



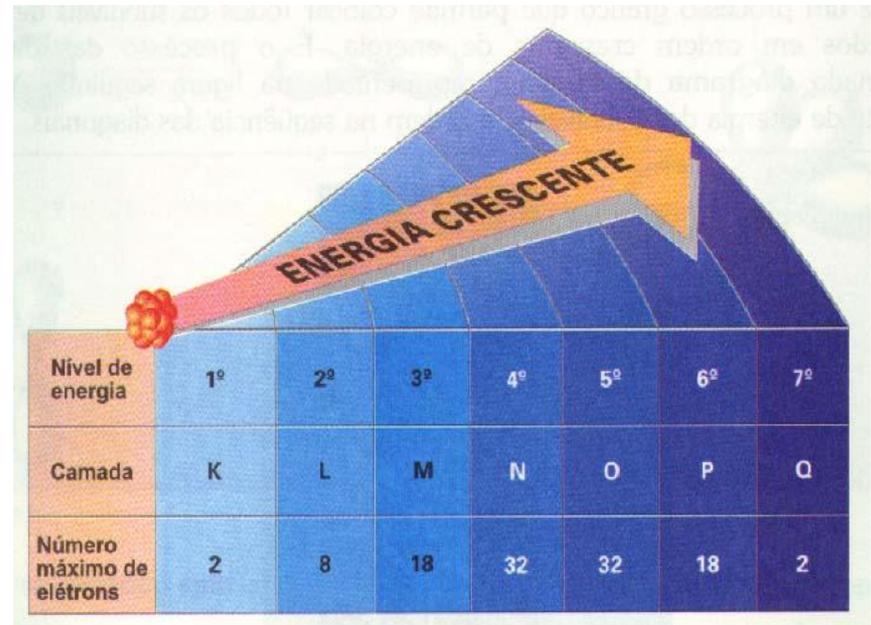
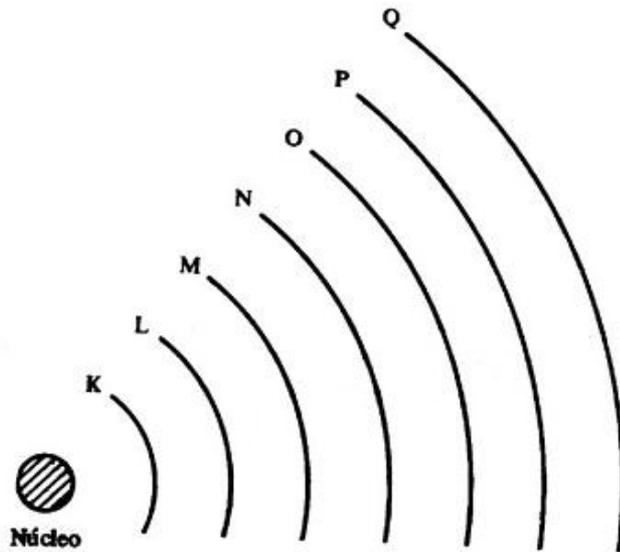
**FCVA/ UNESP JABOTICABAL**

**ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E  
DE EMISSÃO ATÔMICA**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. 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.

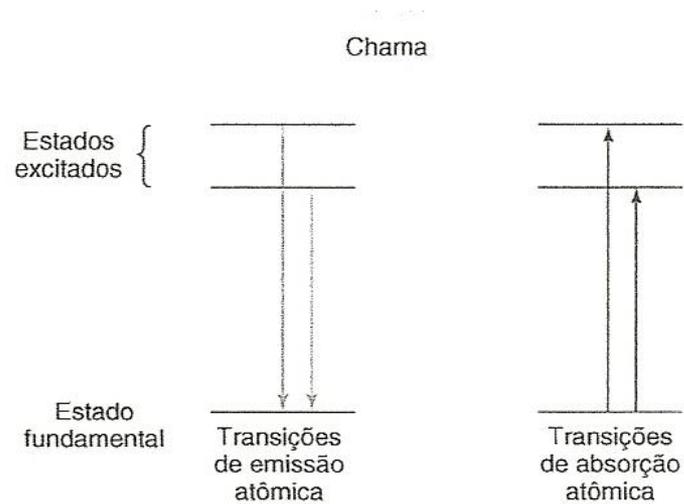
## Processo de Absorção Atômica



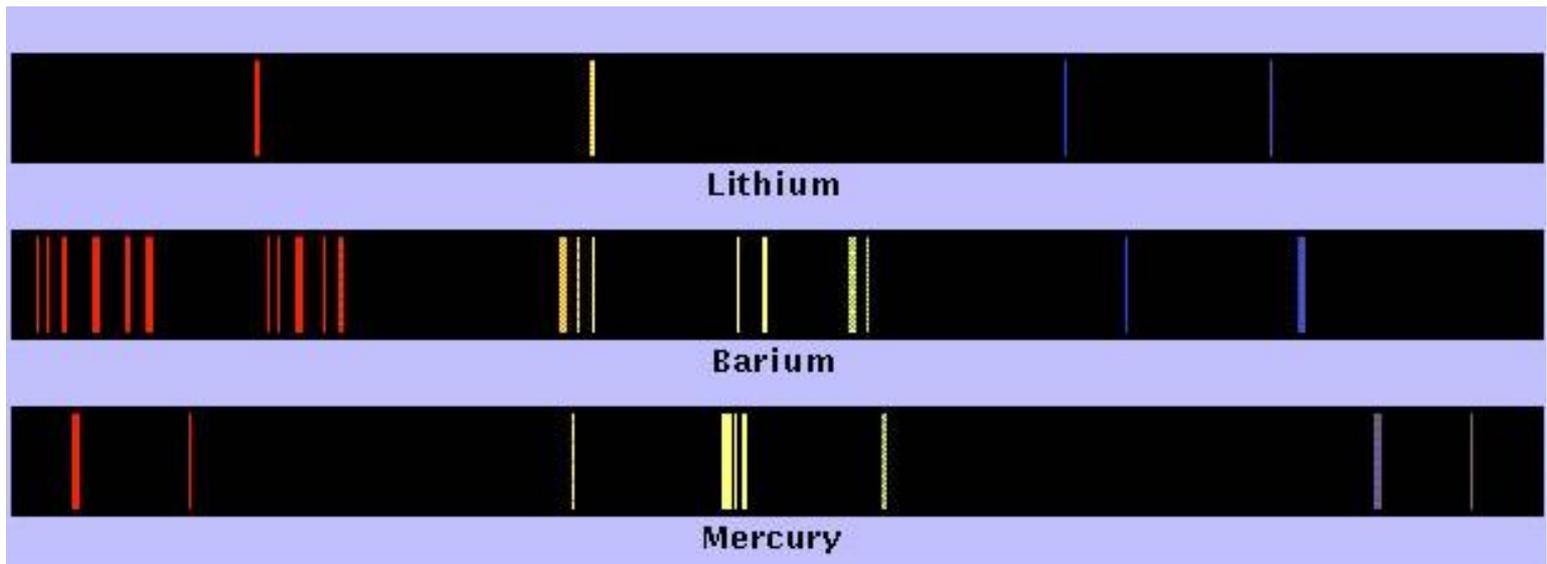
# 1. INTRODUÇÃO

- ✓ **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

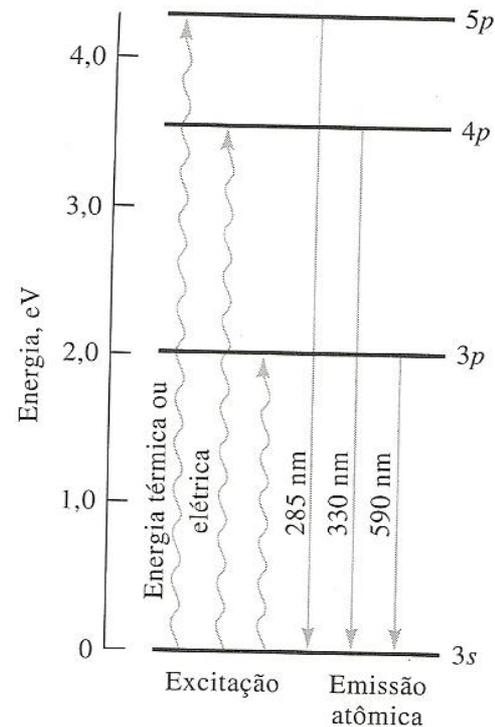


**FONTE:** HARRIS, 2008 : p. 500.



# Espectro de Emissão do Na

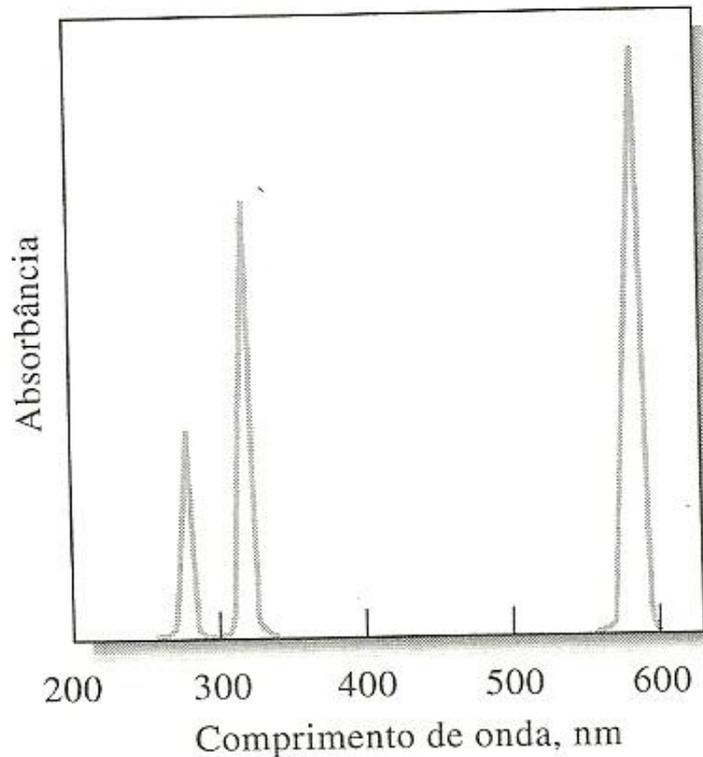
- ✓ Configuração eletrônica do  $_{11}\text{Na}$  no *estado fundamental*:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .
- ✓ A transição para ou de um estado fundamental é denominada *transição de ressonância* e a linha espectral resultante é chamada *linha de ressonância*.



