



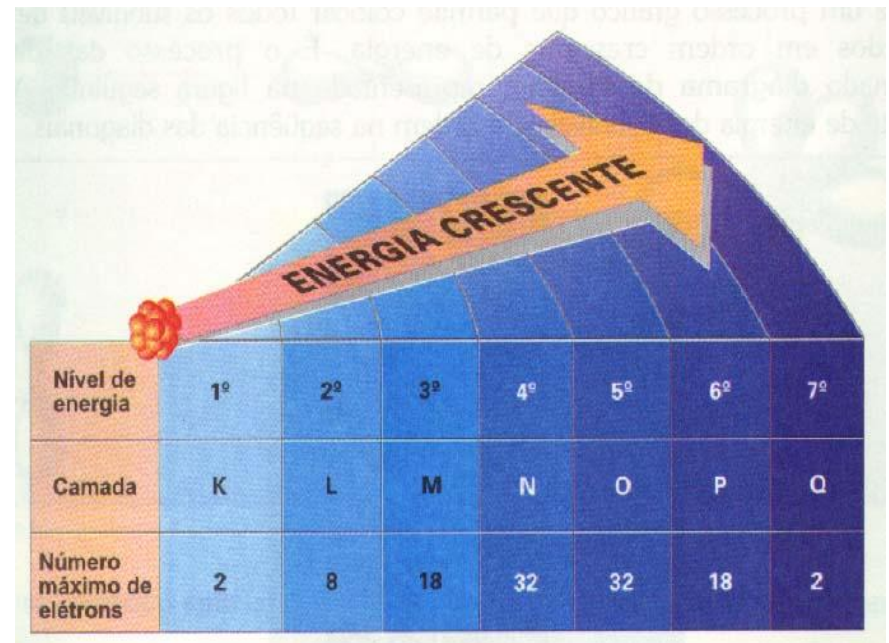
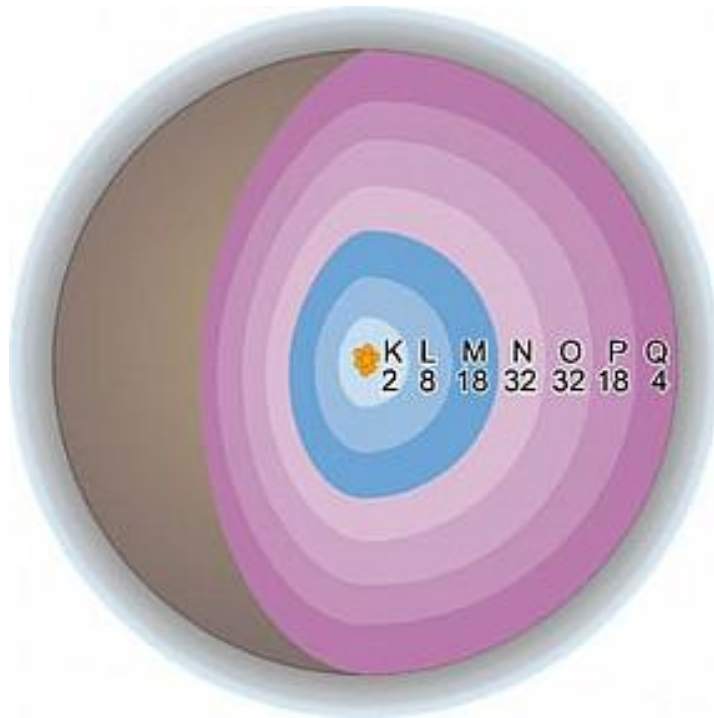
FCVA/ UNESP JABOTICABAL

**ESPECTROSCOPIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA**

Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Saran

1. INTRODUÇÃO

- ✓ **Átomos** ou **Íons**: têm estados de energia característicos, nos quais os elétrons podem permanecer.



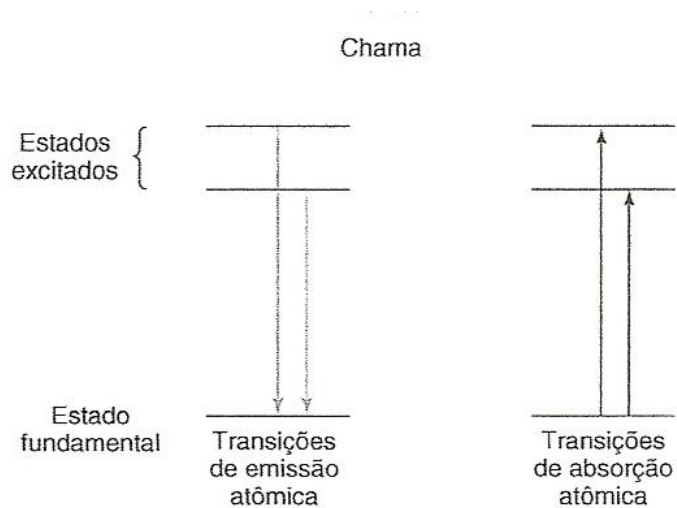
1. INTRODUÇÃO

- ✓ **Estado normal** ou **estado fundamental**: os e^- têm a energia mais baixa.
- ✓ **Estado excitado**: corresponde a um estado de energia maior, ou seja, corresponde a um estado de energia em que os elétrons ocuparão orbitais mais afastados do núcleo atômico.
- ✓ ***Estado Fundamental*** → ***Estado excitado***: requer aplicação de energia suficiente, por meio de eletricidade ou calor, por exemplo.

