

Quienly Godoi

Avaliação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para determinação de alumínio

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Krug

São Carlos
2006

***À minha tão amada mãe e ao meu amado
e companheiro de todas as horas, Everson***

Dedico

AGRADECIMENTOS

À DEUS.

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug, pela orientação, paciência, ensinamentos, exemplos de vida e amizade.

Ao Paulo, pela ajuda na parte experimental deste trabalho, pela paciência e amizade.

À Iolanda (Tata) pelos valiosos ensinamentos, paciência e amizade.

A todos os amigos do grupo: Paulo, Flávio, Poliana, Dario, Paulino, Samuel, Rosana, Cassiana e Iolanda pela amizade, paciência, discussões durante o desenvolvimento desse trabalho e pela excelente convivência no ambiente de trabalho.

À Secretaria de Pós-Graduação do IQSC-USP, em especial à Silvia e Andréia, por todo o excelente apoio nas questões burocráticas.

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

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

Ao Sérgio Luis de Jesus pelas imagens de microscopia.

Aos meus pais Francisca e João e a minha irmã Dyeyla, pelo amor, carinho, incentivo e apoio que sempre me deram.

Ao Everson, pelo amor, carinho, amizade, paciência, incentivo e compreensão.

À minha madrinha e amiga Lúcia, pelo carinho, amizade, apoio e incentivo.

À minha amiga Daniele, pela amizade, confiança, apoio e incentivo.

À Sueli Pércio Quináia, pelos ensinamentos, amizade e incentivo.

A todos os meus antigos amigos e aqueles que conquistei neste período de mestrado.

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

Muito Obrigada.

"Duas crianças estavam patinando num lago congelado da Alemanha. Era uma tarde nublada e fria, e as crianças brincavam despreocupadas. De repente, o gelo se quebrou e uma delas caiu, ficando presa na fenda que se formou. A outra, vendo seu amiguinho preso e se congelando, tirou um dos patins e começou a golpear o gelo com todas as suas forças, conseguindo por fim quebrá-lo e libertar o amigo. Quando os bombeiros chegaram e viram o que havia acontecido, perguntaram ao menino:

- Como você conseguiu fazer isso? É impossível que tenha conseguido quebrar o gelo, sendo tão pequeno e com mãos tão frágeis!

Nesse instante, o gênio Albert Einstein que passava pelo local, comentou:

- Eu sei como ele conseguiu. Todos perguntaram:

- Pode nos dizer como?

- É simples. - respondeu o Einstein - Não havia ninguém ao seu redor, para lhe dizer que não seria capaz."

(Albert Einstein)

Feliz é o dia em que aprendemos algo de novo!

(Henrique Bergamim Filho)

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o filamento de tungstênio de 150 W (OSRAM) como atomizador eletrotérmico para determinação de alumínio em amostras de águas, incluindo um estudo sistemático sobre o seu comportamento eletrotérmico na presença de até 1000 mg l^{-1} de sódio, potássio, cálcio, magnésio e/ou da mistura destes elementos. Alguns parâmetros, como comprimento de onda, corrente da lâmpada de catodo oco, altura de observação e temperatura de atomização do alumínio foram avaliados visando à melhoria da qualidade dos resultados e do limite de detecção. Após uma primeira avaliação, fixaram-se o comprimento de onda em 309,3 nm e a corrente da lâmpada de catodo oco em 10 mA, elegendo-se altura de observação de 1,5 mm e temperatura de atomização de $2860 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (13,0 V). No programa de aquecimento usado no desenvolvimento deste trabalho adotou-se rampa invertida de voltagem variando entre 0,65 a 0,30 V durante 50 s para secagem de $10 \text{ } \mu\text{l}$, 2,8 V durante 10 s para pirólise e 13,0 V durante 1 s para atomização. As soluções usadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas, em sua maioria, em meio 0,1 % v/v HNO_3 . A avaliação dos potenciais interferentes Na, K, Ca, Mg e a mistura desses elementos foi realizada nas alturas de observação de 0,0 a 2,0 mm e nas composições do gás de proteção de 90% Ar/10% H_2 , 80% Ar/20% H_2 , 65% Ar/35% H_2 . Pode-se inferir que o aumento do hidrogênio na composição do gás de proteção não acarretou melhora significativa na ação dos interferentes na atomização do alumínio. Não foram observadas interferências significativas em até 1000 mg l^{-1} Na e K na atomização de $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ Al na altura de observação de 0,0 mm. Na mesma condição de altura de observação, a mistura dos interferentes não afetou significativamente a atomização

do alumínio. Observaram-se interferências em torno de 40 % na atomização de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 na altura de observação de 0,0 mm na presença de até 100 mg l^{-1} de Ca e Mg. Nessa mesma condição, mas com a mistura 65 % Ar/ 35 % H_2 , a supressão do sinal de absorvância de alumínio foi da ordem 90%. Os resultados obtidos na determinação de alumínio em amostras de água foram obtidos nas condições anteriormente citadas, utilizando gás de proteção 90% Ar/ 10% H_2 . Nestas condições, o limite de detecção foi de $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$ Al e a massa característica de 69 pg Al. Os resultados encontrados foram satisfatórios e concordantes com aqueles encontrados quando se utilizou o forno de grafite como método de comparação. Aproximadamente 500 queimas foram feitas com um único filamento de tungstênio.

Abstract

The aim of this paper was to evaluate the 150 W (OSRAM) tungsten coil as electrothermal atomizer in order to determine aluminum in water samples as well as a systematic study of its electrothermal behavior in the presence of up to 1000 mg l⁻¹ of sodium, potassium, calcium, magnesium and/or of mixture of these elements. Some parameters, such as wavelength, hollow cathode lamp current, observation height and atomization temperature were evaluated in order to improve the quality of results and the detection limit. After a first evaluation, measurements were always carried out at 309,3 nm as well as the hollow cathode lamp current at 10 mA, and it was adopted an observation height of 1,5 mm and atomization temperature at 2860 °C (13,0 V). In the heating program defined experimentally, the inverted voltage ramp was adopted for drying 10 µl of sample solution by varying the applied voltage from 0,65 to 0,30 V during 50 s, with further application of 2,8 V for 10 s in the pyrolysis step and 13,0 V for 1 s in the atomization step. Most solutions were prepared in 0,1% v/v HNO₃. The evaluation of the potential interfering elements such as Na, K, Ca, Mg and the mixture of these elements, was carried out in observations heights from 0,0 to 2,0 mm at different gas compositions: 90% Ar/ 10% H₂, 80 % Ar/ 20% H₂ and 65 % Ar/ 35% H₂. It can be inferred that the hydrogen increase in the protection gas did not change the interference behavior of the studied concomitants on aluminum atomization. Significant interferences were not observed up to 1000 mg l⁻¹ of Na and K in the atomization of 100 µg l⁻¹ Al when the optical beam was intercepting the atomizer (0,0 mm observation height). In the same condition, the mixture of the interfering species did not significantly affect the aluminum atomization. In addition, 100 mg l⁻¹ of Ca and Mg depressed the absorbance of

100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al in 0,1 % v/v HNO_3 by approximately 40 %. When the atomization was made in the presence of 65 % Ar/ 35 % H_2 , the suppression of the aluminum absorbance signal was about 90 %. The results obtained in the determination of aluminum in water samples were achieved in the conditions previously mentioned, using protection gas of 90 % / 10 % H. In these conditions, the detection limit was 2,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al and the characteristic mass was 69 pg Al. The results were reasonable and in agreement with those found by atomic absorption with graphite furnace as a comparative method. Approximately 500 firings were made with a single tungsten coil.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Forno com filamento de tungstênio de 150 W. (Foto gentilmente cedida por Samuel Simião de Souza)⁶⁶21
- Figura 2.** (A) Filamento de tungstênio de 150 W. (B) Cone de PTFE com eletrodos de cobre e filamento. (Fotos gentilmente cedidas por Samuel Simião de Souza).....21
- Figura 3.** Representação esquemática das alturas de observação do feixe de radiação com respeito ao filamento de tungstênio.27
- Figura 4.** Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de 10 µl da solução de 50 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃.35
- Figura 5.** Sinais de absorção atômica na ausência e presença de 50 µg l⁻¹Al posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,0 mm abaixo do feixe de radiação. T_{atomização}= 2860 °C.....36
- Figura 6.** Sinais de absorção atômica na ausência e presença de 50 µg l⁻¹Al posicionando-se a superfície superior do filamento a 1,5 e a 2,0 mm abaixo do feixe de radiação. T_{atomização}= 2860 °C.37
- Figura 7.** Sinais de absorção atômica na ausência e presença de 50 µg l⁻¹Al posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,5 mm abaixo do feixe de radiação. T_{atomização}= 2860 °C.....39
- Figura 8.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 200 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃.43
- Figura 9.** Efeito da concentração dos ácidos nítrico e clorídrico na atomização de 200 µg l⁻¹ Al. V_{inj} = 10 µl, T_{atomização} = 2860 °C, T_{pirólise} = 1630 °C, 90 % Ar/10 % H₂.44

Figura 10. Curvas analíticas de calibração com diferentes temperaturas de atomização. Solução em 0,1 % v/v HNO ₃ , V _{inj} = 10 µl, T _{pirólise} = 1630 °C, 90 % Ar/10 % H ₂	47
Figura 11. Efeito do volume depositado sobre o atomizador. Solução de 50 µg l ⁻¹ Al em 0,1% v/v HNO ₃ . T _{atomização} = 2860 °C, T _{pirólise} = 1630 °C, 90 % Ar/10 % H ₂	48
Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise de 100 µg l ⁻¹ Al na presença de 100 mg l ⁻¹ de Na ou K em (a) 0,1 % v/v HNO ₃ e (b) 4,8 % v/v HNO ₃ . V _{inj} = 20 µl, T _{atomização} = 2860 °C, h = 1,5 mm, 90 % Ar/10 % H ₂	51
Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise de 100 µg l ⁻¹ Al na presença de 100 mg l ⁻¹ de Ca ou Mg em (a) 0,1 % v/v HNO ₃ e (b) 4,8 % v/v HNO ₃ . V _{inj} = 20 µl, T _{atomização} = 2860 °C, h = 1,5 mm, 90 % Ar/10 % H ₂	52
Figura 14. Curvas de temperatura de pirólise de 100 µg l ⁻¹ Al na presença de 100 mg l ⁻¹ de Na, K, Ca e Mg em (a) 0,1 % v/v HNO ₃ e (b) 4,8 % v/v HNO ₃ . V _{inj} = 20 µl, T _{atomização} = 2860 °C, h = 1,5 mm, 90 % Ar/10 % H ₂	53
Figura 15. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l ⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO ₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.....	57
Figura 16. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l ⁻¹ Al em 4,8 % v/v HNO ₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.....	58
Figura 17. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l ⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO ₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.....	59
Figura 18. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l ⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO ₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.....	60

Figura 19. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 com forno de grafite. Volume injetado: 20 μl61

Figura 20. Curvas de adição de analito para (a) água purificada por sistema de osmose reversa e (b) água mineral em meio 0,1 % v/v HNO_3 . $V_{\text{inj}} = 10 \mu\text{l}$, $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{pirólise}} = 1630 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 % Ar/10 % H_264

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas na determinação de Pb em amostras de sangue.	13
Tabela 2. Figuras de mérito obtidas na determinação de elementos em amostras de água subterrânea, torneira e materiais de referência certificados (conforme referência 50).	14
Tabela 3. Programa de aquecimento do forno de grafite para controle e aquisição de dados do espectrômetro em sincronismo com o programa de aquecimento do filamento de tungstênio.....	20
Tabela 4. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução.....	25
Tabela 5. Programa de aquecimento do forno de grafite para 10 µl de solução (conforme Varian, referência 67).....	26
Tabela 6. Comprimentos de onda e correntes da lâmpada de Al avaliados.	28
Tabela 7. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução.....	41
Tabela 8. Comprimentos de onda do Al e sensibilidade relativa ⁶⁹	45
Tabela 9. Limites de detecção e massas características obtidas com os volumes de 10 e 20 µl.	48
Tabela 10. Parâmetros avaliados.	49
Tabela 11. Resultados obtidos com filamento de tungstênio e forno de grafite.....	63

Tabela 12. Testes de adição e recuperação de alumínio.	64
--	----

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Alumínio.....	3
1.2. Alumínio: alguns métodos instrumentais utilizados para sua determinação	4
1.3. Alumínio: atomização eletrotérmica em forno de grafite	8
1.4. Atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma revisão	11
1.5. Objetivo.....	18
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
2.1. Instrumentação	19
2.2. Reagentes e soluções	22
2.2.1. Descontaminação dos materiais	22
2.2.2. Soluções	22
2.2.3. Amostras	23
2.3. Procedimento Experimental.....	24
2.3.1. Programas de aquecimento	24
2.3.1.1. Filamento de tungstênio	24
2.3.1.2. Forno de grafite	25
2.3.2. Estudo da altura de observação.....	26
2.3.3. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização	27
2.3.4. Efeito da acidez.....	28

2.3.5. Avaliação de parâmetros operacionais do espectrômetro para determinação de alumínio	28
2.3.5.1. Comprimento de onda e corrente da lâmpada.....	28
2.3.5.2. Temperatura de atomização.....	29
2.3.5.3. Volume injetado	29
2.3.6. Curvas de temperatura de pirólise	30
2.3.7. Efeito de interferentes	30
2.3.8. Determinação de alumínio em amostras de água	31
2.3.9. Características analíticas	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.1. Efeito da altura de observação	34
3.2. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização.....	40
3.3. Efeito da acidez	44
3.4. Avaliação de parâmetros para determinação de alumínio.....	45
3.4.1. Comprimento de onda e corrente da lâmpada	45
3.4.2. Temperatura de atomização	46
3.4.3. Volume injetado.....	47
3.5. Curvas de temperatura de pirólise	49
3.6. Efeito de interferentes.....	54
3.6.1. Efeito de interferentes no filamento de tungstênio	54
3.6.2. Efeito de interferentes em forno de grafite	61
3.7. Determinação de alumínio em amostras de água	62
4. CONCLUSÕES	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos com diferentes métodos de atomização (chama, atomização eletrotérmica, geração de vapor, geração de hidretos, p.ex.). A espectrometria de absorção atômica com chama é capaz de proporcionar uma alta taxa de amostragem com baixo custo operacional, repetibilidade e reprodutibilidade apropriadas, limites de detecção da ordem de mg l^{-1} , além de produzir resultados com confiabilidade metrológica sem prejuízos ao ambiente e sem geração de resíduos (química limpa). Apesar da atomização com chama apresentar muitas características favoráveis, os limites de detecção obtidos são inapropriados para a determinação de muitos analitos.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é a que melhor atende aos pré-requisitos para determinação de baixas concentrações de elementos, apresentando alta sensibilidade, boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra (entre 5 e 50 μl), possibilita a inclusão de uma etapa de pirólise anterior à atomização e apresenta melhores limites de detecção (da ordem de $\mu\text{g l}^{-1}$). Dentre os atomizadores eletrotérmicos, os fornos de grafite (GFAAS) destacam-se como os que mais tiveram uma evolução sistemática. Porém, esses atomizadores requererem fontes de alta potência (5-7 kW), necessitando de uma rede elétrica apropriada e de um sistema de refrigeração adequado, o que contribui para que o preço final do equipamento seja elevado.

Dessa maneira, surge a necessidade do desenvolvimento de uma técnica capaz de unir os custos relativamente baixos da espectrometria de absorção atômica com chama e os excelentes limites de detecção e baixas quantidades de amostras requeridas pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

(ETAAS). Uma alternativa de menor custo que vem sendo avaliada, utiliza filamentos de tungstênio de 150 W como atomizadores eletrotérmicos. Entre as características favoráveis desse atomizador destacam-se:

- elevada vida útil (500 a 2500 ciclos de aquecimento);
- rápido aquecimento (10 a 30 K ms^{-1}) utilizando-se fonte de baixa potência (150W);
- menor gradiente de temperatura na superfície metálica, comparada com o gradiente observado em superfícies gráficas^{1,2}.

O tungstênio apresenta o segundo maior ponto de fusão (3680 K), menor pressão de vapor entre todos os metais e elevada resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácidos fluorídrico e nítrico ou por meio de fusão alcalina. Dentre os atomizadores metálicos avaliados, o tungstênio foi o metal que apresentou os melhores resultados^{1,2}.

Comparado com forno de grafite, o filamento de tungstênio apresenta vantagens mensuráveis como:

- baixo custo de cada atomizador;
- baixo consumo de energia elétrica;
- alcança temperaturas de aproximadamente $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- dispensa sistema de refrigeração^{1,2}.

Na atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio, a formação da nuvem atômica é muito rápida, uma vez que as taxas de aquecimento do atomizador podem atingir até 30 K ms^{-1} , muito maiores que as obtidas com forno de grafite (2 a 4 K ms^{-1}). Em alguns casos, com altas taxas de aquecimento, é possível a separação de sinais de absorção atômica e não atômica. Quando isto for possível, o problema da isothermicidade pode ser minimizado, uma vez que a espécie de

interesse e os concomitantes da matriz são atomizados e vaporizados em tempos diferentes, permitindo a separação temporal dos sinais, principalmente para os elementos mais voláteis².

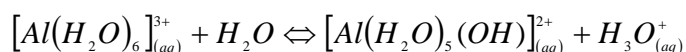
1.1. Alumínio

O alumínio é o elemento mais comum na crosta terrestre e ocorre em rochas como feldspatos e micas^{4,5} e seu minério principal é a bauxita⁷.

A produção primária de alumínio em 1988 foi de 17,6 milhões de toneladas, aos quais devem acrescentar-se 5 milhões de toneladas de alumínio reciclado⁷.

O alumínio apresenta uma afinidade muito grande pelo oxigênio⁷. A ligação química entre o alumínio e o oxigênio possui considerável caráter covalente e é extremamente forte. Por isso, o óxido de alumínio é insolúvel em água e tem um ponto de fusão alto (2050 °C)⁶.

Os sais de ácidos fracos, sulfetos, carbonatos, cianetos e acetatos, não existem em soluções aquosas, pois o alumínio sofre hidrólise, originando soluções ácidas, como mostrado na reação abaixo⁶.



O hidróxido de alumínio precipita gerando uma substância branca gelatinosa e apresenta um comportamento anfótero, embora atue, principalmente, como base³.

Durante muitos anos supôs-se que o íon Al^{3+} era completamente inofensivo e não tóxico para o homem. Contudo, há indicações de que o alumínio não é tão inofensivo, provoca intoxicações agudas em pessoas com insuficiência renal, pois estas não conseguem excretar o elemento. Quando pacientes são submetidos ao tratamento de hemodiálise e a solução utilizada contiver Al como impureza, se este elemento for introduzido diretamente na corrente sanguínea poderá se acumular nos

ossos e cérebro, causando doenças como a osteodistrofia renal e a encefalopatia dialítica. Para isso, a Comissão da Comunidade Européia de Toxicologia estabeleceu que soluções de hemodiálise não devem conter concentrações de alumínio mais altas que $15 \mu\text{g l}^{-1}$ ^{8,9,55}. Um limite de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ Al para a água utilizada no preparo dos fluidos de hemodiálise é estabelecido pela AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation) e pela legislação brasileira⁹.