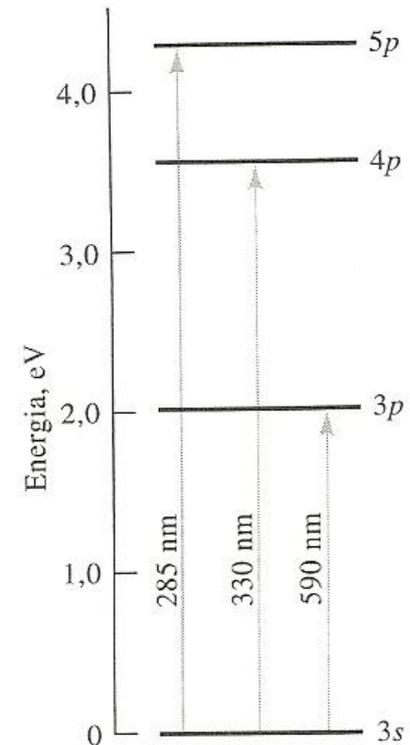
**Figura 1.** Origem de três linhas de emissão do Na.

**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 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) até partes por trilhão, ppt ( $\text{pg g}^{-1}$ ).

# 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**

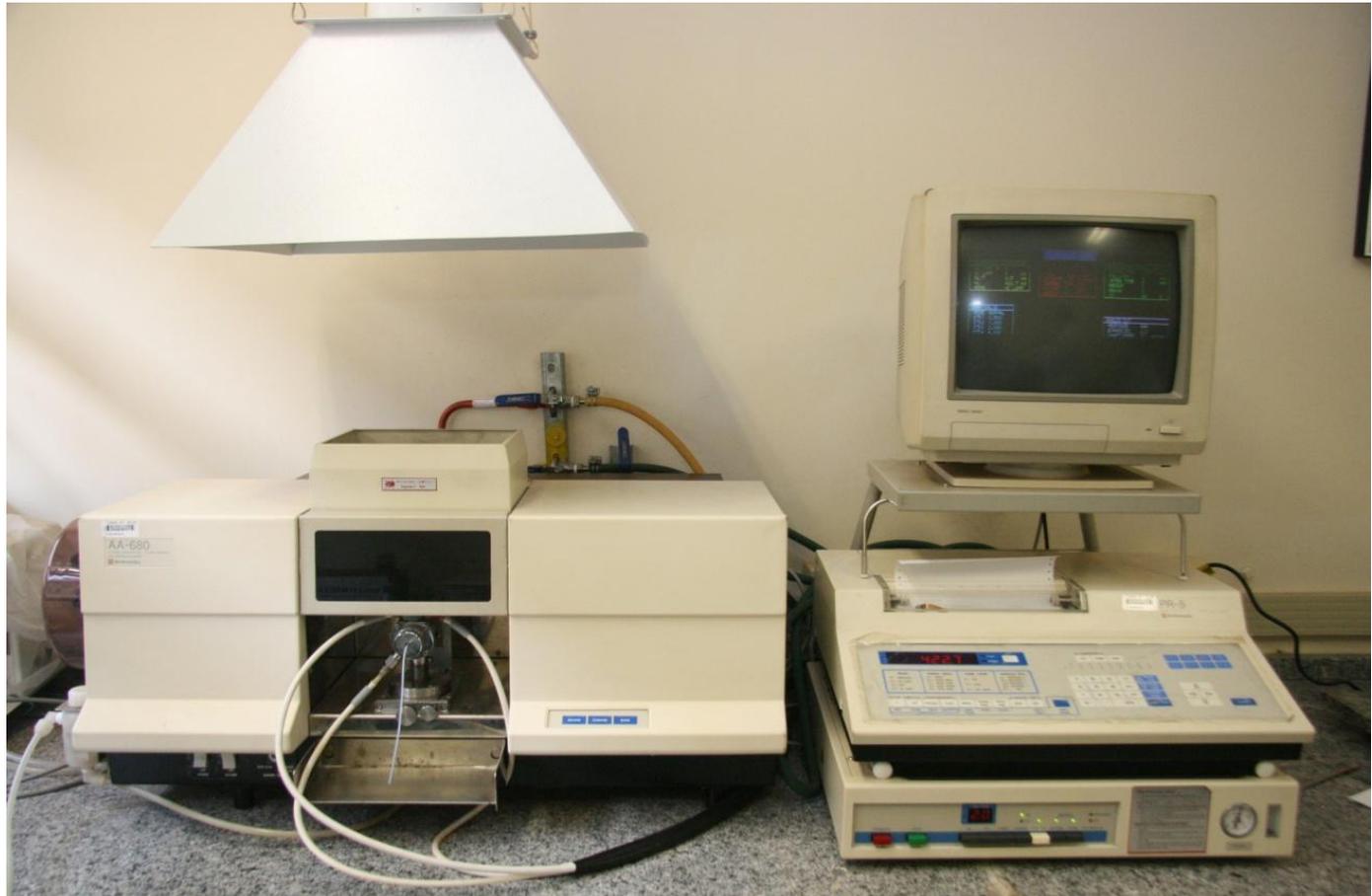
## 2. ATOMIZAÇÃO

### 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

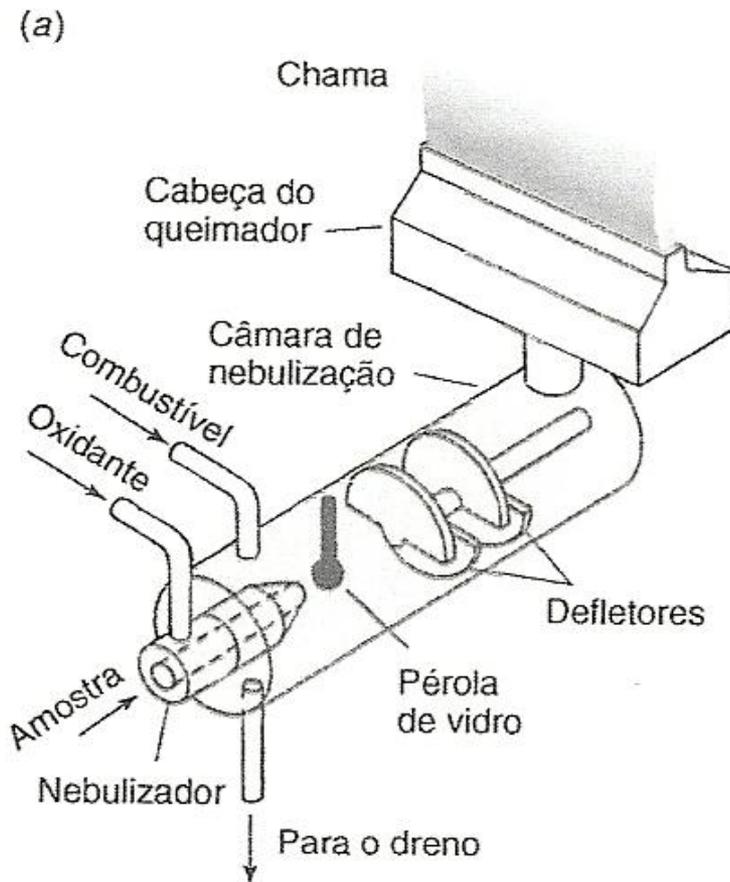
### 2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA



Fonte: Rafael Sassoli

**Figura 3.** Espectrofotômetro de absorção atômica com chama.

## 2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA

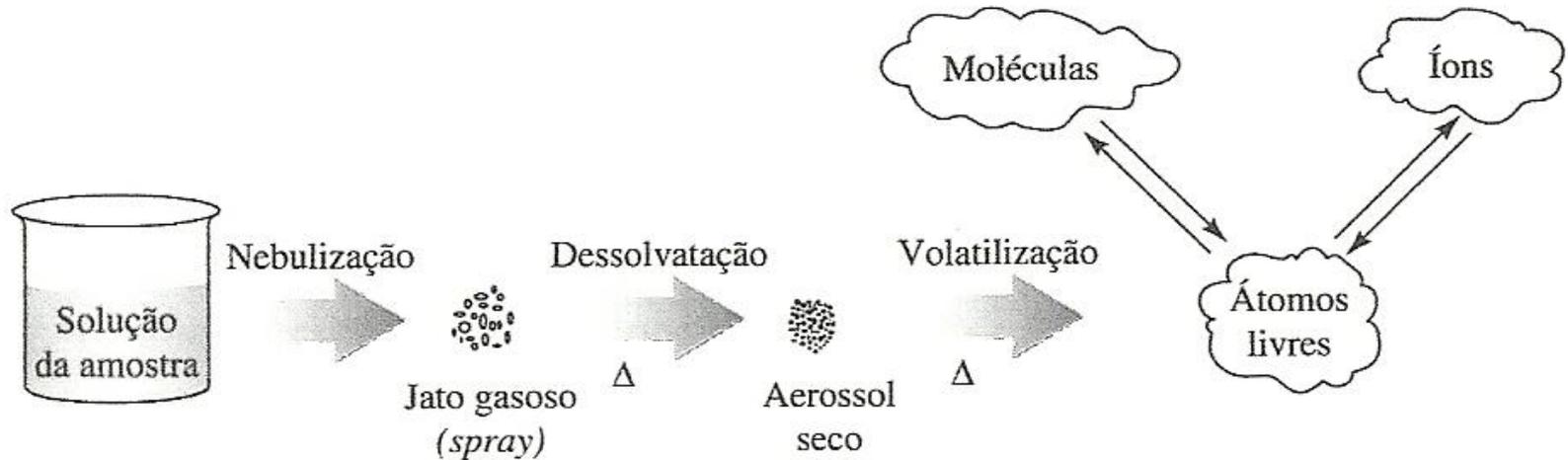


**Figura 4.** Diagrama esquemático de um sistema nebulizador-queimador por mistura prévia, onde são misturados o combustível, o oxidante e a amostra antes de serem introduzidos na chama.