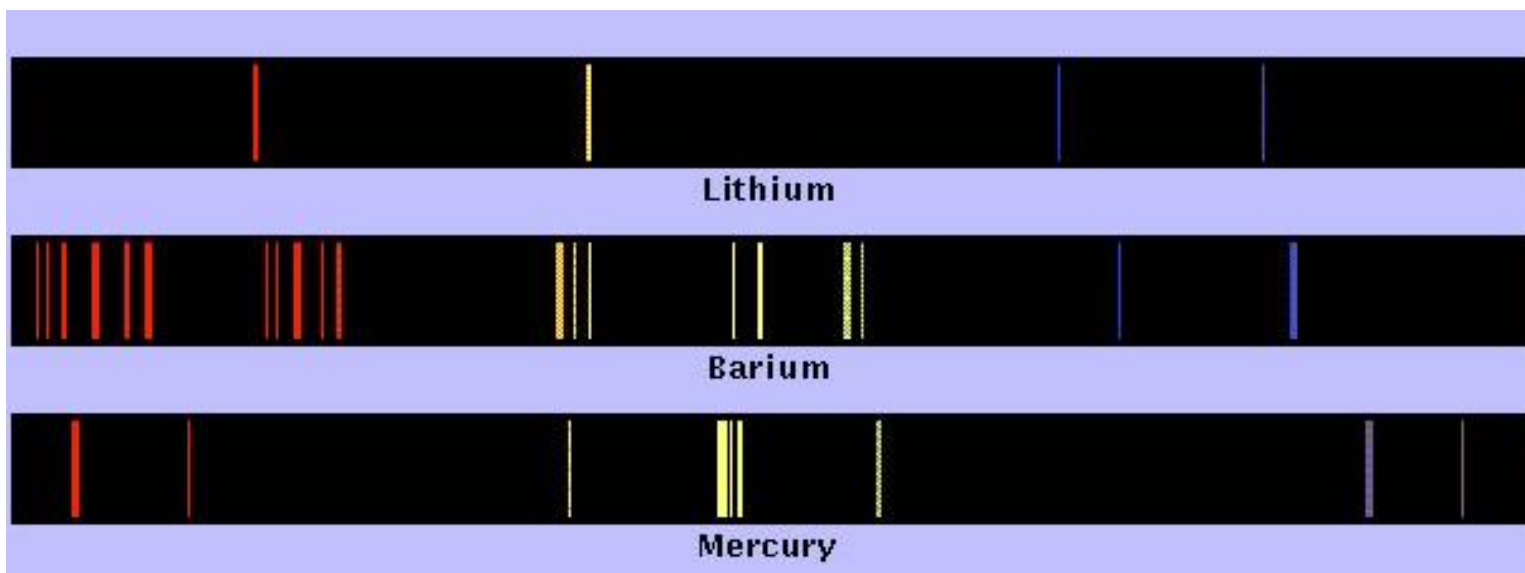
1. INTRODUÇÃO

- ✓ **Átomos** ou **íons excitados**: e^- excitados tendem a voltar ao estado fundamental e em virtude disso emitem energia na forma de luz de comprimento de onda característico.
- ✓ **Espectros de emissão atômica**: espectros de linhas.
- ✓ **Espectros de linhas**: são formados por linhas bem definidas, que para um dado elemento, ocorrem sempre em posições fixas.

Espectro Atômico: espectro de linhas



FONTE: HARRIS, 2008 : p. 500.



Espectro de Emissão do Na

- ✓ Configuração eletrônica do $_{11}\text{Na}$ no *estado fundamental*: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.
- ✓ A transição para ou de um estado fundamental é denominada *transição de ressonância* e a linha espectral resultante é chamada *linha de ressonância*.

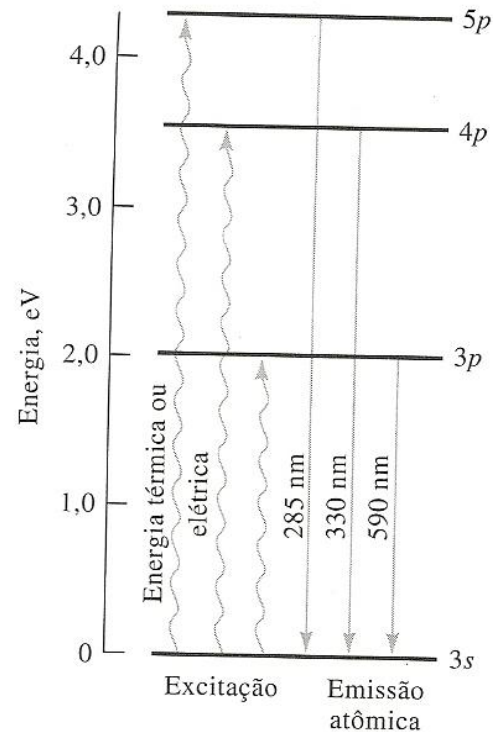
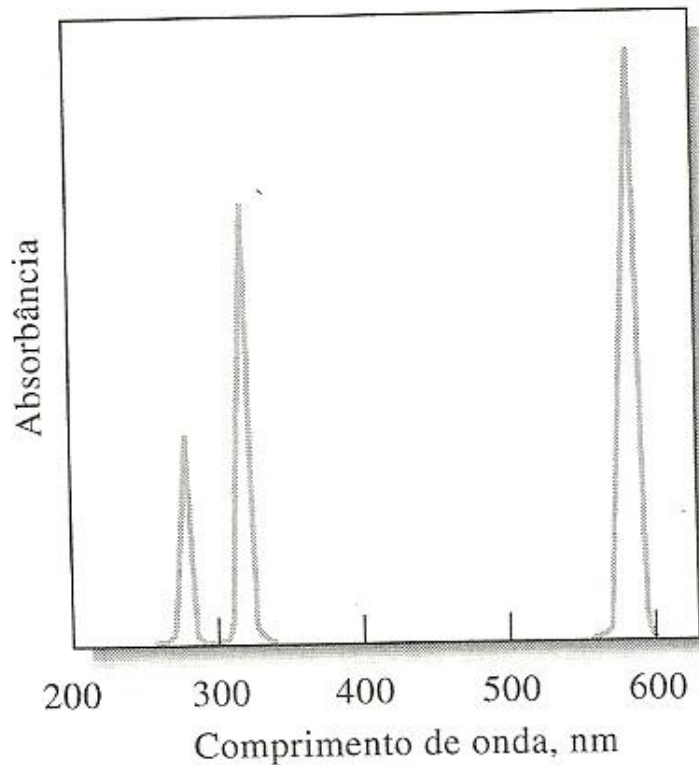
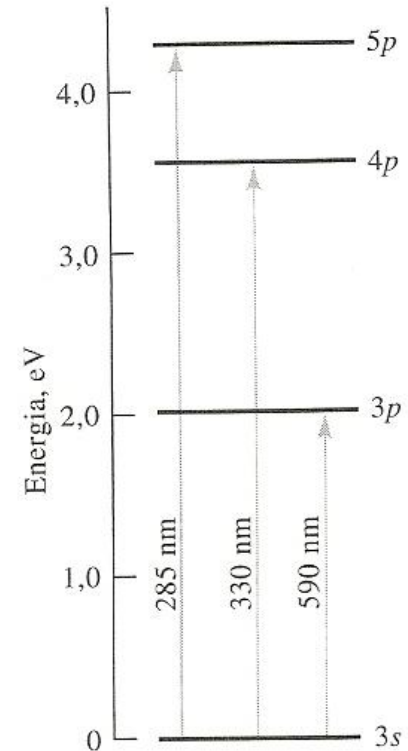


Figura 1. Origem de três linhas de emissão do Na.
FONTE: SKOOG, 2006 : p. 797.