Pacientes que sofrem da doença de Alzheimer apresentam depósitos de sais de alumínio no cérebro. O alumínio, embora tóxico, é normalmente eliminado com facilidade pelo organismo⁷.

Cerca de 10 a 100 mg de alumínio são ingeridos diariamente pelos seres humanos. Embora essa quantidade pareça alta, nem toda ela atinge a corrente sanguínea, pois apenas uma pequena parte é reabsorvida, sendo posteriormente eliminada pelos rins. Não há função bioquímica conhecida que seja executada pelo alumínio, e sua concentração média no sangue é de $7 \mu\text{g l}^{-1}$ ⁸.

No Brasil, a água destinada ao consumo humano deve seguir as normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o qual estabelece um limite de $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ Al para águas de classe 1¹⁰.

1.2. Alumínio: alguns métodos instrumentais utilizados para sua determinação

A comunidade científica tem demonstrado mais interesse em propor métodos para determinação de alumínio em amostras como água para consumo humano, amostras biológicas e amostras de alimentos, devido à preocupação com a toxicidade deste elemento. Esses métodos devem se caracterizar por apresentar limite de detecção da ordem de $\mu\text{g l}^{-1}$. Entre as técnicas que vêm sendo utilizadas para determinação de alumínio está a espectrometria de absorção atômica com

atomização eletrotérmica (ETAAS), análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), análise por injeção em fluxo (FIA) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Ohta et al.¹¹ determinaram alumínio em materiais biológicos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com tubo de tungstênio. A sensibilidade do método ETAAS foi avaliada pela adição do hidrogênio ao argônio utilizado como gás de purga. A melhor condição foi encontrada para 300 ml min⁻¹ de argônio e 200 ml min⁻¹ de hidrogênio. A massa característica encontrada foi de 0,98 pg Al e o limite de detecção foi 0,052 µg l⁻¹ Al.

Na ativação neutrônica instrumental, os elementos sódio, cloro e fósforo podem produzir alumínio quando o bombardeamento de nêutrons é rápido. Blotcky et al.¹² usando a análise por ativação neutrônica determinaram alumínio em tecidos de cérebro humano e em materiais biológicos certificados. Os interferentes foram separados por cromatografia de troca iônica. Para fígado bovino (NIST SRM 1577a) um valor de 2,1 ± 0,2 µg de Al/ g de amostra foi determinado, apresentando um resultado satisfatório quando comparado com o valor não certificado de 2,0 µg/g. Para urina liofilizada (NIST SRM 2670), um valor de 180 ± 10 µg de Al/ l de amostra foi obtido, igual ao do material compatível.

Alfassi e Rietz¹³ utilizando a análise por ativação neutrônica instrumental, propuseram um método para determinação de alumínio em materiais biológicos sem fazer uma separação prévia do fósforo, sódio e cloro. Os autores constataram que o fósforo existente nas amostras estudadas contribuiu com 10 % do sinal obtido para o alumínio.

Lavi et al.¹⁴ determinaram alumínio em água para consumo humano utilizando a análise por ativação neutrônica. Os autores encontraram um limite de detecção de

10 $\mu\text{g l}^{-1}$ e um dos principais problemas encontrados foi reduzir o sinal de fundo do alumínio, devido aos valores de branco causados pelo uso de frascos de polietileno.

A determinação de baixas concentrações de alumínio também pode ser realizada utilizando sistemas de injeção em fluxo. Alguns reagentes empregados nesse tipo de análise são o violeta de pirocatecol¹⁵, cianina eriocromo R¹⁶ e cromoazurol S com cetilpiridina¹⁷.

Royset¹⁵ determinou espectrofotometricamente alumínio em água com violeta de pirocatecol, utilizando sistema de injeção em fluxo. Potenciais interferentes de 40 íons inorgânicos e 20 substâncias orgânicas foram estudados. Com o uso de agentes mascarantes convencionais e pré-digestão das amostras com elevado teor de matéria orgânica, o método é adequado para determinação de alumínio total em águas naturais. O limite de detecção encontrado foi 3 $\mu\text{g l}^{-1}$ de alumínio. O coeficiente de variação das medidas foi < 2 % para 100 $\mu\text{g Al l}^{-1}$. Royset¹⁶ também determinou alumínio em águas utilizando cianina eriocromo R com brometo de cetiltrimetilamônio. O autor avaliou a interferência causada por 40 elementos, sendo que apenas o ferro, berílio, lantânio e cério, quando presentes em concentrações maiores que 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ causaram forte interferência. O limite de detecção encontrado foi 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al e coeficiente de variação de 0,7 %.

Royset¹⁸ comparou quatro reagentes colorimétricos para determinação de alumínio em água por análise de injeção em fluxo. Todos os reagentes foram testados com o mesmo diagrama em fluxo. Estudaram-se interferências de ferro, flúor e fosfato, sendo que, o flúor apresentou interferências mais pronunciadas nas análises. O limite de detecção com cianina eriocromo R e cetiltrimetilamônio foi de 1 $\mu\text{g l}^{-1}$. Com cianina eriocromo R ou violeta de pirocatecol, o limite de detecção foi de 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ e com o aluminon foi 50 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Resing e Measures¹⁹ estudaram a determinação fluorimétrica de alumínio em água de mar por análise de injeção em fluxo com pré-concentração em linha. Os autores utilizaram colunas preenchidas com 8-hidroxiquinolina e o reagente lumogallion foi empregado para formar um quelato com o alumínio o qual é detectado por fluorescência. O limite de detecção encontrado para esse método foi de $0,004 \mu\text{g l}^{-1}$.

Dantas et al.²⁰ usaram violeta de alizarina N como reagente espectrofotométrico na determinação de alumínio usando a espectrofotometria de absorção molecular na presença de tensoativos. Apesar da pouca seletividade, o violeta de alizarina N apresentou-se muito sensível, com alta solubilidade dos reagentes e seus complexos em solução aquosa. O limite de detecção foi de $41 \mu\text{g l}^{-1}$.

Pereira et al.⁸ estudaram a determinação espectrofotométrica de alumínio em concentrados salinos utilizados em hemodiálise, empregando pré-concentração em fluxo. O método baseou-se na reação do Al^{3+} com cianina eriocromo R após pré-concentração com resina de troca iônica. O limite de detecção foi de $4,2 \mu\text{g l}^{-1}$ Al e coeficiente de variação de 1,3 % (n=10).

Um eletrodo íon-seletivo para determinação potenciométrica de alumínio (III) em meio de fluoreto foi proposto por Piccin et al.²¹. O eletrodo constituiu-se de uma barra de grafite recoberta com o par iônico formado entre o cátion tricaprililmetilamônio e o ânion $\text{Al}(\text{F})_n^{3-n}$, em matriz de PVC. Estudou-se o efeito da composição da membrana, da concentração do íon fluoreto no meio e de interferentes em potencial sobre sua resposta. O eletrodo foi empregado na determinação de alumínio(III) em diversos medicamentos e o limite de detecção obtido foi $1080 \mu\text{g l}^{-1}$.

Lichte et al.²² propuseram um método para determinação de silício e alumínio em sangue, urina, fezes e ração animal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. As amostras foram incineradas, fundidas com carbonato de sódio e dissolvidas em ácido clorídrico. A precisão do método foi limitada pela instabilidade e heterogeneidade das amostras biológicas.

Frentiu et al.²³ investigaram um plasma acoplado capacitivamente com radiofrequência de média potência para determinação de alumínio em amostras de água por espectrometria de emissão óptica. Para as condições ótimas de determinação, um limite de detecção de $70 \mu\text{g l}^{-1}$ Al foi encontrado.

Playle et al.²⁴ fizeram um estudo comparativo entre a espectrometria de absorção atômica, espectrofotometria de absorção molecular e fluorimetria. Os autores consideraram que a espectrometria de absorção atômica não sofre interferência significativa e pode ser utilizada para detecção na faixa de concentração de 10 a $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ Al. Na espectrofotometria de absorção molecular foi utilizado o ferron como reagente colorimétrico. A fluorimetria foi o método mais sensível, podendo detectar concentrações de até $1 \mu\text{g l}^{-1}$ Al.

1.3. Alumínio: atomização eletrotérmica em forno de grafite

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) é a que melhor atende aos pré-requisitos para determinação de baixas concentrações de elementos.

Algumas vantagens dessa técnica são:

- alta sensibilidade,
- boa seletividade,
- requer pequenos volumes de amostra (entre 5 e $50 \mu\text{l}$),

- possibilita a inclusão de uma etapa de pirólise anterior a atomização e,
- apresenta melhores limites de detecção (da ordem de $\mu\text{g l}^{-1}$).

Dentre os atomizadores eletrotérmicos, os fornos de grafite (GFAAS) destacam-se como os que mais tiveram uma evolução sistemática. Porém, esses atomizadores apresentam alguns inconvenientes como a formação de carbetos com alguns elementos, baixa taxa de atomização, retardamento da atomização causada pela adsorção da amostra na superfície grafitica²⁵, requerem fontes de alta potência (5-7 kW), necessitando de uma rede elétrica apropriada e de um sistema de refrigeração adequado, o que contribui para que o preço final do equipamento seja elevado.

Em 1982, Slavin et al.²⁶ estudaram o comportamento do manganês e do alumínio na presença do modificador nitrato de magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Com o uso desse modificador, a atomização é retardada, permitindo que o tubo alcance uma temperatura estável antes da atomização reduzindo, assim, os efeitos de interferentes na determinação de Mn e Al.

Manning et al.²⁷, relataram as vantagens do uso das condições STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace – do inglês), para diminuir as interferências na determinação de alumínio. Os autores utilizaram nitrato de magnésio como modificador na determinação de alumínio em água de mar. As concentrações encontradas foram menores que $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ e nenhuma interferência da concentração salina foi observada.

Ericson²⁸ empregou um programa de aquecimento de dez etapas e nitrato de magnésio como modificador químico para determinação de alumínio em soluções parenterais,. A massa característica encontrada foi de 14 pg Al.

Zhou et al.²⁹, em 1996, estudaram o comportamento do alumínio lixiviado em infusões de chás por GFAAS e RP-HPLC. Os resultados mostraram que espécies de alumínio em infusão de chá poderiam ser classificadas em três grupos: compostos orgânicos de cadeia longa, compostos orgânicos estáveis de cadeia curta e alumínio na forma livre. As composições das espécies de alumínio na infusão do chá variaram com o método de produção de chá.

Magalhães et al.³⁰ estudaram um método para análise direta de chá e café para determinação eletrotérmica de alumínio por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram moídas, peneiradas e suspensas em 0,2 % v/v HNO₃ e 10 % v/v de Triton X-100. Para determinação de alumínio na fase líquida as amostras foram preparadas da mesma maneira e somente a fase líquida foi introduzida diretamente no forno de grafite. A massa característica foi de 45 pg e o limite de detecção de 2 µg l⁻¹.

Schneider et al.³¹ identificaram o ácido silícico (Si(OH)₄) como modificador e sua significativa influência no sinal de absorção do alumínio por GFAAS. A presença de Si(OH)₄ aumentou o sinal de absorção do alumínio em 50 %, sendo significativamente mais efetivo no aumento do sinal de absorção quando comparado com o nitrato de magnésio Mg(NO₃)₂. Erros nas medidas de amostras contendo alumínio podem ser prevenidas usando o método de compatibilização de matriz.

Alberti et al.³² determinaram a concentração total e as espécies de alumínio em infusões de chás. Os autores usaram dois métodos experimentais simples, ambos baseados na sorção do Al em uma resina fortemente sorvente (Chelex 100). Os chás estudados apresentaram elevada concentração de alumínio total, de aproximadamente 2698 µg l⁻¹. O limite de detecção encontrado foi de 2,0 µg l⁻¹.

Narin et al.³³ determinaram alumínio em água de torneira, água de rio e fluidos de diálise por GFAAS, após extração em fase sólida com violeta de piratecol imobilizada em suporte Amberlite XAD-1180. A massa característica foi de 17 pg Al e o limite de detecção de 0,021 $\mu\text{g l}^{-1}$.

1.4. Atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma revisão

A espectrometria de absorção atômica foi inicialmente proposta em 1955 pelo físico australiano Alan Walsh³⁴, que verificou que a maior parte dos átomos livres, presentes em uma chama, permanecia no estado fundamental, pois a chama não tinha energia suficiente para promover transições eletrônicas para níveis mais elevados (exceto os metais alcalinos e alcalinos terrosos). Walsh é considerado o pai da técnica por mais ter contribuído para o desenvolvimento de espectrômetros comerciais, particularmente as fontes de radiação monocromáticas.

Em 1959, Boris L'Vov³⁵ propôs o uso de um forno de grafite como atomizador, com base em um modelo de forno proposto por King, em 1905. Mas, somente em 1981, quando Slavin et al.³⁶ propuseram as condições STPF (do inglês "Stabilized Temperature Platform Furnace") é que a atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS, do inglês "Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry") se firmou e sofreu uma maior evolução sistemática comprovada pelo grande número de adeptos da técnica e pelo grande número de artigos publicados.

Os primeiros trabalhos com o filamento de tungstênio como atomizador foram propostos por Piepmeier et al.³⁷⁻³⁸ no início da década de 70, para a determinação de Ag, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn e Sn em soluções aquosas, utilizando filamentos de tungstênio em forma de espiral, obtidos de lâmpadas comerciais de 24 W,

Em 1973, Chauvin et al.³⁹ estudaram os efeitos de interferências de diversos compostos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica utilizando um filamento constituído por 97% de tungstênio- 3% rênio, para a determinação de Pb e Ni. Segundo os autores, as interferências ocorreram por interações do analito com concomitantes na fase sólida/líquida que precede a volatilização, ou na fase de vapor, pela formação de óxidos e cloretos durante a volatilização. Ainda no final da década de 70, Sychra et al.⁴⁰⁻⁴² publicaram três artigos descrevendo os tubos de tungstênio como atomizadores para ETAAS. Em 1991, o mesmo grupo mostrou o formato e o desempenho de um tubo de tungstênio com aquecimento transversal⁴³.

Em 1988, Berndt e Schaldach⁴⁴ apresentaram um sistema de atomização com filamento de tungstênio de 150 W. Os autores utilizaram filamento tungstênio de dupla camada que é empregado em algumas lâmpadas com halogênio fabricadas pela Osram. Esse trabalho mostrou a potencialidade do filamento de tungstênio como atomizador para a determinação de Ba, Cd, Co, Cr, Eu, Mn, Ni, Pb, Sn e V, quando utilizada uma mistura de 90% de Ar + 10% de H₂ como gás de purga. O método foi aplicado à amostras certificadas de urina sintética e as concentrações encontradas para Cd, Cr, Ni e Pb apresentaram concordância com os valores certificados.

Em 1993, Giné et al.⁴⁵ utilizaram um sistema fechado com filamento de tungstênio (150 W), para determinação de Cd em materiais biológicos, empregando como gás de purga uma mistura 90% Ar + 10% H₂. A massa característica obtida foi de 0,5 pg Cd. Os resultados encontrados em materiais de referência foram concordantes com os valores certificados.

Em 1994, Silva et al.⁴⁶ desenvolveram um procedimento para determinação de Ba em águas de rios, sendo que a presença de hidrogênio no gás de proteção foi essencial para a atomização do Ba. Conseguiu-se até 400 ciclos de aquecimento do filamento de tungstênio na presença de $0,014 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$. O limite de detecção e a massa característica foram de 2 pg Ba e 3,6 pg Ba, respectivamente.

Parsons et al.⁴⁷, Krug et al.⁴⁸ e Salido et al.⁴⁹, com a proposta de redução dos custos para as análises e a possibilidade de fabricação de um ETAW-AAS portátil direcionado para determinação de Pb em sangue, geraram os resultados apresentados na Tabela 1².

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas na determinação de Pb em amostras de sangue.

Grupos	m_0 (pg)	LOD($\mu\text{g dl}^{-1}$)	RSD (%)	Resultados ($\mu\text{g dl}^{-1}$) [*]	
				V_M	V_N
Parsons et al.	26	2,0	4,4 - 13,7	$4,2 \pm 0,2$	$5,01 \pm 0,09$
				$50,5 \pm 2,2$	$48,3 \pm 2,2$
Krug et al.	15	1,9	6,7 - 16,9	$8,3 \pm 1,4$	$6,7 \pm 1,2$
				$40,3 \pm 3,2$	$39,8 \pm 2,2$
Salido et al.	28	2,4	1,1 - 8,2	$4,67 \pm 0,38$	$4,04 \pm 0,15$
				$38,53 \pm 1,81$	$39,36 \pm 0,36$

m_0 = massa característica; LD = limite de detecção; RSD = desvio padrão relativo;

*material certificado; V_M = valor medido; V_N = valor de referência.

No método empregado por Parsons et al.⁴⁷, o preparo das amostras foi feito diluindo-se 50 μl de amostra em 450 μl de solução contendo 0,2% m/v de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,5% v/v de Triton X-100 e 0,2% v/v de HNO_3 no próprio copinho do amostrador. A curva analítica de calibração foi feita com soluções de referência contendo todos os reagentes usados na diluição.

Krug et al.⁴⁸ transferiram uma alíquota de 100 µl da amostra de sangue para um copo do amostrador contendo 100 µl de água mais 300 µl de solução 0,25% v/v Triton X-100. Para precipitar a proteína foram adicionados 500 µl de uma solução 10% m/v ácido tricloroacético. A amostra foi deixada em repouso por 15 min para a separação das fases, e 10 µl do sobrenadante foram depositados sobre o filamento de tungstênio. A curva analítica de calibração foi preparada de forma similar.

Salido et al.⁴⁹ propuseram a extração líquido-líquido para contornar o efeito da matriz. A extração foi feita utilizando-se pirrolidinaditiocarbamato de amônio e metil isobutil cetona.

Bruhn et al.⁵⁰ desenvolveram um método para a determinação de Cd, Pb, Cr, Mn, Ni e Co em água subterrânea, de torneira e materiais de referência certificados. Algumas figuras de mérito são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Figuras de mérito obtidas na determinação de elementos em amostras de água subterrânea, torneira e materiais de referência certificados (conforme referência 50).

Elemento	Limite de detecção (µg l ⁻¹)	Massa característica (pg)
Cd	0,06	0,3
Co	1,2	7,0
Cr	0,3	5,0
Mn	0,4	3,0
Ni	1,2	8,0
Pb	2,3	14

Nóbrega et al.¹, em 1995, apresentaram uma revisão sobre o emprego de superfícies metálicas como atomizadores eletrotérmicos em espectrometria de

absorção atômica. Os autores mostraram que, na maioria dos trabalhos publicados até aquele ano, o atomizador mais utilizado era o de tungstênio.

