláteis. Utilizou-se um forno de

grafite tratado com irídio como modificador permanente e outro forno onde foi avaliada a atuação do irídio e paládio como modificadores. Empregou-se a otimização utilizando-se matriz Doehlert e verificou-se que a melhor condição para a determinação de arsênio foi a utilização de irídio como modificador permanente e a adição de 3% (v/v) de HNO<sub>3</sub> na amostra para evitar a volatilização do analito. Com tal método, as temperaturas de pirólise e de atomização foram de 1000 e 2600 °C, respectivamente, obtendo-se massa característica de 25,7 pg As, limite de detecção de 3,4 µg l<sup>-1</sup> As e limite de quantificação de 11,4 µg l<sup>-1</sup> As.

### **1.5 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio utilizando modificadores químicos.**

Atualmente existem poucas informações sobre o uso de modificadores químicos em filamento de tungstênio, que poderiam simplificar a estratégia para a separação seletiva de concomitantes indesejáveis.

Bruhn et al. (1999) determinaram Cd e Pb em mexilhão, utilizando Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ácido ascórbico e uma mistura destes modificadores. Os autores concluíram que as soluções que continham paládio ou mistura Pd-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> proporcionaram bons resultados, aumentando a sensibilidade e a estabilidade térmica de Cd e Pb, além de diminuir o sinal de fundo e aumentar a vida útil dos filamentos. Os LD obtidos foram de 0,09 µg l<sup>-1</sup> Cd e 0,63 µg.l<sup>-1</sup> Pb.

Hou, Yang e Jones (2001) utilizaram irídio como modificador químico permanente para determinação de selênio em águas. Observou-se um aumento de sensibilidade de 3 vezes ( $m_0 = 980$  pg Se sem Ir;  $m_0 = 290$  pg Se com Ir) e um aumento na linearidade de 600 para até 1000 ng ml<sup>-1</sup> Se. O mesmo grupo também

estudou o emprego de modificador químico permanente para determinação de Cd. Eles depositaram 200 µg de irídio sob a superfície do filamento. O uso deste modificador proporcionou um aumento da vida útil do filamento, chegando a atingir 1000 ciclos de aquecimento. Deve-se observar que Cd é um elemento relativamente volátil, necessitando de temperaturas mais baixas de atomização, o que contribui para uma vida útil maior do atomizador.

Zhou et al. (2002) determinaram chumbo em fluidos biológicos utilizando 200 µg Rh como modificador químico permanente. O Rh proporcionou a estabilização do analito durante a etapa de pirólise, além de facilitar a remoção dos resíduos carbonáceos do sangue e resíduos inorgânicos da urina durante a etapa de limpeza protegendo o filamento. O tempo de vida útil do filamento aumentou de 60 para mais de 300 queimas. Os limites de detecção para a determinação de Pb em sangue e urina foram de 15 e 27 µg l<sup>-1</sup>, respectivamente.

Até o momento são poucos os estudos sobre a determinação de arsênio utilizando filamento de tungstênio como atomizador.

Bruhn, Huerta e Neira (2004) avaliaram o uso de Pd, Ir e Rh como possíveis modificadores para determinação de arsênio em amostras digeridas de cabelo humano e de moluscos por ETAAS utilizando filamentos de tungstênio como atomizadores. Antes de cada injeção da amostra, 10 µl da solução contendo 2,0 µg do modificador era depositado na superfície do filamento de tungstênio e reduzido termicamente. Em seguida, a solução da amostra era submetida a etapas de secagem, pirólise e atomização. Os resultados com Pd não foram satisfatórios, enquanto que com Ir e Rh obteve-se uma ação efetiva e maiores sensibilidades relativas para o As quando comparadas com medidas feitas sem o uso de modificadores. Na otimização das condições térmicas para o As com 2,0 µg Ir

pré-reduzido ou 2,0 µg Rh pré-reduzido, e nas soluções digeridas de cabelo e molusco, o Rh foi mais efetivo, sendo escolhido como modificador para a determinação do As. O LD foi de 2,9 µg l<sup>-1</sup> As e o tempo de vida útil do filamento variou entre 300 e 400 queimas. A exatidão do método foi avaliada com material de referência certificado “Oyster tissue” e testes de recuperação feitos em material de referência certificado de cabelo humano “Human Hair”.

Souza (2005) realizou um estudo sistemático do uso de modificadores químicos permanentes (ródio, irídio ou rutênio) sobre filamento de tungstênio para o aprisionamento de hidreto de selênio (H<sub>2</sub>Se), arsina (AsH<sub>3</sub>), estibina (SbH<sub>3</sub>) e vapor elementar de mercúrio. Também desenvolveu um dispositivo automático para coletar os hidretos formados diretamente sobre o filamento de tungstênio. O revestimento constituído por Rh mostrou-se mais eficaz na retenção das espécies estudadas resultando em melhores sensibilidades. Com o filamento revestido com 200 µg de Rh pré-aquecido à 400 °C, amostra fluindo à 3,0 ml min<sup>-1</sup> e tempo de coleta de 30 s, foram obtidos fatores de enriquecimento de aproximadamente 150 vezes para As e Se com limites de detecção de 35 ng l<sup>-1</sup> Se e 110 ng l<sup>-1</sup> As. Os fatores de enriquecimento com Ir e Ru como modificadores permanentes para Se e As, foram de 100 e 115 vezes, respectivamente. Com o sistema proposto foi possível fazer a especiação de arsênio inorgânico em águas.

Uma revisão sobre o uso de modificadores químicos com atomizadores metálicos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica foi realizada por NÓBREGA et al. (2004). Além dos filamentos de tungstênio, também foram apresentados artigos com o emprego de atomizadores de tubo de molibdênio e tubos de tungstênio com modificadores. Nesta revisão, observam-se muitas vantagens, como o aumento no tempo de vida útil do atomizador, maior estabilidade

térmica e melhor sensibilidade para diversos analitos, mas os autores observaram que ainda existem poucos estudos sobre a utilização de modificadores químicos permanentes em atomizadores metálicos.

### 1.6 Arsênio

O nome arsênio provém do grego “arsenikon”, palavra utilizada para designar o pigmento amarelado do mineral orpimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). O arsênio (elemento de número atômico 33) foi descoberto por Albertus Magnus, no século XIII (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2008).

O arsênio apresenta três estados alotrópicos, cinza ou metálico, amarelo e negro. O arsênio cinza metálico é a forma mais estável nas condições normais e tem estrutura romboédrica, é um bom condutor de calor, porém, um péssimo condutor elétrico; sua densidade é de  $5,73 \text{ g cm}^{-3}$ , é quebradiço e perde o brilho metálico exposto ao ar. O arsênio amarelo é obtido quando o vapor de arsênio é resfriado rapidamente. É extremamente volátil e mais reativo que o arsênio metálico, apresentando fosforescência em temperatura ambiente. Também se denomina arsênio amarelo o mineral trissulfeto de arsênio. Uma terceira forma alotrópica, o arsênio negro, de estrutura hexagonal e densidade  $4,7 \text{ g cm}^{-3}$ , tem propriedades intermediárias entre as formas alotrópicas descritas, e se obtém da decomposição térmica da arsina ou resfriando-se lentamente o vapor de arsênio. Todas as formas alotrópicas, exceto a cinza, não apresentam brilho metálico e apresentam uma condutibilidade elétrica muito baixa, comportando-se como metal ou não metal em função, basicamente, do seu estado de agregação (ENCICLOPEDIA LIBRE UNIVERSAL, 2008).

O arsênio é um elemento amplamente distribuído no meio ambiente e pode ser encontrado na atmosfera, sistemas aquáticos, sedimentos e em seres vivos, proveniente de fontes naturais ou antropogênicas. Está presente em mais de 245 minerais, sendo que os mais comuns são os sulfetos, sulfetoarsenatos e arsenatos, com destaque para a arsenopirita (HANUSCH et al., 1985).

Os compostos de As são utilizados tanto na indústria como na agricultura. O arseniato de cobre e cromo é utilizado como conservante de madeiras e seu uso representa, segundo algumas estimativas, cerca de 70% do seu consumo mundial. O arsenieto de gálio é um importante semicondutor, empregado em circuitos integrados mais rápidos e caros que os de silício, também usados na construção de lasers de diodos e LEDs (diodos emissores de luz, do inglês Light Emitting Diode). Em inseticidas aparece na forma de arseniato de chumbo e em herbicidas na forma de arsenito de sódio. O dissulfeto de arsênio é usado como pigmento e em pirotécnica. Trióxido de arsênio é utilizado na fabricação de vidro como descolorante (ENCICLOPEDIA LIBRE UNIVERSAL, 2008).

Na medicina é usado em algumas formulações de uso médico e veterinário. Compostos de As, como o clordietilarsênio e a Lewisita ( $\text{Cl-CH=CH-AsCl}_2$ ), já foram utilizados como armas químicas no passado (HANUSCH et al., 1985; DOAK; GILBERT LONG; FREEDMAN, 1978).

Uma vez liberados no meio ambiente, compostos de arsênio atingem fontes de água potável, como mananciais, rios e lençóis freáticos, podendo chegar também aos sistemas de tratamento de água. Em águas naturais interiores, os compostos de arsênio apresentam-se em concentrações que, normalmente, variam de 0,1 a 2  $\mu\text{g l}^{-1}$ , podendo atingir valores de até 150  $\mu\text{g l}^{-1}$ , dependendo da composição

geoquímica e da atividade antropogênica associada à determinada região (CULLEN; REINER, 1989; BARRA; DOS SANTOS, 2001).

O alto potencial de toxicidade do arsênio para o ser humano já é bem conhecido. Muitas espécies químicas, oriundas desse elemento, são facilmente absorvidas, tanto após exposição oral quanto por inalação, sendo que a quantidade absorvida depende da solubilidade de cada composto/espécie (BARRA et al., 2000). Além disso, outros fatores, como estado físico, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação e natureza dos substituintes, entre outros, afetam o grau de toxidez. Arsênio inorgânico é mais tóxico que suas formas orgânicas, sendo que arsênio (III) é mais tóxico que o arsênio (V) (MANDAL; SUZUKI, 2002). Nos seres humanos, a maioria do As inorgânico é desintoxicada por metilação e excretado pela urina, em forma de ácidos monometilarsênico e dimetilarsênico (KRISTIANSEN et al., 1997).

O envenenamento agudo ou subagudo por arsênio tem efeitos clínicos, como febre, diarreia, anorexia, vômitos, irritabilidade e perda de cabelos. Os sinais de envenenamento crônico são sempre dermatológicos (hiperpigmentação e hiperqueratose), hematológicos (anemia e leucopenia) ou hepáticos. Dentre esses efeitos, observam-se disfunções cardiovasculares, desordens neurológicas, diabetes, câncer em diferentes órgãos (fígado, pele, rins) e arterioesclerose (BUCK, 1978; CHIU; HO; YANG, 2004; SIMENOVA; LUSTER, 2004).

Cerca de 140 milhões de pessoas, principalmente em países em desenvolvimento estão contaminadas por arsênio presente na água potável. Os primeiros sinais de que a água contaminada com arsênio poderia se transformar em um grande problema para a saúde, ocorreram na década de 1980, com o relato de comunidades contaminadas em Bangladesh na Índia (BLACK, 2007).



O subsolo em Bangladesh é muito rico em arsênio. Atualmente, aproximadamente 90% da população utilizam águas subterrâneas sem nenhum tratamento prévio, o que tem ocasionado um grande número de casos de intoxicação (HUG et al., 2001). Na região Oeste de Bengal, na Índia, águas subterrâneas que possuem concentrações de arsênio acima de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  abastecem milhões de pessoas (BHATTACHARYYA; CHATTERJEE; JACKS, 2003).

Em zonas rurais da Argentina, México e Chile, águas para consumo humano têm ocasionado diversas enfermidades devido à presença de altas concentrações de arsênio (acima de  $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) (CARRILLO-CHAVEZ; DREVER; MARTINEZ, 2000; YU; HARVEY, C. M.; HARVEY, C., 2003).

No Brasil, nas áreas de mineração do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, existem fontes de contaminação de águas por arsênio. Nesta região, o abastecimento público de água é feito com a captação de águas superficiais e, em alguns locais, utiliza-se água subterrânea proveniente de nascentes ou de minas abandonadas (BORBA; FIGUEIREDO; CAVALCANTI, 2004). As principais fontes naturais de arsênio estão relacionadas às rochas com depósitos auríferos sulfetados e as fontes antrópicas são as pilhas de rejeitos, solos e sedimentos contaminados.

Matschullat et al. (2000) estudaram a contaminação humana por arsênio, determinado na urina de crianças de 7 a 12 anos, uma vez que metabólitos do analito são excretados desta forma. Foram encontradas concentrações entre 2,2 e  $106 \mu\text{g l}^{-1}$ , sendo que 20% das crianças apresentaram concentrações superiores a  $40 \mu\text{g l}^{-1}$  As, não excluindo, desta forma, os efeitos adversos desta contaminação. Segundo os autores, as principais vias de contaminação por As seriam pelo consumo de peixes e de águas de rios.

Em decorrência do risco de intoxicação crônica, os limites máximos permitidos de As em águas potáveis e em outras matrizes vêm diminuindo, exigindo o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais rápidos, sensíveis e acessíveis para a determinação do elemento.

Atualmente, no Brasil, a concentração máxima permitida de As para águas destinadas ao consumo humano é de 0,01 mg l<sup>-1</sup> para águas de classe 1, segundo as normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005).

### **1.7 Métodos analíticos utilizados para a determinação de arsênio em águas**

Embora alguns metais sejam essenciais para a vida, todos são suficientemente tóxicos em altas concentrações e, para alguns deles, o intervalo entre a essencialidade e a toxidez é estreito. Torna-se necessário, então, o uso de técnicas analíticas altamente sensíveis e seletivas, com limites de detecção apropriados.

Assim sendo, a Química Analítica ocupa uma posição de destaque, uma vez que é sempre solicitada, quer seja no desenvolvimento de novas tecnologias de análise, no monitoramento dos dejetos lançados no meio ambiente ou no controle da qualidade em análises clínicas e nos produtos consumidos pela sociedade (MORETTO, 2001). Entre as técnicas que vêm sendo utilizadas para a determinação de arsênio, a espectrometria de absorção atômica (AAS) é conhecida como uma ferramenta analítica versátil e que apresenta limites de detecção da ordem de mg l<sup>-1</sup> para o FAAS, e de µg l<sup>-1</sup> para o ETAAS (WELZ, 1985). Sobre as vantagens da AAS,

podem-se destacar a rapidez das análises e o custo reduzido, comparativamente às outras técnicas, como o ICP-MS ou ICP OES.

ETAAS tem sido bastante utilizada para a determinação de arsênio em diferentes tipos de amostras, devido a sua sensibilidade e acurácia dos métodos. Entretanto, para matrizes complexas, como água de mar, a concentração de arsênio está abaixo do limite de detecção da técnica, em torno de 1,1 - 1,9  $\mu\text{g l}^{-1}$ , sendo esses níveis muito menores em áreas não poluídas, necessitando-se procedimentos de pré-concentração, o que torna esta técnica mais difícil de ser utilizada em análises de rotina (MOREDA-PIÑEIRO; CERVERA; DE LA GUARDIA, 1997; KALÄHNE et al., 1997).

A geração de hidretos, combinada com espectrometria de absorção atômica (AAS ou ETAAS) como sistema de detecção, tem sido muito utilizada para a determinação direta de arsênio em diferentes tipos de amostras.

A análise por injeção em fluxo (FI), técnica automatizada para a determinação de traços de metais, têm atraído atenção devido à alta precisão, elevada taxa de amostragem e a possibilidade de inclusão de pré-tratamentos da amostra e pré-concentração do analito em linha (RUZICKA; HANSEN, 1988; FANG, 1995).

A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em sistema de injeção em Fluxo (FI-HG-AAS, do inglês Flow Injection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry) é um acoplamento atrativo, devido a sua simplicidade e alta sensibilidade. Estes procedimentos fazem uso dos benefícios da introdução direta da amostra, volume reduzido da mesma, diminuição da possibilidade de contaminação e do aumento da tolerância para interferentes, quando comparados aos procedimentos convencionais em batelada (HANNA; TYSON; MCINTOSH, 1993; BALUJA-SANTOS; GONZALEZ-PORTAL, 1992).