- ✓ A função do sistema nebulizador-queimador é converter a solução-teste em átomos gasosos.
- ✓ **Nebulizador:** produz uma névoa ou aerossol da solução-teste.

**FONTE:** HARRIS, 2008 : p. 503.

# 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*.

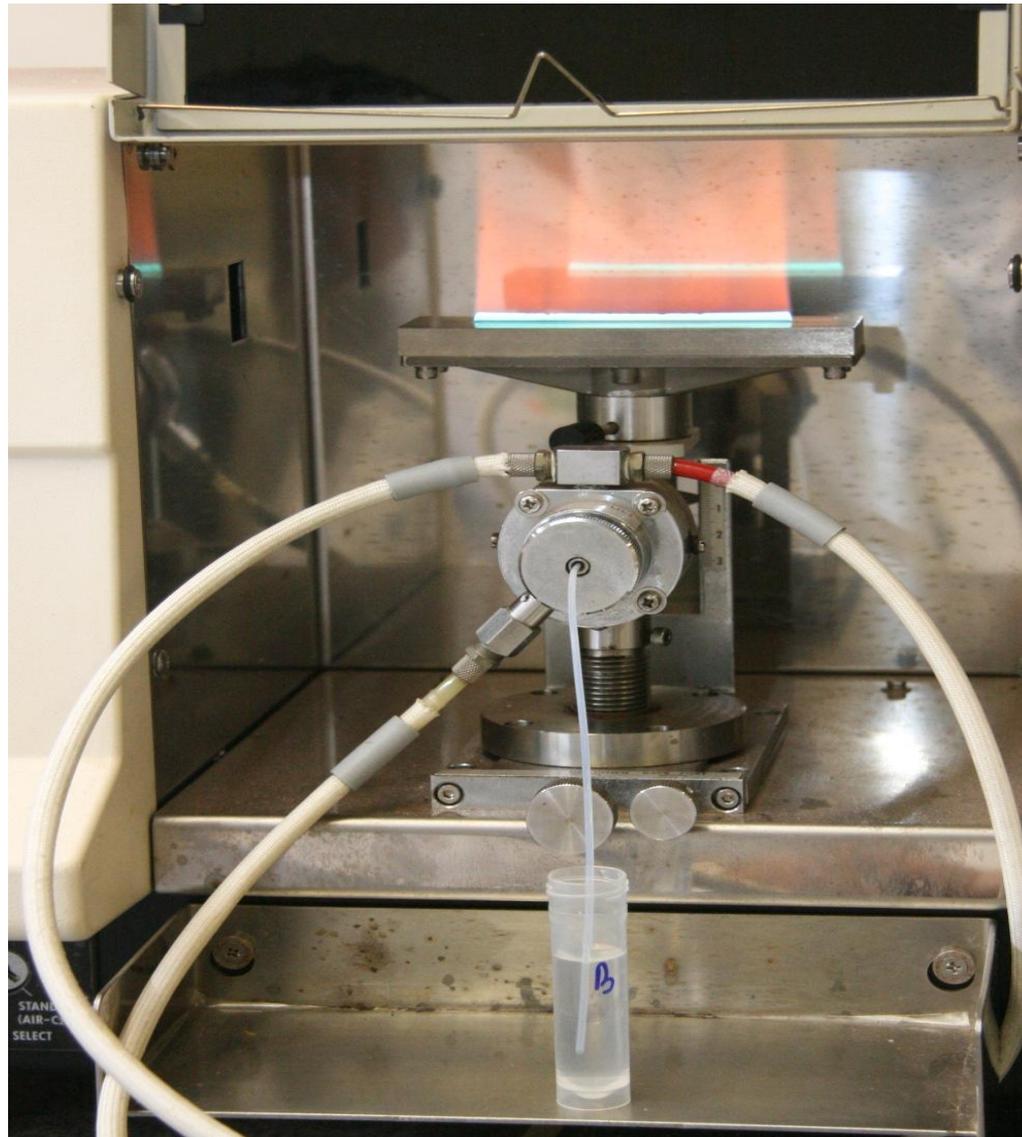
**FONTE:** SKOOG, p. 801 : 2006.

## 2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA



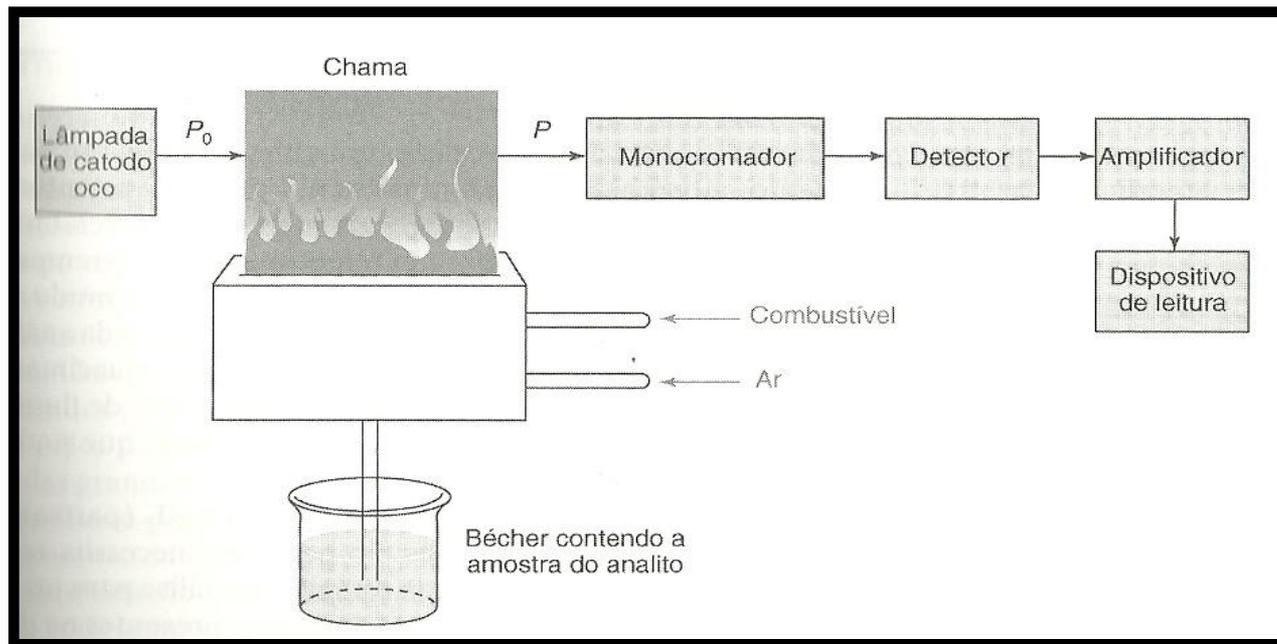
Fonte: Rafael Sassoli

**Figura 6.** Cabeçote do queimador.



Fonte: Rafael Sassoli

**Figura 7.** Sistema nebulizador-queimador.



**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	$\text{N}_2\text{O}$	2900 – 3100
ACETILENO	$\text{O}_2$	3300 – 3400
HIDROGÊNIO ( $\text{H}_2$ )	Ar	2300 – 2400
HIDROGÊNIO	$\text{O}_2$	2800 – 3000
PROPANO ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )	Ar	2200
PROPANO	$\text{N}_2\text{O}$	3000

