



Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água

Programa de Capacitação em Gestão da Água



CURSO

**MONITORAMENTO E DIAGNÓSTICO DE
QUALIDADE DE ÁGUA SUPERFICIAL**



PROJETO TECNOLOGIAS SOCIAIS PARA GESTÃO DA AGUA - FASE II

COORDENADOR GERAL

Paulo Belli Filho

COORDENADOR CAPACITAÇÃO PRESENCIAL

Armando Borges de Castilhos Jr.

GRUPO DE PLANEJAMENTO, GERENCIAMENTO E EXECUÇÃO

Claudia Diavan Pereira

Valéria Veras

Hugo Adolfo Gosmann

Alexandre Ghilardi Machado

Mateus Santana Reis

Thaianna Cardoso

COORDENADORES REGIONAIS

Sung Chen Lin

Cristine Lopes de Abreu

Luiz Augusto Verona

Claudio Rocha de Miranda

Ademar Rolling

COMITE EDITORIAL

Rejane Helena Ribeiro da Costa

AUTORES DO CONTEÚDO

Alexandre Matthiensen

Adriana Lidia Santana Klock

Gizelle Cristina Bedendo

Rosemari Martini

Gestão:



Execução Técnica:



Patrocínio:



PETROBRAS



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO EM
GESTÃO DA ÁGUA

***Monitoramento e
Diagnóstico de Qualidade
de Água Superficial***

Florianópolis - Santa Catarina
2014

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

U58m Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.
Monitoramento e diagnóstico de qualidade de água superficial / Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental ; [coordenador geral Paulo Belli Filho ; autores do conteúdo: Alexandre Matthiensen...[et al.]]. - Florianópolis : [s. n.], 2014.
127 p. ; il., grafs., tabs.

ISBN: 978-85-98128-82-5

Projeto Tecnologias Sociais para Gestão da Água - Fase II. Programa de capacitação em gestão da água.
Inclui bibliografia.

1. Gestão das águas. 2. Tecnologia - Aspectos sociais. 3. Água superficial - Qualidade - Medição. I. Matthiensen, Alexandre. II. Título.

CDU: 543.3

CORREÇÃO GRAMATICAL

Rosângela Santos e Souza

CAPA, PROJETO GRÁFICO E DIAGRAMAÇÃO

Studio S • Diagramação & Arte Visual

(48) 3025-3070 - studios@studios.com.br

IMPRESSÃO

Digital Máquinas Ltda.

(48) 3879-0128 - digitalcri@ig.com.br

CONTATOS COM TSGA

www.tsga.ufsc.br

cursotsga@gmail.com

(48) 3334-4480 ou (48) 3721-7230



ANÁLISE INSTRUMENTAL AVANÇADA APLICADA À ANÁLISE DE QUALIDADE DE ÁGUAS

Gizelle C. Bedendo

Introdução

A busca constante por novos conhecimentos e conseqüentemente, informações e ferramentas que permitam atingir esse objetivo traz evoluções e mudanças em todas as áreas. Seguindo esse paradigma, as análises de águas vêm requerendo parâmetros e novas análises diferentes das já tradicionais, sejam elas para atualizar as legislações vigentes ou mesmo para cumpri-las.

A seguir serão apresentadas técnicas instrumentais aplicadas à análise de águas e os respectivos compostos de interesse que podem ser identificados e quantificados por cada técnica.

Cromatografia

Historicamente, a origem do termo cromatografia vem do grego “chrom”, significando “cor” e “graphe”, fazendo referência a escrever, o que acabou sendo traduzido por “escrita em cores”. Esta origem do termo está associada ao botânico russo Mikhael Semenovich Tsweet que trabalhando, principalmente, com extratos de plantas separava-as por diferença de afinidade entre solvente e fase fixa, sendo que as frações do extrato apresentavam cores distintas.

Em linhas gerais, a cromatografia é descrita como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura. Esta separação é realizada através da distribuição dos componentes da mistura entre duas fases que estão em contato direto. Uma das fases permanece estacionária (fixa) enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes, ou seja, promovendo a separação dos componentes da mistura. Cabe salientar que a cromatografia pode ser utilizada tanto como ferramenta de identificação como de quantificação.

ANOTAÇÕES:

A grande área da cromatografia, basicamente, é dividida em subáreas de acordo com os mecanismos de separação e as características da fase estacionária e móvel, sendo as principais subáreas a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida. Ainda, dentro dessas divisões existem outras subdivisões, como por exemplo, a cromatografia iônica que por definição faz parte da área de cromatografia líquida.

Dado o contexto relacionado às análises de águas, serão abordadas somente as técnicas cromatográficas que atualmente vêm sendo aplicadas para este fim.

ANOTAÇÕES:

Cromatografia gasosa - CG

A cromatografia gasosa aplica-se para separação, com posterior identificação e quantificação, de gases ou substâncias volatilizáveis. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa.