Bruhn et al.^{51,52} ainda desenvolveram um método para determinação de Pb e Cd em amostras de cabelo e sangue. As amostras foram previamente digeridas com HNO₃ e H₂O₂ em forno de microondas. Os resultados obtidos para Pb apresentaram concordância de 95% com os valores certificados. Na determinação de Cd em amostras de sangue e cabelo foram avaliados três modificadores [(NH₄)₂PO₄, NH₄H₂PO₄ e Pd(NO₃)₂] que estabilizaram termicamente o analito. Os melhores resultados foram obtidos com adição de 15 µg l⁻¹ de Pd(NO₃)₂, obtendo massa característica de 0,3 pg Cd e limite de detecção de 0,009 µg g⁻¹ Cd para cabelo e 0,2 µg g⁻¹ Cd para sangue.

Lima et al.⁵³ desenvolveram um método para a determinação de Yb, um importante marcador de ração animal. Para o preparo da amostra, as fezes foram secas em uma mufla e as cinzas obtidas foram dissolvidas em HCl. Uma alíquota de 10 µl da amostra foi depositada no filamento de tungstênio de 150 W. Como gás de proteção usou-se 90% argônio + 10% hidrogênio com uma vazão de 1,1 l min⁻¹. A massa característica obtida foi de 7,1 pg e o limite de detecção foi de 0,35 µg l⁻¹ Yb.

Luccas et al.⁵⁴ desenvolveram um método para determinação de Al em solução de hemodiálise usando um forno com filamento de tungstênio de 150 W, o qual foi adaptado a um espectrômetro Varian modelo SpectrAA40. Neste estudo foram avaliados os efeitos dos concomitantes com soluções contendo 200 µg l⁻¹ Al em presença de até 3500 mg l⁻¹ de Na, K, Ca ou Mg em 0,014 mol l⁻¹ HNO₃. Também avaliaram-se os efeitos causados pela presença de acetato e glicose. Todos os concomitantes adicionados atuaram como interferentes na atomização do

Al. Foram obtidos massa característica de 39 pg Al e limite de detecção de 2,0 $\mu\text{g l}^{-1}\text{Al}$.

Barbosa Jr. et al.⁵⁵ determinaram Pb em água natural fazendo uma pré-concentração eletroquímica diretamente no filamento de tungstênio, utilizando um sistema de injeção em fluxo. O limite de detecção do método foi de 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}\text{Pb}$.

Oliveira et al.⁵⁶ avaliaram a influência dos programas de aquecimento sobre a atomização eletrotérmica dos elementos Cd, Pb, Al e Cr. Os autores verificaram que a utilização do programa com temperatura de secagem variável (rampa invertida) não era recomendada para o Cd, devido à perda de sensibilidade causada por volatilização indesejável do analito. O Pb, mesmo sendo um elemento com características voláteis, não sofreu perda de sensibilidade. A utilização de um programa de aquecimento com temperatura de secagem variável favoreceu a ocorrência de interferências devidas ao Na e ao K. Para o Al e Cr, qualquer dos programas de aquecimento podia ser empregado sem comprometer a sensibilidade.

Zhou et al.⁵⁷ avaliaram diferentes tipos de filamentos de tungstênio para a utilização em equipamentos portáteis, visando à determinação de Pb em sangue. Para os três tipos de filamentos estudados, os mais longos (13 x 3 mm) foram os que apresentaram os melhores resultados, com massa característica de 200 pg Pb e limite de detecção de 1 – 2 $\mu\text{g dl}^{-1}\text{Pb}$. A vida útil do filamento situou-se entre 60 – 70 ciclos de aquecimento.

Queiroz et al.⁵⁸ estudaram os efeitos dos interferentes, observando-se a estabilidade térmica das espécies que poderiam ser formadas na fase condensada. Dentre os metais alcalinos e alcalino-terrosos estudados, o Ca foi o que apresentou a maior estabilidade térmica (1600° C), enquanto que Na, K e Mg apresentaram estabilidade térmica entre 1100 e 1200° C. Os processos de interferência podem

ocorrer na fase condensada com formação de óxidos originados entre os analitos e os elementos concomitantes. Segundo os autores, as temperaturas máximas de pirólise, maiores quando comparadas com as temperaturas obtidas na atomização em forno de grafite, dificultam a separação de Na, K, Ca e Mg, e representam uma séria inconveniência para a atomização da maioria dos analitos de interesse quando se utiliza filamento de tungstênio. Na determinação de Ba, o Ca foi o único interferente, causando uma diminuição de 75% no sinal de absorbância. Além disso, Ca e Ba apresentaram estabilidade térmica similar, sendo bastante difícil à separação térmica de ambos. Não foram observadas interferências significativas de Na, K e Mg no processo de atomização do Ba.

Queiroz et al.⁵⁹ mediram a temperatura da fase gasosa e da superfície do filamento de tungstênio adotando três diferentes métodos. O primeiro adotava a medida da corrente elétrica em cada voltagem aplicada para o cálculo da resistividade e correlação deste parâmetro com a temperatura; o segundo adotava pontos de fusão de compostos orgânicos e inorgânicos entre 120 e 800° C, e o terceiro adotava medidas com pirômetro óptico entre 1000 e 3000°C, pois o mesmo não respondia para temperaturas menores que 1000°C. Recomendou-se calibrar as fontes de aquecimento utilizando-se as substâncias termométricas e o pirômetro óptico.

Em 2004, Nóbrega et al.⁶⁰ publicaram uma revisão sobre o uso de modificadores químicos em atomizadores metálicos, com especial atenção para tubos de molibdênio e tungstênio e filamentos de tungstênio. A revisão apresenta, como propósito, a descrição das alternativas que foram e estão sendo avaliadas para que os modificadores químicos possam ser utilizados com sucesso para tais

tipos de atomizadores. Observam, ainda, a carência de estudos sobre a utilização de modificadores químicos permanentes em atomizadores metálicos.

Os mesmos autores publicaram recentemente cinco artigos sobre a utilização de filamentos de tungstênio como atomizador eletrotérmico. Entre estes artigos, quatros deles estão relacionados com a utilização do filamento de tungstênio como atomizador e fonte de radiação para uma nova configuração de equipamento, que é denominada como CSTCAAS (Continuum Source Tungsten Coil Atomic Absorption Spectrometry- do inglês).⁶¹⁻⁶⁵.

1.5. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o filamento de tungstênio como atomizador eletrotérmico para determinação de alumínio em águas, incluindo um estudo sistemático sobre o seu comportamento eletrotérmico na presença de até 1000 mg l⁻¹ de sódio, potássio, cálcio, magnésio e/ou mistura destes concomitantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação

A parte experimental do trabalho 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 alumínio do mesmo fabricante.

O forno com filamento de tungstênio constitui-se de um tubo de quartzo com 10,0 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro externo, apresentando um orifício circular (diâmetro de 0,4 cm) no centro da face superior do tubo de quartzo, por onde a amostra é introduzida. 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 com a fonte de aquecimento (Figura 1). Posicionou-se o filamento de tungstênio (Osram 150 W) na extremidade de dois eletrodos de cobre fixados em um cone de PTFE (Figura 2). Fixou-se o forno com o filamento de tungstênio sobre uma placa de acrílico, a qual foi encaixada adequadamente sobre o suporte original utilizado para sustentação do forno de grafite no espectrômetro Varian SpectrAA-220. A placa de acrílico foi construída de forma que os ajustes das posições horizontal e vertical pudessem ser executados com o mecanismo original do equipamento, facilitando, assim, o alinhamento do filamento em relação ao feixe óptico da radiação incidente.

O aquecimento do filamento de tungstênio foi feito com uma fonte de controle de tensão (ANACOM Científica, São Bernardo do Campo), que possibilita a programação de até 10 etapas de aquecimento, com seleção de tensão de 0,02 a 15 V (com incrementos de 0,01 V), e duração de cada etapa de, no mínimo, 1,0 s.

Através de realimentação de um circuito eletrônico com a tensão real resultante no filamento de tungstênio, a fonte possibilita 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, praticamente, todos os trabalhos com filamento de tungstênio de 150 W, contendo 90 % Ar + 10 % H₂. As misturas contendo 80 % Ar + 20 % H₂ e 65 % Ar + 35 % H₂ foram utilizadas nos estudos com interferentes.

Para a introdução da amostra utilizou-se um amostrador automático Varian e volumes de 10 e/ou 50 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 3), 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 3. Programa de aquecimento do forno de grafite para controle e aquisição de dados do espectrômetro em sincronismo com o programa de aquecimento do filamento de tungstênio.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Leitura
1	40	53	não
2	40	4	sim
3	40	4	sim

Para a comparação dos resultados obtidos com o filamento de tungstênio, utilizou-se o mesmo espectrômetro de absorção atômica, trocando-se o forno com filamento de tungstênio pelo forno de grafite.

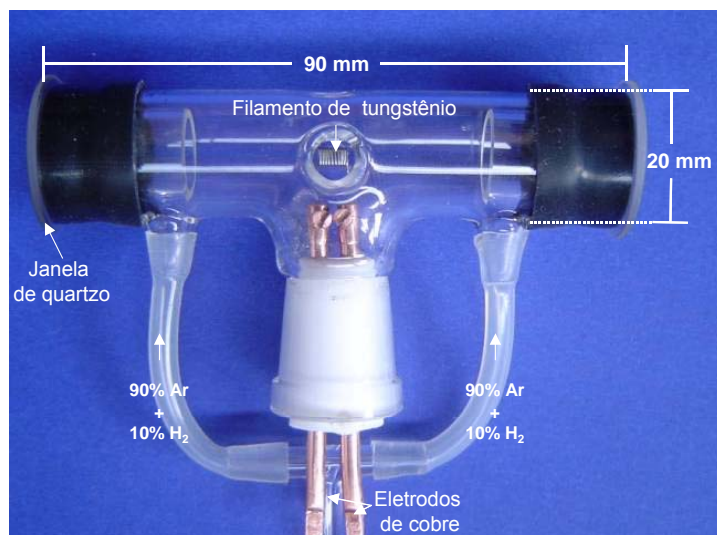


Figura 1. Forno com filamento de tungstênio de 150 W. (Foto gentilmente cedida por Samuel Simião de Souza)⁶⁶

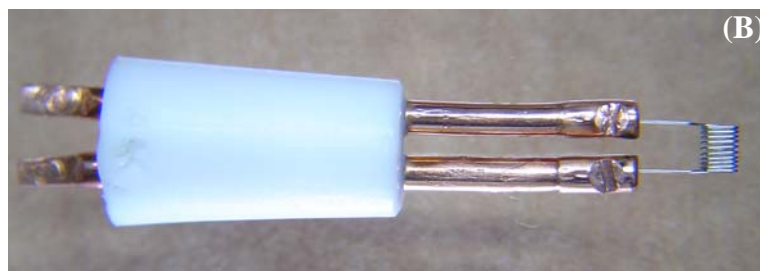
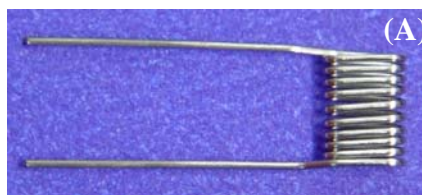


Figura 2. (A) Filamento de tungstênio de 150 W. (B) Cone de PTFE com eletrodos de cobre e filamento. (Fotos gentilmente cedidas por Samuel Simião de Souza)

2.2. Reagentes e soluções

2.2.1. Descontaminação dos materiais

A descontaminação do material e o preparo das amostras e soluções de trabalho foram realizados em uma sala limpa projetada para atender ISO Classe 7 de limpeza (Vide ISO 14644-1 "Classification of Air Cleanliness"), que corresponde à antiga Classe 10000 de limpeza, na qual o ar é constantemente recirculado passando por um sistema de filtração com filtros HEPA. Esse sistema permite que a pressão interna da sala permaneça positiva, limitando a entrada de partículas externas no interior da sala e, portanto, a contaminação do ambiente interno.

O material plástico e vidrarias foram limpos após lavagem seqüencial em água corrente e água desionizada, com posterior imersão em banho 50% v/v HNO₃ por um período mínimo de 24 h. Posteriormente, esses materiais foram enxaguados por, no mínimo, 5 vezes com água Milli-Q[®]. Os copos do amostrador e as ponteiras das micropipetas foram limpos de maneira similar, empregando-se banhos contendo 10% v/v HNO₃. O material foi seco em capela de fluxo laminar equipada com filtro HEPA (Veco, Campinas, SP, Brasil). Todo o material descontaminado foi devidamente armazenado em caixas plásticas com tampas.

2.2.2. Soluções

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

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^{-1} de alumínio (Titrisol, Merck) e prepararam-se as curvas analíticas de calibração através de diluições apropriadas da solução estoque em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO_3 .

Para o estudo de interferentes prepararam-se soluções estoque em meio de HNO_3 contendo:

- 2000 mg l^{-1} Na a partir de NaCl (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l^{-1} K a partir de KCl (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l^{-1} Ca a partir de CaCO_3 (Johnson Matthey Chemicals)
- 2000 mg l^{-1} Mg a partir de MgO_2 (Johnson Matthey Chemicals)

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.

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene®).

2.2.3. Amostras

Para avaliar a exatidão do método proposto, empregou-se água purificada por osmose reversa, amostra de água mineral comercial e amostras de água tratada pelo Serviço Municipal de Águas e Esgotos de Piracicaba (SEMAE). A água purificada por osmose reversa foi escolhida por ser comumente empregada nos

centros de hemodiálise. As amostras de água foram acidificadas em balão de 50 ml para conter 0,1% v/v HNO₃.

2.3. Procedimento Experimental

2.3.1. Programas de aquecimento

Em geral, um programa de aquecimento para os atomizadores eletrotérmicos é constituído por três etapas principais: secagem, pirólise e atomização. No presente trabalho, foram utilizados programas de aquecimento para o filamento de tungstênio e para o forno de grafite.

2.3.1.1. Filamento de tungstênio

Com o filamento de tungstênio, a secagem foi realizada em cinco etapas, aplicando-se valores de voltagem decrescentes de 0,65 a 0,30 V, conhecida como rampa invertida. Utilizando-se esse procedimento, uma menor variação de temperatura deverá ser observada à medida que o solvente é evaporado. Espera-se, neste caso, que a temperatura de secagem permaneça constante em torno de 100°C. As etapas de pirólise e de atomização variaram conforme o programa de aquecimento mostrado na Tabela 4.

Assim, utilizando-se o amostrador automático Varian, depositava-se uma alíquota de 10 µl da solução sobre a superfície do filamento de tungstênio. Quando o braço do amostrador retornava à posição de repouso, iniciava-se o programa de aquecimento do filamento. Para volumes maiores, a duração de cada etapa da rampa invertida era aumentada proporcionalmente ao aumento do volume.

Tabela 4. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução.

Etapa	Tensão (V)	Tempo (s)	Leitura
	0,65	5	Não
	0,60	5	Não
Secagem	0,50	20	Não
	0,40	10	Não
	0,30	10	Não
Pirólise	X	10	Não
Atomização	Y	1	Sim

2.3.1.2. Forno de grafite

Para as determinações de alumínio por forno de grafite, utilizou-se o programa de aquecimento recomendado pelo fabricante do espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA-220 (Tabela 5), sem nenhuma alteração.

Para a introdução da amostra utilizou-se o amostrador automático do forno GTA110 Varian, depositando-se uma alíquota de 10 µl da solução sobre a superfície do forno. Quando o braço do amostrador retornava à posição de repouso, iniciava-se o programa de aquecimento automaticamente. Para volumes maiores, a duração de cada etapa de secagem foi aumentada proporcionalmente ao aumento do volume.

Tabela 5. Programa de aquecimento do forno de grafite para 10 µl de solução (conforme Varian, referência 67).

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo do gás (l min⁻¹)	Leitura
1	85	5	3,0	não
2	95	40	3,0	não
3	120	10	3,0	não
4	1000	5	3,0	não
5	1000	1	3,0	não
6	1000	2	0	não
7	2500	0,8	0	sim
8	2500	2	0	sim
9	2500	2	3,0	não

2.3.2. Estudo da altura de observação

O forno com filamento de tungstênio foi adaptado ao espectrômetro de absorção atômica Varian, substituindo-se o forno de grafite. O posicionamento do forno com filamento, em relação ao feixe de radiação, pode ser ajustado horizontalmente e verticalmente com o sistema original do espectrômetro.

Avaliou-se o efeito da altura de observação nas posições 0,0 mm, adotada como sendo a posição na qual o feixe de radiação atravessa a região central das espirais do filamento, e de 1,0 a 2,0 mm acima da superfície superior do atomizador, conforme ilustrado na Figura 3.

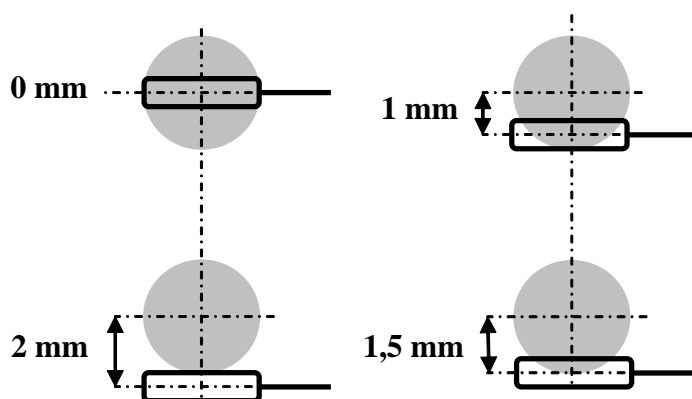


Figura 3. Representação esquemática das alturas de observação do feixe de radiação com respeito ao filamento de tungstênio.

Para o estudo das alturas de observação fizeram-se medidas de absorbância do branco instrumental e de uma solução contendo $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 , injetando-se 10 μl . As condições operacionais foram as seguintes:

- Comprimento de onda: 309,3 nm,
- Fenda: 0,5 nm,
- Corrente da lâmpada de catodo oco: 10 mA,
- Temperatura de pirólise: 1630 °C
- Temperatura de atomização: 2860°C.

2.3.3. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização

Para a construção das curvas de temperatura de pirólise e atomização utilizou-se uma solução de $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1% v/v HNO_3 . As curvas foram construídas fixando-se a diferença de potencial aplicada no filamento de tungstênio na etapa de atomização em 13,0 V (2860 °C), durante 1 s, e variando-se a temperatura aplicada na etapa de pirólise de 900 °C (1,0 V) a 1840 °C (4,0 V). Após

a definição da máxima temperatura de pirólise, variou-se a temperatura de atomização entre 2030 °C (5,0 V) e 2900 °C (15,0 V), fixando-se a temperatura de pirólise.

2.3.4. Efeito da acidez

Utilizaram-se, para este estudo, os ácidos nítrico e clorídrico no intervalo de concentração entre 0,1 e 10 % v/v. Prepararam-se soluções contendo 200 µg l⁻¹ Al nas diferentes concentrações ácidas. Injetou-se um volume de 10 µl de cada solução. O programa de aquecimento utilizado para este estudo está mostrado na Tabela 4, sendo que foram fixadas as temperaturas de pirólise e de atomização em 1630 e 2860 °C.

2.3.5. Avaliação de parâmetros operacionais do espectrômetro para determinação de alumínio

2.3.5.1. Comprimento de onda e corrente da lâmpada

Avaliaram-se neste estudo dois comprimentos de onda e duas correntes da lâmpada de catodo oco de alumínio, conforme Tabela 6.