Bortoleto (2003) estudou e otimizou um sistema de pré-concentração "on-line" de As inorgânico baseando-se na extração líquido-sólido, utilizando HGAAS. Os limites de detecção ( $3\sigma$ ) e de quantificação ( $10\sigma$ ) foram de 0,05 e 0,35  $\mu\text{g l}^{-1}$  As, respectivamente, quando a sílica modificada foi empregada como material pré-concentrador, e 0,15 e 1,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As, respectivamente, quando se utilizou alumina ácida. Os coeficientes de variação ( $n=10$ ) foram sempre menores que 9% com uma frequência de amostragem de 28 determinações/hora. Para avaliar a exatidão do método proposto, utilizaram-se materiais de referência certificados e experimentos de adição e recuperação do analito. Os resultados foram considerados bons, possibilitando a análise de diferentes tipos de amostras de água (mineral, potável, de bicas, rios e minas), sendo a maioria proveniente da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

Quináia e Rollemberg (2001) determinaram arsênio total, As(III), As(V) e ácido dimetilarsínico (DMA) em águas naturais utilizando FI-HG-AAS em diferentes meios de redução. Para as amostras de água de rio investigadas, os resultados mostraram que arsenato era a forma predominante. Os LD encontrados para As(III) (tampão citrato), As(III) + DMA (ácido acético) e As(III) + As(V) (ácido clorídrico) foram 0,6, 1,1 e 0,5  $\text{mg l}^{-1}$  As, respectivamente.

Nielsen e Hansen (1997) descreveram um procedimento para a especificação e determinação de traços de arsênio inorgânico em água potável, por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS). A determinação de As total foi obtida pela redução em linha de As(V) a As(III), utilizando-se solução de iodeto de potássio 1,0% (m/v) e ácido ascórbico 0,5% (m/v) em 4 mol  $\text{l}^{-1}$  HCl, como redutor. A amostra e a solução redutora eram aquecidas em um banho de óleo e, em seguida, resfriadas pela imersão do tubo reator em água a 10 °C. O acoplamento da

análise em fluxo com a HG-AAS possibilitou uma frequência analítica de 180 determinações por hora. O limite de detecção foi de  $37 \text{ ng ml}^{-1}$ , apresentando coeficiente de variação das medidas de 1,1 % (n=10).

O método da geração de hidretos para a determinação de arsênio utiliza, geralmente, o tetrahidroborohidrato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor. Entretanto, a utilização deste redutor tem diversas desvantagens: o reagente pode introduzir contaminação, suas soluções aquosas são instáveis e devem ser preparadas para uso imediato (SCHAUMLOFFEL; NEIDHART, 1996). Outra séria limitação é o fato de não formar um produto volátil com algumas espécies de arsênio. Apesar deste método facilitar o transporte do arsênio até o detector e possuir boa sensibilidade, o número de compostos que podem ser determinados é restrito.

A especiação de um elemento requer um planejamento e uma avaliação cuidadosa desde a coleta, o tratamento e a preservação das amostras, visando à manutenção do equilíbrio estabelecido entre as formas químicas para determinação qualitativa e quantitativa. Se a distribuição original das espécies na amostra é destruída, os resultados da análise de especiação serão questionados. Em águas superficiais o arsenato  $\text{As(V)}$  é mais comumente encontrado como forma predominante das espécies de arsênio solúveis na água. Porém, os processos usados para manipulação e análise, podem resultar na oxidação do  $\text{As(III)}$  para  $\text{As(V)}$ . As mudanças nas condições da amostra do campo para o ambiente de laboratório podem provocar alterações das espécies químicas da amostra original (GONG et al., 2002). A natureza desta tarefa é muito diferente daquelas para determinação total do elemento. Ainda, soma-se o emprego de instrumentos sofisticados e reagentes caros que, muitas vezes, inviabiliza a sua utilização em

análises de rotina (VAN LOON; BAREFOOT, 1992).

Alternativamente, a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) oferece grandes vantagens em termos de linearidade e limites de detecção. A geração de hidretos, quando acoplada à AFS (HG-AFS) oferece sensibilidade e especificidade através de um sistema de detecção atrativo para determinação de arsênio em amostras líquidas a nível de traços (STOCKWELL; CORNS, 1994; MOREDA-PIÑEIRO; CERVERA; DE LA GUARDIA, 1997).

A espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica, possui grandes vantagens como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina.

Pataca, Bortoleto e Bueno (2005) propuseram um método simples, rápido e barato para determinar arsênio em águas naturais por XRF, depositando-se 50 µl de amostra contendo 100 mg l<sup>-1</sup> Y como padrão interno sobre um filme de Mylar® de 2,5 µm de espessura. As amostras foram secas em estufa a 50 °C por 2 h. Realizaram-se testes de adição/recuperação do analito e comparação dos resultados obtidos com a HG AAS. Obtiveram-se recuperações em torno de 100% e os resultados foram concordantes a maioria das amostras, comparando-se HG AFS com HG AAS. O coeficiente de variação das medidas foi de até 6,8% para 10 replicatas de solução de As de concentração 100 µg L<sup>-1</sup> e o LD foi de 10,5 µg l<sup>-1</sup>. Por outro lado, os métodos polarográficos de análise apresentam uma grande sensibilidade na determinação de arsênio inorgânico em matrizes aquosas. Entretanto, de especial interesse são os métodos voltamétricos que envolvem uma

etapa de pré-concentração eletroquímica de arsênio, onde As(III) é primeiramente depositado no eletrodo de trabalho e posteriormente redissolvido em solução durante a varredura do potencial. Na determinação de compostos de arsênio por voltametria, as técnicas mais empregadas são a voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução catódica (CSV) empregando, respectivamente, o eletrodo de ouro e o de mercúrio como eletrodos de trabalho (GRESCHONI; IRGOLIC, 1992).

Henze, Wagner e Sander (1997) desenvolveu um método para a determinação de arsênio em águas, por voltametria de redissolução catódica para a especiação de As (III) e As (V) com o auxílio de manitol em meio ácido. O arsênio foi co-precipitado com cobre e selênio e reduzido a arsina na superfície de um eletrodo de mercúrio. O tempo de acumulação foi de 240 s e o LD foi de  $0,52 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Pereira (2005) desenvolveu um método analítico empregando a voltametria de redissolução catódica para a especiação de arsênio inorgânico em águas de superfície e subterrânea, comparando a eficiência de métodos de remoção do arsênio dessas águas, baseando-se em processos oxidativos avançados de baixo custo e fácil implementação. O método voltamétrico desenvolvido apresentou sensibilidade e seletividade adequada, coeficiente de variação das medidas menor que 3% para amostra com  $50,0 \mu\text{g l}^{-1}$  As, limite de quantificação de  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  e faixa linear entre 2 e  $80 \mu\text{g l}^{-1}$  para As(III) e As(IV). Os processos de remoção utilizados foram o SORAS (do inglês, Solar Oxidation and Removal of Arsenic) e a fotocatalise heterogênea com o  $\text{TiO}_2$  imobilizado. Os experimentos foram realizados em garrafas PET e, em ambos, utilizou-se luz solar como fonte catalisadora. Os resultados obtidos foram superiores a 99% de remoção de As. A técnica voltamétrica e os processos de remoção foram aplicados a amostras de águas coletadas em bicas e

minas da região de Ouro Preto (MG).

Em estudos envolvendo especiação, a combinação do poder de separação da cromatografia com a espectrometria atômica tem sido muito empregada na determinação de arsênio em amostras reais. A hifenação com a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido muito empregada na determinação de arsênio total numa grande variedade de matrizes aquosas. Os baixos limites de detecção, associados à seletividade das medidas têm expandido a sua aplicação. Entretanto, a determinação direta de traços de arsênio em matrizes contendo altas concentrações de íon cloreto pode ser dificultada pela interferência isobárica de  $^{40}\text{Ar}$  e  $^{35}\text{Cl}$  na detecção de  $^{75}\text{As}$ . Assim, etapas de separação envolvendo, por exemplo, processos de troca iônica, extração com solventes orgânicos e geração de hidretos antes da detecção tem sido necessárias para a determinação de arsênio total em matrizes complexas (YAN; KERRICH; HENDRY, 1998).

Pacey e Ford (1981) determinaram As(III), As(V), ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsinico (DMA) em água de mar, por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, após separação prévia das espécies por cromatografia de troca iônica. As resinas utilizadas para troca de cátions e ânions foram Dowex 50W-X8 e A1-X8 (50-100 mesh), respectivamente. No condicionamento das colunas e em toda a etapa de separação por cromatografia foi utilizado um grande volume de reagentes. Após determinação no forno de grafite, um LD foi estimado em  $4,0 \text{ ng ml}^{-1}$ . Os valores de percentagem de recuperação após realização do método de adição de padrão variaram entre 92 e 108% .

Na literatura até o momento não existem relatos da determinação de As em amostras depositadas diretamente em filamentos de tungstênio (com ou sem



modificação química) como atomizador eletrotérmico em espectrometria de absorção atômica.

### **1.8 Objetivo**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para determinação direta de As total em amostras de águas sem etapas de pré-concentração, utilizando filamentos de tungstênio de 150 W como atomizadores e modificadores químicos permanentes (irídio ou ródio) com o intuito de atender a resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (BRASIL, 2005).

## **2 Parte experimental**

### **2.1 Instrumentação**

A parte experimental foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectrAA-220. Para a medida dos sinais de absorbância, utilizou-se uma lâmpada de catodo oco de arsênio 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 circular de 0,4 cm na face superior, para a entrada da amostra e saída do gás de proteção. Duas janelas de quartzo são fixadas nas extremidades do tubo de quartzo, que também possui duas aberturas simétricas para a entrada do gás de purga, e uma abertura lateral para a conexão do filamento. O filamento de tungstênio (Osram 150 W) foi posicionado na extremidade de dois eletrodos de cobre fixados em um cone de PTFE, como representado na Figura 1. Fixou-se o forno com o filamento de tungstênio sobre uma placa de acrílico. Através de um encaixe adequado, colocou-se a placa de acrílico sobre o suporte original utilizado para a sustentação do forno de grafite. A placa de acrílico foi construída de modo 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 óptico de radiação incidente.

O aquecimento do filamento foi feito com uma fonte com controle de tensão (ANACOM Científica, São Bernardo do Campo), a qual possibilita a programação de até 10 etapas de aquecimento, com seleção de tensão de 0,02 a 15,00 V (com incrementos de 0,01 V), 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.

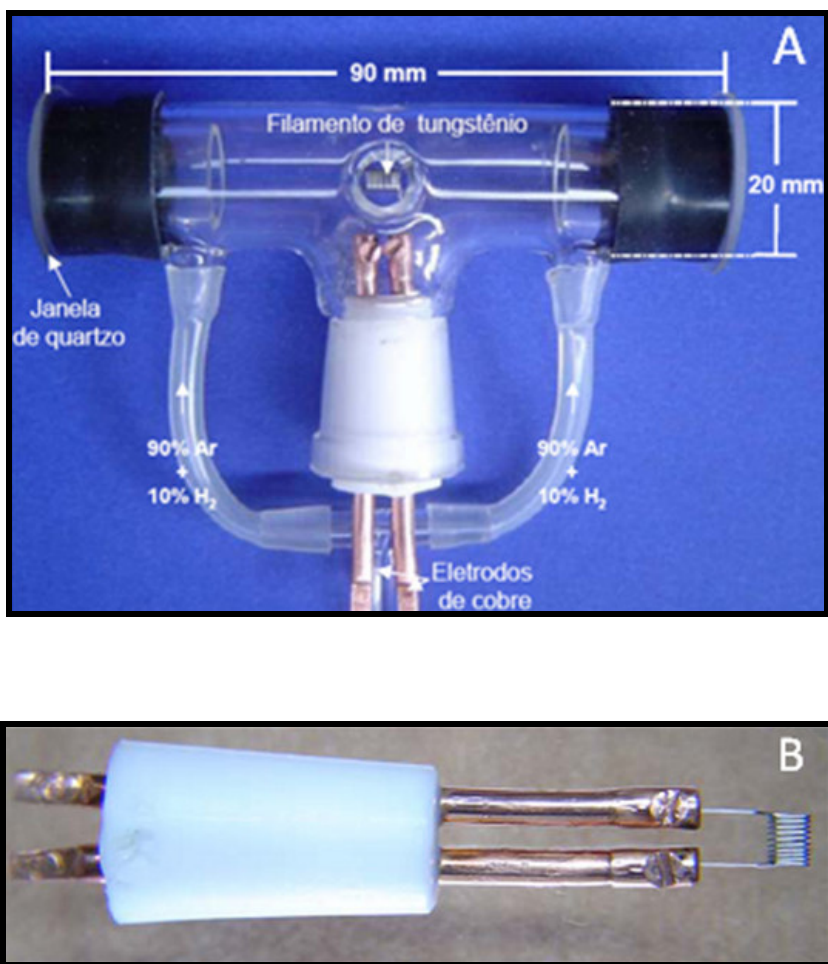
Como gás de proteção, utilizou-se a mistura recomendada em muitos trabalhos com filamento de tungstênio de 150 W, cuja composição é 10% H<sub>2</sub> + 90% Ar, com vazão constante de 1 l min<sup>-1</sup>.

Para a introdução da amostra utilizou-se um amostrador automático Varian e volumes de 20 µl foram depositados sobre o filamento de tungstênio.

Para que o software original do espectrômetro SpectrAA-220 pudesse ser empregado, aplicou-se um programa de aquecimento fictício ao forno de grafite GTA110 da Varian (Tabela 1), para que o sinal de absorção atômica obtido com o filamento de tungstênio pudesse ser registrado no monitor do computador de controle e aquisição de dados do espectrômetro.

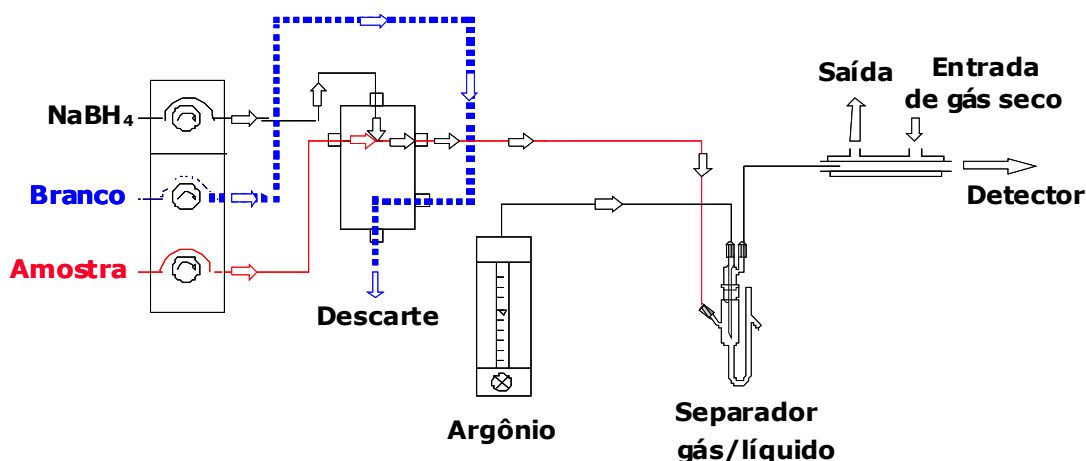
**Tabela 1:** Programa de aquecimento do forno de grafite para controle a aquisição de dados do espectrômetro em sincronismo com o programa de aquecimento do filamento de tungstênio.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Leitura</b>
1	40	70	não
2	40	3	não
3	40	6	sim



**Figura 1.** (A) Forno com filamento de tungstênio de 150 W. (B) Cone de PTFE com eletrodos de cobre e filamento. (Fotos cedidas por Samuel Simião de Souza)

Para avaliar a exatidão do método proposto para determinação de As, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidretos, P. S. Analytical modelo Excalibur PSA 10.033 (Figura 2)



**Figura 2.** Diagrama do sistema de fluxos para geração de arsina e determinação de arsênio por espectrometria de fluorescência atômica.  $\text{NaBH}_4$  (solução de tetraidroboreto de sódio fluindo a  $3 \text{ ml min}^{-1}$ ), Branco (solução 33% v/v HCl, fluindo a  $8 \text{ ml min}^{-1}$ ), Amostra (soluções de referência na faixa de  $0,0$  a  $25,0 \mu\text{g l}^{-1}$  As ou amostras de água em 33% v/v HCl, fluindo a  $8 \text{ ml min}^{-1}$ ), Argônio fluindo a  $300 \text{ ml min}^{-1}$  como carregador e a  $2,5 \text{ l min}^{-1}$  como gás para permeação de umidade.