A amostra pode ser injetada no estado gasoso ou líquido, sendo que, de qualquer maneira, o sistema de injeção deve estar aquecido, idealmente 50°C a mais que o componente menos volátil, para que, ao ser inserida, a amostra seja vaporizada instantaneamente e carregada pela fase móvel (FM), o gás de arraste, para o interior da coluna cromatográfica onde ocorre a separação de acordo com as diferentes interações dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel. Após a separação na coluna, dado que a mesma encontra-se conectada ao sistema de detecção, os compostos são detectados e, posteriormente e simultaneamente, transformados em sinal elétrico. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. Abaixo o esquema básico de um cromatógrafo gasoso e as partes principais que o compõem.

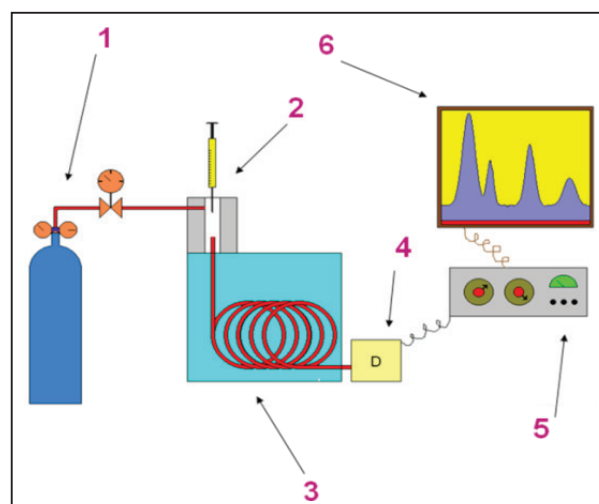


Figura 6.1 Esquema de um cromatógrafo a gás. Adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAa_4AE/cromatografia-gasosa, acessado em 29/08/2014.

Para melhor compreensão do sistema, é necessário entender a função de cada componente do esquema mostrado na Figura 6.1, os mesmos serão descritos a seguir.

1. Reservatório de Gás de Arraste. O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Assim, a escolha do gás de arraste independe da amostra a ser separada. O parâmetro mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise.
2. Sistema de Introdução de Amostra. Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos;
3. Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna. Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na CG, a “afinidade” de um soluto pela FM é determinada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor, que é função da estrutura do composto e da temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a “afinidade” de uma substância pela FM.

A coluna é constituída por um invólucro cilíndrico que pode ser tubular ou capilar e pela fase estacionária (FE), que é o preenchimento da coluna. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- a) A solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna.

ANOTAÇÕES:

- b) A volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector que gera um sinal elétrico (Figura 6.2).

ANOTAÇÕES:

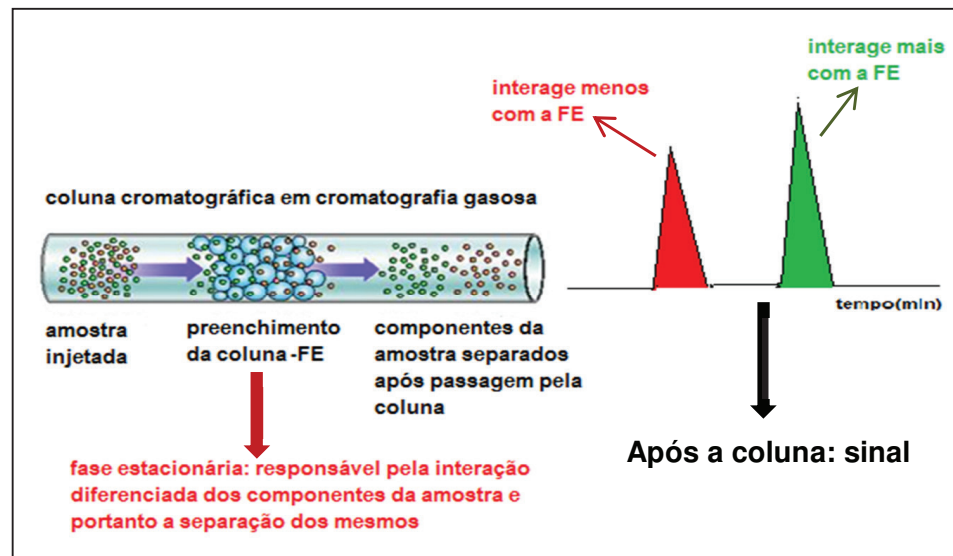


Figura 6.2. Separação dos componentes da mistura no interior da coluna cromatográfica. Adaptado e modificado a partir de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAa_4AE/cromatografia-gasosa, acessado em 29/08/2014.