Tabela 6. Comprimentos de onda e correntes da lâmpada de Al avaliados.

Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)
309,3	10
309,3	20
396,2	10
396,2	20

Para este experimento, fixou-se uma fenda de 0,5 nm, altura de observação de 1,5 mm e injetou-se um volume de 10 µl de solução sobre o filamento. Fixou-se a temperatura de pirólise em 1630 °C (2,8 V) e atomização em 2860 °C (13,0 V). Obtiveram-se as curvas analíticas de calibração com soluções de 0 a 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃.

2.3.5.2. Temperatura de atomização

Avaliaram-se, neste estudo, as seguintes temperaturas de atomização: 2360 °C (9,0 V), 2590 °C (11,0 V), 2820 °C (12,0 ° V) e 2860 °C (13,0 V). Fixou-se fenda de 0,5 nm, comprimento de onda 309,3 nm, corrente da lâmpada 10 mA, altura de observação 1,5 mm e injetou-se volume de 10 µl de solução sobre o filamento de tungstênio. Obtiveram-se as curvas analíticas de calibração com soluções de 0 a 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃.

2.3.5.3. Volume injetado

Avaliou-se o volume injetado depositando-se 10, 20, 30, 40 e 50 µl de soluções entre 0,0 a 50,0 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃ diretamente sobre o filamento, utilizando-se etapa de secagem apropriada para cada volume. Realizaram-se as injeções em triplicata e mediram-se os sinais em absorbância.

Para construção das curvas analíticas de calibração prepararam-se soluções entre 0,0 a 50,0 µg l⁻¹ e injetaram-se somente volumes de 10 e 20 µl.

Para estes experimentos fixou-se uma fenda de 0,5 nm, altura de observação 1,5 mm, comprimento de onda 309,3 nm, corrente da lâmpada 10 mA, temperatura de pirólise 1630 °C (2,8 V) e atomização 2860 °C (13,0 V).

2.3.6. Curvas de temperatura de pirólise

As curvas de temperatura de pirólise foram obtidas usando-se soluções de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al na ausência e presença de 100 mg l^{-1} de Na, K, Ca, Mg e a mistura de todos esse elementos em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO_3 . Para obtenção das curvas de temperatura de pirólise usou-se o programa de aquecimento mostrado na Tabela 4. Neste experimento, os parâmetros usados foram fenda de 0,5 nm, corrente da lâmpada de 10 mA, comprimento de onda de 309,3 nm, altura de observação de 1,5 mm, volume de solução injetado de 20 μl e temperatura de atomização de 2860 °C.

2.3.7. Efeito de interferentes

Para avaliar o efeito causado por interferentes, prepararam-se soluções do branco (0,1 % v/v HNO_3) e de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO_3 . Avaliaram-se os interferentes, sódio, potássio, cálcio, magnésio e a mistura desses interferentes nas concentrações 10, 100 e 1000 mg l^{-1} .

Injetou-se um volume total de 20 μl de solução, sendo realizada a co-injeção de 10 μl da solução contendo Al e 10 μl da solução do interferente, com o próprio auto-amostrador.

Avaliaram-se os interferentes em quatro alturas de observação, de 0,0 a 2,0 mm. Fixou-se a fenda em 0,5 nm, comprimento de onda 309,3 nm, corrente da lâmpada 10 mA, temperatura de pirólise 1630 °C (2,8 V) e atomização 2860 °C (13,0 V). Utilizou-se o programa de aquecimento da Tabela 4, aumentando o tempo na etapa de secagem devido ao aumento de volume injetado.

Realizou-se o estudo dos interferentes em três composições do gás de proteção:

- 90 % Ar /10 % H₂,
- 80 % Ar /20 % H₂ e
- 65 % Ar /35 % H₂.

O estudo dos interferentes no forno de grafite foi realizado na presença de 100 % Ar como gás de proteção, fenda de 0,5 mm, comprimento de onda de 309,3 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 10 mA e injetou-se um volume de 20 µl de solução sobre a plataforma integrada do tubo de grafite UNIVERSAL (Varian). O programa de aquecimento do forno de grafite está mostrado na Tabela 5.

2.3.8. Determinação de alumínio em amostras de água

As amostras de água foram coletadas no sistema de osmose reversa do laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), no Serviço Municipal de Águas e Esgotos de Piracicaba e uma amostra de água mineral aleatoriamente escolhida foi determinada. As amostras de água foram acidificadas em balão de 50 ml para conter 0,1% v/v HNO₃.

As amostras foram analisadas utilizando atomização eletrotérmica com filamento de tungstênio e forno de grafite. O forno de grafite foi usado como método de comparação dos resultados obtidos com o filamento de tungstênio.

As curvas analíticas de calibração foram preparadas em 0,1% v/v HNO₃ em uma faixa de 0 a 50 µg l⁻¹ Al. Um volume de 10 µl de amostra foi injetado.

Para as amostras de água purificada por osmose reversa e mineral empregou-se o método das adições de analito, no qual, quantidades conhecidas do analito são adicionadas à amostra. Com os sinais obtidos com adição e sem adição

de analito, obtém-se a curva, a qual é projetada até o eixo das abcissas (x) e o valor encontrado corresponderá à concentração do analito na amostra. O método das adições de analito requer uma resposta linear para a função (absorbância) = função (concentração do analito). Para construção das curvas de adição de analito, tomaram-se 4 alíquotas de 1 ml da amostra e transferiu-se cada uma delas para um copo do amostrador. Adicionaram-se massas de alumínio entre 0 e 10 ng a cada copinho, pipetando-se 25 µl da solução do branco ou 25 µl da solução de 100, 200 e 400 µg l⁻¹ Al. Injetou-se no atomizador 10 µl de cada solução.

Para o restante das amostras analisadas, fizeram-se testes de adição e recuperação. As amostras foram preparadas em um copo de amostrador. Pipetaram-se 900 µl da amostra e 100µl de uma solução de 1000 µg l⁻¹ Al. Assim, amostras sem alumínio, ou com teores menores que o limite de detecção, conteriam, no mínimo, 100 µg l⁻¹ Al. Um volume de 10 µl foi injetado.

2.3.9. Características analíticas

Para analisar as incertezas das medidas analisadas em cada experimento, faz-se necessário realizar a repetição das medidas. A determinação da concentração do alumínio nas amostras foi obtida através da realização de medidas em triplicata, sendo que cada uma das amostras foi preparada três vezes, possibilitando-se a obtenção da repetibilidade das medidas e reprodutibilidade do preparo das amostras. A média de todos os resultados obtidos foi calculada através da equação 1:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{Equação 1})$$

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

Para determinar a incerteza das medidas realizadas, utilizou-se o desvio-padrão, que é a medida de dispersão mais empregada, pois leva em consideração a totalidade dos valores da variável em estudo. A estimativa do desvio-padrão baseia-se nos desvios em torno da média aritmética e é dado pela equação 2:

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

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

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

$$LOD = \frac{k \cdot s_B}{b} \quad (\text{Equação 3})$$

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

Calculou-se a massa característica (m_o) através da equação 4:

$$m_o = \frac{c \times v \times 0,0044}{Abs} \quad (\text{Equação 4})$$

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da altura de observação

Algumas características importantes do forno com filamento de tungstênio, que devem ser levadas em consideração, são a elevada taxa de aquecimento, o que causa sinais transientes de curta duração (em torno de 100 ms), e o acentuado gradiente de temperatura na fase gasosa, o qual poderá concorrer para a ocorrência de processos de recombinação envolvendo o analito e os interferentes.

O forno utilizado proporciona um ambiente não isotérmico. Assim, quanto maior o intervalo de tempo entre o instante da volatilização de átomos na superfície do filamento e o instante da medida, maior será a ocorrência de processos de recombinação e menor será o sinal de absorção atômica. Conseqüentemente, os sinais de absorbância são dependentes da altura de observação.

Desta forma, a altura de observação é um parâmetro que deve ser avaliado experimentalmente, uma vez que afeta os sinais transientes.

A Figura 4 mostra que o sinal de absorção atômica é inversamente proporcional à altura de observação, o que pode ser explicado considerando-se a diluição da nuvem atômica formada e o gradiente de temperatura. Segundo o trabalho de Queiroz et al.⁵⁹, é possível estimar que a temperatura da fase gasosa, calculada pelo método das duas linhas de estanho, é de, aproximadamente, 1555 °C a 2,0 mm da superfície do filamento, cerca de 1675 °C a 1,0 mm da superfície e 1925 °C no centro do filamento, quando a temperatura do filamento for de 2690°C. Assim, as temperaturas médias da fase gasosa indicam, claramente, um gradiente de até 1200 °C quando as medidas foram feitas a 2,0 mm.

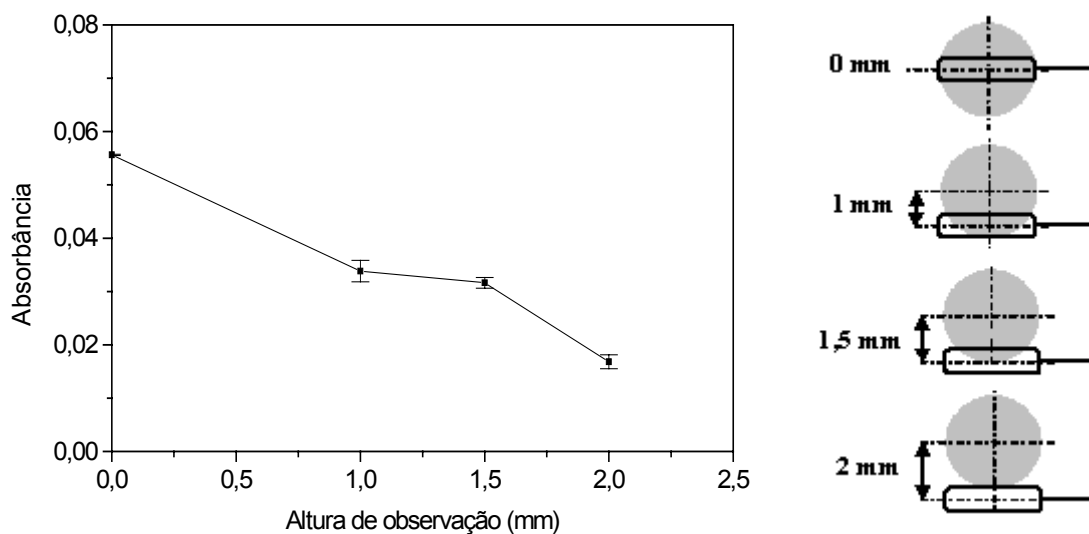


Figura 4. Efeito da altura de observação no sinal de absorção atômica de 10 μl da solução de 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 .

As Figuras 5 e 6 mostram o efeito da altura de observação no branco instrumental e em uma solução de 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1% v/v HNO_3 . O branco instrumental foi medido durante o aquecimento do filamento na etapa de atomização. Neste caso, nenhuma solução foi depositada sobre o filamento.

Para este estudo utilizou-se fenda para resolução espectral de 0,5 nm, comprimento de onda de 309,3 nm, temperatura de atomização de 2860 $^{\circ}\text{C}$ (13 V) e de pirólise de 1630 $^{\circ}\text{C}$ (2,8V).

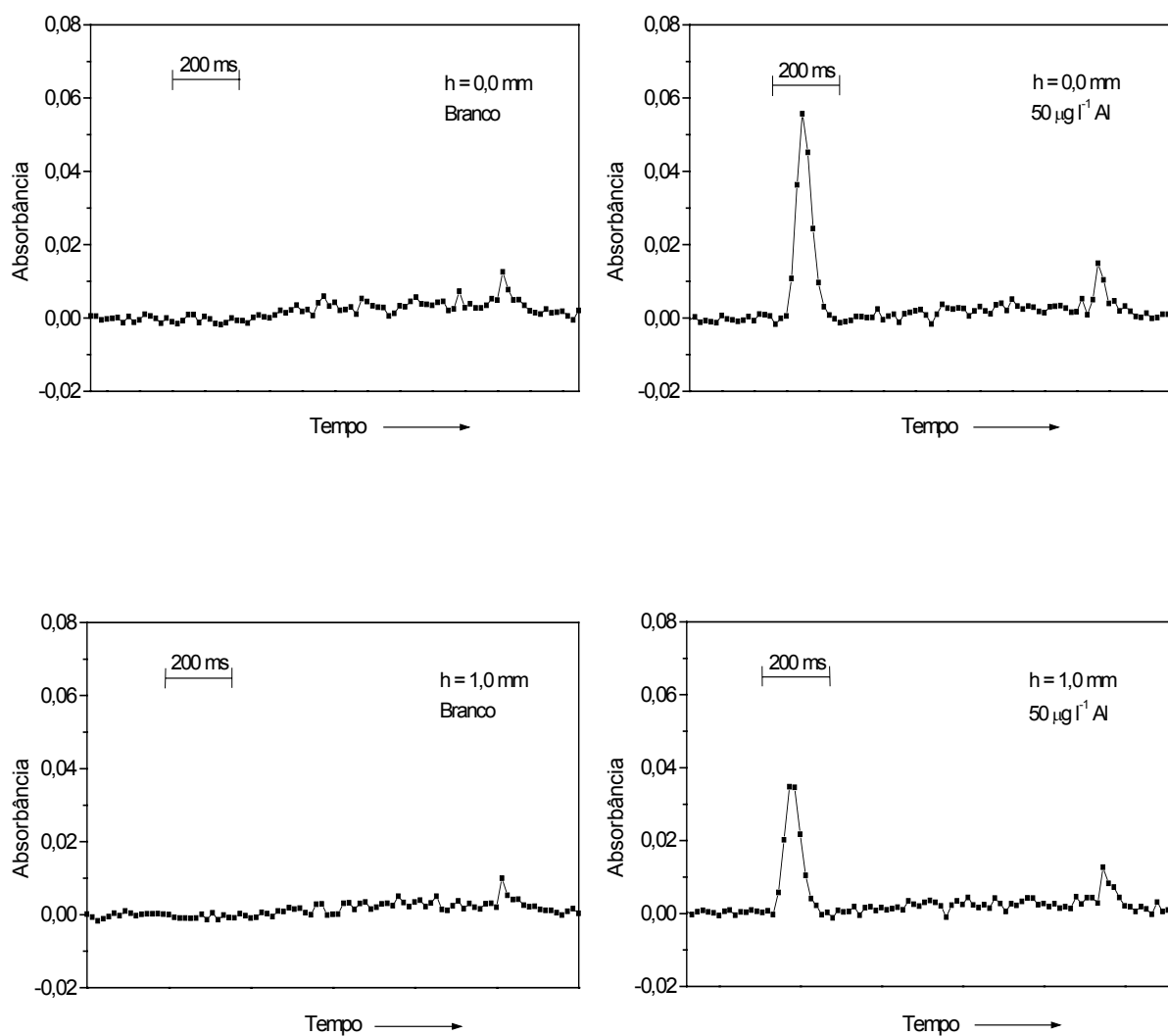


Figura 5. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $50 \mu\text{g l}^{-1}\text{Al}$ posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,0 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

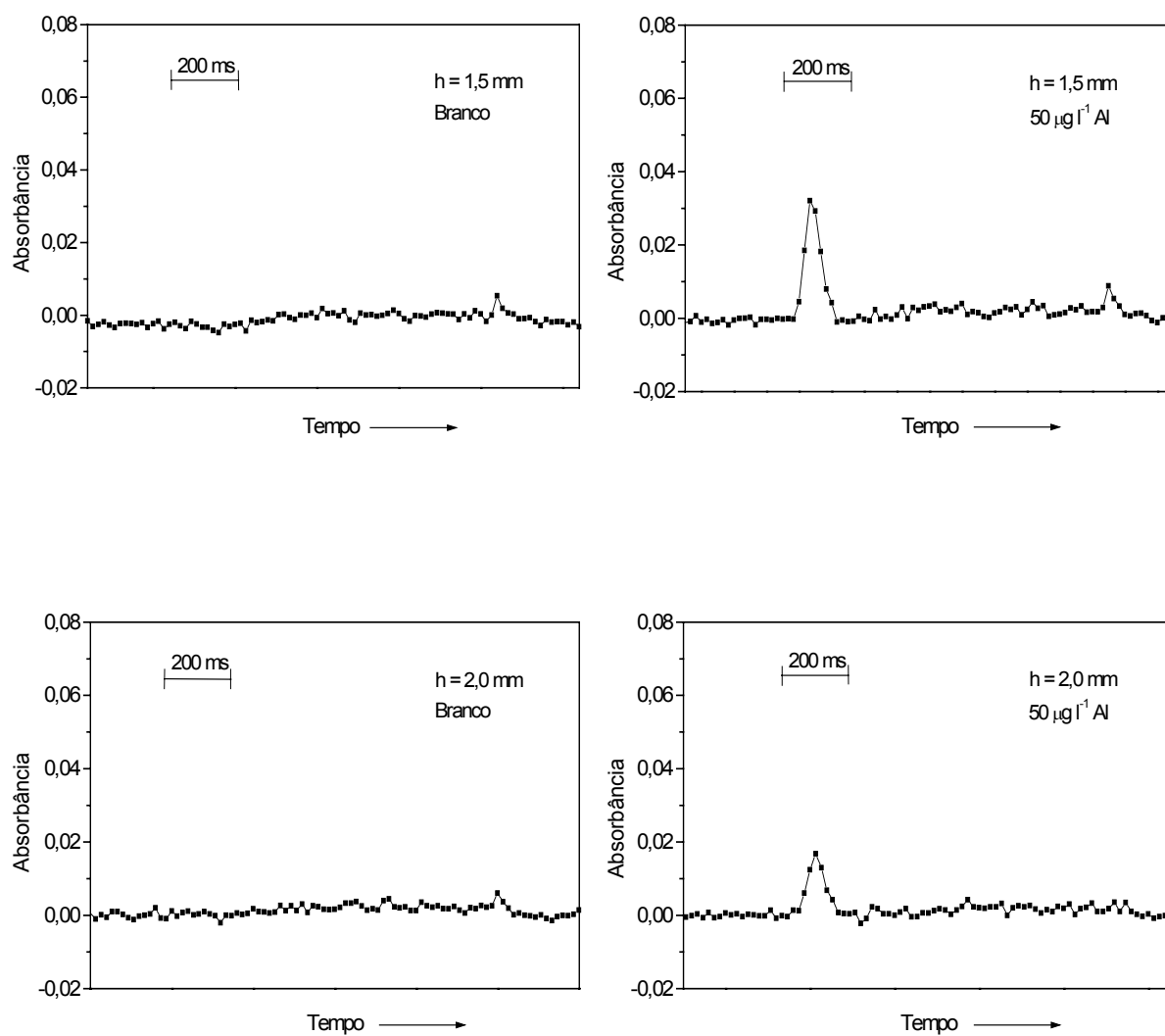


Figura 6. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $50 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Al}$ posicionando-se a superfície superior do filamento a 1,5 e a 2,0 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quando o feixe de radiação intercepta a região central do filamento de tungstênio (0,0 mm), o sinal de absorção atômica é máximo, devido à maior temperatura nessa região. Inicialmente, optou-se por posicionar o feixe de radiação 1,5 mm acima do filamento, pois nesta posição observava-se menor oscilação da linha de base e uma razão sinal/ruído aparentemente melhor.