Espectro de Absorção do Na



(a)



(b)

Figura 2. (a) Espectro parcial de absorção para o vapor de sódio. **(b)** Transições eletrônicas responsáveis pelas linhas de absorção em **(a)**.

FONTE: SKOOG, 2006 : p. 798.

1. INTRODUÇÃO

- ✓ Na ***espectroscopia atômica*** a amostra que está sendo analisada é decomposta em átomos por meio de uma ***chama***, de um ***forno*** ou por meio de um ***plasma***.
- ✓ A concentração atômica é determinada pela medida da absorção ou da emissão de radiação em determinados comprimentos de onda, característicos dos elementos.
- ✓ Determinação de concentrações de analito na ordem de partes por milhão, ppm ($\mu\text{g/g}$) até partes por trilhão, ppt (pg/g).

1. INTRODUÇÃO

- ✓ A ***espectroscopia de absorção atômica*** envolve a quantificação da energia absorvida de uma fonte de radiação incidente para a promoção de elétrons de elementos no estado fundamental.
- ✓ A ***espectroscopia de emissão atômica*** baseia-se na emissão de luz, com a relaxação de elétrons elementares dos estados excitados.



ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

2. ATOMIZAÇÃO

2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA

- ✓ Solução da amostra, contendo íons do metal a ser determinado, é introduzida numa chama (por ex., de acetileno e ar).
- ✓ Na chama, átomos do metal, em fase gasosa e no estado fundamental, são capazes de absorver energia radiante em um determinado *comprimento de onda de ressonância*.
- ✓ A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos, no estado fundamental, presentes na chama.

2. ATOMIZAÇÃO

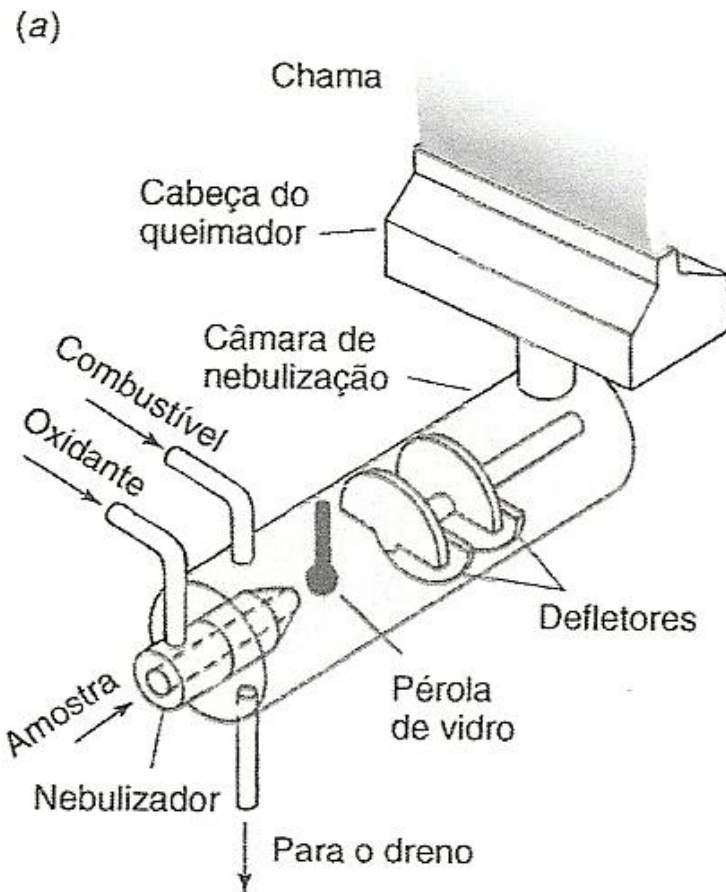
2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA



Fonte: Rafael Sassoli

Figura 3. Espectrofotômetro de absorção atômica com chama.

2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA



✓ A função do sistema nebulizador-queimador é converter a solução-teste em átomos gasosos.

✓ **Nebulizador:** produz uma névoa ou aerosol da solução-teste.

Figura 4. Diagrama esquemático de um sistema nebulizador-queimador por mistura prévia, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra antes de serem introduzidos na chama.

Produção de Átomos em uma Chama

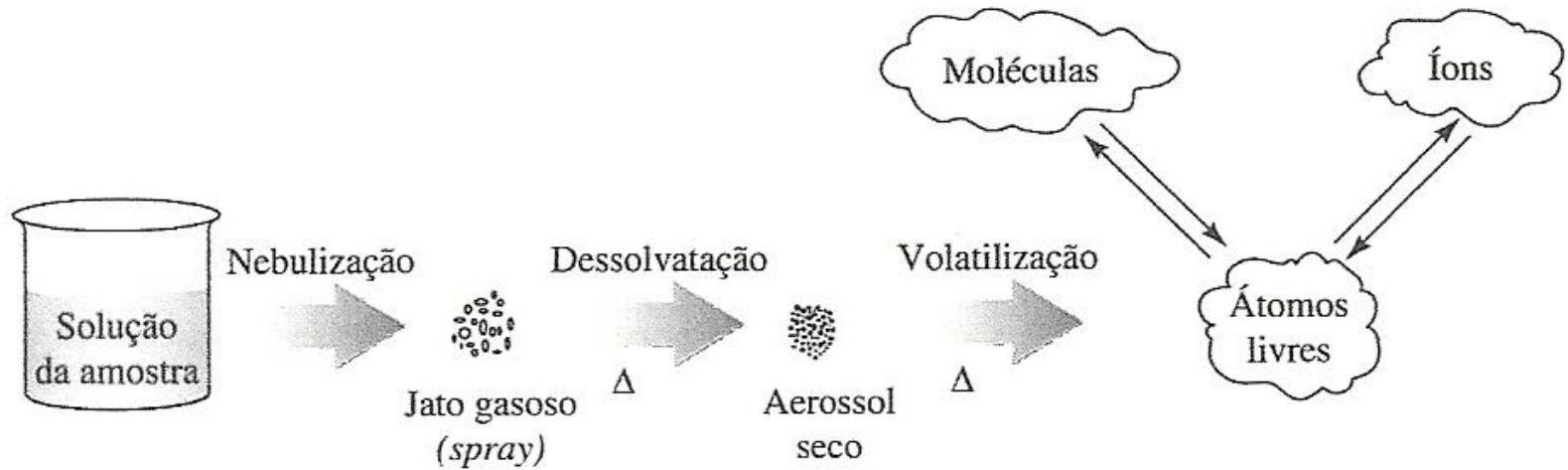


FIGURA 5. Processos que levam à produção de átomos, moléculas e íons em sistemas contínuos de introdução de amostras em um *plasma* ou em uma *chama*.