4. O detector gera um sinal que é proporcional à massa de analito que chega até o mesmo após a separação na coluna. Há vários tipos de detectores utilizados em cromatografia gasosa, sendo que os mesmos podem ser classificados em universais, que apresentam sinal para qualquer substância e seletivos que apresentam sinal para moléculas com função química característica (exemplo: análise de organoclorados utilizando o detector por captura de elétrons -ECD)
5. Eletrônica de tratamentos: Amplifica o sinal e purifica os ruídos para melhorar a análise, traduzindo no cromatograma o sinal amplificado e com menor efeito do ruído produzido pela linha de base, ou seja, o ruído apresentado pelo detector quando somente está passando pelo mesmo a fase móvel, que no caso é o gás de arraste.
6. Registro de sinal (Registrador ou computador): Analisa e avalia os dados obtidos no processo, apresentando os dados, primeiramente, em um gráfico denominado cromatograma que se apresenta como uma função do sinal obtido versus tempo, aqui denominado tempo de retenção que está intimamente relacionado com a interação dos componentes da mistura com as fases estacionária e móvel. Dado que a área integrada sob o pico representado no cromatograma é

proporcional à massa do analito injetado no cromatógrafo, é possível transformar os picos em números e por consequência determinar quantitativamente a concentração do analito na amostra injetada.

Diante do apresentado acima, vale salientar que para obtenção do resultado desejado é necessário que o cromatógrafo a ser usado apresente a configuração adequada, isto é, a seleção correta da coluna cromatográfica que apresente adequada separação dos compostos a serem analisados, assim como o detector que apresente a melhor resposta, nesse caso, sensibilidade adequada para os compostos analisados, gerando, assim, um sinal de magnitude tal que possibilite tanto a identificação quanto a quantificação, na concentração pertinente à legislação, para os compostos analisados.

A aplicação da cromatografia gasosa, assim como sua importância, pode ser facilmente verificada para cumprimento das análises requeridas na legislação vigente CONAMA 357, Tabela III, classificação águas doces, onde se refere aos parâmetros orgânicos. A maioria dos compostos indicados nessa tabela pode ser diretamente analisada por CG com detectores por captura de elétrons ou detector por espectrometria de massas. Ainda, alguns compostos que fazem parte dessa relação são comumente analisados por cromatografia líquida, porém, é possível que após uma etapa chamada de derivatização, onde os compostos serão tornados compatíveis com a técnica de cromatografia gasosa, tais compostos possam ser também analisados por CG.

Além das análises que já fazem parte da legislação vigente, existe também a possibilidade do uso da cromatografia para análise dos chamados contaminantes emergentes, dos quais fazem parte alguns medicamentos e produtos de higiene pessoal. Compostos estes que tendem a ser incluídos nas legislações devido ao reconhecimento de seus efeitos potencialmente danosos.

Cromatografia iônica

Em linhas gerais, a cromatografia de troca iônica, que geralmente é chamada de cromatografia iônica (CI) refere-se a métodos modernos e eficientes de separação e determinação de íons com base em resinas trocadoras de íons. A cromatografia iônica foi desenvolvida em meados dos anos 1970, quando foi mostrado que misturas de cátions e ânions podem ser facilmente resolvidas em colunas de cromatografia líquida com resinas trocadoras de cátion e ânions como fases estacionárias. Nesta época, a detecção era feita por medidas de condutividade. Atualmente, outras formas de detecção estão disponíveis para a cromatografia iônica, tais como amperométrica, potenciométrica e os espectroscópicos como a fotométrica, fluorescência e refratometria. A cromatografia iônica foi consequentemente

ANOTAÇÕES:

ência de troca iônica, desenvolvida durante o projeto Manhattan para a separação de cátions de terras raras de propriedades semelhantes entre si, com resinas trocadoras de cátions. Esse trabalho monumental, que forneceu a base teórica das separações de troca iônica, após a Segunda Guerra Mundial, foi estendido para muitos outros tipos de materiais. Em última análise, levou aos métodos automáticos para separação e detecção de aminoácidos e outras espécies iônicas em misturas complexas. O desenvolvimento da técnica moderna HPLC (do inglês, High Pressure Liquid Chromatography) começou no final dos anos 60, mas a sua aplicação na separação de espécies iônicas foi retardada pela falta de um método geral sensível para detecção das espécies iônicas eluídas, como cátions alcalinos e alcalinos terrosos e ânions haletos, acetatos e nitratos. Essa situação foi remediada em 1975, com o desenvolvimento de trabalhos na Dow Chemical Company de uma técnica de supressão do eluente, que tornou possível a detecção por condutividade dos íons eluídos.

Na figura 6.3, um esquema das partes que compõem o cromatógrafo iônico assim como seu funcionamento até obtenção do cromatograma.