## **ELEMENTOS X TIPOS DE GÁS**

### *Ar – acetileno*

*Cd*  
*Ni*  
*Fe*  
*Pb*  
*Mn*  
*Cu*  
*Zn*  
*etc.*

### *Acetileno – óxido nitroso*

*Cr*  
*Ba*  
*Mo*  
*B*  
*Se*  
*As*

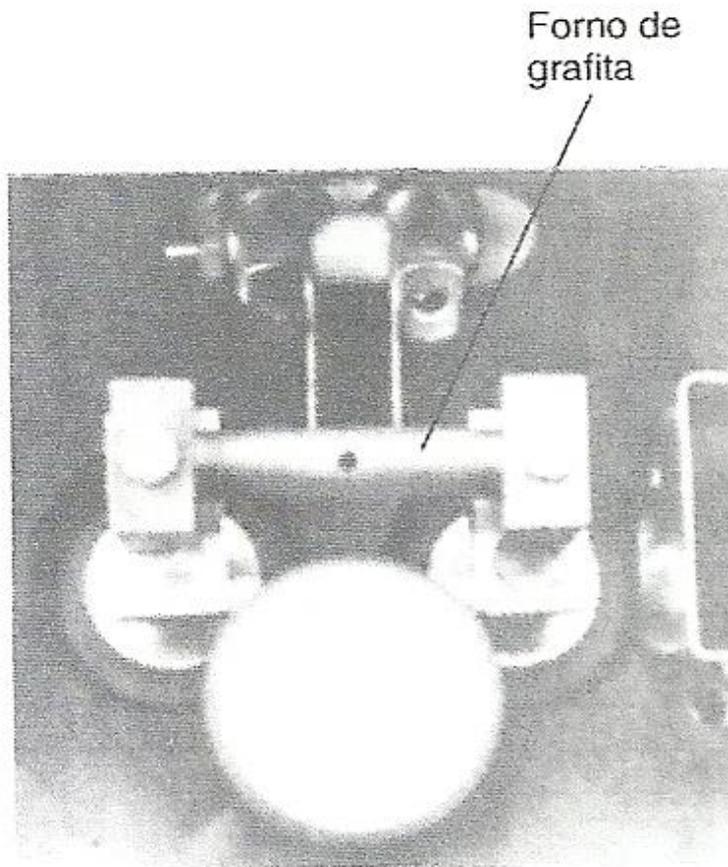
## 2.1. ATOMIZAÇÃO POR CHAMA

- ✓ O analito deve estar em solução.
- ✓ **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  $\mu\text{L}$ ).
- ✓ 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  $\approx 1$  cm.

## 2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

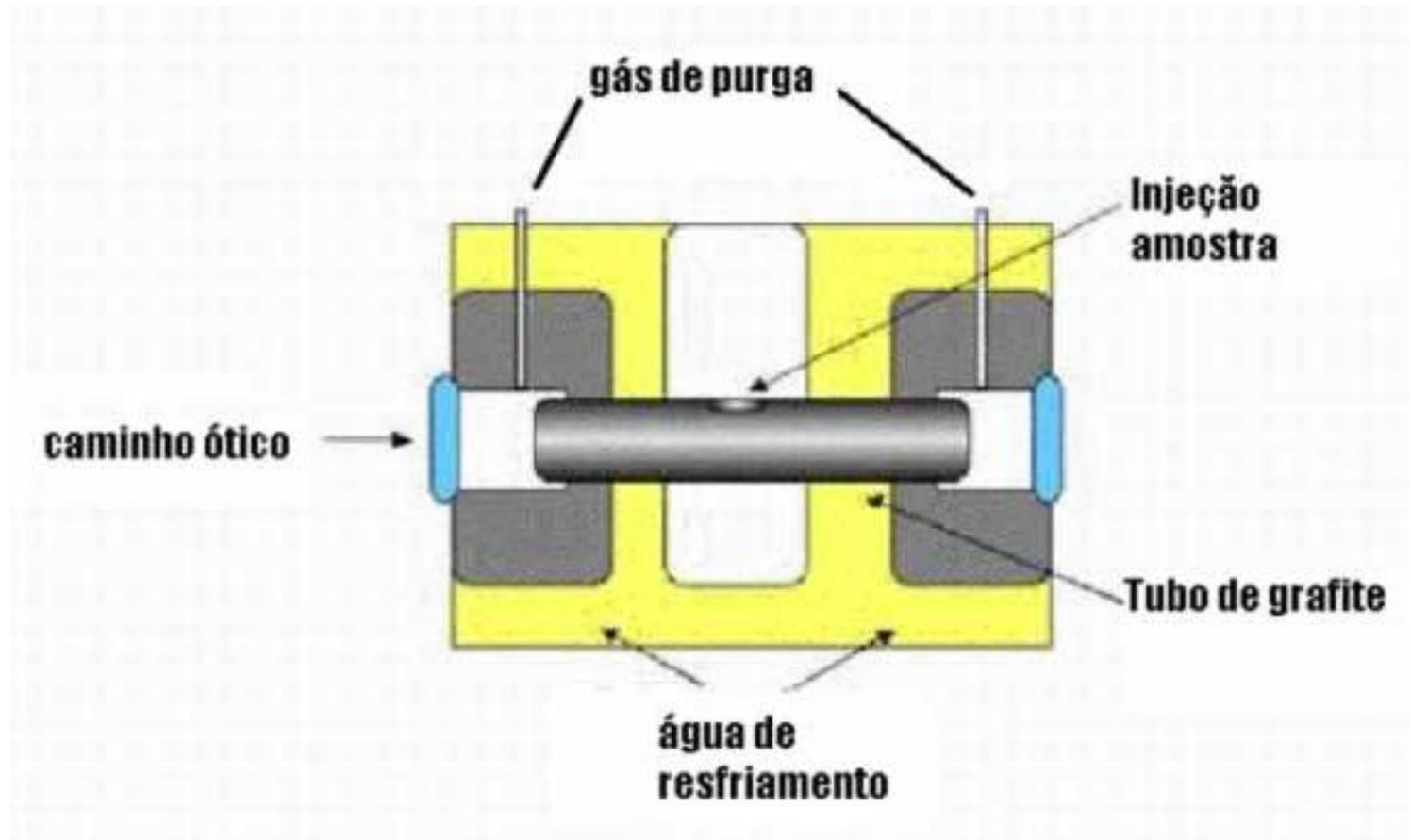


- ✓ A amostra é introduzida no forno colocando-se a ponta de uma micropipeta em uma abertura existente na camisa externa e um orifício no meio do tubo de grafite.