## 2.2 Reagentes e soluções

### 2.2.1 Descontaminação dos materiais

Uma sala limpa projetada para atender ISO Classe 7 de limpeza (Vide ISO 14644-1 “Classification of Air Cleanliness”), que corresponde à antiga Classe 1000 de limpeza foi utilizada para a descontaminação do material e para o preparo das amostras e soluções de trabalho. Nesta sala o ar é constantemente recirculado passando por um sistema de filtração com filtros HEPA (Veco, Campinas, SP, Brasil). A sala possui um transdutor de pressão que garante pressão positiva no seu interior, impedindo a contaminação pelo ar externo não filtrado.

### 2.2.2 Preparo de soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água de alta pureza com resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm, obtida pelo sistema Milli-Q<sup>®</sup> Plus (Milipore, Bedford, MA, USA). Esse sistema contém três colunas de purificação contendo carvão ativo, resina de troca iônica mista e mistura extratora Organex-Q<sup>®</sup>.

Os ácidos concentrados nítrico e clorídrico (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) foram destilados em temperaturas inferiores às de ebulição, empregando-se destilador de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha).

Utilizou-se solução estoque de 1000 mg l<sup>-1</sup> As(V): Reagente Tritisol<sup>®</sup> Merck de As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contendo 1,000 ± 0,002g As em água foi transferido para balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com água desionizada do sistema Milli-Q. A partir dessa solução foram feitas diluições apropriadas em 0,1% v/v HNO<sub>3</sub> e 1% v/v HCl para a construção das curvas analíticas de calibração.

Para o estudo de interferentes prepararam-se soluções estoque em 0,1% v/v HNO<sub>3</sub>, contendo:

- 2000 mg l<sup>-1</sup> Na a partir de NaCl (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l<sup>-1</sup> K a partir de KCl (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l<sup>-1</sup> Ca a partir de CaCO<sub>3</sub> (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l<sup>-1</sup> Mg a partir de MgO<sub>2</sub> (Johnson Matthey Chemicals)

Para o revestimento da superfície dos filamentos de tungstênio com 1000  $\mu$ g de Ir ou Rh, empregou-se solução 5,0 g l<sup>-1</sup> Ir preparada pela dissolução de 77,77 mg de IrCl<sub>3</sub> em 10 ml de solução aquosa 4% v/v HCl, solução 5,0 g l<sup>-1</sup> Rh preparada

pela dissolução de 101,67 mg de  $\text{RhCl}_3$  (Johnson Matthey, Royston, Herts, UK) em 10 ml de solução aquosa 4% v/v HCl.

As seguintes soluções foram utilizadas para determinação de As por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos para avaliar a exatidão do método proposto:

- 33% v/v HCl

-solução 1,3% m/v de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) estabilizada em 0,1 mol  $\text{l}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH), preparada diariamente.

-solução de 50% m/v de iodeto de potássio (KI) e 10% m/v de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), preparada diariamente.

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno (*Nalgene*<sup>®</sup>).

As pesagens dos sais foram feitas em balança Mettler modelo AE 100 (Greifensee, Suíça) e AND modelo GH-202 (Tokyo, Japão) com precisão de décimo de miligrama.

### 2.2.3 Amostras

Para avaliar a exatidão do método proposto, através da comparação com o método de geração de hidretos realizado no espectrômetro de fluorescência atômica, foram analisadas amostras de águas cedidas pelo Professor Dr. Carlos Roberto Bellato do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

As amostras foram coletadas em diversos pontos na cidade de Ouro Preto-MG no dia 03/06/2008, acidificadas em HCl concentrado, promovendo um pH menor que 2, para evitar adsorção de arsênio nas paredes internas do frasco e mantidas sobre refrigeração a 4 °C.

As amostras foram acidificadas em 33% v/v HCl, quando analisadas por espectrometria de fluorescência atômica e as soluções-padrão para a curva analítica de calibração foram preparadas em 33% v/v HCl no intervalo entre 0 e 25  $\mu\text{g l}^{-1}$  As. No método proposto por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio as amostras foram acidificadas em 1% v/v HCl e as soluções-padrão foram preparadas em 1% v/v HCl no intervalo entre 0 e 25  $\mu\text{g l}^{-1}$  As, injetando-se 20  $\mu\text{l}$ .

### 2.3 Procedimento Experimental

Os parâmetros instrumentais utilizados para a obtenção dos sinais analíticos de arsênio estão apresentados na Tabela 2:

**Tabela 2.** Parâmetros instrumentais para medidas de absorção atômica de arsênio.

Parâmetro	Condição
Comprimento de onda (nm)	197,3
Corrente da lâmpada (mA)	10
Largura da fenda (nm)	0,5
Corretor de fundo	não

#### 2.3.1 Programa de aquecimento do filamento de tungstênio

Um programa de aquecimento para atomizadores eletrotérmicos é constituído por três etapas principais: secagem, pirólise e atomização. O programa de aquecimento utilizado para a atomização de As com o filamento de tungstênio está apresentado na Tabela 3. Este programa foi desenvolvido com base nas curvas de pirólise e atomização do As.



Utilizando-se um amostrador automático Varian, depositava-se uma alíquota de 20 µl da solução sobre a superfície do filamento e quando o braço do amostrador retornava à posição de repouso, iniciava-se o programa de aquecimento do filamento.

**Tabela 3:** Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 20 µl da solução.

<b>Etapa</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Leitura</b>
Secagem	0,65	10	não
	0,60	60	não
Pirólise	X	5	não
Atomização	Y	1	sim

### 2.3.2 Curvas de temperatura pirólise e de atomização

Com as curvas de pirólise e de atomização pode-se avaliar o efeito da temperatura do filamento de tungstênio na atomização do arsênio.

Para a construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização utilizou-se uma solução de 100 µg l<sup>-1</sup> As em 0,1% v/v HNO<sub>3</sub>. As curvas de temperatura de pirólise foram construídas fixando-se a diferença de potencial aplicada no filamento na etapa de atomização em 7,0 V (2356 °C) durante 1s e variando-se a diferença de potencial de 0,5 V (468 °C) a 4,0 V (1838 °C) durante 5 s para cada ddp aplicada na etapa de pirólise. Após a definição da 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 5 V (2027 °C) e 14 V (2894 °C).

### 2.3.3 Programa de redução térmica para modificadores químicos

O uso de modificador químico (irídio ou ródio) foi proposto no presente trabalho com a finalidade de tornar o analito menos volátil e, se possível, melhorar a sensibilidade do método.

A escolha da quantidade de 1000 µg de revestimento permanente baseou-se na verificação da possibilidade de aumentar a vida útil do filamento, além de promover a estabilização térmica do analito, pela presença do modificador em excesso, aumentando a eficiência do método.

O revestimento do atomizador com Rh ou Ir foi feito através da deposição de 10 alíquotas de 20 µl de solução contendo 5,0 g l<sup>-1</sup> de Rh ou Ir (massa total = 1000 µg). Após a adição de cada alíquota de 20 µl, aplicou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Programa de aquecimento utilizado para a deposição térmica de Rh ou Ir sobre a superfície do filamento de tungstênio

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	DDP (V)
Secagem	120	100	0,6
Pré-redução	1400	20	2,0
Redução	2030	5	5,0

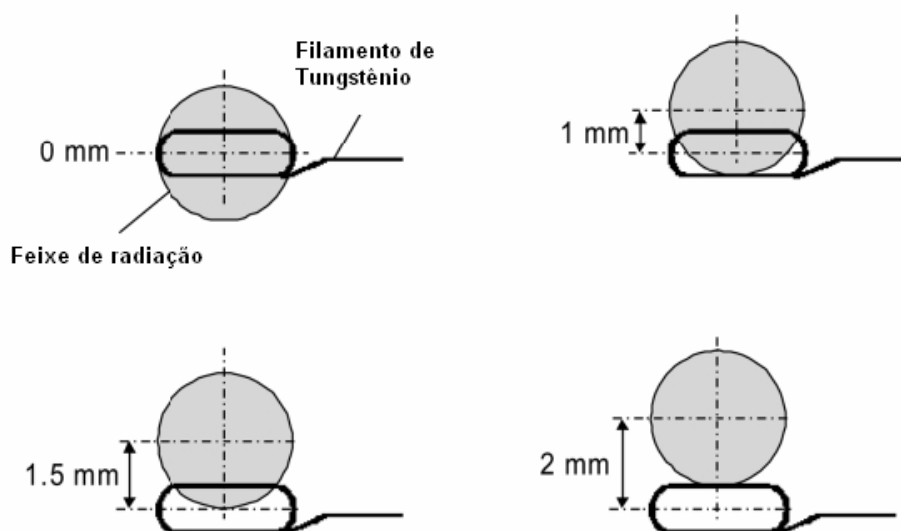
### 2.3.4 Influência da altura de observação na atomização do analito

Para o estudo da altura de observação, o posicionamento do forno com o filamento, em relação ao feixe de radiação, pode ser ajustado horizontalmente e

verticalmente com o sistema original do espectrômetro. Quando a radiação incidente passar pelo centro do filamento de tungstênio tem-se a altura correspondente a 0 mm.

Para a realização das medidas dos sinais analíticos foram utilizadas as alturas de 0, 1,0, 1,5 e 2,0 mm, sempre tomando como referência o centro do feixe de radiação (0 mm), como mostra a Figura 3.

O estudo das alturas de observação foi realizado através das medidas de absorvância do branco instrumental e de uma solução contendo  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ , injetando-se 20  $\mu\text{l}$ .



**Figura 3.** Altura de observação do feixe de radiação

### 2.3.5 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. Essa propriedade é freqüentemente utilizada para eliminar flutuações indesejáveis.

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:

$$\frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_N}{N}; \quad (\text{equação 1})$$

$$\frac{Y_2 + Y_3 + \dots + Y_{N+1}}{N}; \quad (\text{equação 2})$$

$$\frac{Y_3 + Y_4 + \dots + Y_{N+2}}{N}; \dots \quad (\text{equação 3})$$

As somas dos numeradores das equações 1, 2 e 3 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 determinou-se a taxa de aquisição dos sinais transientes. A freqüência é definida pela equação 4:

$$f = \frac{1}{T} \quad (\text{equação 4})$$

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

Como a frequência 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<sup>®</sup>. Foram utilizadas médias de ordem 3, 5, 7 e 9.

### **2.3.6 Efeito de interferentes**

Foram avaliados os efeitos causados por sódio, potássio, cálcio e magnésio e a mistura desses interferentes nas concentrações de 10, 100 e 1000  $\mu\text{g l}^{-1}$  (0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ ).

Foi realizada a injeção de 10  $\mu\text{l}$  da solução contendo 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  As e 10  $\mu\text{l}$  da solução contendo o interferente, totalizando um volume de 20  $\mu\text{l}$ .

Os interferentes foram avaliados na presença de Ir como modificador permanente, altura de observação de 2 mm com fenda de 0,5 nm, comprimento de onda de 197,3 nm, corrente da lâmpada de 10 mA, temperatura de pirólise de 1718 °C (3,2 V) e temperatura de atomização de 2750 °C (11,0 V) conforme o programa de aquecimento da Tabela 3.

### 2.3.7 Características analíticas

Em química analítica, a validação é um processo que estabelece as características de desempenho e as limitações de um método analítico, permitindo identificar quais são os fatores que podem afetar as características de desempenho. Assim, o processo de validação estabelecerá quais são os analitos que poderão ser determinados, especificando-se a matriz e a presença de interferências. Além disso, nas condições estabelecidas, é possível prever quais serão os níveis de precisão e exatidão alcançados.

A determinação da concentração de As nas amostras foi obtida através da realização de medidas em triplicata, possibilitando-se a obtenção da repetibilidade das medidas. A média de todos os resultados obtidos foi calculada através da equação 5:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{equação 5})$$

onde  $\bar{x}$  é a média das medidas obtidas com a amostra,  $x_i$  é um dos valores das  $n$  repetições realizadas.

Para determinar a incerteza das medidas, utilizou-se a estimativa do desvio-padrão, que é a medida de dispersão mais empregada. Para todas as determinações efetuadas neste trabalho, como construção das curvas analíticas de calibração, estudo de interferentes e análise das amostras de águas, os resultados foram obtidos em triplicatas e a estimativa do desvio padrão foi então calculada.

A estimativa do desvio-padrão baseia-se nos desvios em torno da média aritmética e é calculada 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  $n$  e  $\bar{x}$  representa a média aritmética dos  $n$  resultados considerados.

O limite de detecção foi calculado utilizando-se a equação 7 (sugerida pelas normas da IUPAC):

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

onde  $s_B$  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. Utilizou-se como “branco” uma solução 0,1% v/v HNO<sub>3</sub>, injetando-se 20 µl no filamento modificado com Ir.

Calculou-se o limite de detecção instrumental ( $LD_{inst}$ ) utilizando-se a equação 8 (sugerida pelas normas da IUPAC):

$$LD_{inst} = \bar{x}B + k \cdot s_B \quad (\text{equação 8})$$

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

A massa característica ( $m_0$ ) foi calculada utilizando-se a equação 9:

$$m_0 = \frac{c \times v \times 0,0044}{Abs} \quad (\text{equação 9})$$

onde  $m_0$  é a massa característica,  $c$  é a concentração do padrão,  $v$  é o volume injetado da amostra e  $Abs$  é o valor da absorbância para leituras em altura de pico.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Programas de aquecimento do filamento de tungstênio

Neste trabalho foram avaliados dois programas de aquecimento para a determinação de As por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: programa de aquecimento com rampa de tensão invertida (com diminuição gradativa da tensão aplicada), para a obtenção da temperatura de secagem aproximadamente constante, e programa de aquecimento com temperatura de secagem variável (com tensão aplicada de maneira constante).

Oliveira et al. (2000) 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. Verificaram que a utilização do programa de aquecimento com temperatura de secagem variável não era recomendada para o Cd, devido à perda de sensibilidade causada pela volatilização do analito. O Pb, mesmo apresentando características voláteis, não apresentou perda de sensibilidade. Para elementos menos voláteis, como Al e Cr, qualquer um dos programas de aquecimento testados foi empregado sem comprometer a sensibilidade.

Apesar de o As ser um elemento volátil, verificou-se que não houve perda de sensibilidade ao se aplicar o programa de temperatura de secagem variável. Portanto, qualquer um dos programas de aquecimento pode ser empregado para a determinação de As em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio, sem que ocorram perdas do analito. Isto

pode ser explicado pela formação de precursores atômicos mais estáveis com a modificação química permanente, que foi utilizada no decorrer deste trabalho.