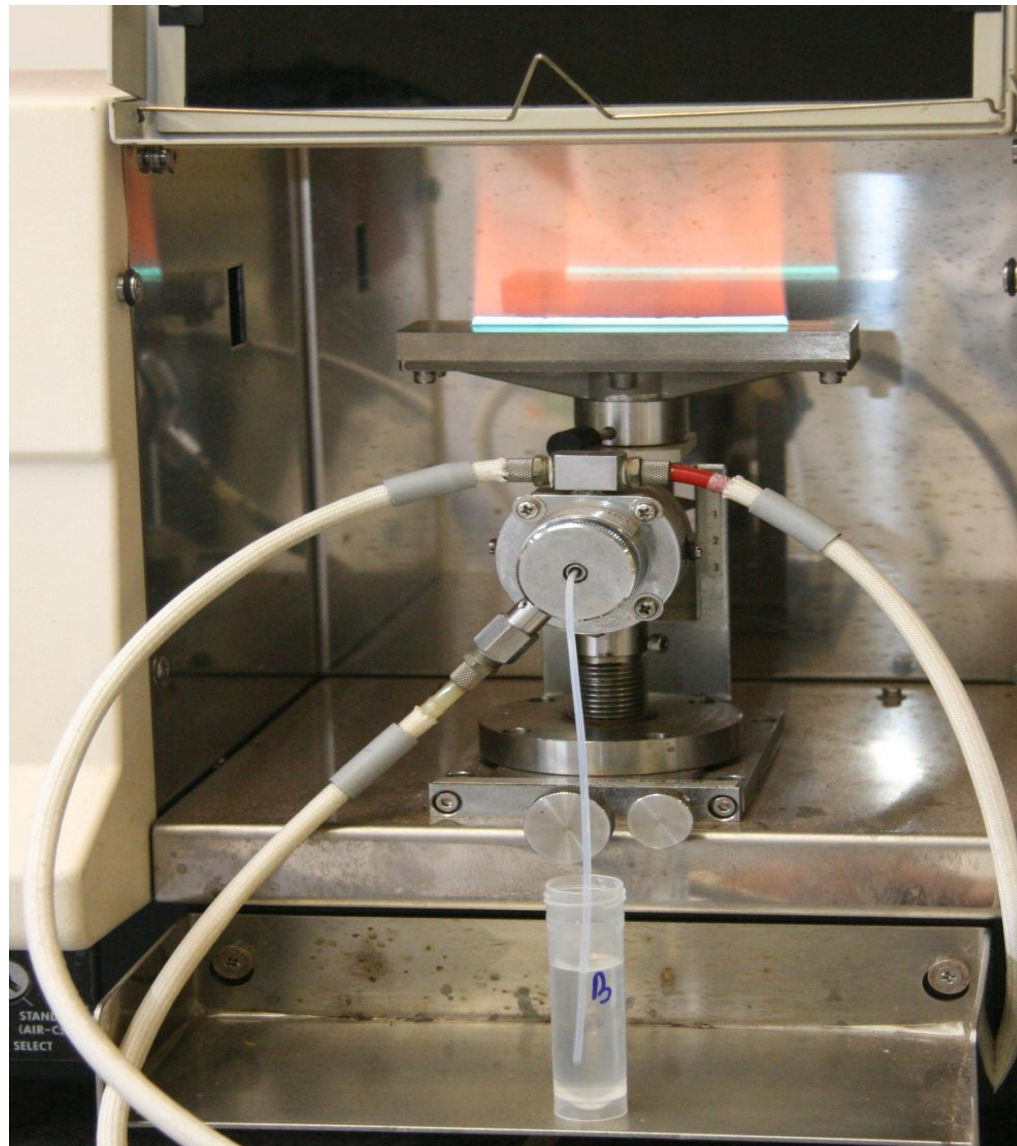
FONTE: SKOOG, p. 801 : 2006.

2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA



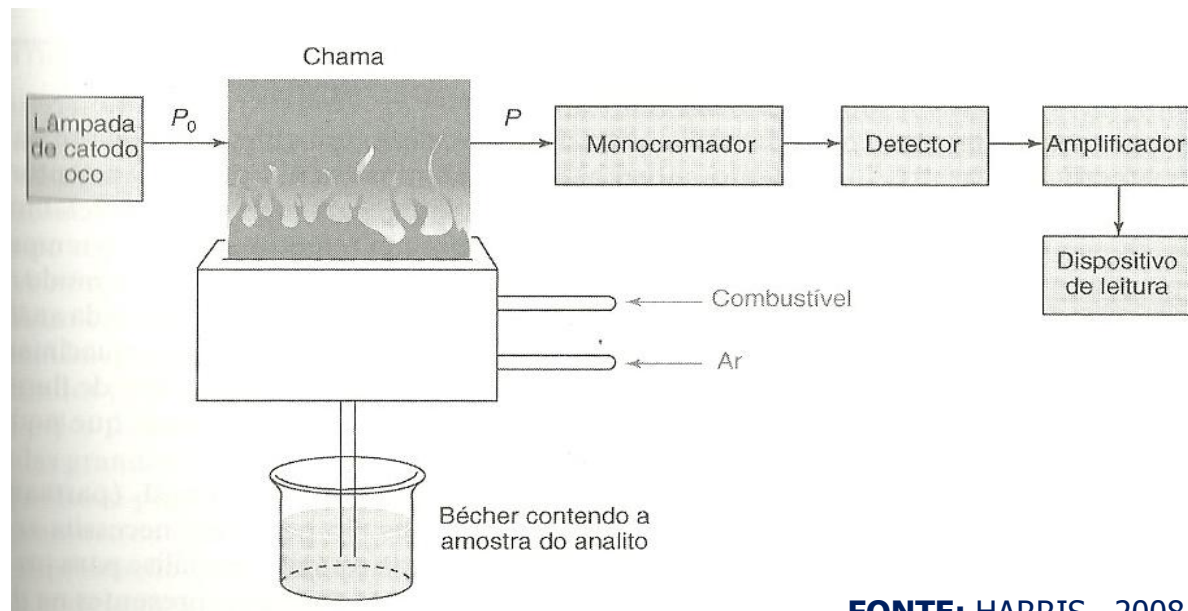
Fonte: Rafael Sassoli

Figura 6. Cabeçote do queimador.