**Figura 9.** Forno de grafite, aquecido eletricamente (neste caso, o forno tem  $\approx 38$  mm de comprimento).

## 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

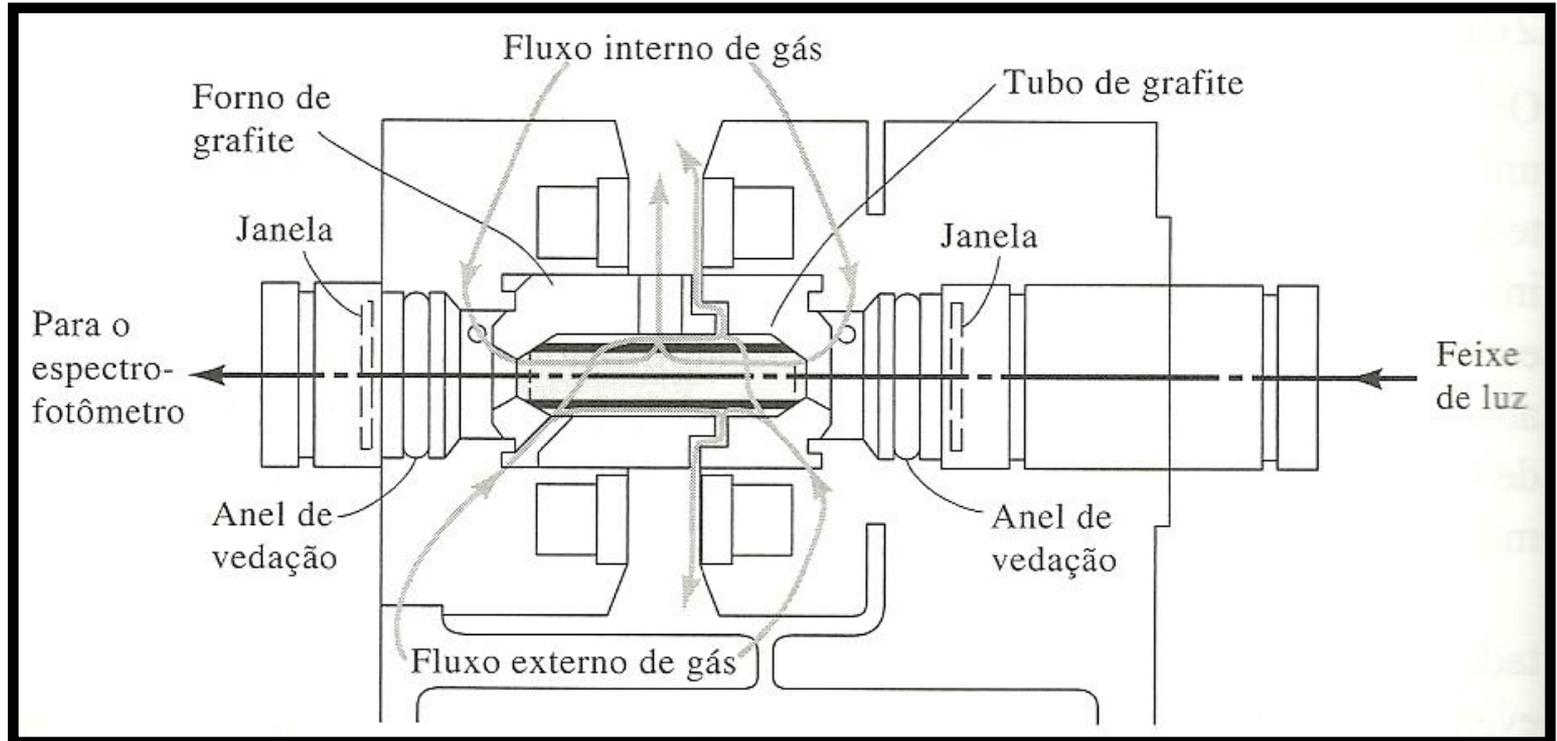


## 2.2. ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

✓ 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

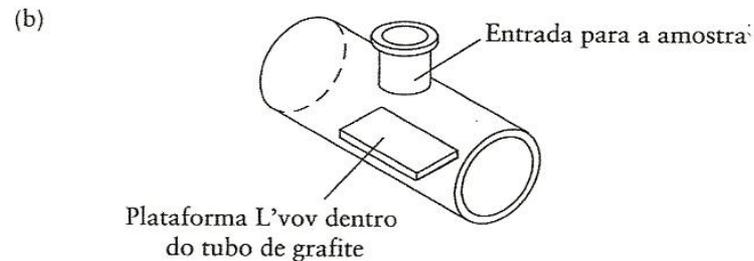
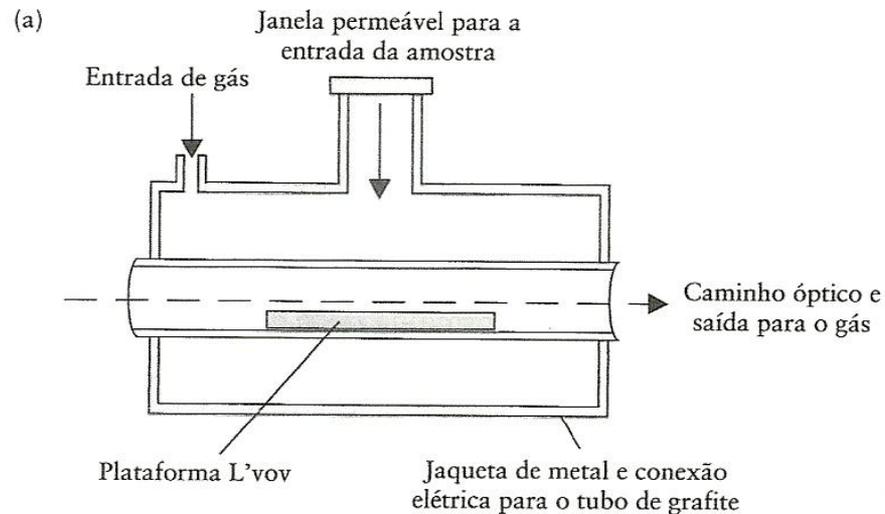


**Figura 10.** Atomizador de forno de grafite.

## 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 2.000-3.000°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



# PROGRAMA DE AQUECIMENTO

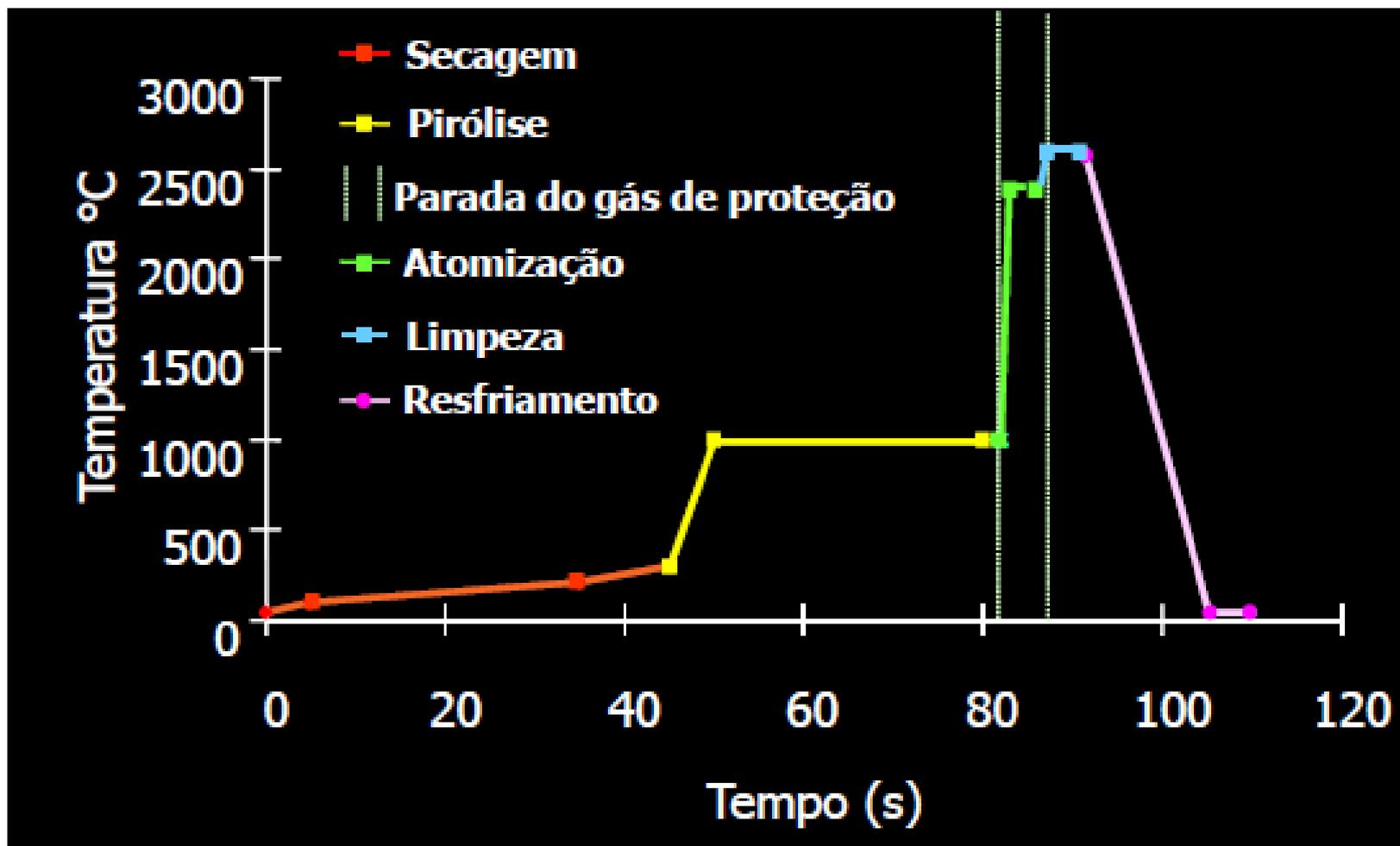


Imagem: Cortesia VARIAN;  
MERLINO, L.