Os dois programas de aquecimento foram estudados depositando-se 10 µL de uma solução de 100 µg l<sup>-1</sup> As em 0,1% v/v HNO<sub>3</sub> sobre filamento tratado com 1000 µg Rh, e são descritos nas Tabelas 5 e 6:

**Tabela 5:** Programa de aquecimento com temperatura de secagem constante, (conforme OLIVEIRA et al., 2000).

Etapa	Tempo (s)	Tensão Aplicada (V)	Leitura
secagem	10	0,70	não
secagem	5	0,65	não
secagem	5	0,60	não
secagem	5	0,50	não
secagem	5	0,40	não
secagem	5	0,30	não
pirólise	5	X <sup>a</sup>	não
atomização	1	Y <sup>b</sup>	sim

<sup>a</sup> Etapa de pirólise: variável para obtenção da curva de pirólise

<sup>b</sup> Etapa de atomização: variável para obtenção da curva de atomização

**Tabela 6:** Programa de aquecimento com temperatura de secagem variável.

Etapa	Tempo (s)	Tensão Aplicada (V)	Leitura
Secagem	10	0,65	Não
Secagem	30	0,60	Não
Pirólise	5	X <sup>a</sup>	Não
Atomização	1	Y <sup>b</sup>	Sim

<sup>a</sup> Etapa de pirólise: variável para obtenção da curva de pirólise

<sup>b</sup> Etapa de atomização: variável para obtenção da curva de atomização

### 3.2 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização de arsênio

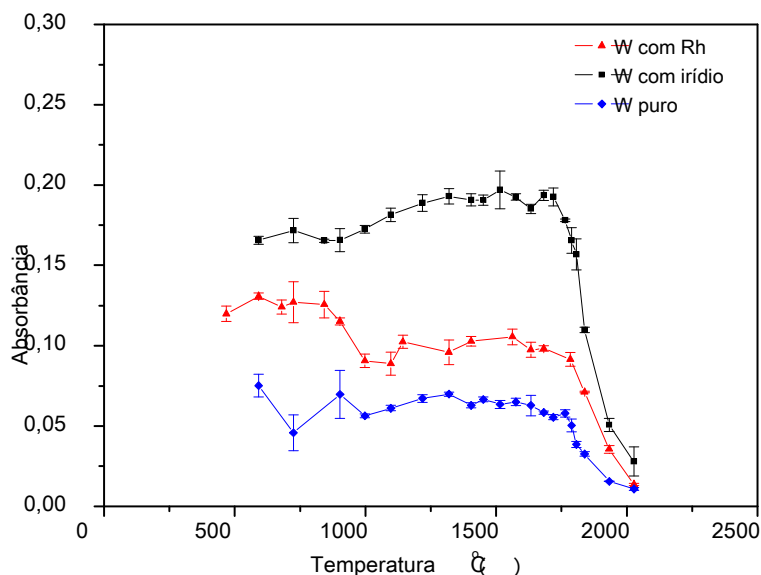
Obtiveram-se curvas de temperatura de pirólise de arsênio, injetando-se 20  $\mu\text{l}$  de uma solução 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  As (0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ ) sobre a superfície do filamento sem modificação química e com os modificadores químicos permanentes Rh ou Ir, utilizando-se o programa de aquecimento mostrado na Tabela 3.

Observa-se que, até aproximadamente 1700  $^{\circ}\text{C}$ , o As é estável termicamente (Figura 4). Nota-se, ainda, que quando o filamento é modificado quimicamente ocorre um considerável aumento na sensibilidade, observando-se sinais de absorvância 3 e 2 vezes maiores, quando foram utilizados Ir e Rh, como modificadores químicos, respectivamente (Tabela 7).

**Tabela 7:** Medidas de absorvâncias referentes à atomização de 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  As com o filamento sem revestimento, revestido com Rh ou com Ir. Volume injetado= 20 $\mu\text{l}$ . Incertezas são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão das medidas (n=3).

Filamento de tungstênio	Absorvância
	$T_{\text{atomização}} = 2356 \text{ }^{\circ}\text{C} (7 \text{ V})$
Sem modificação química	0,056 $\pm$ 0,002
Com modificador permanente Rh	0,092 $\pm$ 0,004
Com modificador permanente Ir	0,193 $\pm$ 0,005

Souza (2005) também observou um aumento na sensibilidade do sinal analítico com a utilização de Ir e Rh como modificadores. De acordo com o autor, houve um aumento de, pelo menos, 2 vezes na sensibilidade quando o arsênio foi atomizado no filamento modificado quimicamente.



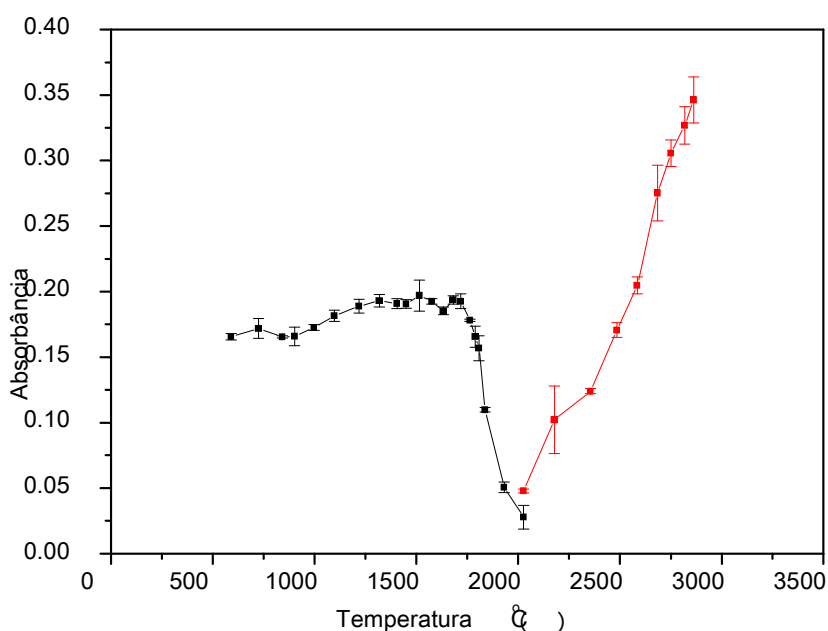
**Figura 4.** Curvas de temperatura de pirólise para  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1 % v/v  $\text{HNO}_3$  na ausência e na presença de Rh ou Ir. Volume injetado = 20  $\mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2356 \text{ }^\circ\text{C}$  (7 V). Barras de incerteza correspondem a  $\pm 1$  desvio-padrão das medidas ( $n=3$ ).

A temperatura ótima de pirólise foi de  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  (3,2 V), máxima temperatura em que a amostra pode ser pré-tratada termicamente sem que ocorram perdas do analito, sendo possível a separação de alguns constituintes com menor estabilidade térmica que podem interferir no processo de atomização.

Após a escolha do modificador químico permanente Ir e a temperatura ótima de pirólise, definiu-se a temperatura ótima de atomização, que corresponde à condição máxima de sensibilidade, mostrada na Figura 5.

Os sinais de absorção atômica para o As são semelhantes a  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  (11 V),  $2780 \text{ }^\circ\text{C}$  (12 V) e  $2840 \text{ }^\circ\text{C}$  (13 V). Sabendo-se que o ponto de fusão do Ir é de  $2410 \text{ }^\circ\text{C}$  (WEAST, 1969) poder-se-ia suspeitar que a atomização em temperaturas superiores a este valor, poderiam causar alterações no revestimento. Não obstante,

observa-se que não houve mudança significativa na repetibilidade das medidas, tomando-se por base as incertezas dos valores de absorbância nas temperaturas citadas. Optou-se por utilizar a temperatura de atomização de 2700 °C (11 V), considerando-se a sensibilidade nesta condição e a possibilidade de maior vida útil do atomizador. Somente para informação, o ponto de ebulição do Ir é de 4527 °C (WEAST, 1969).

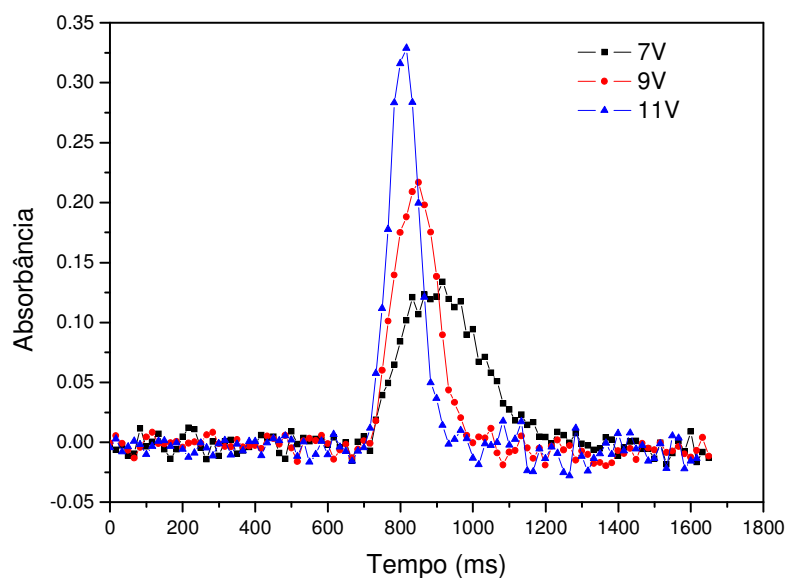


**Figura 5.** Curvas de temperatura de pirólise (atomização a 2700 °C) e de atomização (pirólise a 1700 °C) para  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$  na presença de Ir. Volume injetado: 20  $\mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm. Barras de incerteza equivalem a  $\pm 1$  desvio-padrão das medidas ( $n=3$ ).

É possível utilizar temperaturas mais baixas na atomização do arsênio, porém deve-se levar em consideração a sensibilidade obtida em cada temperatura. Quando se eleva a temperatura de 2580 °C (9 V) para 2700 °C (11 V), observa-se um aumento do sinal analítico em 50%. Isto pode ser explicado, uma vez que quanto maior a ddp aplicada, maior será a potência aplicada e maior será a taxa de aquecimento (equação 10).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{m.c} \quad (\text{equação 10})$$

onde,  $dT/dt$  é a taxa de aquecimento,  $P$  é potência,  $m$  é a massa do atomizador e  $c$  é o calor específico do tungstênio. Considerando-se que a massa de um filamento de tungstênio é de aproximadamente 0,10 g e que o calor específico do tungstênio é igual a  $0,133 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , as taxas de aquecimento podem ser estimadas, conhecendo-se a potência associada a cada ddp aplicada, uma vez que a corrente é mantida em 10 A. Assim, para tensões entre 7 e 11 V, as taxas de aquecimento variam entre 5,3 e 8,3  $\text{K ms}^{-1}$ . Com o aumento da taxa de aquecimento, a intensidade do sinal transiente é maior e a duração do sinal é menor (Figura 6).



**Figura 6.** Sinais transientes de  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$  na presença de Ir em diferentes taxas de aquecimento:  $5,3 \text{ K ms}^{-1}$  ( $T_{\text{atom}} 2350 \text{ }^\circ\text{C}$  ou 7 V),  $6,8 \text{ K ms}^{-1}$  ( $T_{\text{atom}} 2580 \text{ }^\circ\text{C}$  ou 9 V e  $8,3 \text{ K ms}^{-1}$  ( $T_{\text{atom}} 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  ou 11 V). Volume injetado =  $20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{pirólise}} = 2350 \text{ }^\circ\text{C}$  (7 V).

A temperatura de atomização do As de  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  é a temperatura na superfície do filamento de tungstênio. Segundo o trabalho de QUEIROZ et al. (2002), estima-se que a temperatura na fase gasosa esteja em torno de  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Utilizando-se esta temperatura de atomização foi possível realizar mais de 150 ciclos de aquecimento com um único filamento.

### 3.3 Influência da altura de observação na atomização do analito

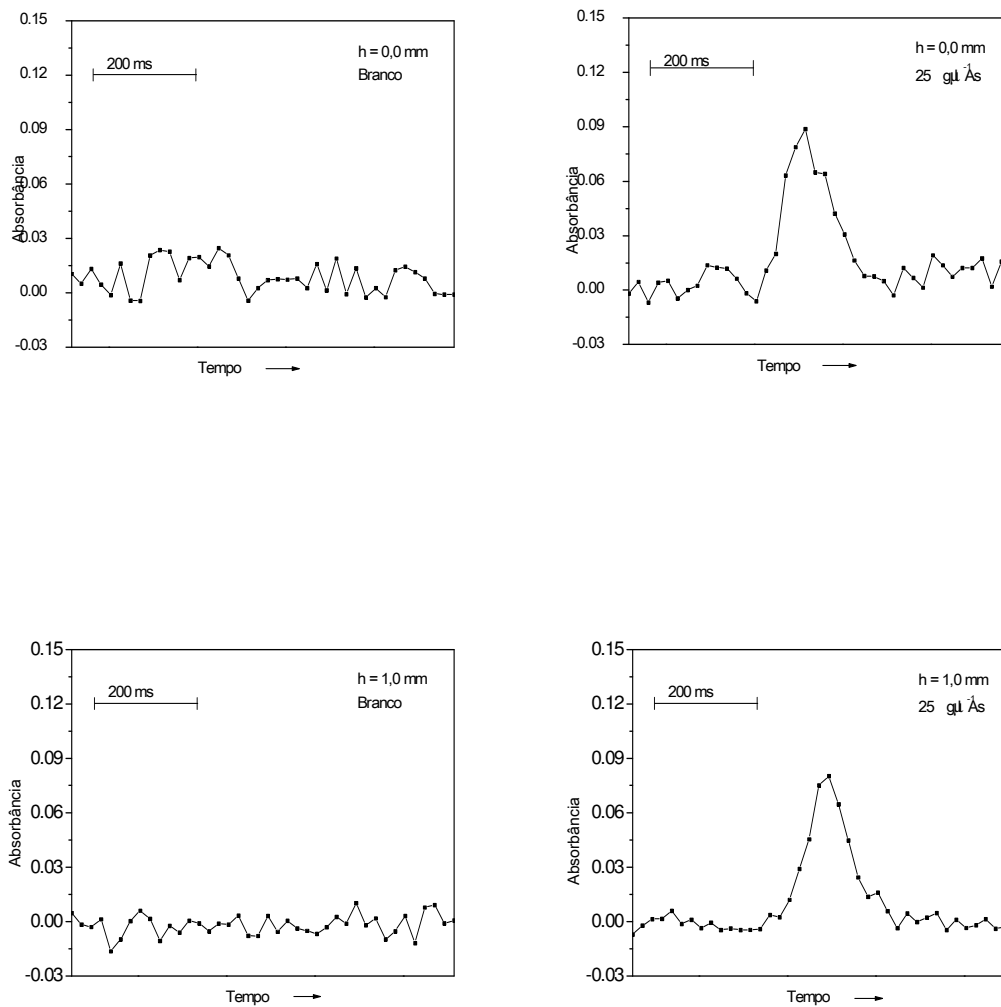
A altura de observação é um parâmetro importante na atomização dos analitos, devendo ser avaliada experimentalmente para uma melhor compreensão dos processos de atomização.

Uma das características importantes na atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio é a taxa de aquecimento, a qual proporciona sinais transientes de curta duração (200 - 500 ms) e um acentuado gradiente na fase gasosa. Este gradiente de temperatura na fase gasosa pode proporcionar a ocorrência de processos de recombinação entre o analito e os possíveis interferentes.

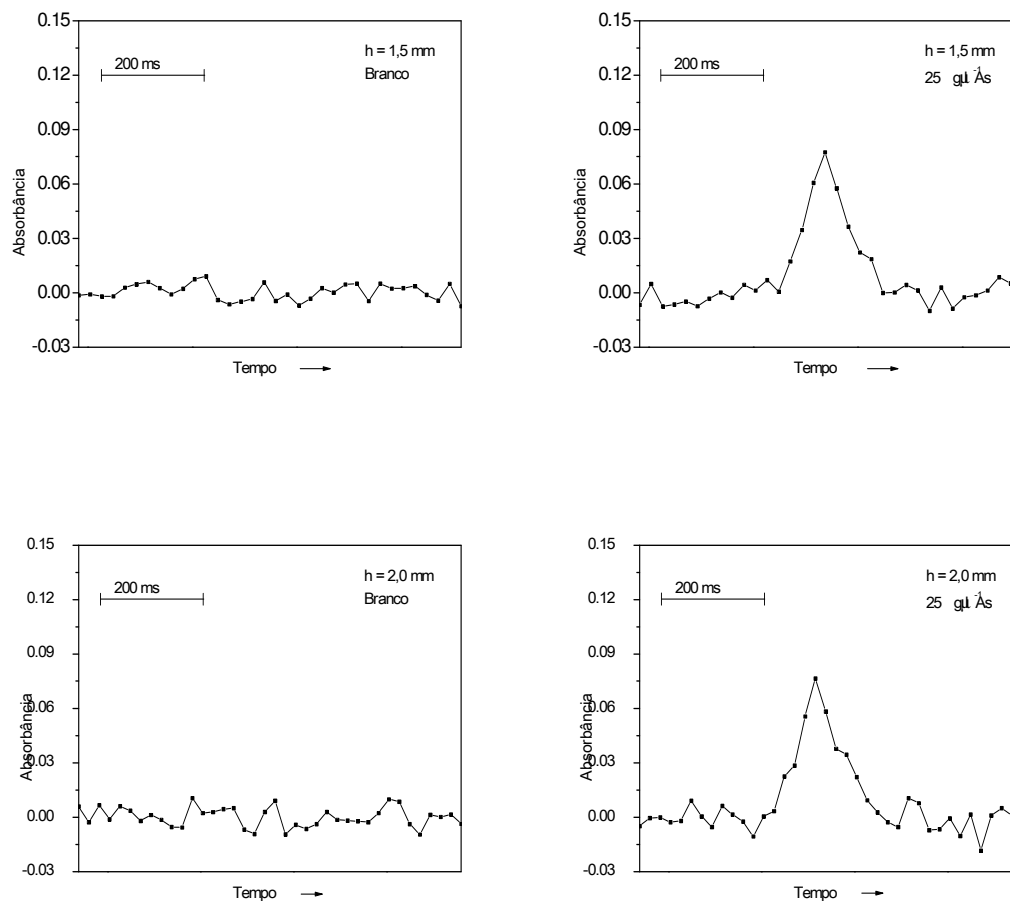
Devido ao ambiente não isotérmico no forno com filamento de tungstênio, o intervalo de tempo entre o instante da volatilização do analito na superfície do filamento e o instante da medida do sinal transiente deverá ser o menor possível, minimizando, desta forma, a ocorrência de processos de recombinação e uma diminuição do sinal analítico. Como consequência, os sinais de absorção atômica são dependentes da altura de observação. Deve-se considerar, também, que quanto maior a altura de observação, maior a dispersão (diluição) da nuvem atômica.