Como o instrumento usado no desenvolvimento do trabalho foi adaptado para o uso com filamento de tungstênio, não foi possível controlar exatamente o mesmo intervalo de tempo para o aparecimento do sinal de absorção atômica, pois o software não era plenamente apropriado para medidas dos sinais transientes. Desta forma, usou-se um intervalo de tempo maior do que o necessário (1500 ms), e a razão sinal/ruído foi calculada em relação ao ruído nesse intervalo de tempo. Nesta condição, a melhor altura de observação parecia ser 1,5 mm. Não obstante, é nítida a diferença de sinal a 0,0 e a 1,5 mm.

Um equipamento desenvolvido para o uso com filamento de tungstênio não apresentaria tal problema, pois o software controlaria também a fonte, e assim, o sinal de absorção atômica apareceria sempre no mesmo instante e, então, a razão sinal/ruído seria calculada exatamente no mesmo intervalo de tempo, o que não é tão simples no instrumento usado. A Figura 7 mostra os sinais de absorção atômica para o branco instrumental e para a uma solução de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Al, no espectrômetro Varian, após tratamento dos dados em uma planilha Excel, simulando-se os mesmos tempos de aparecimento, o que deverá ser feito facilmente em um espectrômetro de absorção atômica desenvolvido com software apropriado para o uso com filamento de tungstênio. Observa-se que os sinais do branco instrumental (ruído) e de absorção atômica para $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Al apareceriam sempre no mesmo intervalo de tempo, permitindo uma avaliação mais correta da melhor razão sinal/ruído. Neste

caso, pode-se recomendar que as medidas sejam feitas com o filamento sendo interceptado pelo feixe de radiação.

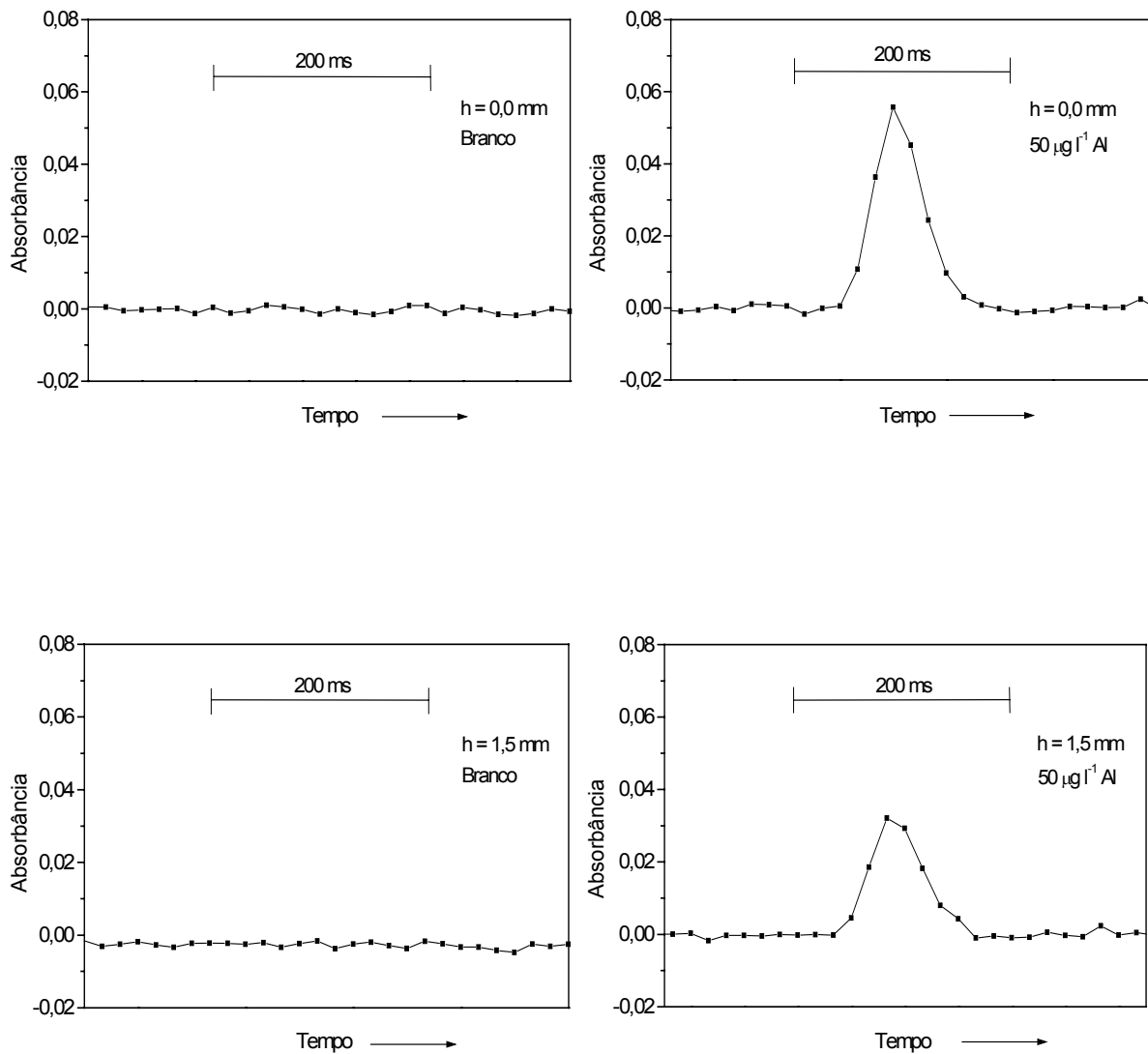


Figura 7. Sinais de absorção atômica na ausência e presença de $50 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Al}$ posicionando-se o filamento no centro (0,0 mm) e 1,5 mm abaixo do feixe de radiação. $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização

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

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

O programa de aquecimento utilizado neste trabalho foi semelhante ao utilizado por Oliveira et al.⁵⁶ e está mostrado na Tabela 7.

Conforme salientado no item 2.3.1.1, a secagem foi feita em etapas com voltagem decrescente, a qual é denominada de rampa invertida, e esta rampa foi utilizada para manter a temperatura do filamento aproximadamente constante. Desta forma, após a evaporação do solvente, a tensão aplicada foi baixa o suficiente para manter a temperatura do filamento, provavelmente muito próxima de 100 °C. Infelizmente, com a fonte de aquecimento utilizada no desenvolvimento deste trabalho e sem um sensor de temperatura, é difícil garantir se a temperatura de secagem se manteve próxima deste valor.

Deve-se mencionar que um equipamento comercial dedicado ao uso do filamento de tungstênio permitirá que essa etapa de secagem seja feita de forma bem controlada. Oportuno informar que o Grupo de Espectrometria Atômica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) tem acompanhado o

desenvolvimento de um protótipo de espectrômetro em desenvolvimento pela FEMTO Indústria e Comércio Limitada com apoio da FAPESP.

Tabela 7. Programa de aquecimento do filamento de tungstênio para 10 µl de solução.

Etapa	Tensão (V)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Leitura
	0,65	100	5	Não
	0,60	100	5	Não
Secagem	0,50	100	20	Não
	0,40	100	10	Não
	0,30	100	10	Não
Pirólise	2,8	1630	10	Não
Atomização	13,0	2860	1	Sim

As curvas de temperatura de pirólise e de atomização obtidas utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 7 são mostradas na Figura 8.

A temperatura ótima de pirólise determinada foi de 1630 °C (2,8V) e a de atomização foi de 2860 °C (13 V).

Observa-se pela curva de temperatura de pirólise e atomização que o sinal de absorção atômica é semelhante para 2894 °C (14 V) e 2907 °C (15 V) e, assim, optou-se por usar 2860 °C (13 V), pois, nessa condição a vida útil do filamento será maior.

A temperatura de atomização do alumínio de 2860 °C é a temperatura na superfície do filamento de tungstênio. Entretanto, estima-se que a temperatura na fase gasosa esteja em torno de 1900 - 2000 °C, levando-se em consideração o

trabalho de Queiroz et al.⁵⁹. A temperatura de atomização do alumínio em forno de grafite (Tabela 5), também usada neste trabalho, é de 2500 °C na superfície do tubo, porém, com o uso da plataforma essa temperatura provavelmente seja menor. A temperatura na fase gasosa utilizando o forno de grafite deve estar em torno de 2000-2100 °C, o que vem de encontro com a temperatura na fase gasosa do filamento de tungstênio. Desta forma, as temperaturas de atomização do forno e do filamento na superfície são razoavelmente concordantes, se considerarmos a temperatura na fase gasosa em cada atomizador.

Uma inspeção visual mais detalhada da Figura 8 mostra que a atomização a 2027 °C (5,0 V) não é viável, pois a temperatura na fase gasosa deve estar em torno de 1300 -1600 °C a 1,5 mm e, nessa temperatura, a possibilidade de recombinação das espécies é bastante provável. Quando se eleva uma temperatura de atomização de 2500 °C a 2860 °C, observa-se que o sinal de absorbância praticamente dobra, aumentando de forma considerável a sensibilidade e diminuindo os processos de recombinação das espécies. Isso mostra que é coerente o uso de temperaturas de atomização mais elevadas para o estudo com o alumínio.

O uso de temperaturas mais baixas (2690, 2750 e 2820 °C) na atomização do alumínio é possível, mas deve-se levar em consideração a sensibilidade obtida em cada temperatura.

Comparando-se as temperaturas de pirólise (1240 °C (3,0 V)) e de atomização (2260 °C (14,0 V)) obtidas por Luccas et al.⁵⁴, com as obtidas no estudo desse trabalho, deve-se observar que as temperaturas mencionadas foram calculadas pelo método da resistividade. Segundo Queiroz et al.⁵⁹, a diferença entre as temperaturas estimadas pelo cálculo da resistividade e daquele obtido por pirômetro óptico é de aproximadamente 600 °C. Levando-se em consideração este

fato, as temperaturas calculadas por Luccas et al.⁵⁴ não poderiam ser concordantes com as obtidas neste trabalho.

O que não é mostrado na Figura 8 são os sinais transientes referentes a cada temperatura de atomização, mas pode-se observar alguns sinais transientes (Figuras 5 e 6) quando se usou temperatura de atomização de 2860 °C (13 V). Em geral, quanto menor a diferença de potencial (ddp) aplicada, menor a taxa de aquecimento, menor o sinal de absorbância em altura de pico e maior a duração do sinal transiente.

Nesse trabalho, usando-se essa temperatura de atomização, foi possível realizar mais de 500 ciclos de aquecimento com um único filamento.

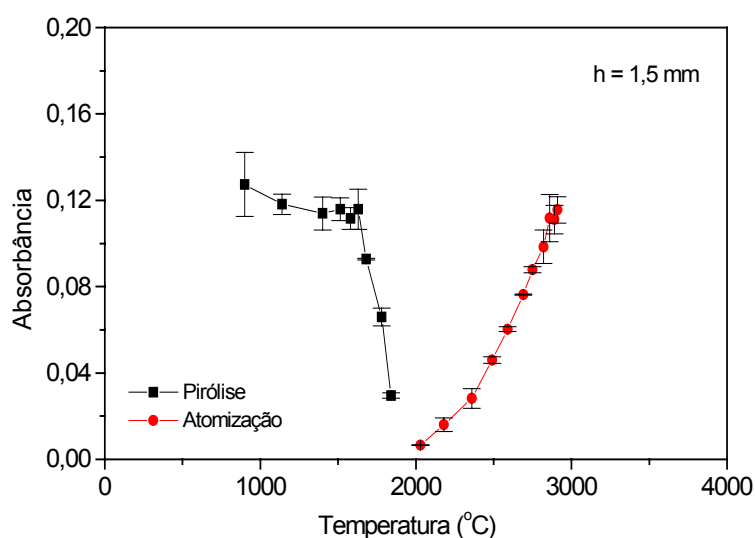


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para 200 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 .

Oportuno mencionar que, aparentemente, a temperatura na fase gasosa não é decisiva no processo de interferência, mesmo usando diferentes alturas de observação e isso poderá ser visto com mais detalhe no item 3.6.1.

3.3. Efeito da acidez

De acordo com o procedimento descrito no item 2.3.4, avaliou-se o efeito da acidez no sinal de absorbância do alumínio em ácido nítrico e clorídrico na faixa de 0,1 a 10 % v/v. Escolheram-se estes ácidos, pois são freqüentemente empregados em procedimentos analíticos.

A concentração e a composição das soluções ácidas podem influenciar a eficiência da atomização do alumínio, pois o meio pode facilitar a formação de óxidos ou a geração de espécies voláteis. Assim, optou-se por trabalhar somente nestas concentrações dos ácidos.

Empregando-se o ácido nítrico nas concentrações de 0,1, 1, 5 e 10 % v/v, observou-se que os sinais de absorbância são praticamente constantes em uma ampla faixa de concentrações do ácido Figura 9, minimizando, assim, problemas relacionados à acidez das amostras e soluções utilizadas no desenvolvimento do experimento.

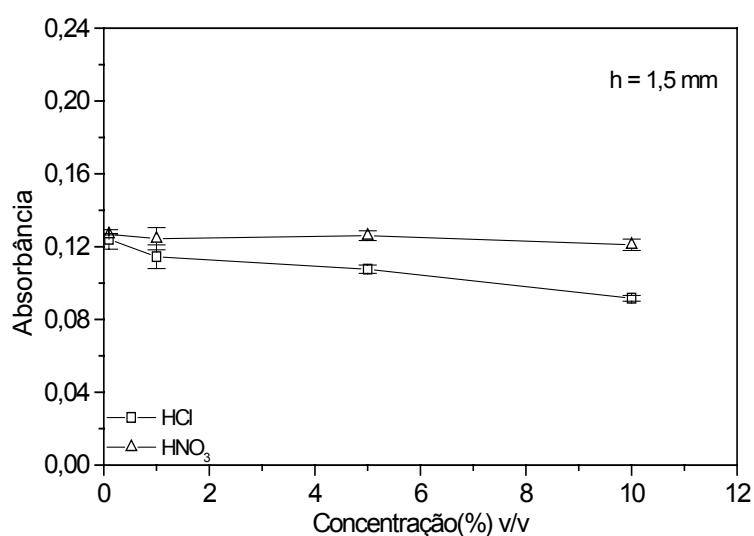


Figura 9. Efeito da concentração dos ácidos nítrico e clorídrico na atomização de $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Al. $V_{\text{inj}} = 10 \mu\text{l}$, $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{pirólise}} = 1630 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 % Ar/10 % H₂.

3.4. Avaliação de parâmetros para determinação de alumínio

3.4.1. Comprimento de onda e corrente da lâmpada

A Tabela 8 mostra os comprimentos de onda (linhas atômicas) e a sensibilidade relativa para determinação de alumínio por espectrometria de absorção atômica⁶⁹.

Tabela 8. Comprimentos de onda do Al e sensibilidade relativa⁶⁹.

Comprimento de onda (nm)	Sensibilidade relativa
309,3	1,0
396,2	1,1
308,2	1,6
394,4	2,4
237,3	3,9
237,6	6,3
257,5	8,1
256,8	12,6

No presente trabalho, foram avaliadas as medidas feitas a 396,2 e 309,3 nm e correntes da lâmpada de catodo oco de 10 e 20 mA. A Tabela 8 mostra que para os dois comprimentos de onda estudados, a sensibilidades relativas são praticamente iguais, portanto, não devendo apresentar diferença significativa no resultado. Não obstante, a Varian⁶⁷ recomenda empregar a linha 309,3 nm quando se utilizar a lâmpada de deutério. Com os estudos do comprimento de onda, optou-se por usar 309,3 nm sem o uso da lâmpada de deutério, pois espécies contendo sódio,

potássio, cálcio e magnésio, que são os interferentes estudados neste trabalho, apresentam absorção desprezível neste comprimento de onda.

As lâmpadas de catodo oco emitem linhas atômicas características do elemento do qual o catodo é confeccionado. O tempo de vida útil da lâmpada de catodo oco é de grande importância, e é altamente dependente da corrente de trabalho, a qual é estipulada pelo fabricante, e do elemento que constitui o catodo. Recomenda-se que se trabalhe com a menor corrente possível, pois dessa forma garante-se um maior tempo de vida para a lâmpada. Porém, quando se deseja aumentar o limite de detecção instrumental, pode-se aumentar a corrente até o limite máximo recomendado pelo fabricante. Para o estudo realizado sobre o efeito da corrente da lâmpada em 10 mA (corrente mínima recomendada pelo fabricante) e 20 mA (corrente máxima recomendada pelo fabricante) não houve uma diferença significativa no resultado entre esses dois valores. Desta forma, para manter a vida útil da lâmpada, optou-se por trabalhar com 10 mA.

Com a avaliação do comprimento de onda e corrente da lâmpada de catodo oco definiu-se a melhor corrente em 10 mA e comprimento de onda em 309,3 nm. O limite de detecção obtido foi $4,5 \mu\text{g l}^{-1}$ e massa característica 69 pg.

3.4.2. Temperatura de atomização

A temperatura de atomização é a temperatura em que o elemento é totalmente volatilizado e é também a menor temperatura em que a sensibilidade é máxima. A temperatura ótima de atomização depende do elemento a ser determinado, pois alguns elementos são voláteis e necessitam de temperaturas menores para atomização; outros elementos são refratários e necessitam de temperaturas maiores para sua atomização.

A Figura 10 mostra as curvas analíticas de calibração do alumínio variando-se as temperaturas de atomização. Observa-se que não houve uma diferença significativa entre as temperaturas de 2820 °C (12V) e 2860 °C (13V), podendo-se, então, ambas serem utilizadas na atomização do Al. No entanto, optou-se por trabalhar com 2860 °C (13 V).

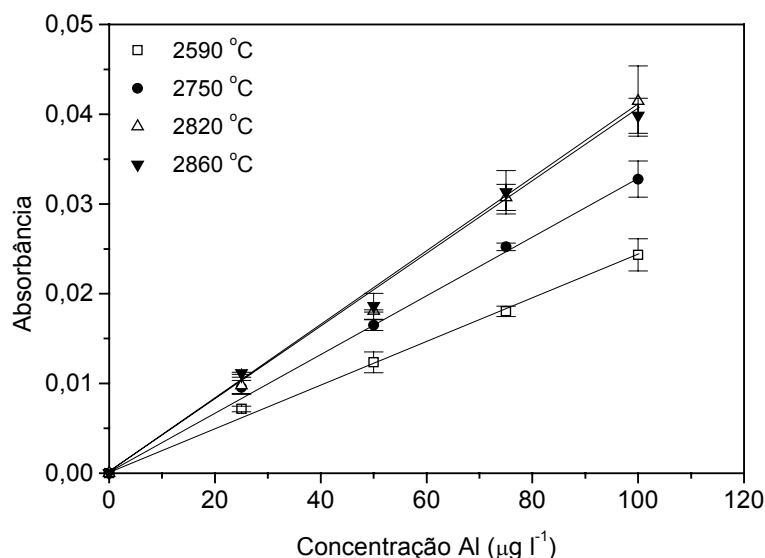


Figura 10. Curvas analíticas de calibração com diferentes temperaturas de atomização. Solução em 0,1 % v/v HNO_3 , $V_{\text{inj}} = 10 \mu\text{l}$, $T_{\text{pirólise}} = 1630 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 % Ar/10 % H_2 .