# ETAPA DE SECAGEM

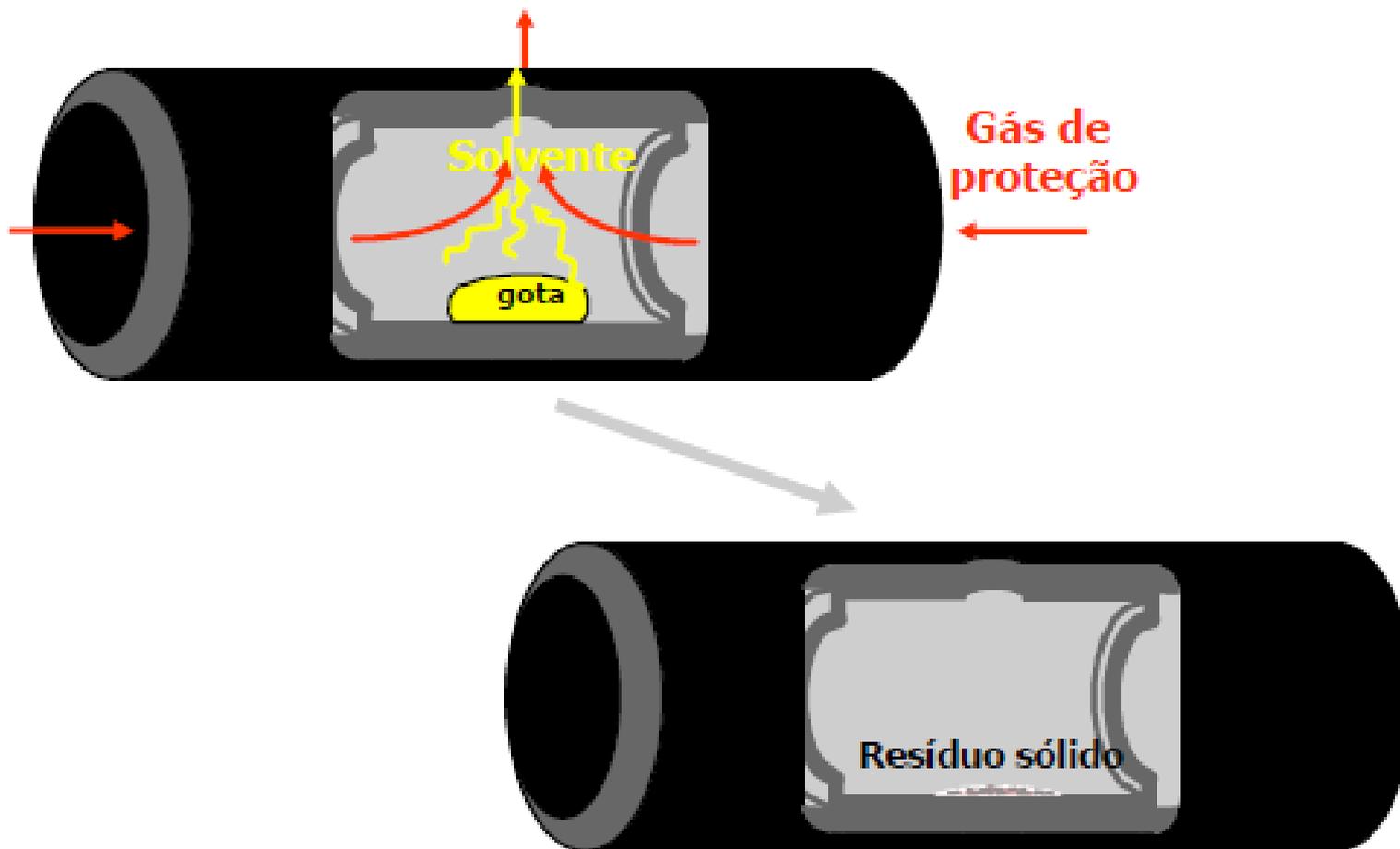
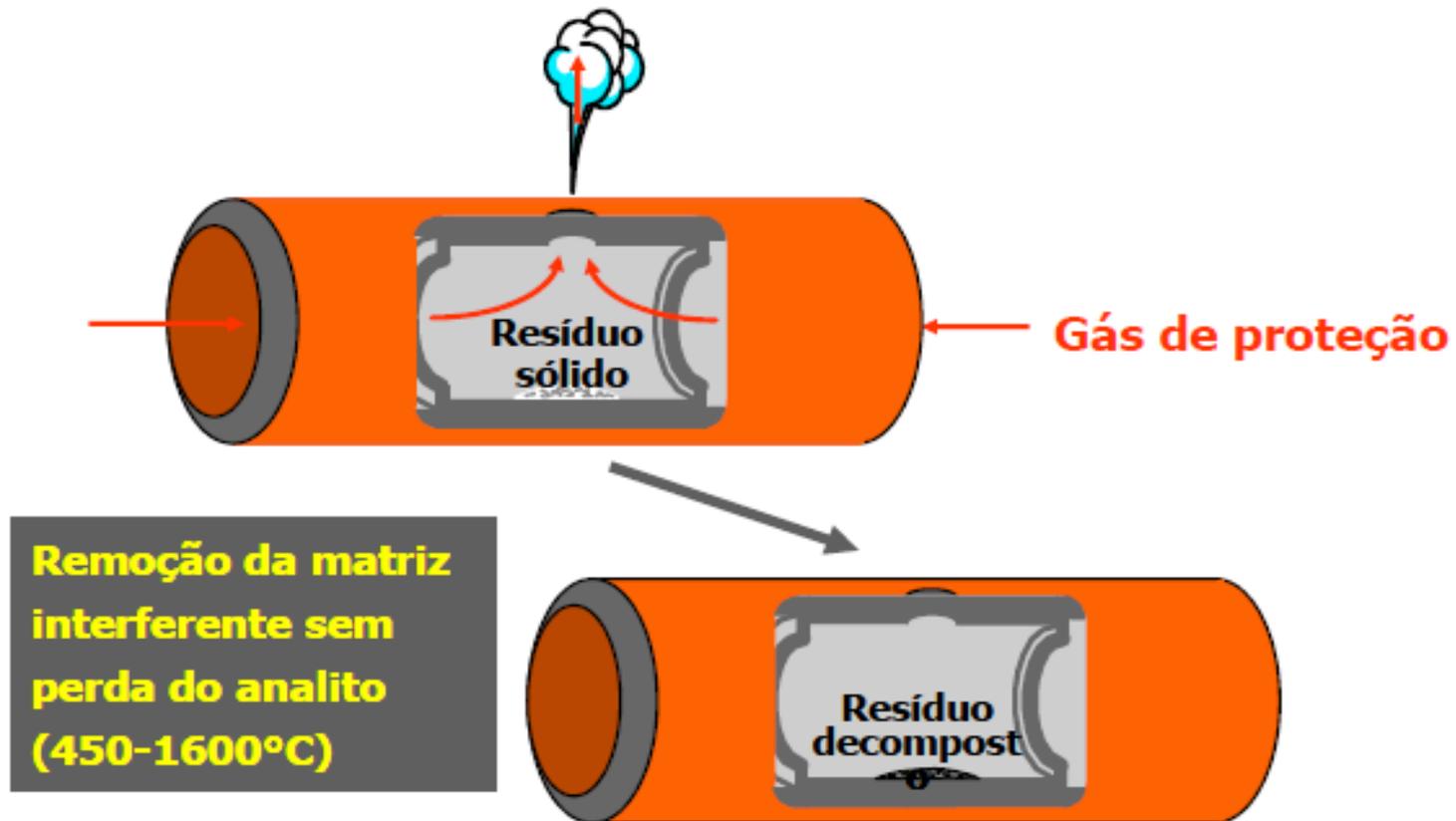


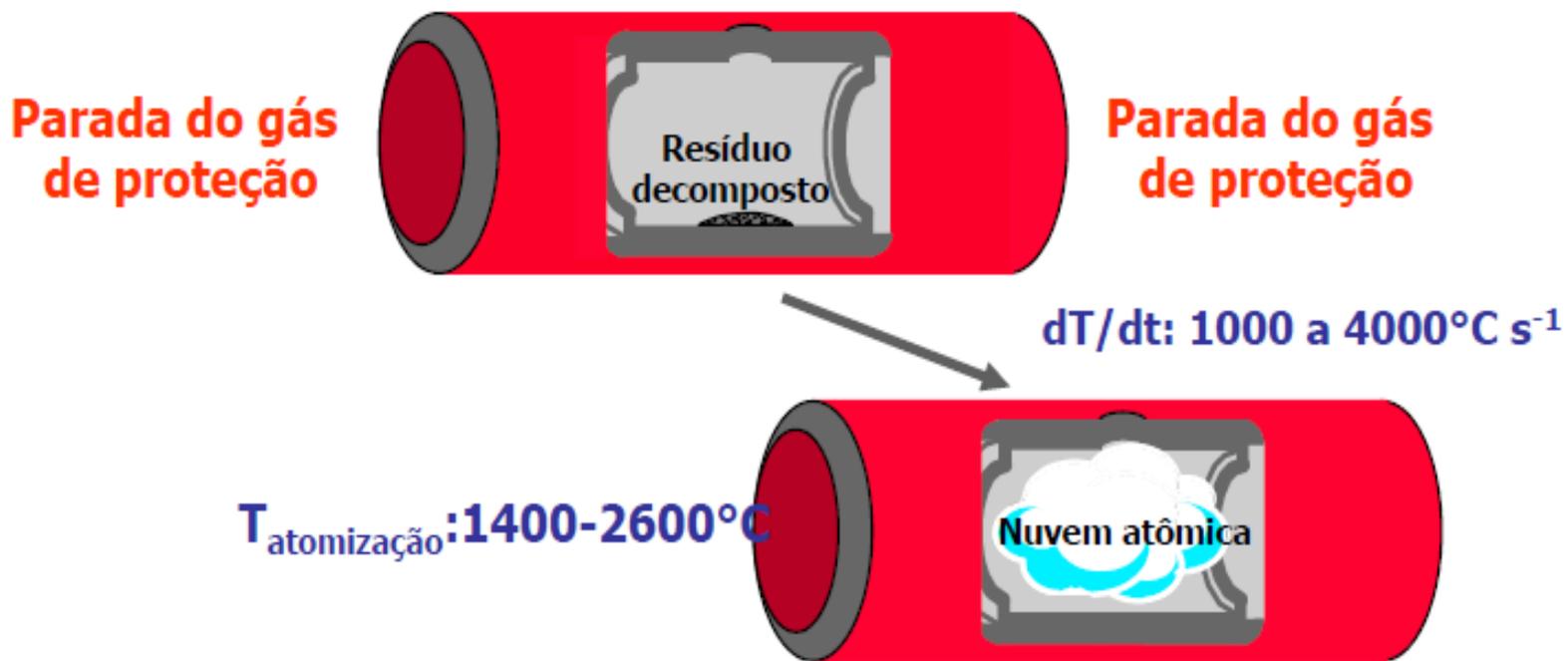
Imagem: Cortesia VARIAN;  
MERLINO, L.

# ETAPA DE PIRÓLISE



Separação entre componentes da matriz e do analito (difícil por que essa separação ocorre em momentos diferentes para cada material).

# ETAPA DE ATOMIZAÇÃO



Vaporização (atomização) do analito e medida.

Imagem: Cortesia VARIAN;  
MERLINO, L.

## ETAPA DE LIMPEZA



Evitar memória do analito (efeito de memória)

## ETAPA DE RESFRIAMENTO

Prepara o tubo de grafite para o recebimento de nova amostra.

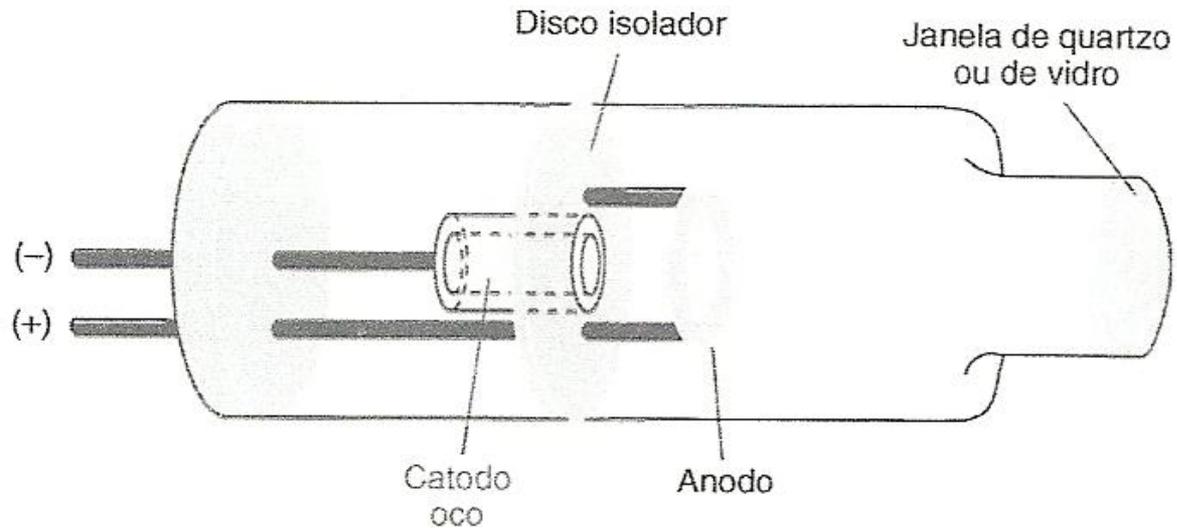
Imagem: Cortesia VARIAN;  
MERLINO, L.