As Figuras 7 e 8 mostram o efeito da altura de observação no branco instrumental após atomização de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1 %  $\text{HNO}_3$  (volume injetado = 20  $\mu\text{l}$ ). A medida do branco instrumental foi realizada durante o aquecimento do filamento na etapa de atomização e nenhuma solução foi depositada sobre o filamento. Neste estudo, utilizou-se temperatura de atomização de 2700 °C (11,0 V) e temperatura de pirólise de 1718 °C (3,2 V).





**Figura 7.** Sinais de absorção atômica da solução do branco e de  $25,0 \mu\text{g l}^{-1}$  As posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Volume injetado=  $20 \mu\text{l}$ .  $T_{\text{pirólise}}= 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{atomização}}= 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 8.** Sinais de absorção atômica na ausência e na presença de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As posicionando-se a superfície superior do filamento a 1,5 mm e a 2,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Volume injetado=20  $\mu\text{l}$ .  $T_{\text{pirólise}}= 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{atomização}}= 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O instrumento utilizado no trabalho foi adaptado para o uso com filamento de tungstênio. Desta forma, não foi possível controlar exatamente o mesmo intervalo de tempo para o aparecimento do sinal de absorção atômica do analito e do ruído instrumental, uma vez que o software não era apropriado para medida dos sinais transientes da ordem de 200 ms. Utilizou-se, então, um intervalo de tempo maior do

que o necessário, da ordem de 600 ms e a razão sinal/ruído foi calculada em relação ao ruído neste intervalo de tempo.

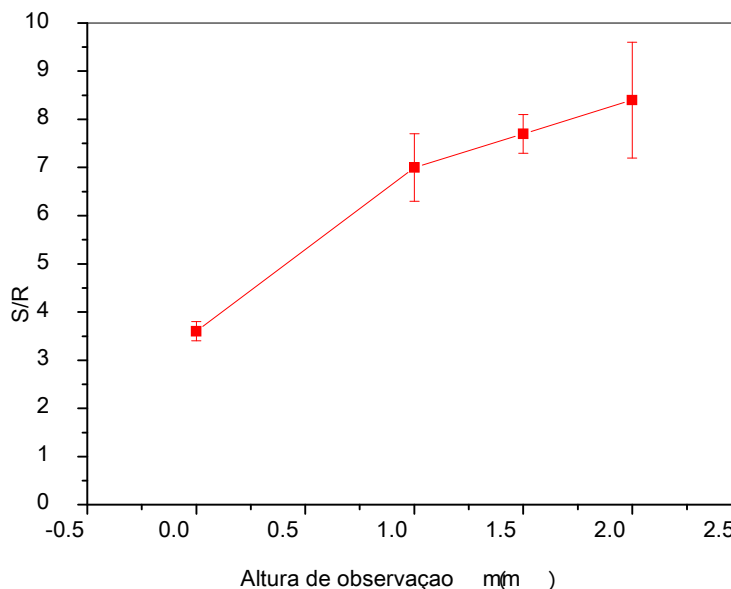
Na Figura 7 nota-se que os sinais do branco instrumental são maiores quando o filamento está no centro (0 mm) do feixe de radiação. Nesta situação, obteve-se o maior sinal de absorção atômica para a solução de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$ , mas a decisão sobre a altura de observação mais apropriada foi feita com base nos valores da razão sinal/ruído nas quatro alturas de observação estudadas (Tabela 8).

**Tabela 8:** Valores da razão sinal/ruído em diferentes alturas de observação

Altura (mm)	Concentração ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Absorbância	Razão Sinal/Ruído
0,0	branco instrumental	0,025	3,6
	25	0,089	
1,0	branco instrumental	0,012	6,7
	25	0,080	
1,5	branco instrumental	0,010	7,7
	25	0,077	
2,0	branco instrumental	0,009	8,4
	25	0,076	

Nota-se que na altura 0 mm a razão sinal/ruído é praticamente 2,5 vezes menor que na altura 2 mm. A influência da emissão de radiação eletromagnética proveniente do filamento de tungstênio durante a etapa de atomização do arsênio representa um fator limitante. A região apropriada para observação dos sinais transientes foi selecionada de acordo com a diminuição do ruído gerado pela emissão do filamento (maior estabilização da linha de base).

A Figura 9 mostra a variação da razão sinal-ruído com a altura de observação. Neste caso, pode-se observar que apenas na altura 0 mm ocorreu uma diferença significativa.

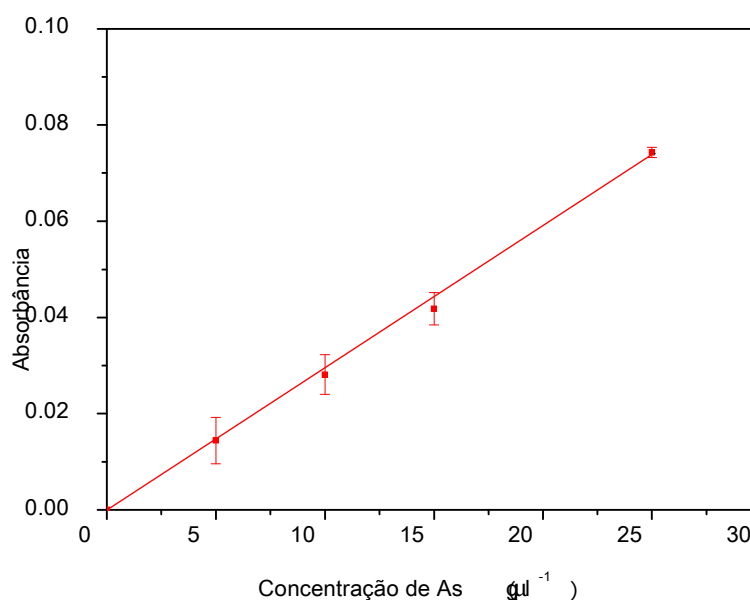


**Figura 9.** Razão sinal-ruído posicionando-se o filamento no centro (0 mm), 1, 1,5 e 2,0 mm abaixo do centro do feixe de radiação. Solução de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1 %  $\text{HNO}_3$ . Volume injetado=20  $\mu\text{l}$ .  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1718 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

Queiroz et al. (2002) estudaram como varia a temperatura na fase gasosa nas vizinhanças do atomizador, calculada pelo método das duas linhas do estanho, aplicando-se uma temperatura de  $2690 \text{ }^\circ\text{C}$  (12 V) no filamento de tungstênio. Os autores observaram que na altura 0 mm a temperatura média da fase gasosa em torno da superfície do filamento do filamento foi de  $1925 \text{ }^\circ\text{C}$ ; mudando-se o volume de observação para 1 e 2 mm acima do centro do filamento, observou-se uma diminuição de 250 e  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Assim, espera-se um gradiente de

aproximadamente 1100 °C com relação à temperatura da superfície do filamento, quando as medidas são realizadas a 2 mm. Porém, para a atomização do arsênio a altura de 2 mm parece não ter sido crítica, em virtude de sua volatilidade ser relativamente alta.

A Figura 10 mostra uma curva analítica de calibração construída com soluções de referência de 0,0 a 25,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ , posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do centro do feixe de radiação.



**Figura 10:** Curva analítica de calibração de As posicionando-se o filamento 2 mm abaixo do feixe de radiação. Volume injetado=20  $\mu\text{l}$ .  $T_{\text{atomização}} = 2700$  °C e  $T_{\text{pirólise}} = 1718$  °C. As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

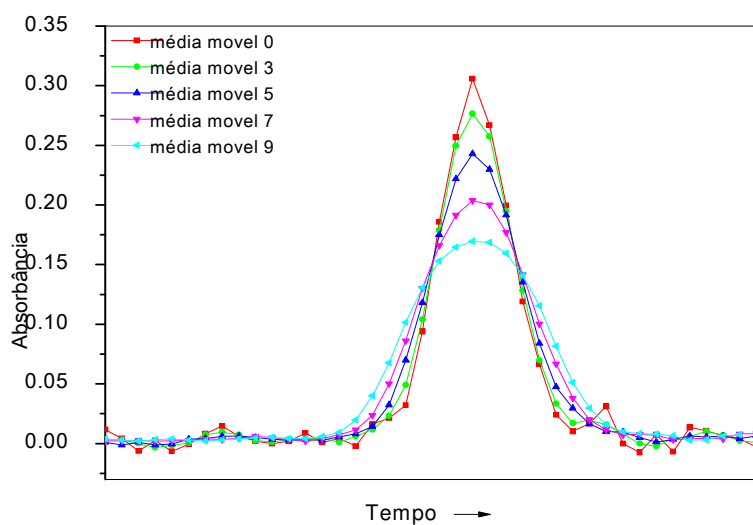
Nestas condições, considerando-se a equação da reta obtida, calculou-se um LD de 6,2  $\mu\text{g l}^{-1}$  As ( $n=20$ ) e massa característica de 29,6 pg. Estes dados serviram como base para estimar o limite de detecção sem nenhum tratamento dos sinais analíticos, o qual será discutido no próximo item.

### 3.4 Utilização do método das médias móveis no tratamento dos sinais transientes gerados na atomização do analito

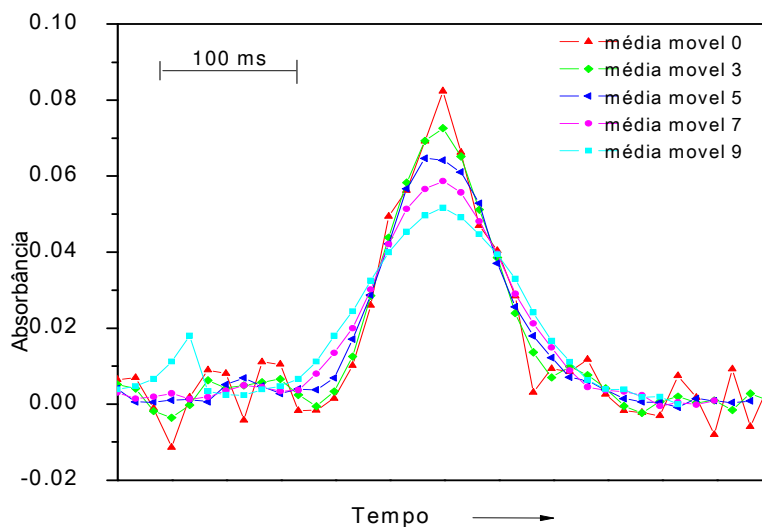
As médias móveis foram utilizadas neste trabalho com o objetivo de diminuir as flutuações da linha de base do branco analítico, do branco instrumental e dos sinais transientes gerados na atomização de arsênio.

Utilizando-se as equações 1, 2 e 3 em uma planilha do Microsoft Excel<sup>®</sup>, o método foi aplicado à um conjunto de 100 números que correspondem aos pontos dos sinais transientes registrados a cada 16,66 ms. Foram utilizadas as médias móveis de ordem 3, 5, 7 e 9.

As Figuras 11 e 12 mostram os sinais de absorção atômica de 100 e 25  $\mu\text{g l}^{-1}$  As, aplicando-se o método das médias móveis com o filamento na posição 2 mm.



**Figura 11.** Sinais de absorção atômica de 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  As aplicando-se o método das médias móveis.  $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1710 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 12.** Sinais de absorção atômica de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As aplicando-se o método das médias móveis.  $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1710 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

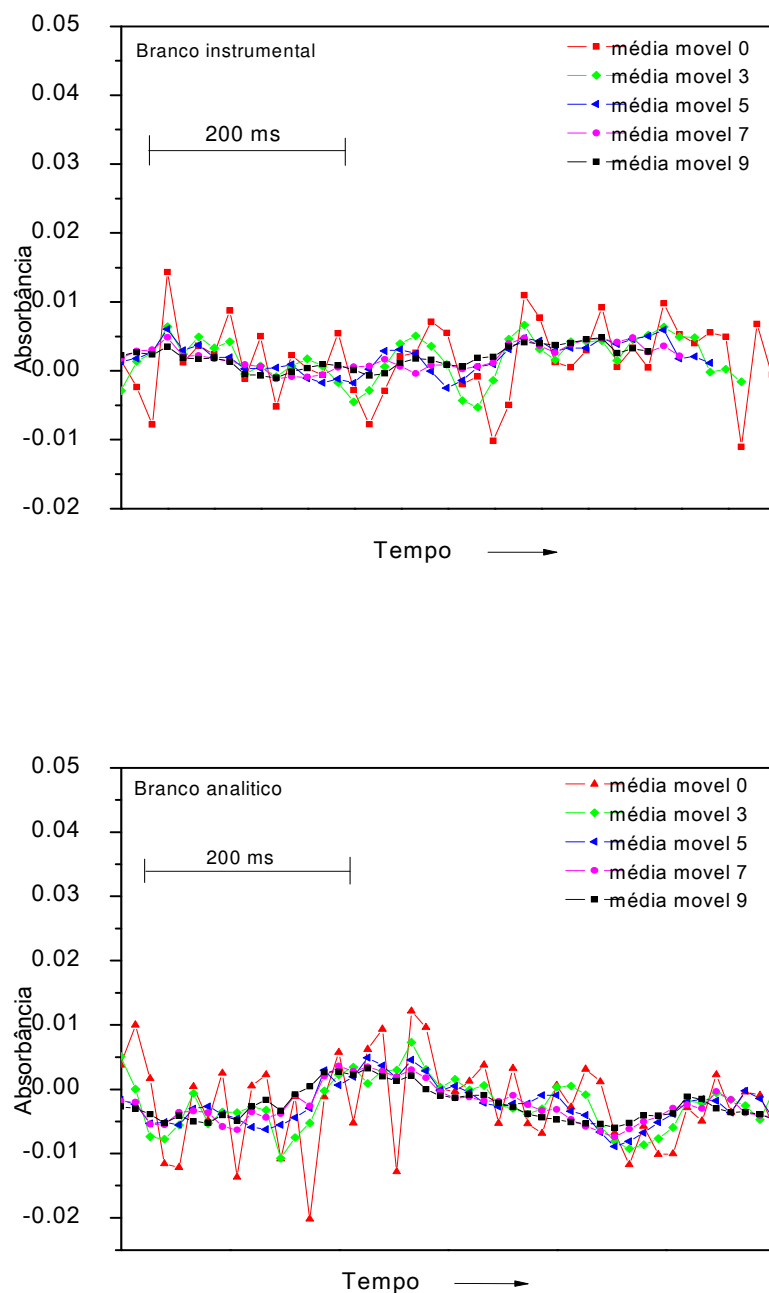
Observando-se as figuras 11 e 12 nota-se que ocorre um alargamento do sinal analítico e, conseqüentemente, um aumento do tempo de duração do sinal transiente, proporcional ao fator utilizado na aplicação das médias móveis. Isto ocorre, pois, ao se aplicar o método ocorre uma atenuação das flutuações do sinal. 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.