3.4.3. Volume injetado

A Figura 11 mostra os resultados obtidos quando volumes de 10, 20, 30, 40 e 50 μl de uma solução de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Al foram injetados. Considerou-se a absorbância do volume injetado de 10 μl como sendo 100% e então, verificou-se se o sinal da absorbância duplicava à medida que se dobrava o volume. Como esperado observa-se que o sinal de absorção atômica é diretamente proporcional ao volume injetado.

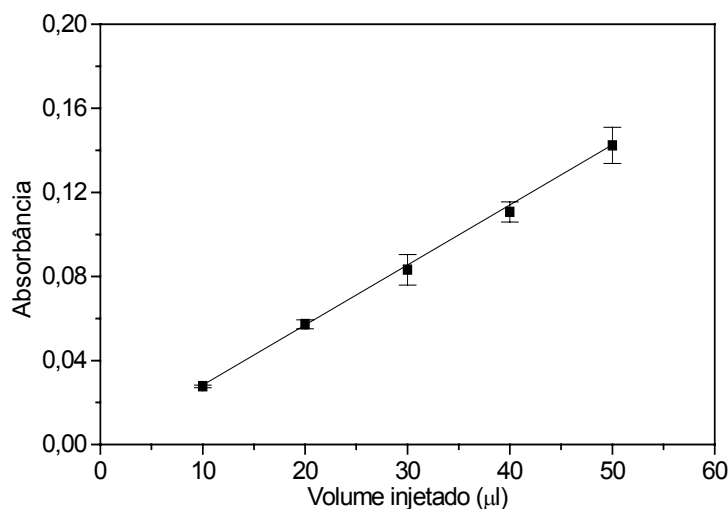


Figura 11. Efeito do volume depositado sobre o atomizador. Solução de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1% v/v HNO_3 . $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{pirólise}} = 1630 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 % Ar/10 % H_2 .

Um estudo mais direcionado foi realizado testando os volumes de 10 e 20 μl das soluções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ de Al na superfície do filamento de tungstênio. O melhor limite de detecção encontrado foi quando se trabalhou com o volume de 20 μl (Tabela 9).

Comparado com o valor encontrado para o limite de detecção quando se estudou o comprimento de onda e corrente da lâmpada ($\text{LOD} = 4,5 \mu\text{g l}^{-1}$), nota-se uma melhora no limite quando 20 μl de solução foram injetados.

Tabela 9. Limites de detecção e massas características obtidas com os volumes de 10 e 20 μl .

Volume (μl)	Limite de detecção ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Massa característica (pg)
10	5,0	92,0
20	3,0	96,0

Com a avaliação desses parâmetros estabeleceram-se as melhores condições para determinações de alumínio utilizando-se o filamento de tungstênio como atomizador.

A Tabela 10 mostra um resumo das melhores condições estabelecidas para determinações com alumínio usando fenda de 0,5 mm e 1,0 l min⁻¹ da mistura 90 % Ar/10 %H₂, utilizada como gás de proteção.

Tabela 10. Parâmetros avaliados.

Parâmetros	Condição
Comprimento de onda (nm)	309,3
Corrente da lâmpada (mA)	10
Temperatura de atomização (°C)	2860
Volume injetado (µl)	20

3.5. Curvas de temperatura de pirólise

As curvas de temperatura de pirólise mostram a máxima temperatura em que a amostra pode ser pré-tratada termicamente sem que ocorra perda do analito. Pode-se, nesta etapa, separar alguns dos constituintes que podem interferir no processo de atomização. Com auxílio da curva de temperatura de pirólise é possível prever a temperatura na qual o elemento é volatilizado. As interferências na fase condensada podem proporcionar tanto a perda do elemento durante a etapa de pirólise, como a formação de carbetos e a formação de compostos refratários, causando atomização incompleta. As perdas durante a etapa de pirólise podem ser significativas quando o elemento a ser determinado tem sua volatilidade alterada

pela presença de concomitantes. Assim, torna-se importante determinar a temperatura ótima de pirólise. Os halogenetos de alcalinos e alcalinos terrosos se volatilizam à temperaturas relativamente baixas e podem co-volatilizar o elemento a ser determinado.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os resultados obtidos para as curvas de temperatura de pirólise usando soluções de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al na ausência e presença de 100 mg l^{-1} de Na, K, Ca, Mg e a mistura de todos esse elementos em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO_3 .

A temperatura ótima de pirólise obtida para o alumínio foi de $1630 \text{ }^\circ\text{C}$ (2,8 V) para as duas concentrações ácidas.

A Figura 12 mostra as curvas de temperatura de pirólise de alumínio na presença de Na ou K em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO_3 . A análise da Figura 12a e 12b mostra, após uma primeira inspeção visual, que a sensibilidade em meio 4,8 % v/v HNO_3 foi o dobro daquela observada para 0,1 % v/v HNO_3 à temperatura ambiente na etapa de pirólise. Em meio 0,1 % v/v HNO_3 e na presença de Na e K o comportamento eletrotérmico do alumínio foi praticamente constante até cerca de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, mas observou-se que entre 1500 e $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ a absorvância do alumínio na presença de Na foi relativamente maior. Houve comportamento semelhante para o K, mas com maior sinal de absorvância, indicando a possibilidade de pequena interferência positiva nesta condição de pirólise. Observando-se as curvas de temperatura de pirólise do alumínio em presença de Na ou K, espera-se que ambos os elementos não apresentem interferências significativas na atomização do alumínio. Em meio 4,8 % v/v HNO_3 à temperatura ambiente na etapa de pirólise, o sinal de absorção atômica do alumínio foi maior até cerca de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando a possibilidade do ácido nítrico, nesta concentração, formar um outro precursor

atômico. Sem aplicar a etapa de pirólise, o Na e o K apresentaram sinal de absorvância muito menor que o do alumínio, indicando forte interferência nesta condição. Observou-se que entre 1450 e 1600 °C a absorvância do alumínio na presença de Na e K foi semelhante à absorvância na ausência dos interferentes.

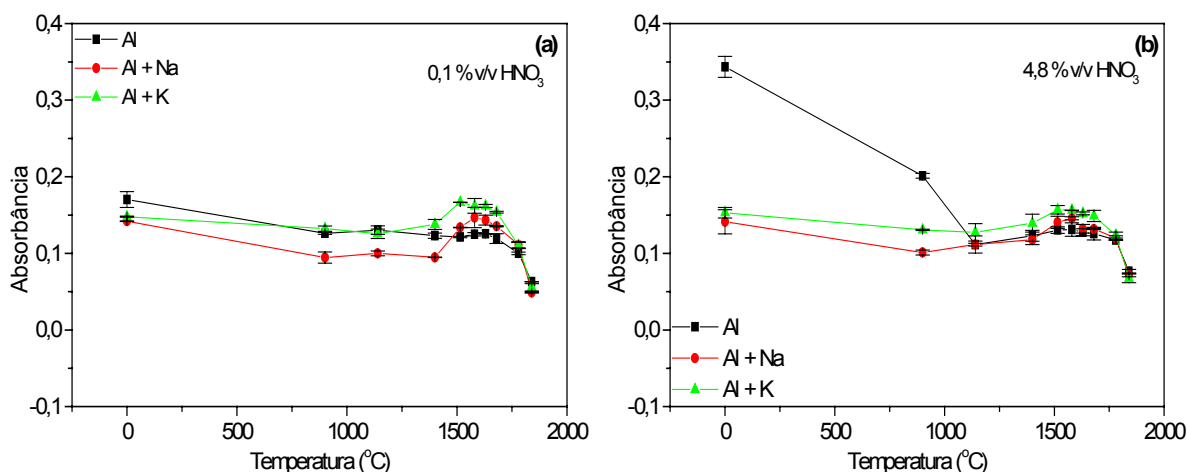


Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al na presença de 100 mg l^{-1} de Na ou K em (a) 0,1 % v/v HNO₃ e (b) 4,8 % v/v HNO₃. $V_{\text{inj}} = 20 \mu\text{l}$, $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ °C}$, $h = 1,5 \text{ mm}$, 90 % Ar/10 % H₂.

A Figura 13 mostra as curvas de temperatura de pirólise de alumínio na presença de Ca ou Mg em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO₃. Em meio 0,1 % v/v HNO₃ à temperatura ambiente na etapa de pirólise, o sinal de absorção atômica do alumínio apresentou o maior valor. A presença de Ca e Mg, à semelhança do que se observou para Na e K, não alterou a estabilidade térmica do Al significativamente. Observa-se que em 0,1 % v/v HNO₃ a presença de Ca ou Mg deve promover interferência negativa na atomização do Al. Entre 900 a 1600 °C, a absorvância do alumínio foi praticamente constante na presença de Ca e Mg. Por outro lado, em 4,8 % v/v HNO₃ à temperatura ambiente na etapa de pirólise, observa-se que na presença de Ca o sinal de absorção atômica do alumínio permaneceu constante até

1400 °C, com pequeno decréscimo até cerca de 1800 °C, indicando que a partir de 900 °C a interferência do Ca seria positiva. O alumínio em presença de Mg apresentou sinal de absorvância negativo até 900 °C e a partir de 1400 °C, indicando provável interferência negativa, dependendo da temperatura de pirólise. A 900 °C, o alumínio em presença de Ca e Mg, apresentaram sinal de absorvância semelhante ao sinal do alumínio sem a presença desses elementos. Esperava-se que o alumínio na presença de Ca e Mg em meio 4,8 % v/v HNO₃ fosse semelhante, mas os resultados são ainda difíceis de serem explicados. A impressão que se tem é que nesta condição, a temperatura máxima de pirólise deveria ser fixada em 900 °C, pois as interferências seriam menores.

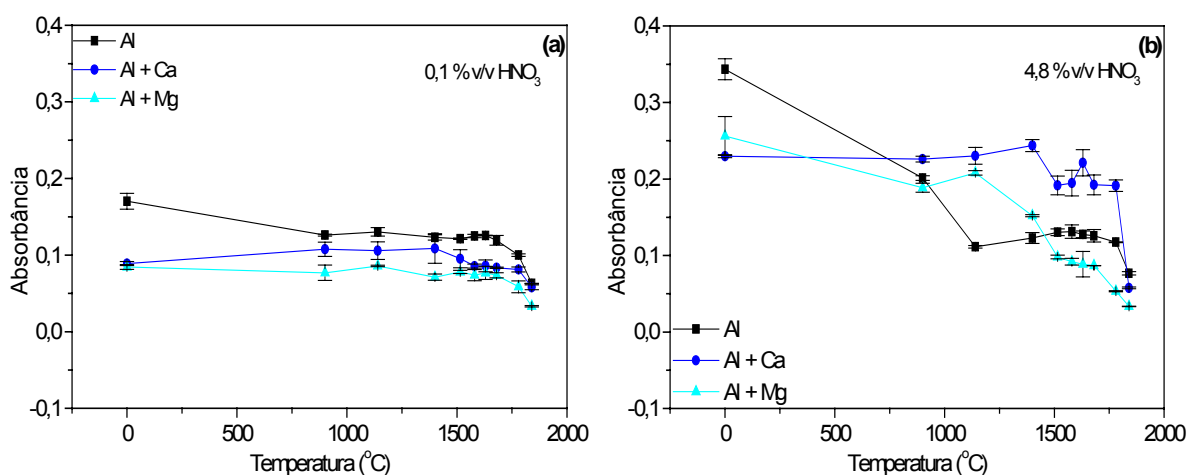


Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al na presença de 100 mg l^{-1} de Ca ou Mg em (a) 0,1 % v/v HNO₃ e (b) 4,8 % v/v HNO₃. $V_{\text{inj}} = 20 \mu\text{l}$, $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ °C}$, $h = 1,5 \text{ mm}$, 90 % Ar/10 % H₂.

A Figura 14 mostra as curvas de temperatura de pirólise de alumínio na presença da mistura dos elementos Na, K, Ca e Mg em 0,1 % e 4,8 % v/v HNO₃. Em meio 0,1 % v/v HNO₃ e na presença de Na, K, Ca e Mg apresentou-se semelhante. Na presença da mistura Na, K, Ca e Mg, o comportamento eletrotérmico do alumínio

foi praticamente constante até cerca de 1000 °C, observando-se a partir desta temperatura um decréscimo no sinal de absorbância. Em meio 4,8 % v/v HNO₃ e a temperatura ambiente na etapa de pirólise, o sinal de absorção atômica do alumínio apresentou o maior valor. A 900 °C, o alumínio em presença da mistura Na, K, Ca e Mg, apresentou sinal de absorbância igual ao sinal do alumínio sem a presença desses elementos, indicando que, nesta condição de pirólise, a interferência de concomitantes não seja significativa. A partir de 900 °C o sinal de absorção atômica do alumínio em presença da mistura tornou-se positivo até aproximadamente 1750 °C, indicando provável interferência positiva. A interferência desses elementos sobre a atomização do alumínio pode ser devida a processos de recombinação ou a formação de óxidos, mas maior discussão será apresentada no item 3.6.

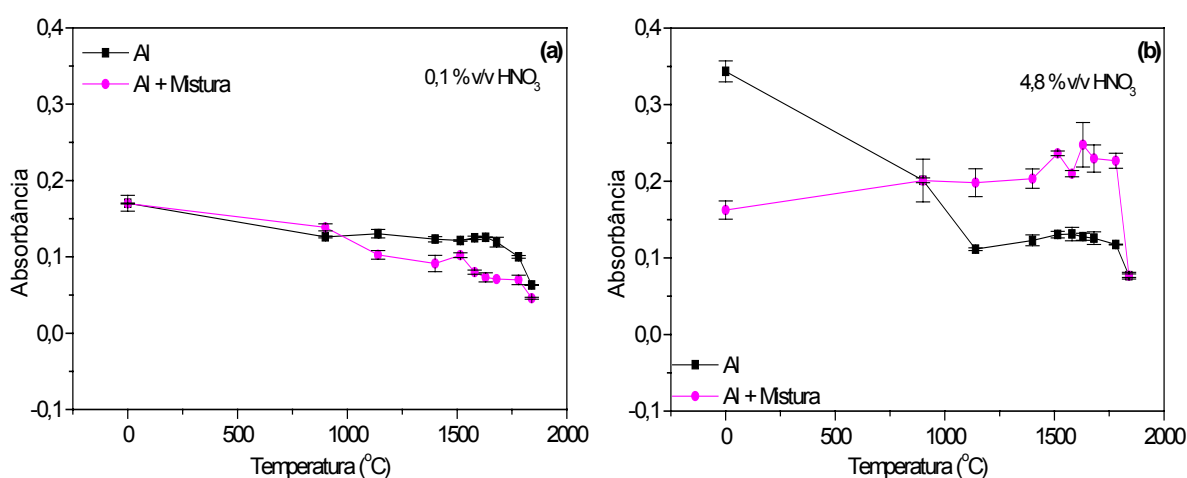


Figura 14. Curvas de temperatura de pirólise de 100 µg l⁻¹ Al na presença de 100 mg l⁻¹ de Na, K, Ca e Mg em (a) 0,1 % v/v HNO₃ e (b) 4,8 % v/v HNO₃. V_{inj} = 20 µl, T_{atomização} = 2860 °C, h = 1,5 mm, 90 % Ar/10 % H₂.

3.6. Efeito de interferentes

3.6.1. Efeito de interferentes no filamento de tungstênio

Os possíveis interferentes, sódio, potássio, cálcio, magnésio e a mistura desses interferentes foram selecionados visando avaliar a viabilidade da determinação de alumínio em águas.

Cada interferência química é resultante da perturbação de um ou mais equilíbrios. De um modo geral, as interferências químicas têm sido classificadas de acordo com a causa, ou seja, de acordo com o equilíbrio que está sendo perturbado pela espécie química interferente.

Como uma alternativa de suprimir as interferências causadas por Na, K, Ca, Mg e a mistura desses elementos, realizou-se o estudo dos interferentes nas alturas de observação de 0,0 a 2,0 mm e em três composições do gás de proteção:

- 90 % Ar /10 % H₂ em meio 0,1 % v/v HNO₃ e 4,8 % v/v HNO₃,
- 80 % Ar /20 % H₂ em meio 0,1 % v/v HNO₃,
- 65 % Ar /35 % H₂ em meio 0,1 % v/v HNO₃.

Uma primeira inspeção visual das Figuras 15, 16, 17 e 18 permite observar que na altura de observação de 0,0 mm, as interferências de sódio e potássio foram menores que 30% para as três composições da mistura argônio/hidrogênio. Estes dados são de grande importância, uma vez que, esses elementos são bastante comuns em águas de consumo, principalmente o sódio e o potássio.

Partindo da solução de um sal, existem vias alternativas através das quais a produção de átomos no estado fundamental é possível, dependendo do elemento considerado: dessolvatação, fusão e volatilização. Segundo consta em Pinta⁷⁰, esta seria a via pela qual se volatilizam os metais alcalinos. O sódio metálico volatiliza-se

a 892°C, o óxido sublima a 1275 °C e o hidróxido a 1390 °C. Isto significa que se a temperatura de pirólise for maior que 1400 °C o sódio deve ser separado por volatilização, independentemente dos possíveis precursores acima mencionados. O potássio, que possui ponto de ebulição do metal de 774 °C, também é separado por volatilização antes da etapa de pirólise.

Na mesma condição de altura de observação, a mistura de interferentes não afetou significativamente a atomização do alumínio.

As interferências de cálcio e magnésio foram as mais severas e apresentaram comportamento semelhante ao encontrado por Luccas et al.⁵⁴. Observaram-se interferências em torno de 40 % na atomização de 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃ na altura de observação de 0,0 mm na presença de até 100 mg l⁻¹ de Ca e Mg. Nessa mesma condição, mas com a mistura 65 % Ar/35 % H₂, a supressão do sinal de absorvância de alumínio foi da ordem 90%. Parece evidente que estas interferências ocorrem na fase condensada, pois os efeitos foram semelhantes para as diferentes alturas de observação e composição do gás de proteção. Deve-se observar que as interações de volatilização podem levar a uma diminuição ou a um aumento da população de átomos no estado fundamental, ou seja, interferências negativa e positiva, respectivamente. Naturalmente, não se deve esperar que somente uma interação ocorra em presença de uma espécie interferente. Uma mesma espécie química pode concorrer tanto para uma interação de volatilização (fase condensada), como para uma ionização (fase vapor), e assim por diante.

As interferências ocasionadas por Ca e Mg na determinação da maioria dos analitos por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se filamentos de tungstênio, podem ser consideradas como um dos principais problemas. A elevada estabilidade térmica do cálcio em presença do tungstênio (aproximadamente

1600 °C)⁵⁸, faz com que as temperaturas que normalmente são aplicadas durante a etapa de pirólise não sejam suficientemente elevadas para proporcionar a eliminação do cálcio por volatilização. Com a estabilidade térmica do Ca e Mg na presença de Al ocorre a provável formação de óxido duplos termicamente estáveis do tipo MgAl₂O₄ (forma espinel, Ponto de fusão = 2135°C) e CaAl₂O₄^{58,70}. Estas são algumas das razões que contribuem para uma diminuição do sinal de absorção atômica. A possível reação geral que ocorre com a formação de óxidos duplos foi sugerida por Pinta^{70,71}:



Através da avaliação dos efeitos dos interferentes, pode-se inferir que o aumento do hidrogênio na composição do gás de proteção, não acarretou melhora significativa na ação dos interferentes na atomização do analito.