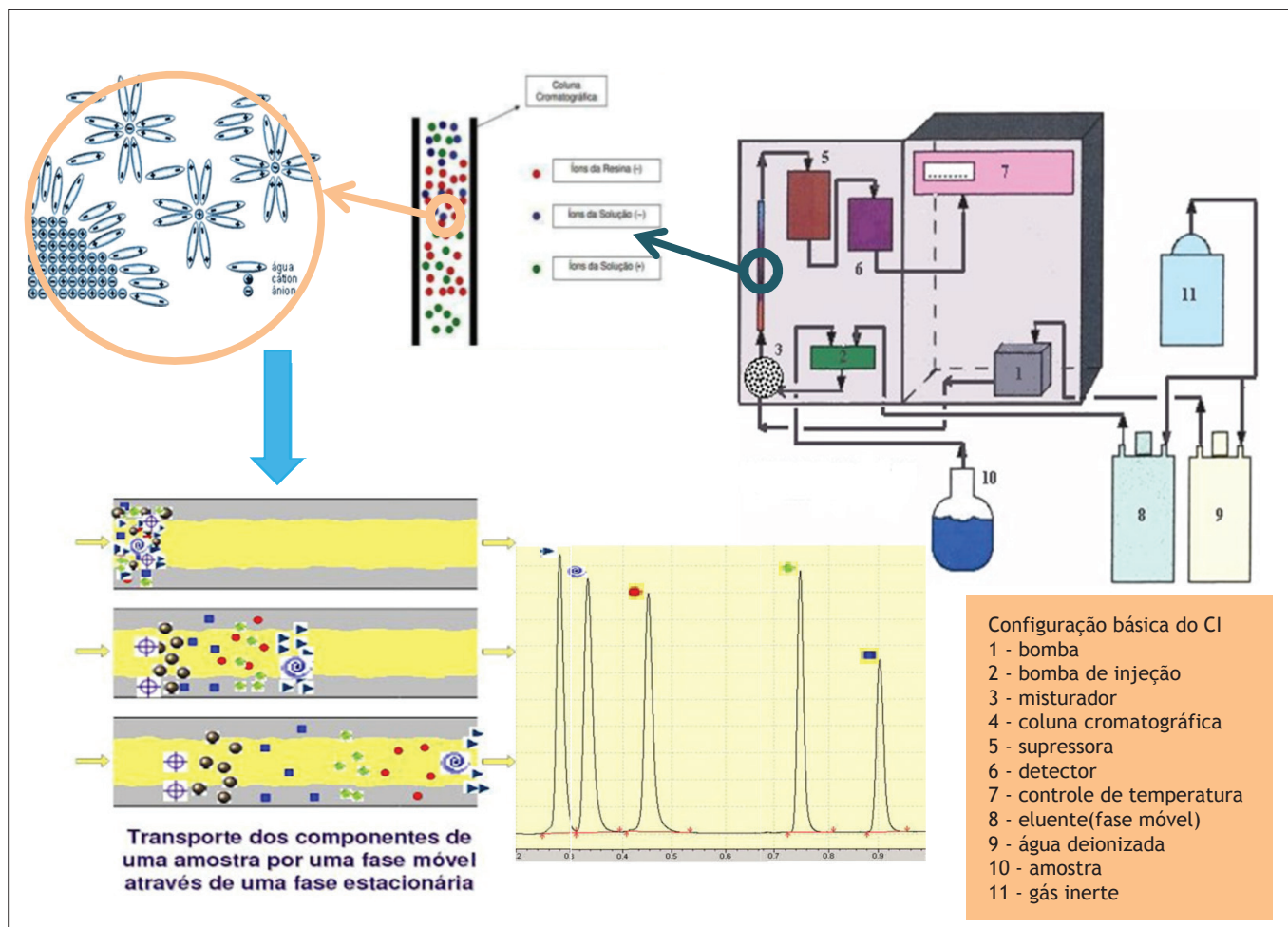


Figura 6.3 Esquema da composição de um cromatógrafo iônico e princípio da técnica de cromatografia iônica.
 Fonte: Modificado de Páginas da WEB*

* http://images.slideplayer.com.br/7/1782138/slides/slide_3.jpg

Como mencionado, a separação dentro da coluna cromatográfica em cromatografia iônica acontece por troca iônica através de uma resina trocadora, assim, tal coluna pode apresentar seletividades diferenciadas e específicas. A coluna pode ser catiônica, para análise de cátions, ou aniônica usada para análise de ânions. A figura 6.4 representa um esquema mostrando a fase das duas colunas e o processo que ocorre durante a análise cromatográfica.

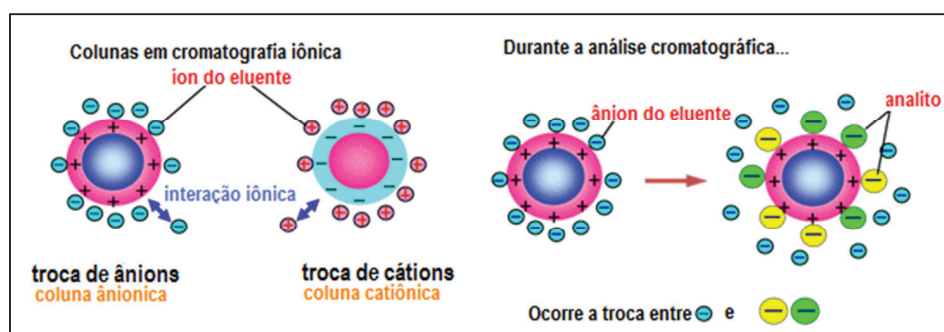


Figura 6.4 Representação esquemática das colunas cromatográficas aplicadas à cromatografia iônica e do processo de troca iônica que ocorre durante a análise cromatográfica.