Deve-se ressaltar que o sistema de aquisição de dados não opera em perfeito sincronismo com o programa de aquecimento do sistema de atomização. Assumiu-se, então, que o sinal máximo do ruído e o sinal máximo de absorbância devido ao analito eram coincidentes e estavam dentro das janelas temporais mostradas na Figura 13.

Na Figura 13 pode-se notar que ocorre uma acentuada diminuição do ruído aplicando-se médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9. Este comportamento era esperado, pois as médias móveis reduzem o total da variação em um conjunto de dados.

Os limites de detecção foram calculados nas piores condições da razão sinal/ruído, ou seja, a flutuação da linha de base utilizada no cálculo do LD pode ser maior do que em outras condições reais de análise.





**Figura 13.** Sinais transientes do branco instrumental e do branco analítico aplicando-se o método das médias móveis.  $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm = 2,0 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1718 \text{ }^\circ\text{C}$ .

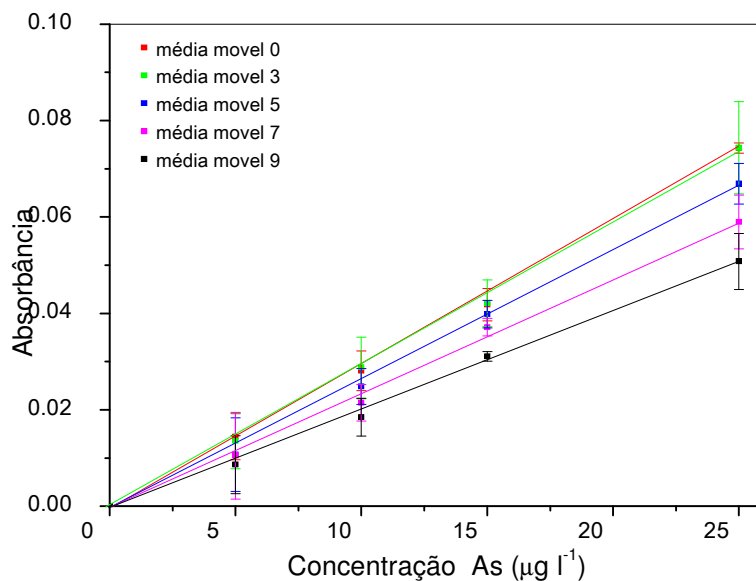
A Tabela 9 mostra a duração dos sinais transientes e as absorvâncias em altura de pico, após a aplicação das médias móveis nos sinais de absorção atômica de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As. Os valores colocados entre parênteses correspondem aos sinais transientes de absorção atômica sem aplicação de médias móveis.

**Tabela 9:** Duração dos sinais transientes de absorção atômica de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As e valores de absorvância aplicando-se o método das médias móveis.

Médias Móveis	Tempo (ms)	Absorvância
0	280	0,085 (100 %)
3	300	0,080 (94 %)
5	315	0,071 (84 %)
7	350	0,061 (72 %)
9	380	0,053 (62 %)

Observa-se uma pequena diminuição no sinal analítico de absorção atômica após a aplicação da média móvel 3 (apenas 6%) porém, aplicando-se média móvel de fator 9 o sinal analítico equivale a 62% do sinal analítico sem média móvel (uma diminuição de 38%).

A Figura 14 mostra as curvas analíticas de calibração obtidas para o arsênio aplicando-se o método das médias móveis com fatores 3, 5, 7 e 9. Na Tabela 10 são apresentados os valores calculados da massa característica ( $m_0$ ), do limite de detecção instrumental ( $LD_{instr}$ ) e do limite de detecção do método ( $LD_{met}$ ), calculados usando as equações 7, 8 e 9.



**Figura 14.** Curvas analíticas de calibração para o As, aplicando-se o método das médias móveis. Volume injetado=20  $\mu\text{l}$ , Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1718\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

Nota-se que, utilizando-se a média móvel de fator 3, obteve-se um menor desvio-padrão das 20 medidas do branco analítico utilizadas no cálculo do  $\text{LD}_{\text{mét}}$  (22 % menor do que com média móvel fator 0), ocorrendo uma acentuada atenuação do ruído sem comprometer a sensibilidade do sinal analítico.

Após a utilização do método das médias móveis com fatores 5, 7 e 9 nos sinais transientes de As, observou-se uma considerável diminuição da sensibilidade, como mostra a Figura 14.

**Tabela 10:** Limites de detecção instrumental ( $LD_{instr}$ ), Limites de detecção do método ( $LD_{met}$ ) e massas características ( $m_0$ ) para o arsênio, aplicando-se o método das médias móveis.

<b>Média Móvel</b>	<b><math>LD_{instr}</math> (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>	<b><math>LD_{met}</math> (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>	<b><math>m_0</math> (pg)</b>
0	6,0	6,2	30
3	4,5	4,8	30
5	4,5	6,0	33
7	4,4	6,2	37
9	4,0	5,9	43

A aplicação do método nas médias proporcionou uma melhora no  $LD_{instr}$  em todas as situações. Ocorreu uma melhora de 36% ao aplicar a média móvel com fator 3, porém não foi observada uma melhora significativa aplicando-se os fatores 5, 7 e 9.

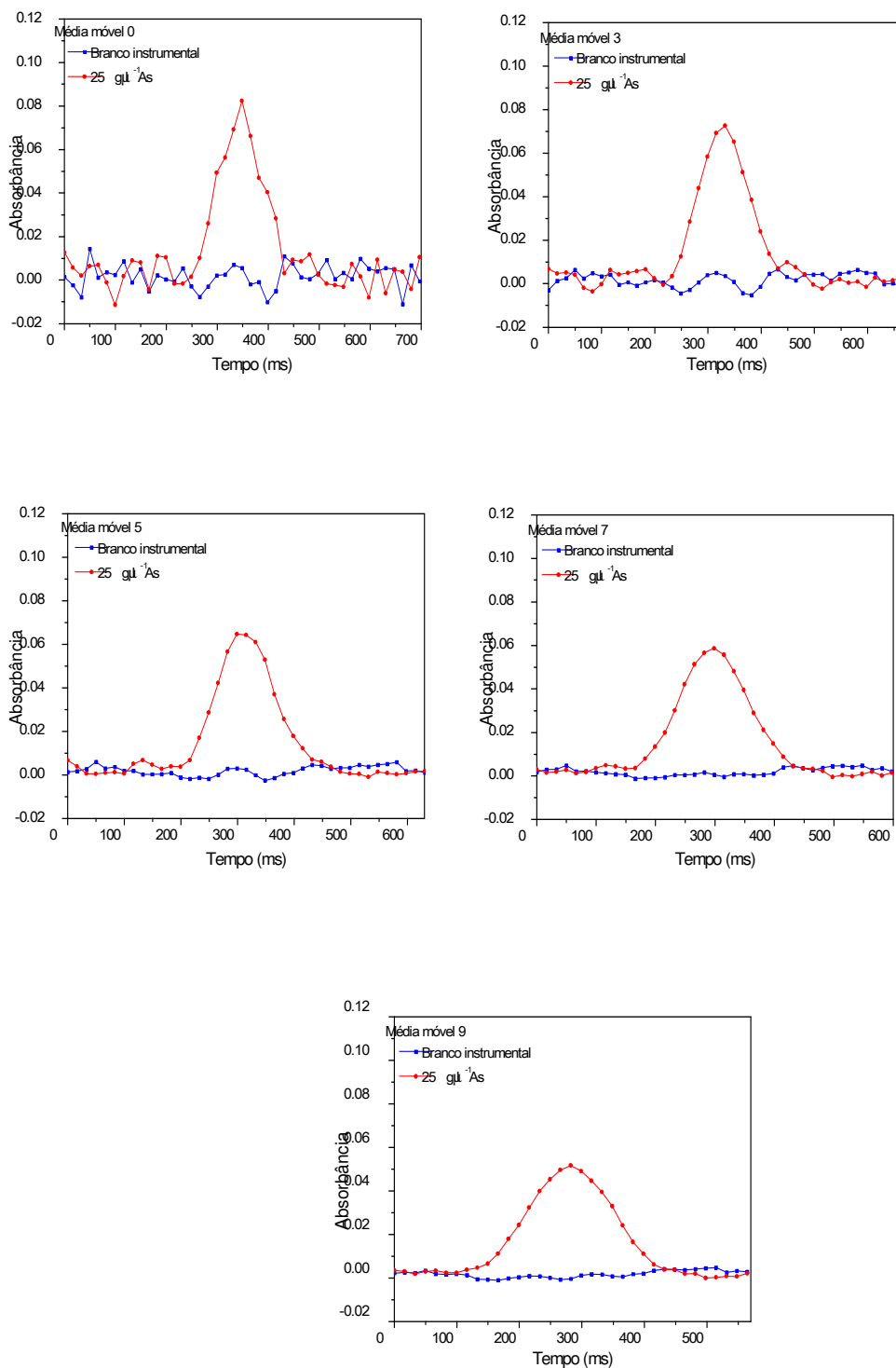
A aplicação do fator 3 também proporcionou uma melhora no  $LD_{met}$  de 22% quando comparado ao LD sem a aplicação de médias móveis. Porém não ocorreu uma melhora com a aplicação dos fatores 5, 7 e 9, uma vez que a atenuação dos sinais transientes de As foi proporcionalmente maior do que a atenuação observada no branco analítico, como pode ser comprovado nas curvas analíticas de calibração mostradas na Figura 14.

Deve-se lembrar que o software do espectrômetro foi desenvolvido para controlar os sistemas de forno de grafite e chama como atomizadores. Portanto, ele apresenta algumas limitações quando se utiliza o filamento de tungstênio como atomizador. A principal limitação está relacionada com a aquisição dos sinais transientes gerados na atomização com o filamento de tungstênio. O software não permite uma adequada sincronização do programa de aquecimento da fonte de alimentação com o programa do espectrômetro.

Os limites de detecção instrumentais ( $LD_{instr}$ ) obtidos podem ser melhorados, considerando-se somente a janela temporal do branco instrumental correspondente ao tempo do sinal transiente. Para a determinação da janela temporal utilizou-se como referência o tempo de duração de um sinal transiente obtido com uma solução de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As sem a aplicação da média móvel. Quando foi aplicado o método das médias móveis utilizou-se o tempo de duração do sinal transiente como referência.

Nos cálculos dos  $LD_{instr}$  realizados inicialmente, considerou-se uma janela temporal de 1600 ms (aproximadamente 100 pontos). Utilizando-se a janela temporal corresponde ao sinal transiente, o tempo do sinal do branco instrumental considerado foi de 250 ms (15 pontos). Na Figura 15 são mostradas as janelas temporais utilizadas para determinar as regiões dos sinais do branco instrumental utilizadas nos cálculos dos  $LD_{instr}$ .

Com a utilização da região do sinal do branco instrumental correspondente à janela temporal do sinal analítico, nota-se que a linha de base apresenta uma menor variação. Com a aplicação das médias móveis nota-se claramente uma considerável melhora na variação dos sinais do branco instrumental. Na Tabela 11, são apresentados os  $LDs_{instr}$  calculados utilizando-se as janelas temporais descritas anteriormente. Comparando-se os  $LDs_{instr}$  obtidos com aqueles calculados anteriormente, observa-se uma substancial melhora.



**Figura 15.** Sinais transientes do branco instrumental e de  $25 \mu\text{g l}^{-1} \text{As}$  aplicando-se o método das médias móveis com fatores variando de 0 a 9.  $V_{\text{injetado}} = 20 \mu\text{l}$ . Altura de observação: 2 mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabela 11:** Limites de detecção instrumentais aplicando-se o método das médias móveis.

Médias Móveis	LD <sub>instr</sub> ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
0	5,3
3	4,4
5	3,7
7	3,2
9	2,9

Para se ter idéia do desempenho do método proposto, o limite de detecção pode ser comparado com aqueles obtidos por outros procedimentos empregando o mesmo filamento de tungstênio (Tabela 12), cabendo recordar que Ribeiro, Arruda e Cadore (2002) e Souza (2005) utilizaram filamento de tungstênio como atomizador eletrotérmico em AAS para determinação de As em águas, utilizando sistemas de injeção em fluxo para a geração de hidretos.

**Tabela 12:** Comparação de limites de detecção de métodos de determinação de As em águas por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio

Método	LD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Freqüência Analítica (Determinações/hora)	Referência
FI-HG AAS	0,11	70	Souza
FI-HG AAS	1,5	60	Ribeiro et al.
WETAAS	3,2	47	Método proposto

Cabe lembrar que Souza (2005) propôs um sistema que também possibilitava a especiação de arsênio inorgânico em águas. Utilizou-se um sistema FI-HGAAS para o estudo de Rh, Ir ou Ru como modificadores químicos permanentes sobre filamento de tungstênio visando ao aprisionamento de hidreto de arsina ( $\text{AsH}_3$ ). Desenvolveu-se um dispositivo automático para coletar hidretos formados diretamente sobre o filamento de tungstênio, possibilitando a concentração da arsina

na superfície do atomizador, o que explica o limite de detecção cerca de 30 vezes melhor que aquele obtido no método direto aqui proposto.

Ribeiro, Arruda e Cadore (2002) também utilizaram um sistema de injeção em fluxo para gerar arsina, mas sem o aprisionamento. Para a atomização de arsina, utilizaram um tubo atomizador de quartzo com um filamento de tungstênio posicionado no seu interior. O hidreto era atomizado diretamente numa região próxima à superfície do filamento de tungstênio que era mantido a 1610 °C.

De qualquer forma, cabe destacar que o método proposto é o mais simples, uma vez que a amostra é depositada diretamente sobre o filamento de tungstênio sem a realização de qualquer pré-tratamento.

### **3.5 Efeito de interferentes**

As interferências na fase condensada podem proporcionar tanto a perda do elemento durante a etapa de pirólise, como a formação de compostos refratários, causando atomização incompleta. Em alguns casos, a presença de concomitantes pode alterar a volatilidade do elemento a ser determinado causando perdas significativas durante a etapa de pirólise. Além disso, a presença de concomitantes pode prejudicar a seletividade espectral, com aumento significativo da absorção de fundo. Sendo assim, é conveniente avaliar a temperatura ótima de pirólise na presença de concomitantes. Deve-se recordar que a temperatura ótima de pirólise foi de aproximadamente 1700 °C (3,2 V), utilizando-se irídio como modificador químico permanente, conforme os resultados descritos no item 3.1.



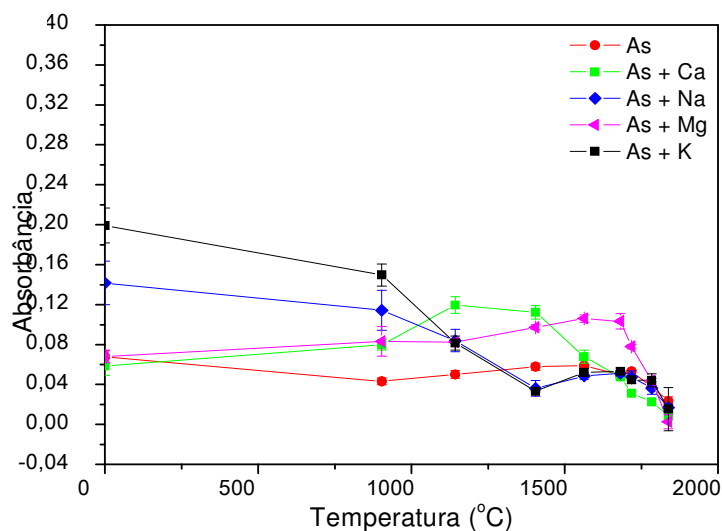
Os possíveis interferentes, sódio, potássio, cálcio, magnésio e a mistura desses, foram selecionados visando avaliar a seletividade do método proposto para a determinação de arsênio em águas.

Curvas de temperatura de pirólise usando soluções de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As na ausência e na presença de 10, 100 e 1000  $\text{mg l}^{-1}$  de Na, K, Ca ou Mg e também na presença de 10 e 100  $\text{mg l}^{-1}$  da mistura de todos estes elementos foram obtidas e os resultados são mostrados nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20.