Fonte: Rafael Sassoli

Figura 7. Sistema nebulizador/queimador.



FONTE: HARRIS, 2008 : p. 501.

Figura 8. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de chama.

- ✓ **Monocromador:** na espectroscopia de absorção atômica, a função deste dispositivo é isolar a raia de ressonância de todas as raias que não são absorvidas pelo elemento sob análise.

2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA

- ✓ A temperatura da chama deve ser superior a 2000 K.
- ✓ **Extensão da chama** de um queimador de *ar-acetileno*, *ar-propano* ou *ar-hidrogênio*: **10 a 12 cm.**

COMBUSTÍVEL	OXIDANTE	TEMPERATURA (K)
ACETILENO ($\text{HC} \equiv \text{CH}$)	Ar	2400 – 2700
ACETILENO	N_2O	2900 – 3100
ACETILENO	O_2	3300 – 3400
HIDROGÊNIO (H_2)	Ar	2300 – 2400
HIDROGÊNIO	O_2	2800 – 3000
PROPANO ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)	Ar	2200
PROPANO	N_2O	3000

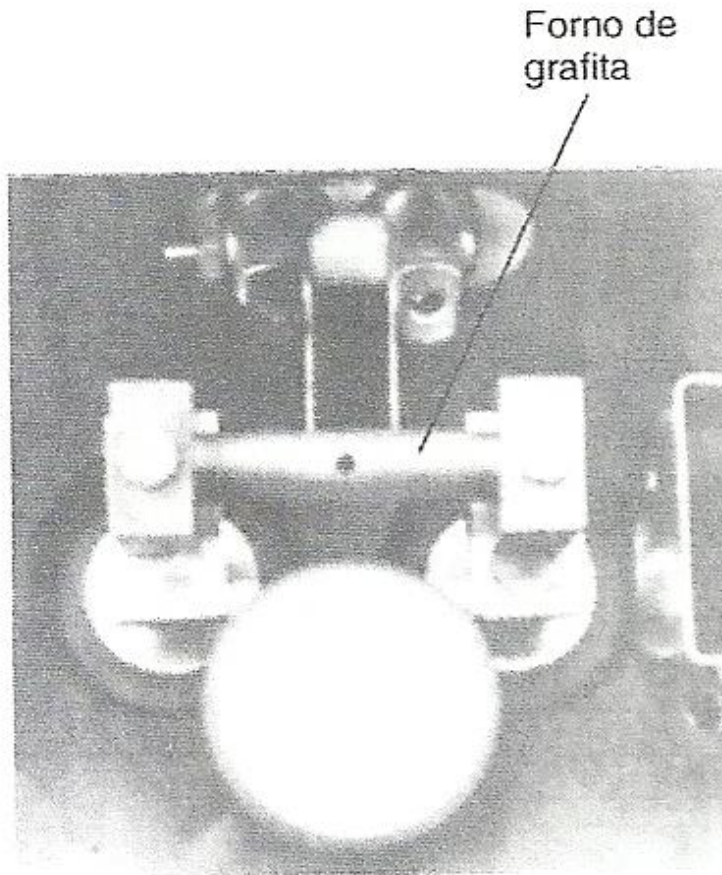
2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA

- ✓ O analito deve estar em solução.
- ✓ É necessário usar um volume mínimo de 0,5 a 1,0 mL de amostra para que a leitura seja confiável, quando se usa aspiração para o sistema de queima.
- ✓ Apenas 5 a 15% da amostra nebulizada atinge a chama, ocorrendo, ainda, diluição posterior pelos gases combustível e oxidante, reduzindo muito a concentração do analito na chama.
- ✓ Amostras viscosas (óleos, sangue e plasma sanguíneo, por ex.) devem ser diluídas com um solvente antes da nebulização.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

- ✓ Baseia-se no uso de tubos ou bastões ocos de grafite eletricamente aquecidos.
- ✓ Método de ***atomização eletrotérmica***.
- ✓ Oferece sensibilidade maior do que a proporcionada pelas chamas e necessita de menos amostra (1 a 100 μL).
- ✓ Cada tubo de grafite pode ser usado para 100 a 200 análises
- ✓ Em geral, tubos de forno de grafite têm 5 cm de comprimento e diâmetros de ≈ 1 cm.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE



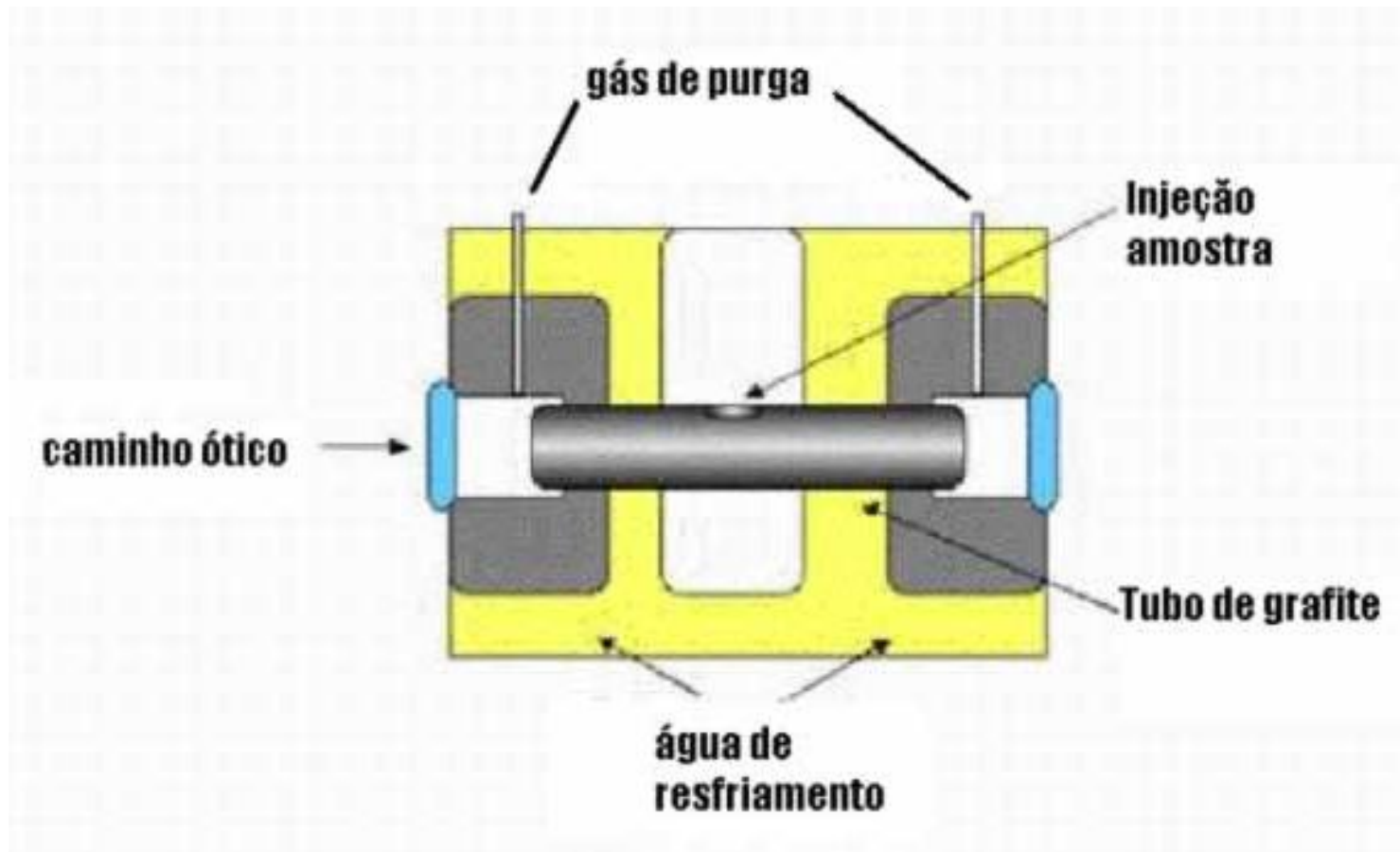
- ✓ A amostra é introduzida no forno colocando-se a ponta de uma micropipeta em uma abertura existente na camisa externa e um orifício no meio do tubo de grafite.