Fonte: Modificado de <http://www.shodex.net/index.php?lang=9&applic=1484>

ANOTAÇÕES:

O desenvolvimento de diversos detectores para cromatografia iônica auxiliou de forma inquestionável para o crescimento de aplicação da técnica, porém, dado o seu caráter universal, respondendo a todos os íons, o detector por condutividade térmica continua sendo o mais comumente usado para as mais diversas aplicações.

Da mesma forma que para cromatografia gasosa, para obtenção do resultado desejado se faz necessário que o cromatógrafo iônico apresente configuração adequada para análise a qual se destina, isto é, coluna cromatográfica com seletividade para os analitos em questão, supressão iônica quando necessário e detector que apresente resposta adequada com sensibilidade e precisão de resultados.

A aplicação da cromatografia iônica para análise de águas compreende alguns dos compostos que fazem parte dos parâmetros orgânicos apresentados no CONAMA 357, como por exemplo, o agrotóxico glifosato, mas aplica-se, principalmente, na determinação de parâmetros inorgânicos da referida legislação. Entre as análises mais comuns realizadas por cromatografia iônica estão análise de nitrito e nitrato, cloreto, fosfato, flúor e sulfato e também alguns cátions como íon amônio para análise de amônia.

Como é sabido, vários destes íons podem ser analisados por outras metodologias, principalmente, envolvendo o uso de espectrofotometria através de reação colorimétrica, porém a cromatografia iônica apresenta uma

vantagem ímpar, em uma mesma análise é capaz de fornecer a quantificação de vários parâmetros com confiabilidade e limites de detecção dentro do aceitável. Ainda, a automatização do processo, através da utilização de auto injetores e gerador de eluente, fazem da técnica uma opção significativamente vantajosa para aplicação em análises de águas.

Analizador de Carbono Orgânico Total

A análise de carbono orgânico em corpos de águas se faz necessária-devido à presença de matéria orgânica proveniente, principalmente, de fontes antrópicas. A principal fonte tem origem na descarga de esgotos sanitários. No Brasil, grande parte dos municípios não possui ou executa um tratamento adequado de esgotos.

ANOTAÇÕES:

Em um esgoto predominante doméstico, 75% dos sólidos em suspensão e 40% dos sólidos dissolvidos são de natureza orgânica. Estes compostos são constituídos, principalmente, de carbono, hidrogênio e oxigênio, além de outros elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre, ferro, etc. Os principais grupos de substâncias orgânicas encontradas nos esgotos são carboidratos (25 a 50%), proteínas (40 a 60%) e óleos e graxas (10%). Outros compostos orgânicos sintéticos são encontrados em menor quantidade como detergentes, pesticidas, fenóis, etc.

Os esgotos provenientes de atividades industriais também apresentam efluentes predominantemente orgânicos, como são os casos dos efluentes de indústrias de celulose e papel, têxteis, químicas e petroquímicas, alimentícias e de bebidas, matadouros e frigoríficos, curtumes, usinas de açúcar e tantas outras.

A importância do controle da matéria orgânica nos corpos de água está diretamente relacionada a um dos parâmetros fundamentais para qualidade de águas que é o oxigênio dissolvido e, portanto, há a necessidade do monitoramento e análise da mesma. Os ensaios de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) são convencionalmente utilizados para mensurar esses parâmetros, porém é necessário salientar que ambos os ensaios são muito demorados (pelo menos 5 dias no caso da DBO e algumas horas para a DQO) enquanto que a análise de carbono orgânico total que pode ser realizada em equipamento, inclusive com auto injetor, pode ser realizada muito rapidamente e com resultados que, quando relacionados, apresentam boa estimativa para esse parâmetro.

O analisador de carbono orgânico total - COT (ou em inglês, Total Organic Carbon - TOC) permite a análise da matéria orgânica via carbono orgânico presente na amostra. Resumidamente, o princípio da análise

baseia-se na transformação de todo carbono em CO_2 através do uso de temperatura e catalisador (a mais comum é a oxidação fotocatalítica apesar de existirem outras) e a posterior medição do CO_2 que foi gerado. Para eliminar erros e o resultado apresentado ser convenientemente apenas creditado ao carbono orgânico contido na amostra, o carbono inorgânico é eliminado através de um processo de acidificação (comumente se utiliza ácido fosfórico para este fim) e o CO_2 produzido por essa reação que é proveniente de fonte inorgânica é medido e subtraído, via software, do carbono total que é medido na amostra. A medição do CO_2 é comumente realizada por um detector por infravermelho.

É mostrado na Figura 6.5, esquematicamente, um exemplo de funcionamento de um analisador de carbono, utilizando o princípio de combustão em forno de alta temperatura contendo um catalisador. Sistemas mais comumente utilizados para análise de águas.