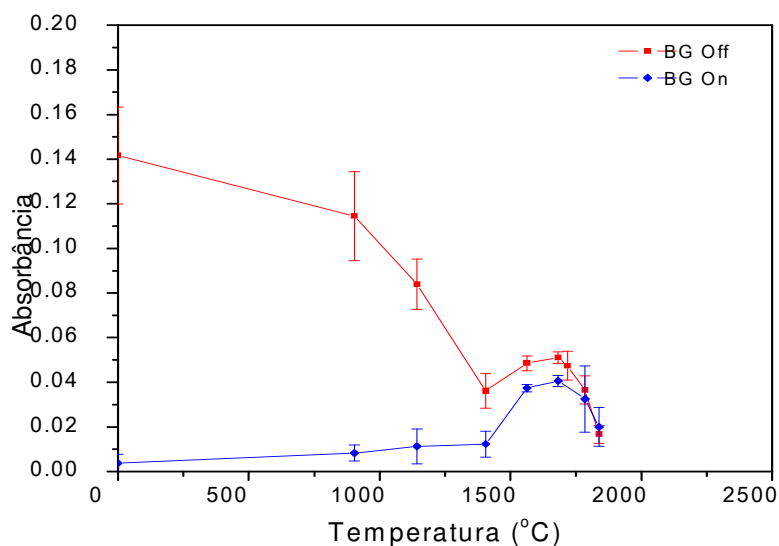
A Figura 16 mostra as curvas de pirólise de arsênio na presença de 100  $\text{mg l}^{-1}$  de Na, K, Ca ou Mg. Na ausência da etapa de pirólise (mantendo-se a etapa de pirólise do programa de aquecimento em temperatura ambiente), os sinais de absorvância na presença de 100  $\text{mg l}^{-1}$  de Na e K foram muito maiores que na ausência destes concomitantes nesta condição, indicando forte interferência espectral, a qual foi comprovada pela realização das medidas com correção de fundo (BG) com emprego de fonte contínua (lâmpada de deutério), conforme se observa na Figura 17. É interessante destacar que, abaixo de 1400 °C, o sódio causou supressão no sinal de absorvância do As, cujo valor esperado era de 0,05, mas que foi recuperado parcialmente a 1700°C. Idealmente, após 1400 °C os valores das absorvâncias deveriam ser iguais antes e após a correção de fundo, mas houve pequena alteração na sensibilidade com o corretor de BG.

Retornando à Figura 16, observa-se que a partir de 900 °C na presença de K e Na, o sinal de absorvância sofre um decréscimo acentuado até 1400 °C, indicando a separação destes concomitantes por volatilização. Na temperatura ótima de pirólise (ca. 1700°C), K e Na causaram uma pequena perda de sensibilidade de aproximadamente 16% e 18%, respectivamente, no sinal do arsênio. Na presença de 100  $\text{mg l}^{-1}$  Mg, o sinal do arsênio apresenta uma pequena interferência positiva,

chegando a 14% na temperatura ótima de pirólise. A interferência de Ca foi positiva até 1560°C, mas interferindo negativamente (83 % de depressão no sinal de absorvância) a 1700 °C. Apesar de não terem sido feitas medidas com correção de fundo na presença de Ca, poder-se-ia sugerir interferência espectral ocorrendo simultaneamente com interferência na fase condensada, mascarando a supressão do sinal de As em temperaturas de pirólise mais baixas. A mesma explicação pode ser estendida na presença de Mg.

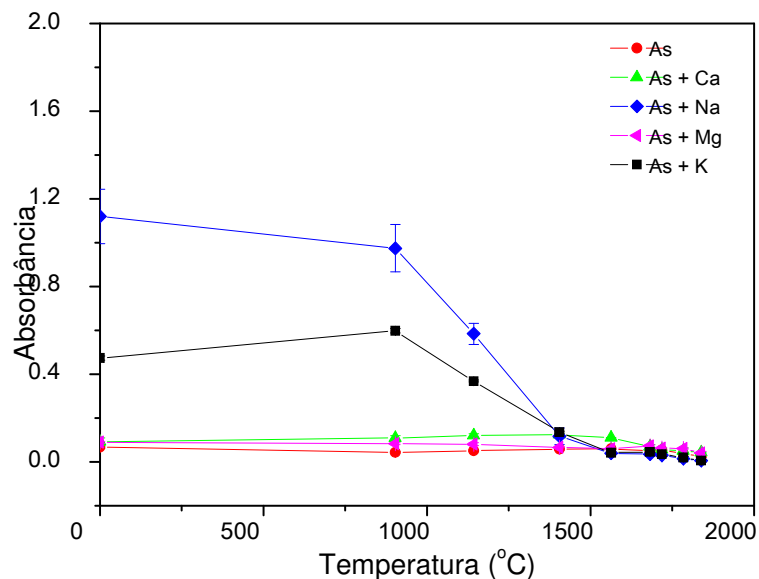


**Figura 16.** Curvas de temperatura de pirólise de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  As na presença de  $100 \text{ mg l}^{-1}$  de Ca, K, Na e Mg em 0,1% v/v  $\text{HNO}_3$ . Volume injetado=20  $\mu\text{l}$  Altura de observação: 2 mm mm.  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.



**Figura 17.** Curvas de pirólise de de  $25 \mu\text{g L}^{-1}\text{As}$  na presença de  $100 \text{ mg l}^{-1}$  de Na, com e sem correção de BG. Volume injetado= $20 \mu\text{l}$ . Altura de observação:  $2 \text{ mm}$ .  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

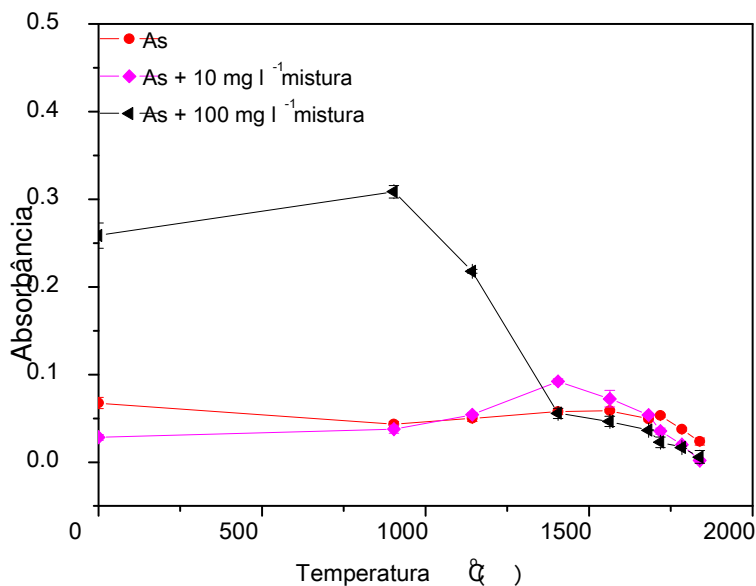
A Figura 18 mostra as curvas de temperatura de pirólise de arsênio na presença de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de Na, K, Ca e Mg. Pode-se observar que, conforme ocorrido anteriormente na Figura 16 sem a etapa de pirólise,  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de Na e K apresentaram novamente sinal de absorbância muito maior que o do arsênio, indicando forte interferência espectral nesta condição. Até  $1400^{\circ}\text{C}$  na presença de Na, K e Ca a absorbância do arsênio foi relativamente maior e a partir desta temperatura Na e K causaram um decréscimo no sinal de absorbância. A aproximadamente  $1700^{\circ}\text{C}$  o arsênio, na presença de Na e K, apresentou um sinal de absorbância com menor interferência destes concomitantes.



**Figura 18.** Curvas de temperatura de pirólise de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As na presença de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca, K, Na e Mg em  $0,1\%$  v/v  $\text{HNO}_3$ . Volume injetado= $20 \mu\text{l}$ . Altura de observação:  $2 \text{ mm}$ .  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

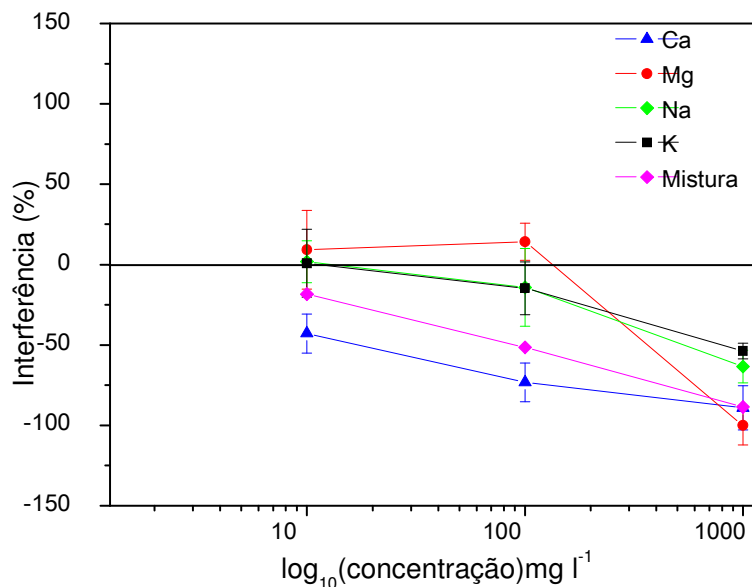
Analisando-se as curvas de pirólise apresentadas na Figura 19 pode-se observar que a mistura de  $100 \text{ mg l}^{-1}$  dos concomitantes Na, K, Ca e Mg, causa interferência espectral no sinal do arsênio até  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , passando a interferir de forma negativa em temperaturas mais altas. Em relação à mistura de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  dos concomitantes, observa-se que após  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorre uma queda do sinal analítico, indicando que a maior parte dos interferentes foram eliminados por volatilização. Pode-se concluir que na temperatura de, aproximadamente,  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  o comportamento térmico do arsênio praticamente não é alterado pela mistura de concomitantes na concentração de  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , sendo que a concentração de  $100$

$\text{mg l}^{-1}$  provoca uma diminuição do sinal analítico do As, o que era esperado devido à presença de Ca.



**Figura 19.** Curvas de temperatura de pirólise de  $25 \mu\text{g l}^{-1}$  As na presença de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  e de  $100 \text{ mg l}^{-1}$  da mistura de Ca, K, Na e Mg em  $0,1\% \text{ v/v HNO}_3$ . Volume injetado= $20 \mu\text{l}$ . Altura de observação:  $2 \text{ mm}$ .  $T_{\text{atomização}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{pirólise}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . As barras de incerteza são representadas por  $\pm 1$  desvio-padrão.

A análise das curvas de interferência mostradas na Figura 20, mostra uma supressão do sinal analítico do As (aproximadamente  $100\%$ ) causada pela presença de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de Ca, de Mg e pela mistura de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de concomitantes.



**Figura 20.** Efeitos de 10 mg l<sup>-1</sup>, 100 mg l<sup>-1</sup> e 1000 mg l<sup>-1</sup> de Na, K, Ca e Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 25 µl<sup>-1</sup>As em 0,1% v/v HNO<sub>3</sub> com filamento de tungstênio revestido com Ir. Volume injetado=20 µl. Altura de observação: 2 mm. T<sub>atomização</sub> = 2700 °C e T<sub>pirólise</sub> = 1718 °C. As barras de incerteza são representadas por ± 1 desvio-padrão.

As interferências negativas dos concomitantes, principalmente do Ca, podem ser atribuídas, entre outros fatores, à formação de óxidos na fase vapor através de processos de recombinação que podem ocorrer em regiões de temperaturas mais baixas nas vizinhanças da superfície do filamento (regiões situadas a 2,0 mm da superfície do filamento apresentam temperaturas até 1000 °C menores que na superfície do filamento). Devido ao ambiente não isotérmico em torno do filamento de tungstênio o risco de interferências na fase gasosa é muito grande, mas seriam necessários outros estudos para confirmar esta hipótese. Por outro lado, não devem ser descartadas as interferências na fase condensada com a formação de

compostos estáveis, como mistura de óxidos originados entre o analito e os concomitantes.

As interferências ocasionadas por Ca e Mg na determinação da maioria dos analitos, utilizando-se filamentos de tungstênio em espectrometria de absorção atômica, pode ser considerada como uma das principais limitações deste método de atomização. A elevada estabilidade térmica do cálcio no filamento de tungstênio (aproximadamente 1700 °C) (OLIVEIRA et al., 2000) concorre para que a temperatura aplicada na etapa de pirólise não seja suficiente para proporcionar a separação do cálcio por volatilização. Além disso, não deve ser descartada as recombinações na fase gasosa que também contribuem para a diminuição do sinal de absorção atômica.

De qualquer forma, é imprescindível que se conheçam os teores de Ca e de Mg, para a aplicação do método. Como será visto no próximo item, é possível determinar arsênio em águas com boa exatidão.

### **3.6 Determinação de arsênio em amostras de água**

Determinou-se arsênio em amostras de água adquiridas junto à Universidade Federal de Viçosa, coletadas em diversos pontos na cidade de Ouro Preto (MG): Mina na rua Padre Faria, água de torneira coletada em uma residência da rua Padre Faria, Mina do Bairro Lages e Ribeirão do Carmo após a cidade de Ouro Preto e Mariana, MG.

As amostras foram coletadas e acidificadas com HCl concentrado (para promover um valor de  $\text{pH} < 2$ ). Assim, ao serem analisadas no espectrômetro de absorção atômica as amostras foram acidificadas em 1% v/v HCl. A amostra 1 foi

diluída 4 vezes e a amostra 2 foi diluída 5 vezes. As soluções-padrão da curva analítica de calibração foram preparadas em 1% v/v HCL entre 0,0 a 25,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As. O método de determinação de arsênio por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos foi utilizado como método de referência para comparação com o método proposto. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Determinação de arsênio em águas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HGAFS). Dados para n=3.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Método proposto (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>	<b>HGAFS (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>
1. Água de torneira coletada em uma residência da rua Padre Faria	81,2 $\pm$ 4,8	80,7 $\pm$ 4,5
2. Mina na rua Padre Faria	108,5 $\pm$ 1,5	107,4 $\pm$ 2,2
3. Mina do Bairro Lages	8,6 $\pm$ 1,5	8,5 $\pm$ 0,1
4. Ribeirão do Carmo	15,6 $\pm$ 1,8	15,8 $\pm$ 0,3

Como se pode observar, todas as médias dos valores encontrados pelo método proposto foram concordantes com os valores determinados por AFS, o que é uma indicação da boa exatidão para o conjunto de amostras analisadas. Por outro lado, os coeficientes de variação das medidas pelo método proposto, entre 1,4 e 17%, foram maiores que aqueles observados por AFS, entre 1,0 e 4,0%, o que indica melhor repetibilidade no método de referência utilizado neste trabalho.

As amostras 1, 2 e 4, apresentaram-se acima do limite máximo permissível estabelecido pelo CONAMA (10  $\mu\text{g l}^{-1}$  As) (BRASIL, 2005). Deve-se ressaltar, então



que as águas do Quadrilátero Ferrífero encontram-se altamente contaminadas por arsênio, devendo, deste modo, receber grande atenção das autoridades sanitárias.

Convém mencionar, que os teores de Ca e de Mg nas amostras analisadas estavam abaixo dos valores (Tabela 14) que poderiam concorrer para interferências na atomização do arsênio. Assim, é importante lembrar que o método proposto foi apropriado para analisar águas do Quadrilátero Ferrífero, mas precauções são recomendadas para a determinação de arsênio em águas que contenham teores maiores que  $10 \text{ mg l}^{-1}$  Ca, por exemplo.

**Tabela 14:** Teores de Ca e Mg nas amostras de águas analisadas neste trabalho. Valores determinados por ICPOES.

AMOSTRAS	Ca ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Mg ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
1. Água de torneira coletada em uma residência da rua Padre Faria	4,5	1,1
2. Mina na rua Padre Faria	7,5	1,8
3. Mina do Bairro Lages	1,7	0,4
4. Ribeirão do Carmo	9,4	3,7

#### 4 CONCLUSÕES

Os estudos sobre o comportamento térmico do arsênio sobre o filamento de tungstênio mostraram que é possível utilizar temperatura de pirólise de até 1700 °C. As curvas de temperatura de pirólise, na ausência e presença modificadores, mostraram um aumento na sensibilidade de aproximadamente 3,5 vezes na presença de Ir e de 2 vezes na presença de Rh.