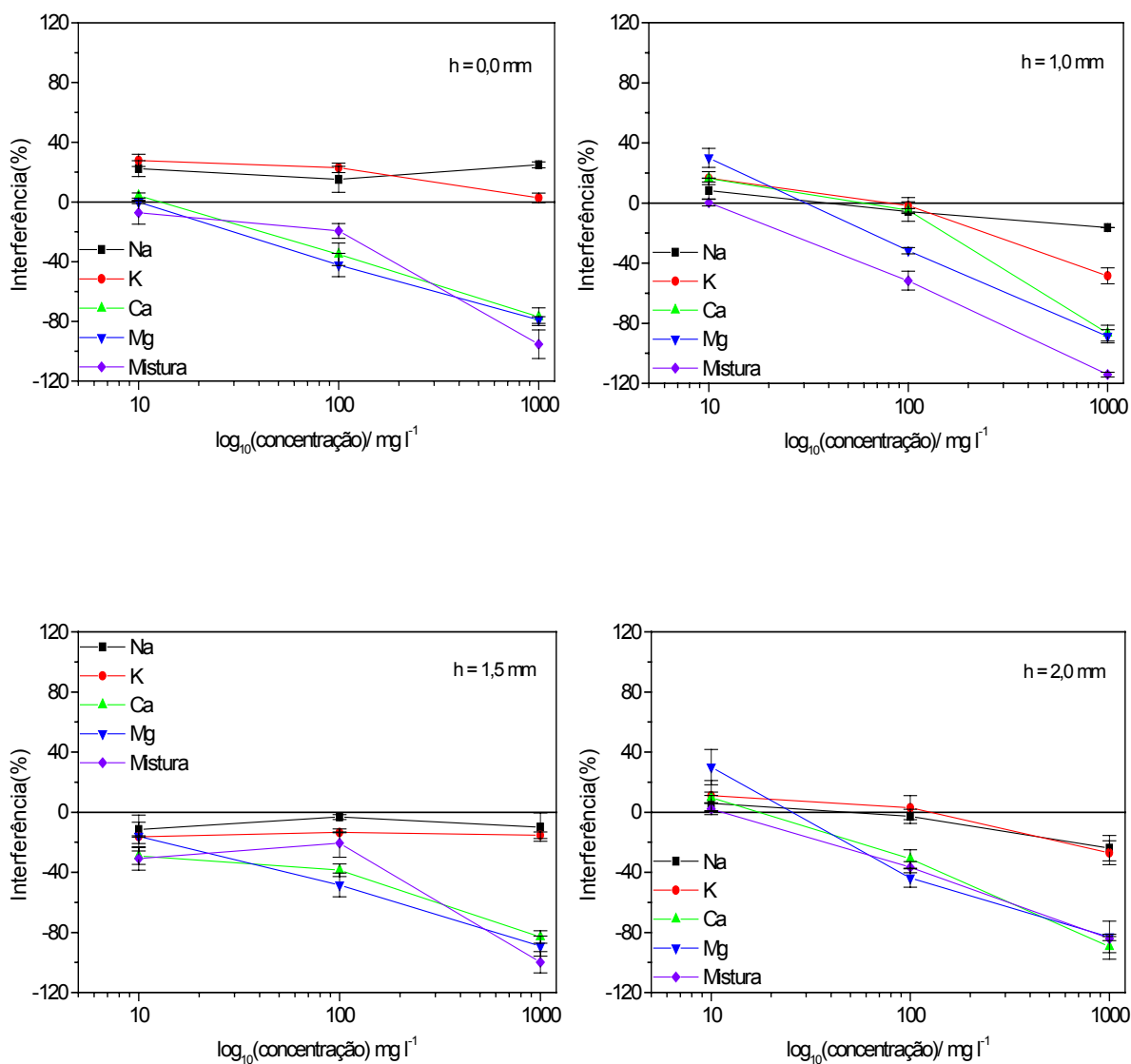


Figura 15. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al em 0,1 % v/v HNO_3 com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.

Volume injetado: 20 μl

Temperatura de atomização: 2860 °C

Gás de proteção/atomização: 10% H_2 + 90% Ar

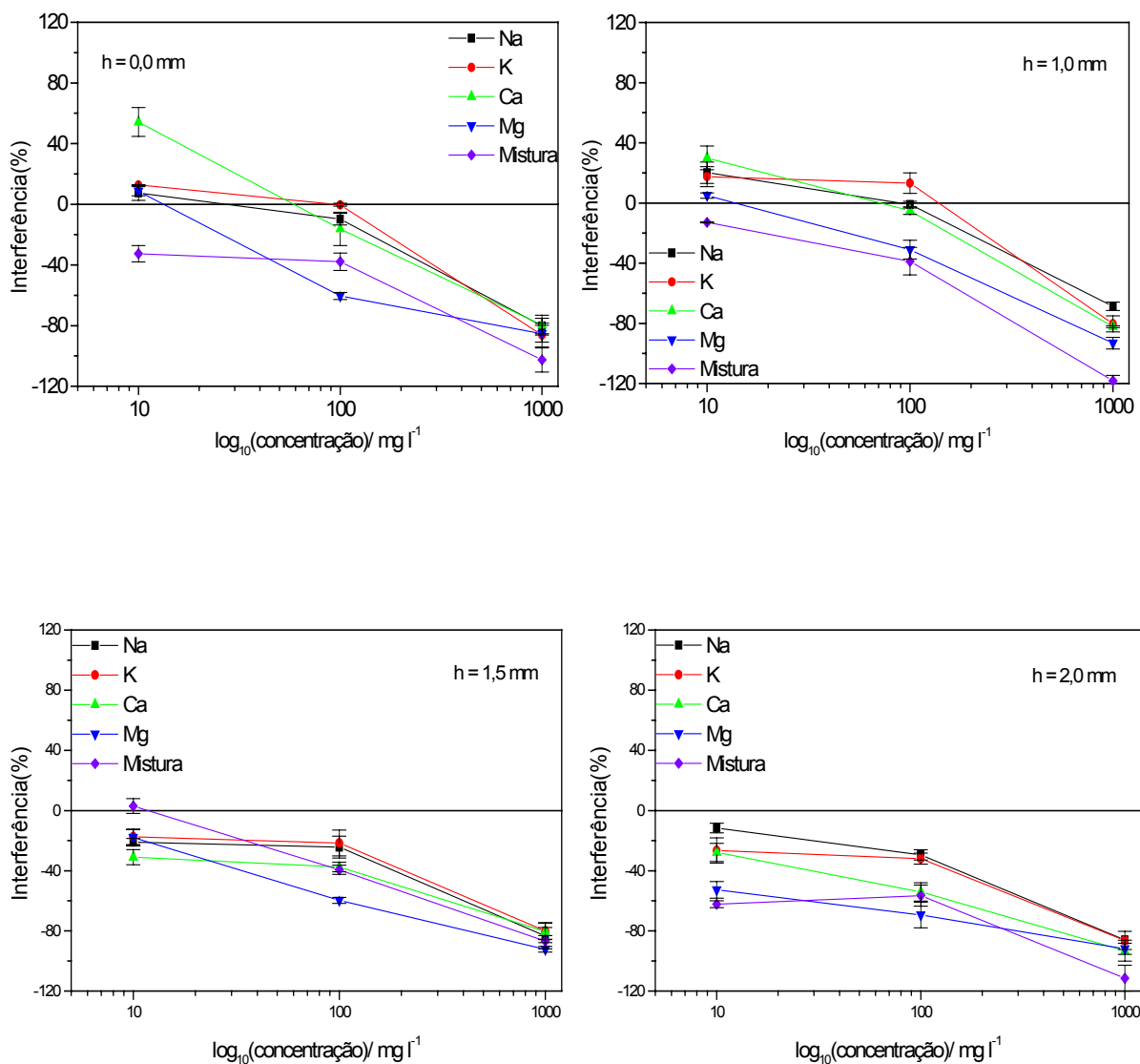


Figura 16. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l⁻¹ Al em 4,8 % v/v HNO₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.

Volume injetado: 20 µl

Temperatura de atomização: 2860 °C

Gás de proteção/atomização: 10% H₂ + 90% Ar

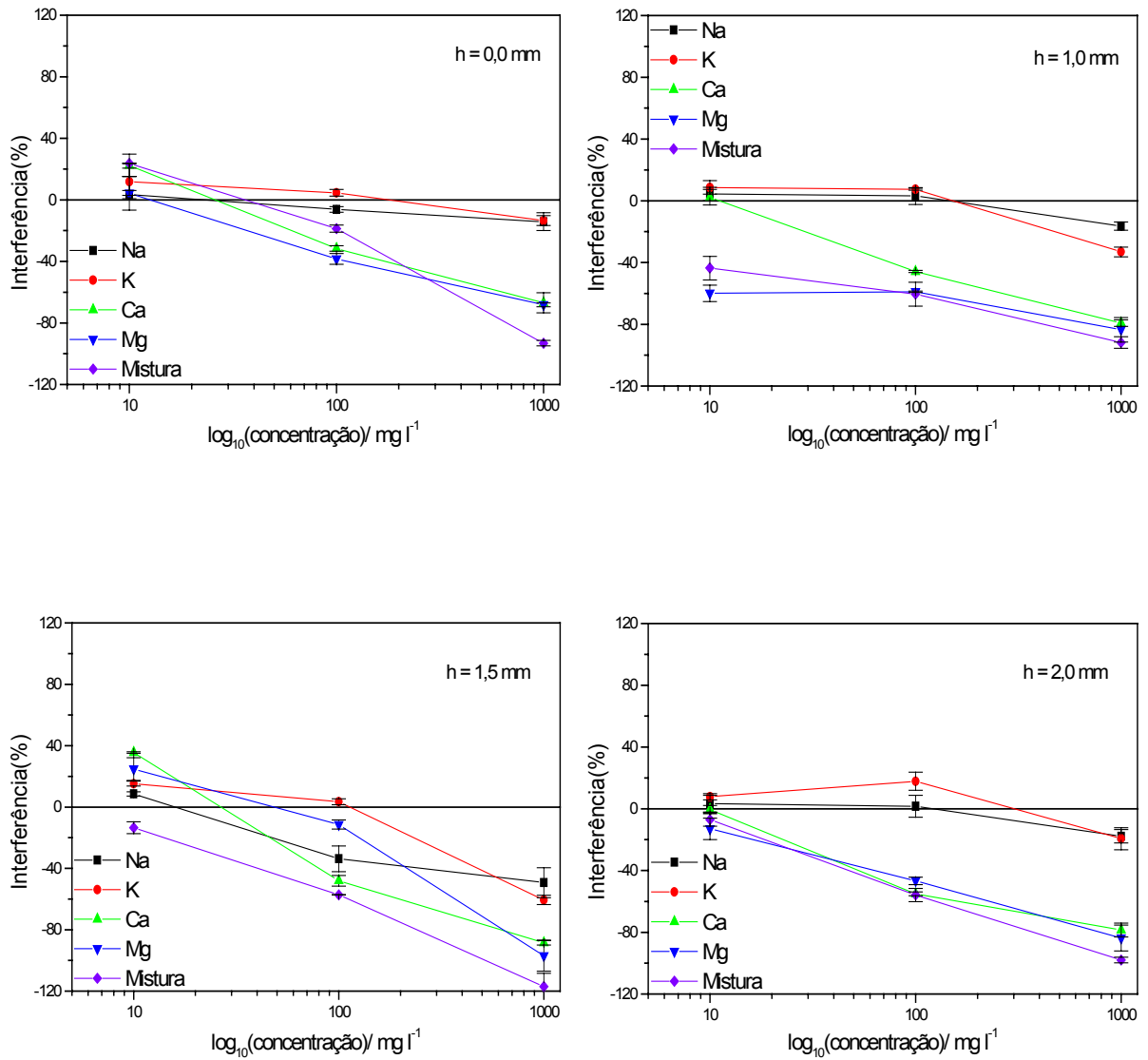


Figura 17. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.

Volume injetado: 20 µl

Temperatura de atomização: 2860 °C

Gás de proteção/atomização: 20% H₂ + 80% Ar

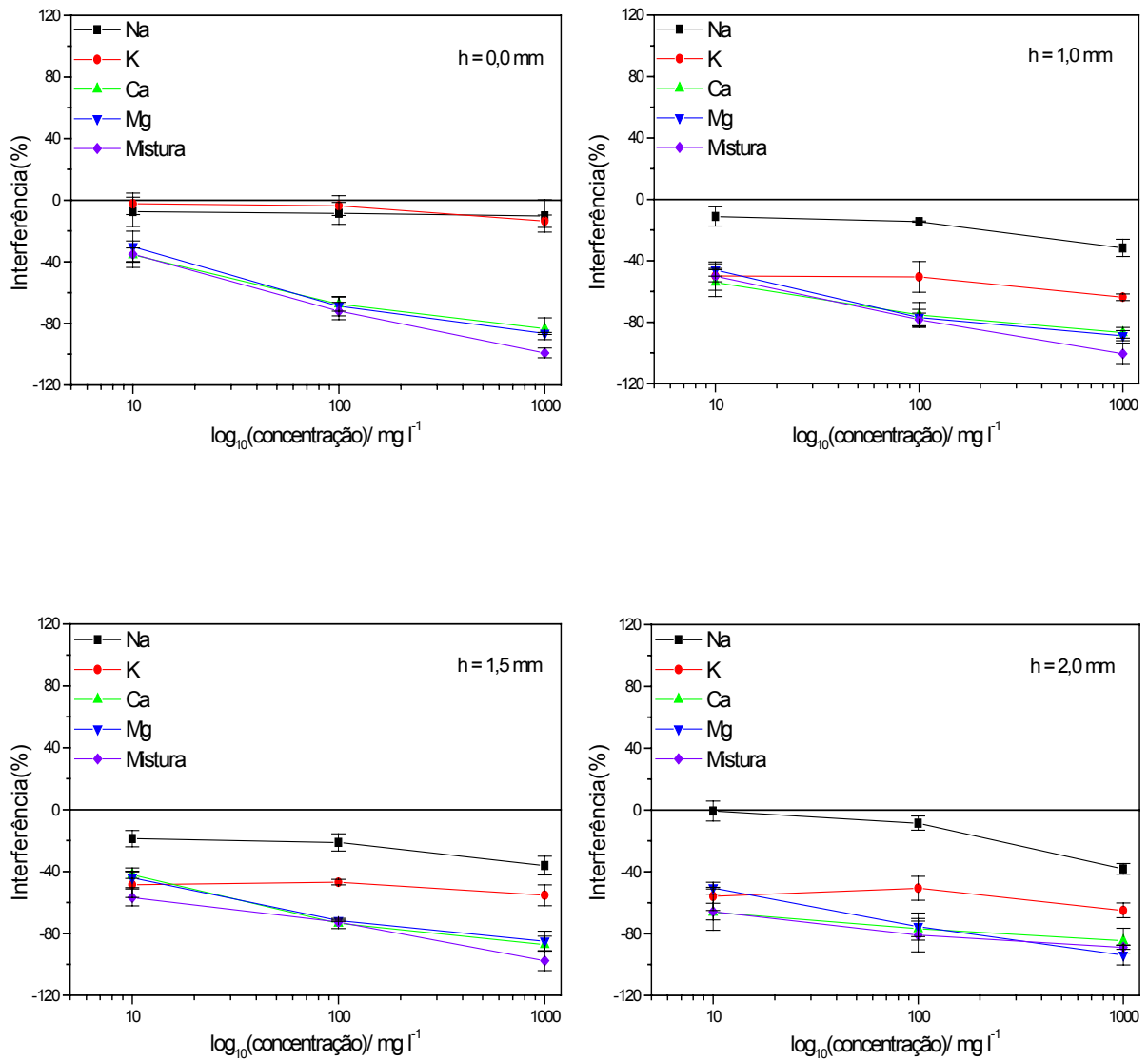


Figura 18. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃ com filamento de tungstênio em diferentes alturas de observação.

Volume injetado: 20 µl

Temperatura de atomização: 2860 °C

Gás de proteção/atomização: 35% H₂ + 65% Ar

3.6.2. Efeito de interferentes em forno de grafite

Os possíveis interferentes, sódio, potássio, cálcio, magnésio e a mistura desses interferentes também foram avaliados em forno de grafite, para uma posterior comparação com o filamento de tungstênio.

Realizou-se o estudo dos interferentes em 100 % Ar (gás de proteção) e em ácido nítrico 0,1 e 4,8 % v/v: O programa de aquecimento utilizado para essa avaliação está mostrado na Tabela 5.

Uma primeira inspeção visual da Figura 19 permite observar que para a avaliação dos interferentes em 0,1 % v/v HNO₃ a interferência mais severa foi para o magnésio. Mas para a mistura dos interferentes (o que é mais provável que ocorra em amostras), não apresentou interferência maior que 20%. Para a avaliação dos interferentes utilizando 4,8 % v/v HNO₃, nenhum dos elementos estudados interferiram significativamente na atomização do alumínio, o que é um indicação de que o ácido nítrico em concentração mais elevada se comporta como modificador químico.

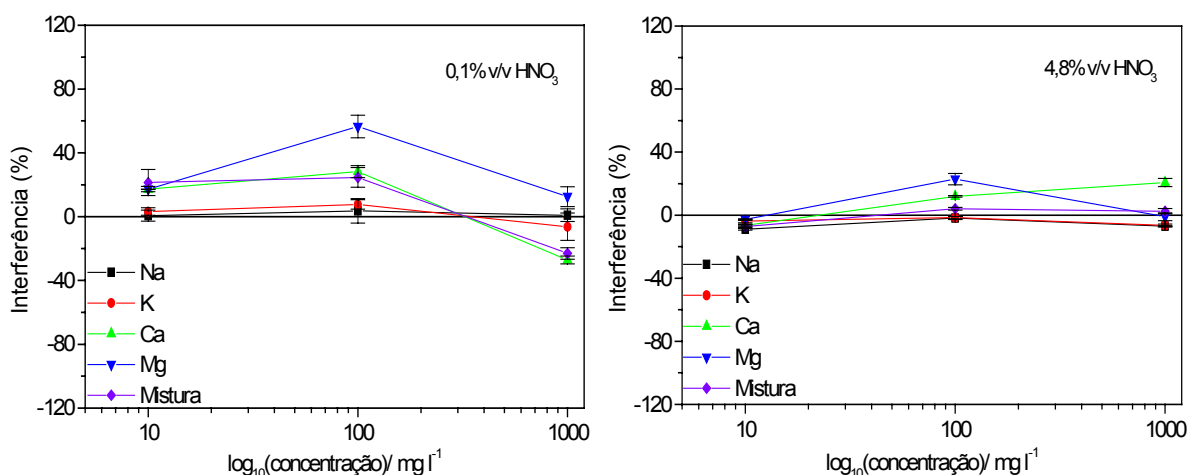


Figura 19. Efeitos de Na, K, Ca, Mg e a mistura desses interferentes na atomização de 100 µg l⁻¹ Al em 0,1 % v/v HNO₃ com forno de grafite. Volume injetado: 20 µl Temperatura de atomização: 2860 °C. Gás de proteção/atomização: 100% Ar

3.7. Determinação de alumínio em amostras de água

Determinou-se alumínio em água purificada por osmose reversa, amostra de água mineral comercial e amostras de água tratada pelo Serviço Municipal de Águas e Esgotos de Piracicaba. A água purificada por osmose reversa (Amostra 1) foi escolhida por ser comumente empregada nos centros de hemodiálise. Um limite de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ Al para a água utilizada no preparo dos fluidos de hemodiálise é estabelecido pela AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation) e pela legislação brasileira⁹.