ANOTAÇÕES:

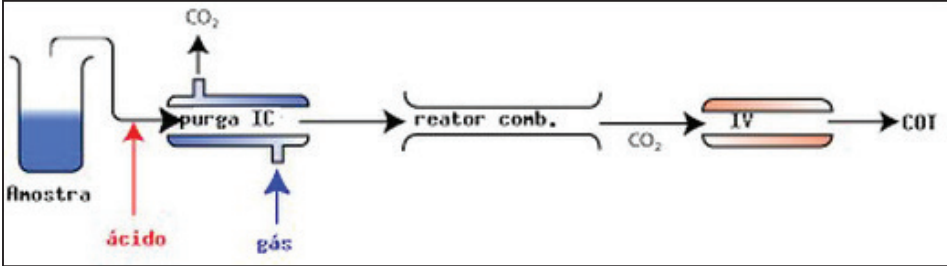


Figura 6.5 Diagrama esquemático da determinação de COT por combustão.
 Fonte: http://www.c2o.pro.br/analise_agua/x906.html

Neste sistema, a amostra é misturada com ácido até pH ~2 e bombeada para um compartimento onde é borbulhado um gás inerte para liberação do CO_2 dissolvido. A amostra livre de carbonato é continuamente bombeada para um reator de combustão, onde o carbono orgânico remanescente é oxidado a CO_2 com alta temperatura, e o CO_2 liberado é quantificado pela absorção de radiação infravermelho.

Atualmente, a análise de carbono orgânico total para águas é utilizada como uma técnica complementar quando se refere a índices de qualidade de água (sistemas de monitoramento), porém o uso desta técnica é bastante ampla quando se trata da análise de água utilizada em processos.

A qualidade da água purificada utilizada por indústrias farmacêuticas e organizações de pesquisas científicas é de importância fundamental para suas atividades. Porém, uma das maiores dificuldades encontradas pelos usuários desse tipo de água é exatamente determinar a sua qualidade.

meio de métodos clássicos de química analítica, como os colorimétricos. Porém, com o desenvolvimento de novos equipamentos e maior facilidade de acesso aos mesmos, atualmente, os métodos mais utilizados para as análises destes são a absorção atômica e a emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Para facilitar a compreensão das técnicas, faz-se necessário ter uma ideia inicial do princípio fundamental no qual os equipamentos estão baseados. A seguir, uma breve descrição dos princípios de emissão e absorção atômica.

Na técnica de emissão, o átomo é colocado em um ambiente com alta disponibilidade de energia a fim de serem produzidos átomos no “estado excitado”. Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais recentemente, através de um plasma. Nas fontes de luz para absorção atômica (lâmpadas de cátodo oco), o estado excitado é obtido por colisão do átomo com partículas aceleradas (elétrons ou íons). Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o “estado fundamental”, emitindo luz. O espectro de emissão de uma espécie atômica consiste numa coleção de comprimentos de onda de emissão, denominadas linhas de emissão, por causa de sua natureza discreta. A intensidade de uma linha de emissão aumenta à medida que aumenta a proporção de átomos excitados para aquele estado específico de um dado elemento, em relação à população total dos átomos daquele elemento.

Quanto à absorção atômica, átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho óptico, pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida.

Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

Entre as duas técnicas existem algumas diferenças básicas, principalmente, relacionadas às funções da chama ou plasma para o caso da emissão por plasma indutivamente acoplado. Na técnica de emissão, a chama serve para dois propósitos: (i) ela converte o aerossol da amostra em um vapor atômico (onde se encontram átomos no “estado fundamental”) e (ii) excita, termicamente, estes átomos, levando-os ao “estado excitado”. Quando estes átomos retornam ao estado fundamental, eles emitem a luz que é detectada pelo instrumento. A intensidade de

ANOTAÇÕES:

luz emitida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução.

Na absorção atômica, a única função da chama é converter o aerossol da amostra em vapor atômico, que pode então absorver a luz proveniente de uma fonte primária. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução.

A instrumentação para absorção atômica é composta por cinco componentes básicos após a etapa de introdução de amostra:

ANOTAÇÕES:

1. A fonte de luz, que emite o espectro do elemento de interesse,
2. A “célula de absorção”, na qual os átomos da amostra são produzidos,
3. O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado,
4. O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.
5. Um *display* (ou *registrador*) que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado.

Existem dois tipos básicos de instrumentos para Absorção Atômica: o de feixe simples e o de feixe duplo.

Um diagrama esquemático de um equipamento de absorção atômica está mostrado na figura 6.6.

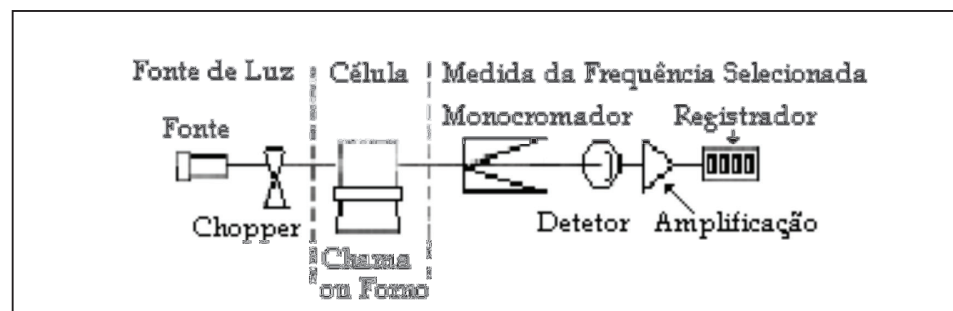


Figura 6.6 Diagrama esquemático de instrumentação para absorção atômica. Adaptado de <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAbQwAl/absorcao-atmica?part=2>

Resumidamente, a amostra é aspirada, sofre a nebulização e na chama ou forno é vaporizada, posteriormente, o elemento em estado atômico absorve energia proveniente da lâmpada de catodo oco (pode ser específica de cada elemento ou multielementar) sendo a quantidade absor-

vida medida pelo detector e mostrada como sinal elétrico, que após as devidas conversões é proporcional à concentração do átomo na amostra.