## 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

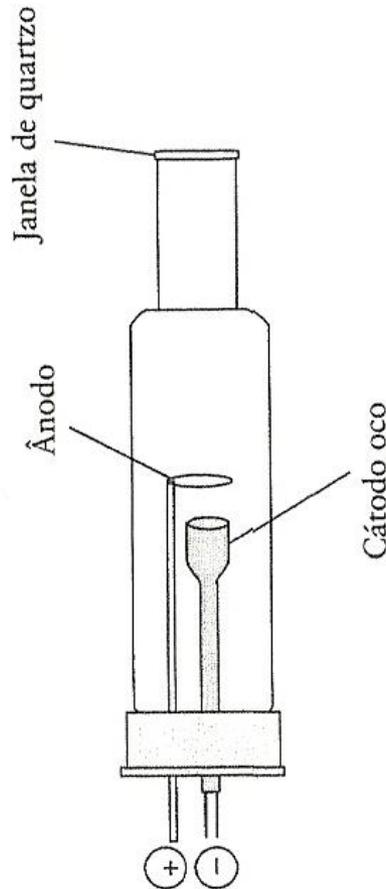
- ✓ A fonte de radiação usada na espectroscopia de absorção atômica é a ***lâmpada de catodo oco***.
- ✓ São lâmpadas de descarga gasosa que utilizam a emissão característica do elemento a ser determinado.



**Figura 12.** Esquema de uma lâmpada de cátodo oco.

### 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

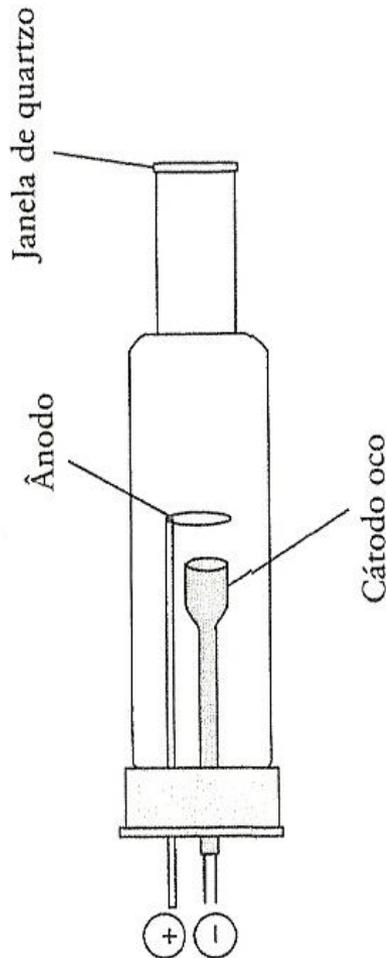


Fonte: Rafael Sassoli

**Figura 13.** Lâmpada de cátodo oco de cálcio.

### 3. LÂMPADAS DE CATADO OCO

#### ✓ Funcionamento

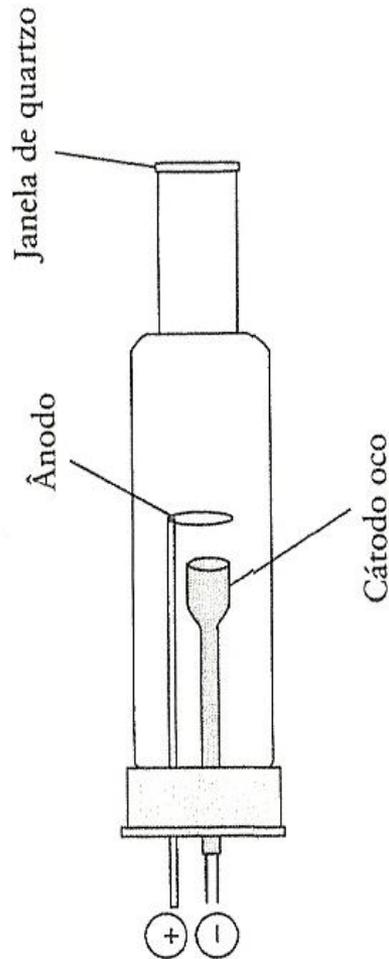


Aplicação de alta voltagem entre os eletrodos, provoca ionização do Ne, formando íons  $\text{Ne}^+$ , os quais colidem com a superfície do cátodo, provocando a vaporização de parte do seu revestimento.

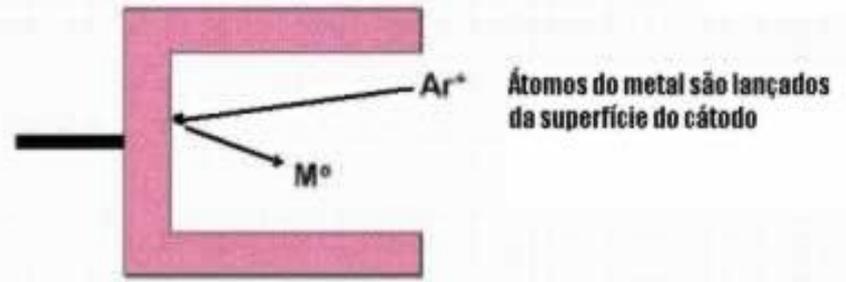
Outras colisões provocam excitação eletrônica dos átomos metálicos e, com a relaxação, a luz emitida corresponderá exatamente à absorção característica do elemento que se quer determinar.

# 3. LÂMPADAS DE CATODO OCO

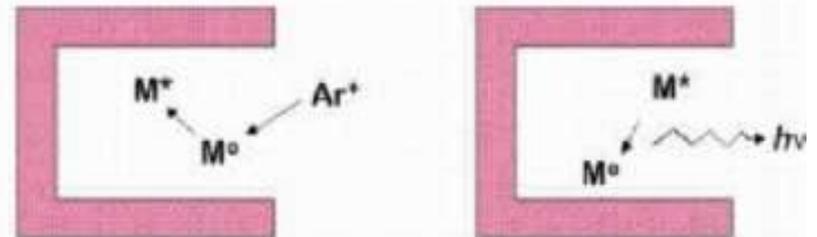
## ✓ Funcionamento



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.



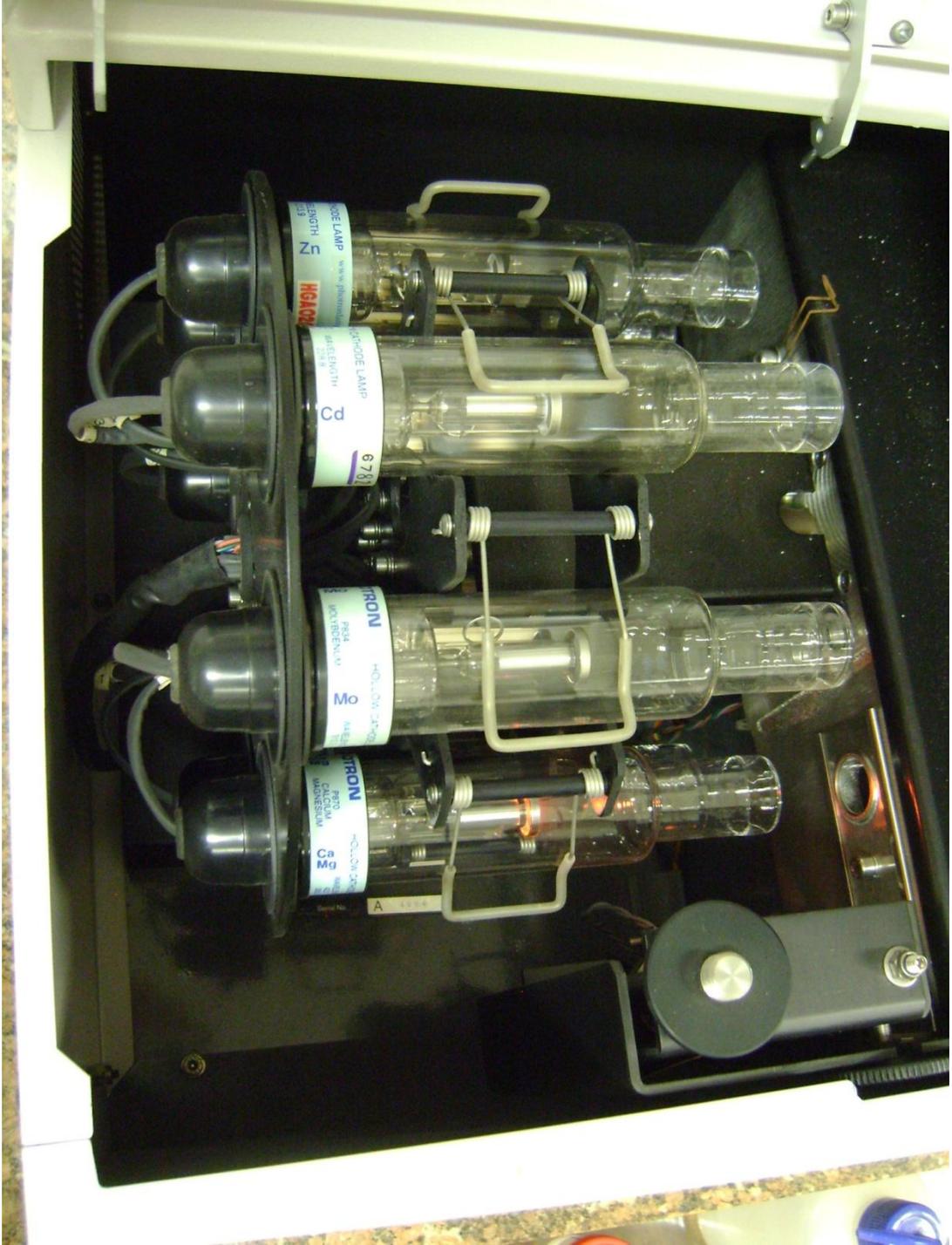
O repetido bombardeio dos átomos do metal pelo gás causa sua excitação. Estes átomos retornando ao estado fundamental produzem emissões de linhas específicas