A melhor razão sinal/ruído foi obtida quando o filamento de tungstênio foi posicionado a 2 mm do centro do feixe de radiação. Maior instabilidade da linha de base foi observada quando feixe de radiação passava pelo centro do filamento, prejudicando o limite de detecção. Na altura de observação 2 mm não se observou perda na sensibilidade, permitindo concluir que os gradientes de temperatura não são muito críticos para a atomização do arsênio devido sua volatilidade ( $As_{(s)}$  sublima a 613 °C; pontos de ebulição de óxidos < 450°C).

A avaliação dos concomitantes Na, K, Ca e Mg mostrou que estes elementos não interferem em baixas concentrações (10 mg. l<sup>-1</sup>). A atomização do arsênio é prejudicada na presença de Ca em concentrações acima de 10 mg l<sup>-1</sup> ou na presença de Mg, Na e K em concentrações maiores que 100 mg l<sup>-1</sup>, mesmo na presença de irídio como modificador químico permanente. Isto pode ter ocorrido, pois não se explorou volume de observação mais próximo da superfície do filamento de tungstênio, onde a temperatura é mais elevada e os processos de recombinação seriam menores.

A utilização do método das médias móveis, considerando-se uma janela temporal de 1600 ms (aproximadamente 100 pontos), permitiu a diminuição da variação dos sinais transientes do branco analítico e do ruído instrumental. A

aplicação da média móvel de fator 3, além de diminuir a variação dos sinais transientes do branco analítico e do ruído instrumental, não diminuiu o sinal de absorção atômica do arsênio, proporcionando um melhor limite de detecção do método. Embora a aplicação da média móvel com fatores 5, 7 e 9, tenham diminuído o ruído dos sinais do branco analítico, não acarretaram uma melhora do limite de detecção do método, uma vez que a sensibilidade do sinal analítico diminuiu consideravelmente. Por outro lado, utilizando-se a janela temporal mais apropriada (cerca de 250 ms), observou-se uma substancial melhora no limite de detecção instrumental. Pode-se recomendar, desta forma, a utilização da média móvel 7, que proporcionou  $LD_{instr}$  de  $3,2 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $m_0$  de 37 pg As.

A exatidão do método foi avaliada com amostras de água da região de Ouro Preto, comparando-se os resultados obtidos com aqueles determinados por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos. Os resultados obtidos confirmaram que a região de Ouro Preto apresenta sérios problemas de contaminação por As em águas de consumo pela população. Portanto, o método proposto, tem sua aplicação e importância baseada num controle de rotina de águas que poderão ser consumidas diariamente. Os resultados obtidos ilustram a boa exatidão do método, o qual atende o limite máximo permitido de As para águas destinadas ao consumo humano pela Resolução 357 do CONAMA. O método proposto é muito simples e relativamente rápido (cerca de 45 determinações por hora).

## REFERÊNCIAS

BALUJA-SANTOS, C.; GONZALEZ-PORTAL, A. Application of hydride generation to atomic-absorption spectrometric analysis of wines and beverages: A review. **Talanta**, London, v. 39, p. 329-339, 1992.

BARBOSA JUNIOR, 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, Oxford**, v. 54, p. 1155-1166, 1999.

BARRA, C. M.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M.; SANTELLI, R. E. Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave assisted distillation. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 407, p. 155-163, 2000.

BARRA, C. M.; DOS SANTOS, M. M. C. Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, New York, v. 13, p. 1098-1104, 2001.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Arsenic speciation - A review. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 58-70, 2000.

BATCHELOR, J. D.; THOMAS, S. E.; JONES, B. T. Determination of cadmium with a portable, battery-powered tungsten coil atomic absorption spectrometer. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 52, p. 1086-1091, 1998.

BERNDT, H.; SCHALDACH, G. Simple low-cost tungsten-coil atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 3, p. 709-712, 1988.

BHATTACHARYYA, R.; CHATTERJEE, D.; JACKS, G. Use of "red earth" -low cost remedial option for arsenic removal. **Journal of Physics IV**, v. 107, p.177, 2003.

BLACK, R. **Arsênico na água ameaça 140 milhões, dizem cientistas**. Disponível em:  
[http://www.bbc.co.uk/portuguese/reporterbbc/story/2007/08/070830\\_arsenicocontaminafn.shtml](http://www.bbc.co.uk/portuguese/reporterbbc/story/2007/08/070830_arsenicocontaminafn.shtml). Acesso em: 14 jul. 2008.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, p. 45-51, 2004.

BORTOLETO, G. G. **Pré-concentração e determinação em linha de arsênio inorgânico em águas usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 53, de 18/03/2005, págs. 58-63. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." - Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em: 1 de agosto de 2008.

BRATZEL, M. P.; DAGNALL, R. M.; WINEFORDNER, J. D. A hot wire loop for atomic fluorescence spectrometry. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 24, p. 518-521, 1970.

BRUHN, C. G.; AMBIADO, F. E.; CID, H. J.; WOEMER, R.; TAPIA, J.; GARCIA R. Analytical evaluation of a tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 306, p. 193-192, 1995.

BRUHN, C. G.; HUERTA, V. N.; NEIRA, J. Y. Chemical modifiers in arsenic determination in biological materials by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, p. 447, 2004.

BRUHN, C. G.; SAN FRANCISCO, J. Y.; NEIRA, J. Y.; NÓBREGA, J. A. Determination of cadmium and lead in mussels by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 50, p. 967-975, 1999.

BUCK, W. B. Toxicity of inorganic and aliphatic organic arsenicals. In: OEHME, F. W. (Ed.). **Toxicity of heavy metals in the environment**. New York: Marcell Dekker, 1978. pt. 1, p. 357-374.

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**, London, v. 17, p. 603-609, 2002.

CARRILLO-CHAVEZ, A.; DREVER, J. I.; MARTINEZ, M. Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 39, p. 1295, 2000.

CASSELLA, R. J.; SANT'ANA, O. D.; SANTELLI, R. E. Determination of arsenic in petroleum refinery streams by electrothermal atomic absorption spectrometry after multivariate optimization based on Doehlert design. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, p. 1967-1978, 2002.

CASTRO, M. A.; GARCIA-OLALLA, C.; ROBLES, L. C.; ALLER, A.J.; Behavior of thorium, zirconium, and vanadium as chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta, Part B**, v. 57, n. 1, p. 1-14. , 2002.

CHIU, H. F.; HO, S. C.; YANG C. Y. Lung cancer mortality reduction after installation of tap-water supply system in an arseniasis-endemic area in Southwestern Taiwan. **Lung Cancer**, Amsterdam, v. 46, p. 265-270, 2004.

COMMISSION ON SPECTROCHEMICAL AND OTHER OPTICAL PROCEDURES FOR ANALYSIS. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis- II. Data Interpretation. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 33, p. 241-245, 1978.

CULLEN, W. R.; REINER, K. J. Arsenic speciation in the environment. **Chemical Reviews**, Baltimore, v. 89, p. 713-764, 1989.

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 coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 3, p. 1105-1110, 1988.

DOAK, G. O.; GILBERT LONG, G.; FREEDMAN, L. D. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 243.

DONEGA, H. M.; BURGESS, T. E. Atomic absorption analysis by flameless atomization in a controlled atmosphere. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 42, p. 1521-1524, 1970.

EDIGER, R. D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification. **Atomic Absorption Newsletter**, Norwalk, v. 14, p. 127, 1975.

ENCICLOPEDIA LIBRE UNIVERSAL EN ESPAÑOL. **Arsénico**. Disponível em: <http://enciclopedia.us.es/index.php/Ars%C3%A9nico>. Acesso em: 09 mar. 2008.

FANG, Z. **Flow injection atomic absorption spectrometry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1995.

FROES, R. E. S.; WINDMOLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 4, n. 23, p. 32-42, 2006.

GINÉ, M. F.; NÓBREGA, J. A.; KRUG, F. J.; SASS, N. A.; REIS, B. F.; BERNDT, H. Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 8, p. 243-245, 1993.

GONG, Z.; LU, X.; MA, M. W. C.; LE, X. C. Arsenic speciation analysis. **Talanta**, London, v. 58, p. 77-96, 2002.

GRESCHONIG, H.; IRGOLIC, K. J. Electrochemical methods for the determination of total arsenic and arsenic compounds. **Applied Organometallic Chemistry**, New York, v. 6, p. 565-577, 1992.

HANNA, C. P.; TYSON, J. F.; MCINTOSH, S.; Determination of inorganic arsenic and its organic metabolites in urine by flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry. **Clinical Chemistry**, Washington, v. 39, p. 1662-1667, 1993.

HANUSCH, K.; GROSSMANN, H.; HEBERT, K. A.; ROSE, G. Arsenic and arsenic compounds. In: GERHARTZ, W. (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. rev. Weinheim: VHC Verlag, 1985. v. A3, p. 113.

HAUG, H. O.; LIAO, Y.-P. Investigation of the automated determination of As, Sb and Bi by flow-injection hydride generation using in-situ tapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 356, p. 435-444, 1996.

HENZE, G.; WAGNER, W.; SANDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic (III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Heidelberg v.358, p.741-744, 1997.

HOU, X.; JONES, B. T. Tungsten devices in analytical atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, p. 659-688, 2002.

HOU, X.; LEVINE, K. E.; SALIDO, A.; JONES, B. T.; EZER, M.; EL WOOD, S.; SIMEONSSON, J. B. Tungsten coil devices in atomic spectrometry: absorption, fluorescence, and emission. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 17, p. 175, 2001.

HOU, X.; YANG, Z.; JONES, B. T. Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as a permanent chemical modifier. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 56, p. 203-214, 2001.

HUG, S.; CANONICA, L.; WEGELIN, M.; GECHTER, D.; VON GUTEN, U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 35, p. 2114-2121, 2001.

KALÄHNE, R.; HENRION, G.; HULANICKI, A.; GARBOS, S.; WALCERZ, M. Comparison of AAS with hydride concentration in a graphite furnace with other spectrometric techniques. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 52, p. 1509-1516, 1997.

KRISTIANSEN, J.; CHRISTENSEN, J. M.; IVERSEN, B. S.; SABBIONI, E. Toxic trace element reference levels in blood and urine: influence of gender and lifestyle factors. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 204, p. 147-160, 1997.

KRIVAN, V.; BARTH, P.; SCHNÜRER-PATSCHAN, C. An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers and a tungsten coil atomizer: Design and first applications. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 70, p. 3525-3532, 1998.

L'VOV, B. The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 17, p. 761-770, 1961.

LIMA, E. C.; BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 60, p. 103-113, 2003.



MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic around the world: a review. **Talanta**, London, v. 58, p. 201-235, 2002.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; SCHENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 15, p. 181-190, 2000.

MATTOS, J. C. P.; NUNES, A. M.; MARTINS, A. F.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Influence of citric acid as chemical modifier for lead determination in dietary calcium supplement samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 60, p. 687-692, 2005.

MOREDA-PIÑEIRO, J.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Direct Determination of arsenic in sea-water by continuous-flow hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 12, p. 1377-1380, 1997.

MORETTO, A. L. **Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo**. 2001. 116 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

NIELSEN, S.; HANSEN, E. H. Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 343, p. 5-17, 1997.

NOBREGA, 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**, Oxford, v. 59, p. 1337-1345, 2004.

NÓBREGA, J. A.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J.; BACCAN, N. Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 6, p. 555-562, 1995.

OKI, Y.; UDA, H.; HONDAC, C.; MAEDA, M.; ISUMI, J.; MORIMOTO, T.; TANOURA, M. Laser-induced-fluorescence detection of sodium atomized by a microwave-induced plasma with tungsten filament vaporization. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 62, p. 680-683, 1990.

OLIVEIRA, P. V.; CATANHO, M.; NÓBREGA, J. A.; LUCCAS, P. O. Avaliação de programas de aquecimento para espectrometria de absorção atômica com

atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 706-708, 2000.

ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry- mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, p. 1835-1853, 2002.

PACEY, G. E.; FORD, J. O. Arsenic speciation by ion-exchange separation and graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometry. **Talanta**, London, v. 28, p. 935-938, 1981.

PATACA L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

PEREIRA, M. S. S. **Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução catódica e processos oxidativos avançados**. 2005. 149 f. Tese de doutorado- Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

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**, Oxford, v. 57, p. 49-61, 2002.

QUEIROZ, Z. F.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A.; SILVA, C. S.; RUFINI, I. A.; SOUZA, S. S.; KRUG, F. J. Surface and gas phase temperatures of a tungsten coil atomizer. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, p. 1789-1799, 2002.

QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, C. E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation- atomic absorption spectrometry. Part 2- Sample storage and arsenic determination in natural waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 12, p. 37-41, 2001.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 17, p. 1516-1522, 2002.

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**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 396-405, 2002.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Arsenic**. Disponível em: <http://www.chemsoc.org/viselements/pages/arsenic.html>. Acesso em: 09 mar. 2008.

ROLDAN, P. S.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica empregando filamentos de tungstênio . **Revista Analytica**, São Paulo, n. 25, p. 58-68, 2006.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow injection analysis**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.

SANFORD, C. L.; THOMAS, S. E.; JONES, B. T. Portable, battery-powered, tungsten coil atomic absorption spectrometer for lead determination. **Applied Spectroscopy**, Bound Brook, v. 50, p. 174-181, 1996.

SCHAUMLOFFEL, D.; NEIDHART, B. A fia-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 354, p.866-869, 1996.

SHIBATA, N.; FUDAGAWA, N.; KUBOTA, M. Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 63, p. 636-640, 1991.

SHUTTLE, I.; FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G. Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 7, p. 1299-1301, 1992.

SILVA, M. M.; ARRUDA, M. A. Z.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; QUEIROZ, Z. F.; GALLEGO, M.; VÁLCARCEL, M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in fullerene (C<sub>60</sub>) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 368, p. 255-263, 1998.

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**, London, v. 9, p. 861-865, 1994.

SIMENOVA, P. P.; LUSTER, M. I. Arsenic and arteriosclerosis. **Toxicology and Applied Pharmacology**, New York, v. 198, p. 444-449, 2004.

SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G.R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy**, Norwalk, v. 2, p. 137-143, 1981.

SOUZA, S. S. **Uso de modificadores permanentes em filamento de tungstênio para aprisionamento de hidretos de arsênio, selênio, antimônio e vapor de mercúrio e determinação por espectrometria de absorção atômica**. 2005. 95 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

STOCKWELL, P. B.; CORNS, W. T.; Environmental sensors based on atomic fluorescence. **Analyst**, London, v. 119, p. 1641-1645, 1994.  
TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNANI, L.; D'ÚLIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 55, p. 473-490, 2000.

VAN LOON, J.; BAREFOOT, R. R. Overview of analytical methods for elemental speciation. **Analyst**, London, v. 117, p. 563-570, 1992.

VOLYNSKY, A. B. Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, Heidelberg, v.58, p.905-921,2003.  
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**, Oxford, v. 53, p. 1507-1516, 1998.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 7, p. 108-117, 1995.

WEAST, R.C. **Handbook of Chemistry and Physics**, 50. ed. Ohio: The Chemical Rubber CO ,1969. p. B-117.

WELZ, B. **Atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1985.  
WEST, M. H.; MOLINA, J. F.; YUAN, C. L.; DAVIS, D. G.; CHAUVIN, J. V. Determination of metals in waters and organic materials by flameless atomic absorption spectrometry with wire loop atomizer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 2370-2374, 1979.

WILLIE, S. N. First order speciation of As using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of the arsine in a graphite furnace. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 51, p. 1781-1790, 1996.

YAN, X. P.; KERRICH, R.; HENDRY, M. J. Determination of (Ultra)trace amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with flow injection on-line sorption preconcentration and separation in a knotted reactor. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 70, p. 4736-4742, 1998.

YU, W. H.; HARVEY, C. M.; HARVEY, C. F. Arsenic in groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential. **Water Resources Research**, Washington, v. 39, p. 1146, 2003. doi:10.1029/2002WR001327.

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**, Oxford, v. 57, p. 727-740, 2002.