Figura 9. Forno de grafite, aquecido Eletricamente (neste caso, o forno tem ≈ 38 mm de comprimento).

FONTE: HARRIS, 2008 : p. 504.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

- ✓ A amostra pode ser depositada no forno por um auto-amostrador.



Injeção de Amostra em Forno de Grafite



2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

✓ No *forno de grafite*:

- o tubo de grafite é rodeado por uma camisa de metal, pela qual circula água;
- a camisa é separada do tubo de grafite por uma câmara de gás, pela qual circula um gás inerte (em geral, argônio);
- o aquecimento se dá pela passagem de corrente elétrica e é realizado em etapas (*secagem, pirólise e atomização*).

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

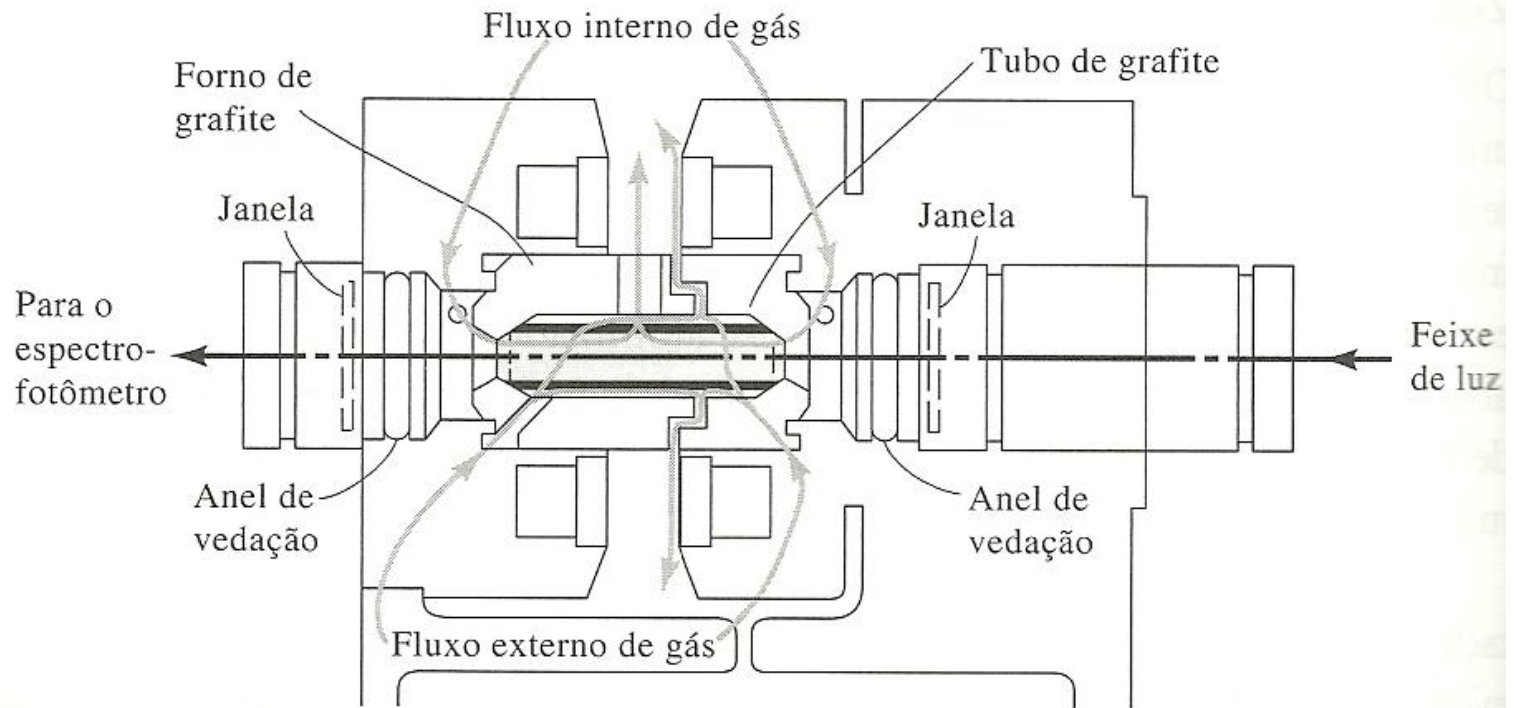


Figura 10. Atomizador de forno de grafite.