Os resultados obtidos empregando filamento de tungstênio e forno de grafite como atomizadores estão apresentados na Tabela 11. O forno de grafite foi utilizado como método de comparação com filamento de tungstênio. Todos os resultados apresentaram-se menores que o limite de detecção para ambos atomizadores utilizados, com exceção da amostra 5 cujos resultados, apesar de mostrarem-se maiores que o limite de detecção, apresentaram-se abaixo do limite máximo permissível instituído pelo CONAMA¹⁰ ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$ Al).

O limite de detecção foi estimado em $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$ Al em meio de ácido nítrico 0,1 % v/v ($n = 20$) e a massa característica encontrada foi de 69 pg Al. O limite de detecção estimado está bastante próximo do valor encontrado por Luccas et al.⁵⁴ ($2,0 \mu\text{g l}^{-1}$).

Tabela 11. Resultados obtidos com filamento de tungstênio e forno de grafite.

AMOSTRAS	Filamento de tungstênio* ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Forno de grafite** ($\mu\text{g l}^{-1}$)
1	< LOD	< LOD
2	< LOD	< LOD
3	< LOD	< LOD
4	< LOD	< LOD
5	8,23 \pm 0,69	8,50 \pm 0,63
6	< LOD	< LOD
7	< LOD	< LOD
8	< LOD	< LOD
9	< LOD	< LOD
10	< LOD	< LOD

* Limite de detecção (LOD) = 2,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ ** Limite de detecção (LOD) = 1,1 $\mu\text{g l}^{-1}$

Para as amostras 1 e 2 aplicou-se o método das adições de analito e para as demais amostras, testes de adição e recuperação de alumínio foram feitos (Tabela 12). Pode-se observar que houve uma boa recuperação, variando de 95,6 a 103,5 %.

A Figura 20 mostra as curvas de adição de analito para as amostras de água purificada pelo sistema de osmose (amostra 1) reversa e água mineral (amostra 2). Observa-se que os valores encontrados em ambas as amostras foram iguais a 2,0 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al (intercepto da reta em x para y=0), o que significa que eles são menores que o limite de detecção (2,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ Al).

Tabela 12. Testes de adição e recuperação de alumínio.

AMOSTRAS	Alumínio adicionado ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Recuperação (%)
3	100	99,4
4	100	99,1
5	100	99,2
6	100	95,6
7	100	102,6
8	100	100,6
9	100	101,4
10	100	103,5

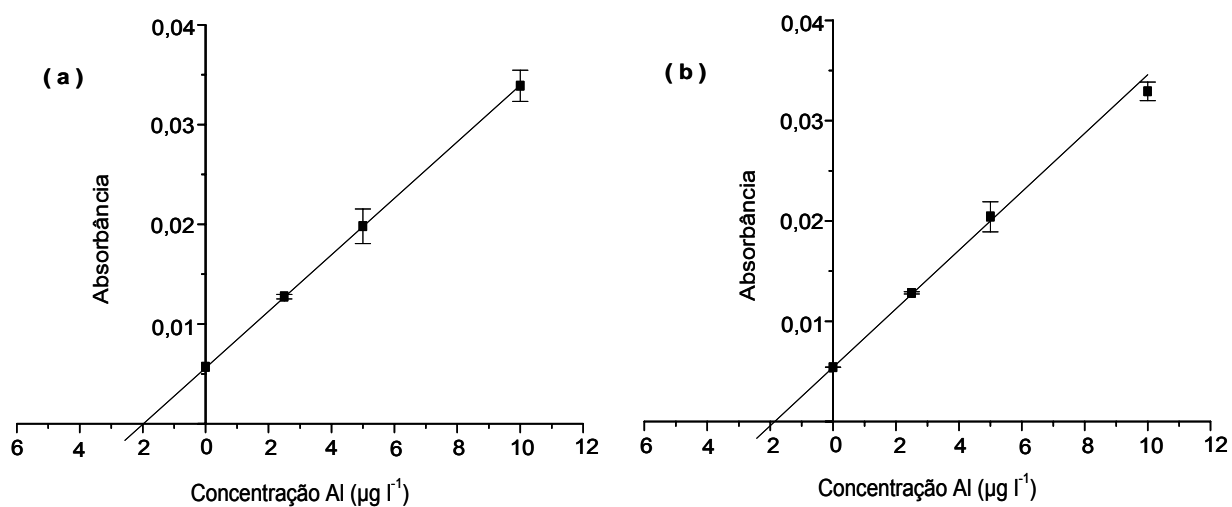


Figura 20. Curvas de adição de analito para (a) água purificada por sistema de osmose reversa e (b) água mineral em meio 0,1 % v/v HNO_3 . $V_{\text{inj}} = 10 \mu\text{l}$, $T_{\text{atomização}} = 2860 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{pirólise}} = 1630 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 % Ar/10 % H_2 .

4. CONCLUSÕES

O interesse no desenvolvimento de um espectrômetro de absorção atômica utilizando filamento de tungstênio como atomizador se deve ao baixo custo do filamento, à simplicidade na construção e à boa sensibilidade para diversos elementos que usualmente são determinados empregando forno de grafite.

O estudo prévio de alguns parâmetros como altura de observação, comprimento de onda, corrente da lâmpada de catodo oco e temperatura de atomização do alumínio foram de extrema importância, pois, melhores resultados e menores limites de detecção puderam ser obtidos.

A avaliação dos potenciais interferentes sódio, potássio, cálcio, magnésio e da mistura desses interferentes na atomização do alumínio nas diferentes composições do gás de proteção não apresentaram diferenças significativas nos resultados. Mesmo com o aumento do hidrogênio no gás de proteção, não se observou uma diminuição das interferências, provavelmente por estas estarem relacionadas com os processos que podem ocorrer na fase condensada.

O forno com filamento de tungstênio utilizado neste trabalho se mostrou adequado para a determinação de alumínio em amostras de águas, apresentando limite de detecção (LOD) de $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$ e massa característica (m_0) de $69 \mu\text{g Al}$. Os resultados encontrados foram satisfatórios e concordantes com aqueles encontrados quando se utilizou o forno de grafite como método de comparação. Os coeficientes de variação das medidas para a faixa de concentração de 10 a $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Al variaram entre 0,64 a 8,8 %.

Após uma análise mais crítica de todos os resultados apresentados nesta dissertação, pode-se recomendar que se use temperatura de atomização, de, no mínimo, $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ e altura de observação de 0,0 mm (feixe de radiação interceptando

o centro do filamento de tungstênio) para a condição de melhores sensibilidade e limite de detecção.

Demonstrou-se que um tratamento mais adequado dos sinais de absorção atômica, utilizando uma planilha montada no Excel, permitirá uma avaliação mais refinada dos resultados obtidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NÓBREGA, J. A.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J.; BACCAN N. Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas. **Química Nova**, v. 18, n. 6, p. 555-562, 1995.
2. RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma re-visão crítica. **Química Nova**, v.25, n. 3, p. 396-405, 2002.
3. LEE, J. D. **Fundamentos de Química Inorgânica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971. 248 p.
4. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 100 p.
5. BERTHOLF, R. L.; WILLS, M. R.; SAVORY, J. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. 1069 p.
6. BARROS H. L. C. **Química Inorgânica: uma introdução**. Belo Horizonte: Segrac, 1995. 518 p.
7. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução Juergen Heirich Maar. 4ª Edição. São Paulo: Edgard Blucher. 1996. 528 p.
8. PEREIRA, M. S. S.; REIS, B. F. Determinação espectrofotométrica de alumínio em concentrados salinos utilizados em hemodiálise empregando pré-concentração em fluxo. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 931-934, 2002.
9. BOHRER, D.; OLIVEIRA, S. M. R.; BERTAGNOLLI, D.; NASCIMENTO, P. C.; POMBLUM, S. C. G.; CARVALHO, L. M. Aspectos importantes na determinação do nível de alumínio no sangue de pacientes em tratamento regular de hemodiálise. **RBAC**, v. 36(2), p. 99-103, 2004.
10. RESOLUÇÃO CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Página da Resolução CONAMA. Disponível: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>> Acesso em: 30 agosto 2006.

11. OHTA, K.; YOKOYAMA, M.; ITOH, S.; KANECO, S.; MIZUNO T. Determination of aluminium in biological materials by electrothermal atomic absorption spectrometry with a tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 115-120, 1994.
12. BLOTCKY, A. J.; CLAASSEN, J. P.; ROMAN, F. R.; RACK, E.; BADAKHSH, S. Determination of Aluminum by Chemical and Instrumental Neutron Activation Analysis in Biological Standard Reference Material and Human Brain Tissue. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 2910-2913, 1992.
13. ALFASSI, Z. B.; RIETZ, B. Determination of aluminium by instrumental neutron activation analysis in biological samples with special reference to NBS SRM 1577 bovine liver. **Analyst**, v. 119, p. 2407-2410, 1994.
14. LAVI, N.; NEEMAN, E.; NIR-EL, Y. Neutron activation analysis for environmental trace element research determination of aluminium in drinking water. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 163, p. 307-312, 1992.
15. ROYSET, O. Flow Injection Spectrophotometric determination of aluminium in water with pyrocatechol violet. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 75-81, 1986.
16. ROYSET, O. Flow-injection spectrophotometric determination of aluminium in natural water using eriochrome Cyanine and cationic surfactants. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 889-903, 1987.
17. BOUZID, B; MACDONALD, A. M. G. Flow injection spectrophotometric determination of aluminium based on chrome azurol S and cetylpyridinium chloride. **Analytica Chimica Acta**, v. 207, p. 337-342, 1988.
18. ROYSET, O. Comparison of four chromogenic reagents for the flow injection determination of aluminium in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 178, p. 223-230, 1985.
19. RESING, J. A.; MEASURES, C. I. Fluorometric Determination of Al in Seawater by Flow Injection Analysis with In-line Preconcentration. **Analytical Chemistry**, v. 66, p. 4105-4111, 1994.
20. DANTAS, A. F.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Uso do violeta de alizarina N (AVN) como reagente espectrofotométrico na determinação de alumínio. **Química Nova**, v. 23, nº 2, p. 155-160, 2000.

21. PICCIN, E.; FATIBELLO FILHO, O.; RAMOS, L. A. Eletrodo íon-seletivo para determinação potenciométrica de alumínio (III) em meio de fluoreto. **Química Nova**, v. 27, nº 6, p. 901-904, 2004.
22. LICHTER, F. E.; HOPPER, S.; OSBORN, T. W. Determination of Silicon and Aluminum in Biological Matrices by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 52, nº 1, p. 120-124, 1980.
23. FRENTIU, T.; PONTA, M.; ANGHEL, S. D.; SIMON, A.; INCZE, A. M.; CORDOS, E. A. Investigation of Medium Power Radiofrequency Capacitively Coupled Plasmas and Their Application to Atomic Emission Spectrometry for the Determination of Aluminium in Water Samples. **Microchimica Acta**, v.147, p. 93–103, 2004.
24. PLAYLE, R.; GLEED, J.; JONASSON, R.; KRAMER, J. R. Comparison of atomic absorption spectrometric, spectrophotometric, and fluorimetric methods for determination of aluminum in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 134, p. 369-373, 1982.
25. SUZUKI, M.; OHTA, K.; YAMAKITA, T.; KATSUNO, T. Electrothermal atomization with a metal micro-tube in atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 36B, nº 7, p. 619-686, 1981.
26. SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C. Magnesium Nitrate as a Matrix Modifier in the Stabilized Temperature Platform Furnace. **Analytical Chemistry**, v. 54, nº 4, April, 1982.
27. MANNING, D. C.; SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R. Investigation of aluminium interference using the stabilized temperature platform furnace. **Spectrochimica Acta**, v.37B, p. 331-341, 1982.
28. ERICSON, S. Aluminium determinations in parenteral solutions. **AA Instruments at work, Varian, AA-109**, p. 1-4, 1993.
29. ZHOU, C. Y.; WU, J.; CHI, H.; WONG, M. K.; KOH, L. L.; WEE, Y. C. The behaviour of leached aluminium in tea infusions. **The Science of the Total Environment**, 177, p. 9-16, 1996.
30. MAGALHÃES, C. E. C.; LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; ARRUDA, M. A. Z. Direct Analysis of coffee and tea for aluminium determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 132, p. 95-100, 1999.

31. SCHNEIDER, C.; EXLEY, C. Silicic acid ($\text{Si}(\text{OH})_4$) is a significant influence upon the atomic absorption signal of aluminium measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 87, p. 45-50, 2001.
32. ALBERTI, G.; BIESUZ, R.; PROFUMO, A.; PASAVENTO, M. Determination of the total concentration and speciation of Al(III) in tea infusions. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 97, p.79-88, 2003.
33. NARIN, I.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin. **Talanta**, v. 63, p. 411-418, 2004.
34. WALSH, A. **Spectrochimica Acta**, 7 (1955) 108.
35. L'VOV, B. V., **Spectrochimica Acta**, 39 (B) (1984) 159.
36. SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNRICK, G. R. The Stabilized Temperature Platform Furnace. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, n. 5, p.137-145, 1981.
37. WILLIAMS, M.; PIEPMEIER, E. H. Comercial tungsten filament atomizer for analytical atomic spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 44, p.1342-1344, 1972.
38. REID, R. D.; PIEPMEIER, E. H. Horizontal tungsten coil atomizer and integrated absorbance readout for atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 48, p.338-341, 1976.
39. CHAUVIN, J. V., DAVIS, M. P. D. G. The determination of lead and nickel by atomic absorption with a flameless wire loop atomiser. **Analytica Chimica Acta**, v. 65, p. 291-302, 1973.
40. SYCHRA, V.; KOLIHOVÁ, D.; VYSKOCILOVÁ, O.; HLAVÁC, R.; PÜSCHEL, P. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 1: Design and performance of a tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 105, p. 263-270, 1979.
41. VYSKOCILOVÁ, O.; SYCHRA, V.; KOLIHOVÁ, D.; HLAVÁC, R.; PÜSCHEL, P. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 2: Atom formation processes in the tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 105, p. 271-279, 1979.

42. PÜSCHEL, P.; FORMANEK, Z.; HLAVÁČ, R.; KOLIHOVÁ, D.; SYCHRA, V. Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 3: Some new developments in design and performance of a tungsten tube atomizer. **Analytica Chimica Acta**, v. 127, p.109-120, 1981.

43. SYCHRA, V.; DOLEZAL, J.; HLAVÁČ, R.; PETROS, L.; VYSKOCILOVÁ, O.; KOLIHOVÁ, D.; PÜSCHEL, P. Tungsten tube atomizer, WETA-90. Part 1: Design and performance of the atomizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 6, p.521-526, 1991.

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

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

46. SILVA, M. M.; SILVA, R. B.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; BERNDT, H. Determination of barium in waters by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, p. 861-865, 1994.

47. PARSONS, P. J.; QIAO, H.; ALDOUS, K. M.; MILLS, E.; SLAVIN, W. A low-cost tungsten filament atomizer for measuring lead in blood by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, p. 1475-1480, 1995.

48. KRUG, F. J.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A. Determination of lead in blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, p. 1469-1474, 1995.

49. SALIDO, A.; SANFORD, C. L.; JONES, B. T. Determination of lead in blood by chelation with ammonium pyrrolidine dithio-carbamate followed by tungsten-coil atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, p. 1167-1176, 1999.

50. 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**, v. 306, p. 183-192, 1995.

51. BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D.; NÓBREGA, J. A. Chemical modifiers in a tungsten-coil electrothermal atomizer. Part 1: determination of lead in hair and blood. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.13, p.29-35, 1998.
52. BRUHN, G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D. ; NÓBREGA, J. A. Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry with chemical modifiers. **Talanta**, v.48, p.537-549, 1999.
53. LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Determination of ytterbium in animal feces by tungsten coil electrothermal atomic absorption. **Talanta**, v. 47, p. 613-623, 1998.
54. LUCCAS, P. O.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J. Atomization of Al in a tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrophotometer. **Talanta**, v. 48, p. 695-703, 1999.
55. BARBOSA JR., F.; KRUG, F. J.; LIMA, E. C. On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 54, p. 1155-1166, 1999.
56. OLIVEIRA, P. V.; CATANHO, M.; NÓBREGA, J. A.; LUCCAS, P. O. Avaliação de programas de aquecimento para espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. **Química Nova**, v. 23, p. 706-708, 2000.
57. ZHOU, Y.; PARSONS, P. J.; ALDOUS, K. M.; BROCKMAN, P.; SLAVIN, W. Atomization of lead from whole using novel tungsten filaments in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 82-89, 2001.
58. QUEIROZ, Z. F.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; SILVA, M. M.; NÓBREGA, J. A. Electrothermal behavior of sodium, potassium, calcium and magnesium in a tungsten coil atomizer and review of interfering effects. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 49-61, 2002.
59. 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**, v. 57, p. 1789-1799, 2002.

60. NÓBREGA, J. A.; RUST, J.A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal atomic absorption spectrometry: a short review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1337-1345, 2004.
61. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Fraunhofer effect atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 77, p. 1060-1067, 2005.
62. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Advances with tungsten coil atomizers: Continuum source atomic absorption and emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 589-598, 2005.
63. NÓBREGA, J. A.; RUST, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Evaluation of a Continuum source atomic absorption spectrometer: a study of Zn behavior. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 16, p. 639-642, 2005.
64. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Analytical characteristics of a continuum source atomic tungsten coil atomic absorption spectrometer. **Anal. Sci.** v. 21, p. 1009-1013, 2005.
65. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. Tungsten coil atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 85, p. 189-195, 2006.
66. SOUZA, Samuel 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 em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
67. VARIAN. **Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers.** Varian Australia Pty Ltd, 1988. 38 p.
68. Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis- II. Data Interpretation. **Spectrochimica Acta**, v. 33 B, p. 241-245, 1978.
69. PERKIN-ELMER. **Standard Conditions.** Perkin-Elmer Überlingen, Germany, March 1973. 1 p.

70. PINTA, M. **Spectrométrie D' Absorption Atomique**. 2^a Edição. Paris: Masson, 1979. v 1, 259 p.

71. RIANDEY, C. Les Perturbations. In: PINTA, M. **Spectrométrie D' Absorption Atomique**. 2^a Edição. Paris: Masson, 1979. v 1, p. 82-178.