A técnica de absorção atômica apresenta resposta rápida, boa sensibilidade e repetitividade, aliada a robustez de instrumentação, sendo a técnica mais empregada para análise de metais em águas e em diversas matrizes.

Em se tratando da espectrometria de emissão, os sistemas mais comumente usados, e que representam um significativo avanço na área, são sistemas que apresentam o plasma como fonte de atomização, conhecido como sistemas de ICP, do inglês InductivelyCoupledPlasma, seguido do respectivo sistema de detecção, que pode ser ótico ou por espectrometria de massas.

O uso de plasma como fonte de atomização na espectroscopia de emissão foi desenvolvido, principalmente, nos últimos 25 anos. Como resultado, o escopo da espectroscopia de emissão ótica foi consideravelmente ampliado. Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura. O gás argônio se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma, o plasma de corrente direta (DirectCurrent Plasma-DCP) ou o plasma de acoplamento indutivo (InductivelyCoupled Plasma-ICP). Os ICP's de argônio são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares sequenciais ou simultâneas. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 °K) e alta densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, como por exemplo, óxidos refratários, carbetos etc., gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixalinear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória.

Este tipo de excitação constitui um dos avanços mais significativos em toda a história da espectroscopia de emissão. A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura. O plasma se forma, tornando-se autossustentado. Como a temperatura pode atingir até 15000 °K, é necessária a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento por meio

ANOTAÇÕES:

de uma camisa externa. A figura 6.7 mostra uma representação esquemática de um sistema de ICP com detecção ótica, denominada ICP-OES.