FONTE: SKOOG, p. 810 : 2006.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

- ✓ Etapas de aquecimento no *forno de grafite*:
 - ***Secagem***: evaporação do solvente em temperatura relativamente baixa (cerca de 110°C).
 - ***Pirólise***: calcinação da matéria orgânica, entre 300 e 1.220°C.
 - ***Atomização***: após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura até 2.000 e 3.000°C, o que vaporiza e atomiza a amostra.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

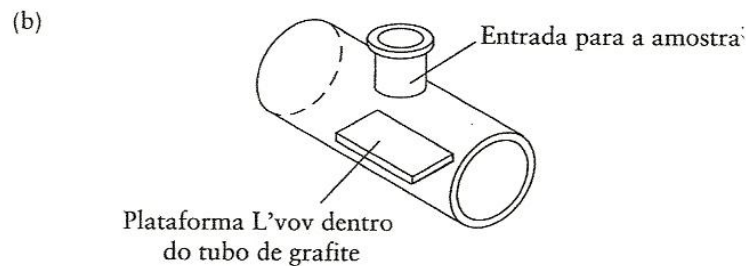
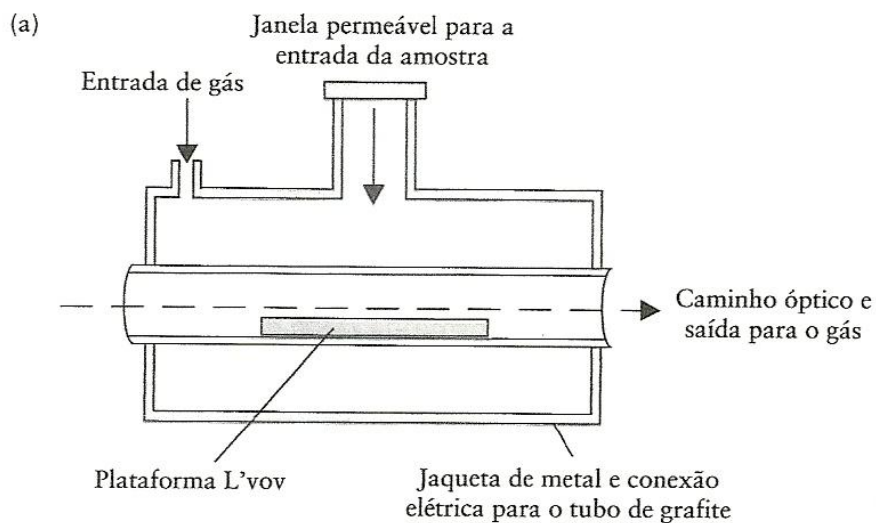


Figura 11. Esquema de (a) tubo de forno de grafite e (b) plataforma de L'vov. **FONTE:** HIGSON, 2009 : p. 192.

2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE



2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

- ✓ Requer pequena quantidade de amostra;
- ✓ Em geral, não é necessário preparar a amostra;
- ✓ Dispensa a necessidade de pré-concentração da amostra;
- ✓ Sensibilidade muito maior em comparação à atomização na chama.

3. LÂMPADAS DE CATODO OCO

- ✓ A fonte de radiação usada na espectroscopia de absorção atômica é a ***lâmpada de catodo oco***.
- ✓ São lâmpadas de descarga gasosa que utilizam a emissão característica do elemento a ser determinado.

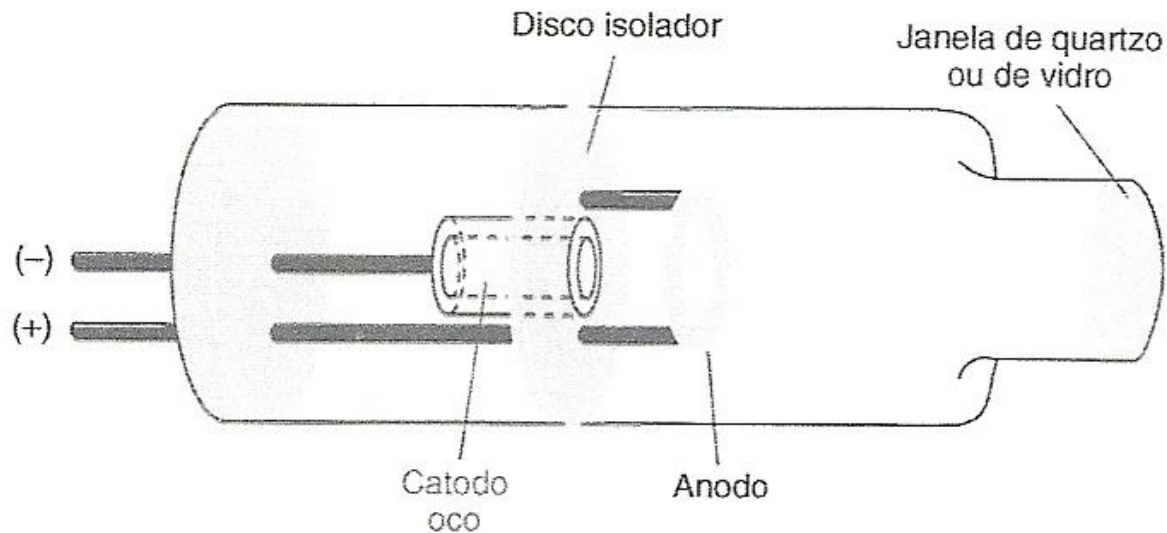
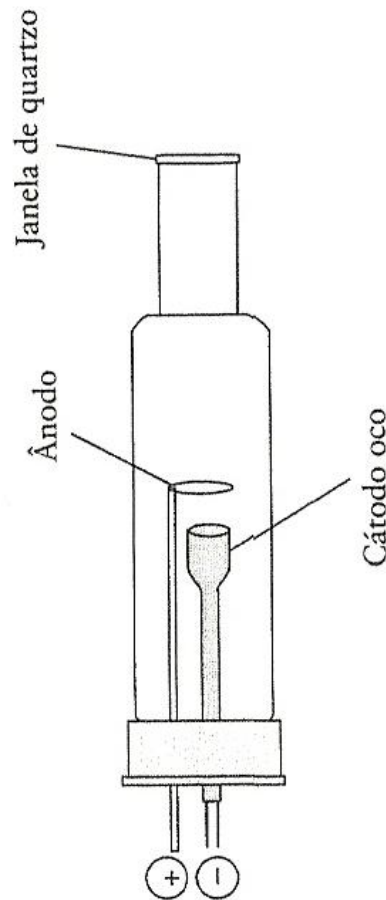


Figura 12. Esquema de uma lâmpada de cátodo oco.

FONTE: HARRIS, 2008 : p. 511.

3. LÂMPADAS DE CATODO OCO

✓ Composição:



- Catodo tubular oco (daí seu nome) acoplado a um anodo em forma de anel.
- Os dois eletrodos são encapsulados em um envoltório repleto de gás neônio a baixa pressão.
- Cada lâmpada torna-se específica para determinado metal, cobrindo-se a superfície do catodo com o elemento a ser analisado.

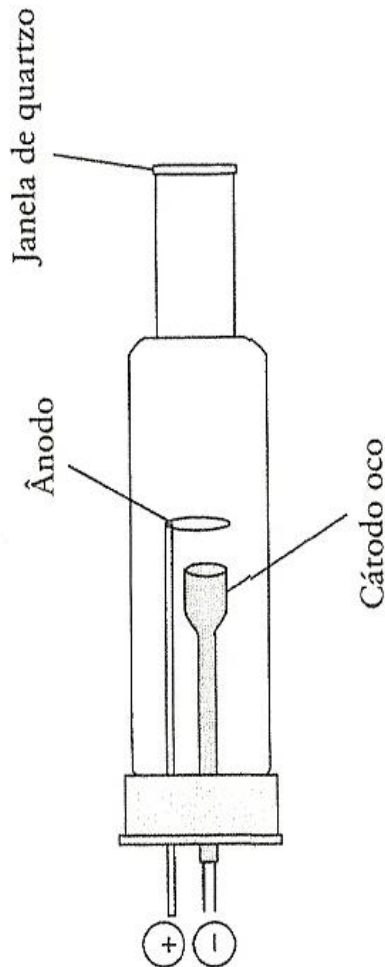


Fonte: Rafael Sassoli

Figura 13. Lâmpada de cátodo oco de cálcio.

3. LÂMPADAS DE CATADO OCO

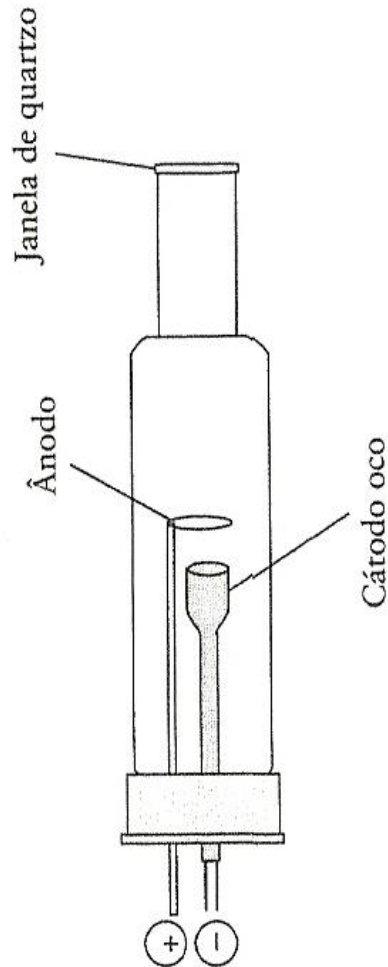
✓ Funcionamento:



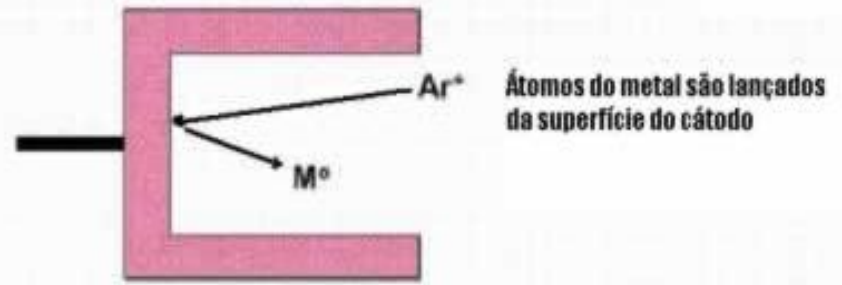
- Aplicação de alta voltagem entre os eletrodos, provoca ionização do Ne, formando íons Ne^+ , os quais colidem com a superfície do catodo, provocando a vaporização de parte do seu revestimento.
- Outras colisões provocam excitação eletrônica dos átomos metálicos e, com a relaxação, a luz emitida corresponderá exatamente à absorção característica do elemento que se quer determinar.

3. LÂMPADAS DE CATODO OCO

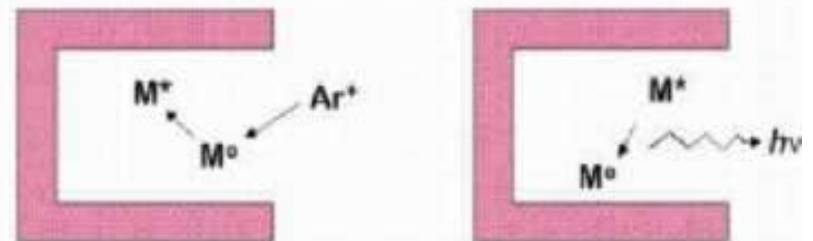
✓ Funcionamento:



A lâmpada é cheia com um gás inerte (argônio ou neônio). Quando o potencial é aplicado o gás se torna excitado e é conduzido em direção ao cátodo.



O repetido bombardeio dos átomos do metal pelo gás causa sua excitação. Estes átomos retornando ao estado fundamental produzem emissões de linhas específicas





Fonte: Rafael Sassoli

Figura 14. Lâmpada de cátodo oco de cálcio.





4. INTERFERÊNCIAS

- Formação de compostos estáveis:

- A formação de compostos estáveis na chama leva à dissociação incompleta da substância a ser analisada;
- Formação de compostos refratários;
- **Exemplos:** det. de cálcio, em presença de SO_4^{2-} ou de PO_4^{3-} ; formação de óxidos refratários de Ti, V e Al.
- **Resolução do problema:** *aumento da temp. da chama, emprego de agentes de liberação e extração do analito.*

4. INTERFERÊNCIAS

✓ *Interferências químicas*

- **Ionização:**

- Corresponde a formação de íons do elemento a ser determinado;
- Provoca redução da extensão da absorção;
- Pode ser evitada usando a chama na temp. mais baixa possível;
- Adição de excesso de um supressor de ionização, ou seja, de uma solução que contém um cátion com potencial de ionização mais baixo do que o do analito.

5. REFERÊNCIAS

- ✓ HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro : LTC, 2008.
- ✓ HIGSON, S. **Química analítica**. São Paulo : McGraw-Hill, 2009.
- ✓ MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Vogel Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro : LTC, 2002.
- ✓ SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo : Pioneira Thomson Learning, 2006.