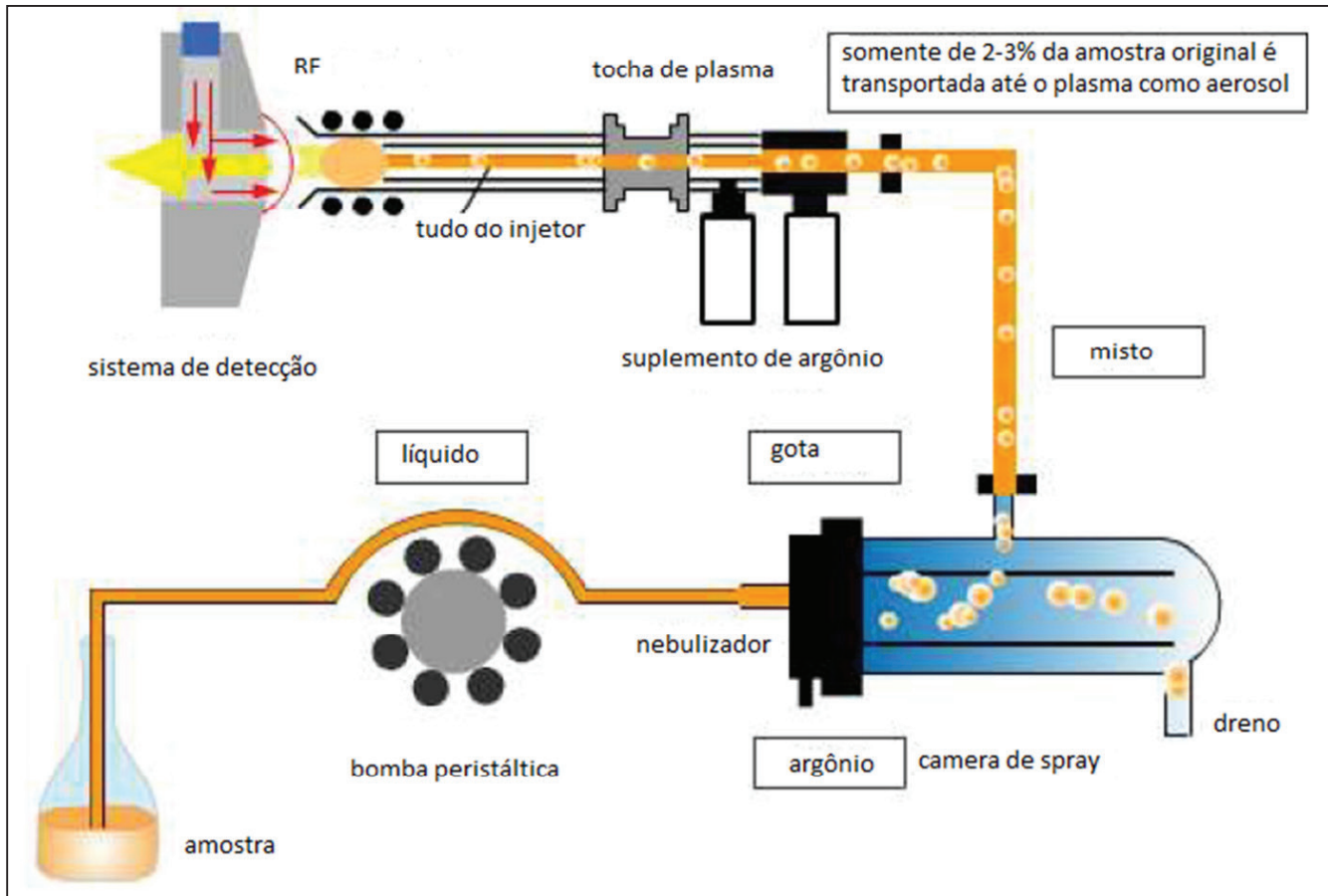


Figura 6.7 Diagrama esquemático de um sistema de ICP-OES. Ilustração adaptado da web.

De acordo com o citado anteriormente, existem dois tipos principais de detecção para os sistemas de ICP, um baseado em emissão ótica e o outro por espectrometria de massas.

O sistema de detecção ótica é baseado em um arranjo onde a separação das linhas emitidas é feita utilizando um policromador, que contém uma ou duas redes de difração. Para sistemas óticos com arranjo Czerny-Turner ou Ebert, a resolução espectral, ou seja, a capacidade de separação de comprimentos de onda aumenta com o aumento da densidade da rede de difração (número de raios por m), e percurso ótico e diminuição da fenda do policromador. Este último parâmetro causa perda da sensibilidade. Por sua vez, o aumento da densidade ótica causa redução da faixa espectral de medida. Em um sistema ótico com arranjo de Echelle utiliza-se uma rede de difração com alto ângulo de incidência e baixa densidade ótica e um prisma para a separação bidimensional de comprimentos de onda incidirão no detector de estado sólido.

Resumidamente, na espectrometria de massa com fonte de plasma, os íons gerados no plasma, excitados ou não, são introduzidos no espectrômetro e serão separados e analisados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Os analisadores de massa podem ser de vários tipos, mas os mais comumente aplicados são o quadrupolar, setor magnético/eletrostático e o tempo de vô (do inglês, Time of Flight -TOF). Sendo o mais comum o analisador quadrupolar devido à sua simplicidade e ao mesmo tempo eficiência para análises quantitativas. Ainda, como a separação e análise são feitas pela razão m/z , analisadores de alta resolução permitem identificar e quantificar os isótopos dos elementos químicos.

Utilizando um sistema ICP-MS, é possível analisar a grande maioria dos elementos químicos que compõe a tabela periódica conforme figura 6.8.



Figura 6.8 Elementos químicos e respectivos limites de detecção que podem ser analisados por um sistema de ICP-MS. Ilustração adaptada da web (<http://slideplayer.com.br/slide/1249899/>).

Em sistemas que utilizam como fonte o plasma, predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. O sistema de excitação ICP apresenta algumas vantagens sobre a absorção atômica (AAS), que podem ser assim elencadas:



1) Técnica multielementar, podendo determinar vários elementos em uma única operação, e com uma cobertura de concentração muito mais ampla. 2) Faixa linear de trabalho dos ICP-OES é usualmente de 0,1 a 1000 $\mu\text{g/mL}$. A faixa de trabalho dos instrumentos de AAS é normalmente de 1 a 10 $\mu\text{g/mL}$. 3) Apresenta sensibilidade aumentada, principalmente, para elementos nos quais falham os métodos de absorção atômica (Be, B, P, Ge, Nb, Sn, La, Hf, W e U). 4) Pode-se, no caso de um instrumento de análise simultânea, aumentar a precisão com padrões internos, com um desvio padrão relativo típico de 0,1 a 1,0%. A precisão, no caso dos instrumentos de AAS de chama, é, normalmente, de 1 a 2% e, nos instrumentos de forno de 1 a 3%. 5) a ablação e outros métodos de vaporização permitem a medida rápida de muitas amostras sólidas.

ANOTAÇÕES:

Apesar da visível vantagem da técnica de ICP sobre a técnica de absorção atômica, outros fatores devem ser levados em consideração no momento da seleção de qual equipamento será adquirido, um desses fatores é quantidade e periodicidade de amostras que serão analisadas, pois um equipamento de absorção atômica é capaz de responder aos limites de concentrações constantes atualmente na legislação sem a necessidade do emprego do ICP, que além de ter o custo de aquisição de aproximadamente três vezes o valor do equipamento de absorção atômica, também tem um custo operacional/manutenção muito acima do requerido pelo ICP, já que este emprega o gás argônio na análise e em grande quantidade. Enfim, se a frequência de análise, número de amostras e número de elementos a serem quantificados forem significativos, a indicação é o sistema de ICP, do contrário um sistema de absorção atômica atende perfeitamente a demanda.