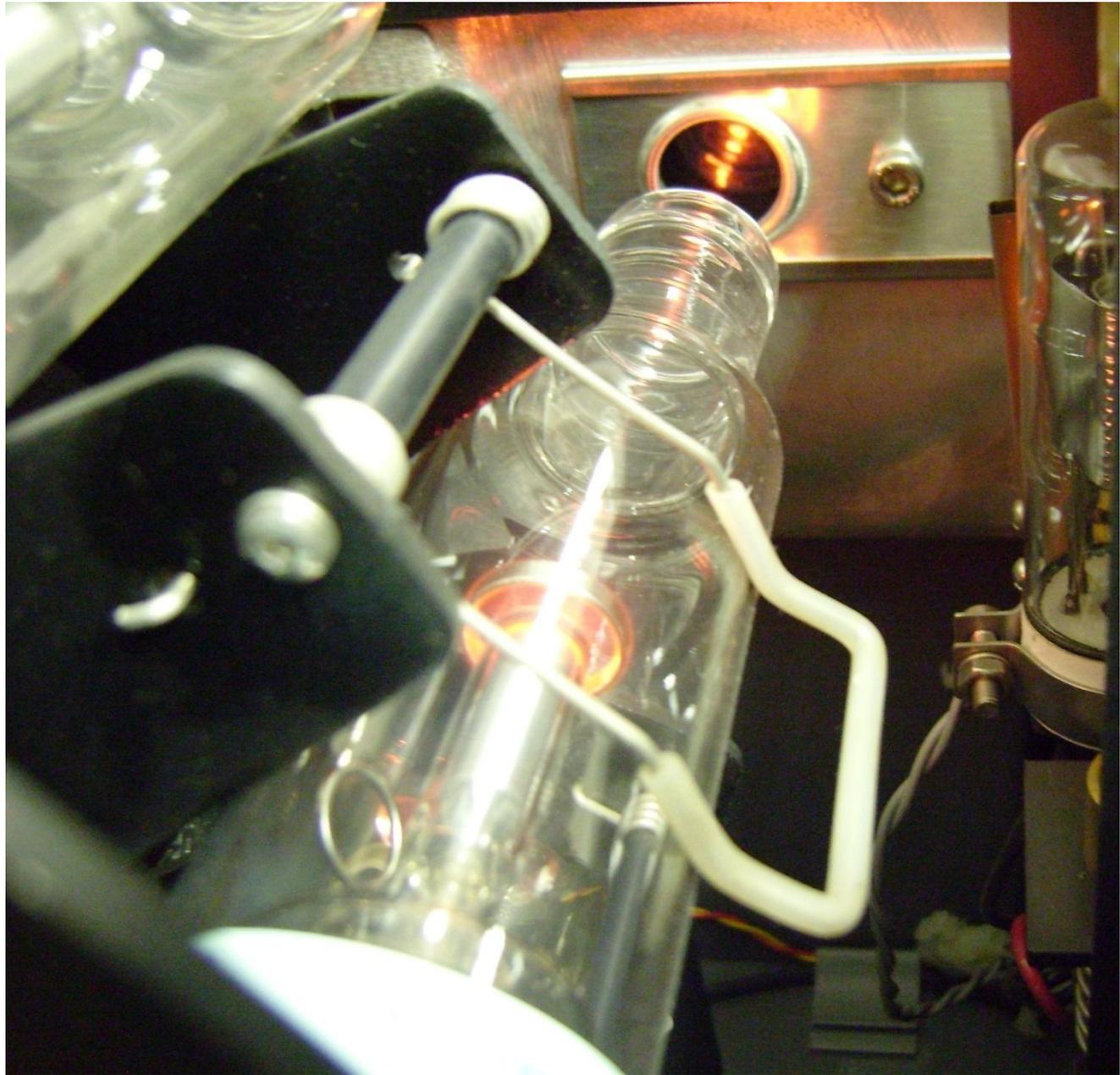




**Fonte:** Rafael Sassoli

**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  $\text{SO}_4^{2-}$  ou de  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 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.



# **ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA**

## 5. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA

- ✓ As técnicas de espectroscopia de emissão atômica, baseiam-se na emissão de luz, com relaxação de elétrons elementares dos estados excitados.
- ✓ Há diferentes maneiras de provocar a excitação inicial:
  - com arco elétrico e com centelha (**espectroscopia de emissão com arco elétrico e com centelha**);
  - emissão com chama (**espectroscopia de emissão com chama** ou **fotometria de chama**);
  - emissão com plasma (**espectroscopia de emissão com plasma**).

# FOTÔMETRO DE CHAMA



1. Exaustor de gases.
2. Compartimento constituído por sistema de nebulização e queimador (chama).
3. Painel para programação e controle do aparelho; leitura dos resultados.



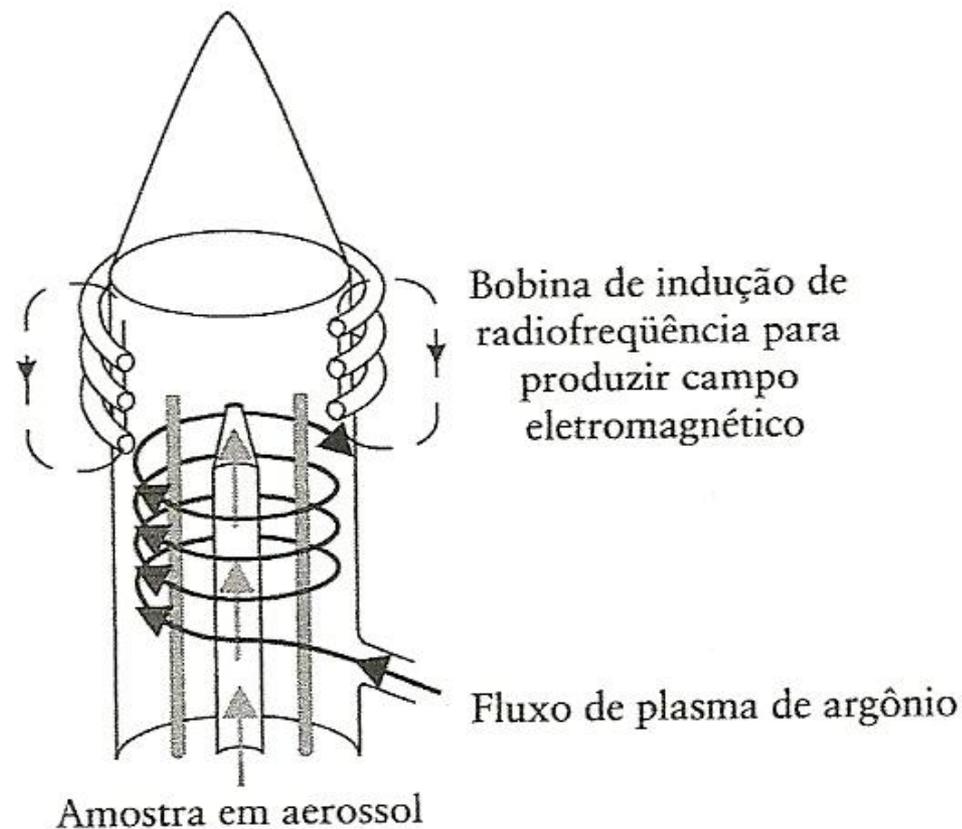
## 5.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO COM PLASMA

- ✓ Baseia-se no uso de um plasma como fonte de excitação para a emissão atômica.
- ✓ **PLASMA:** mistura de gases que conduz eletricidade, contém um número significativo de cátions e elétrons.
- ✓ Formação do plasma:
  - uso de fontes de campo de microondas;
  - passagem de corrente contínua entre eletrodos;
  - uso de bobinas de radiofrequência (**plasmas indutivamente acoplados, ICPs**).

## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

- ✓ É o método mais usado de espectroscopia de emissão com plasma.
- ✓ O **ICP** é produzido em um dispositivo conhecido como **tocha**.
- ✓ Principais componentes da **tocha**:
  - tubo central de quartzo com a ponta afunilada na forma de jato;
  - jaqueta externa de quartzo concêntrica;
  - bobina de radiofrequência.

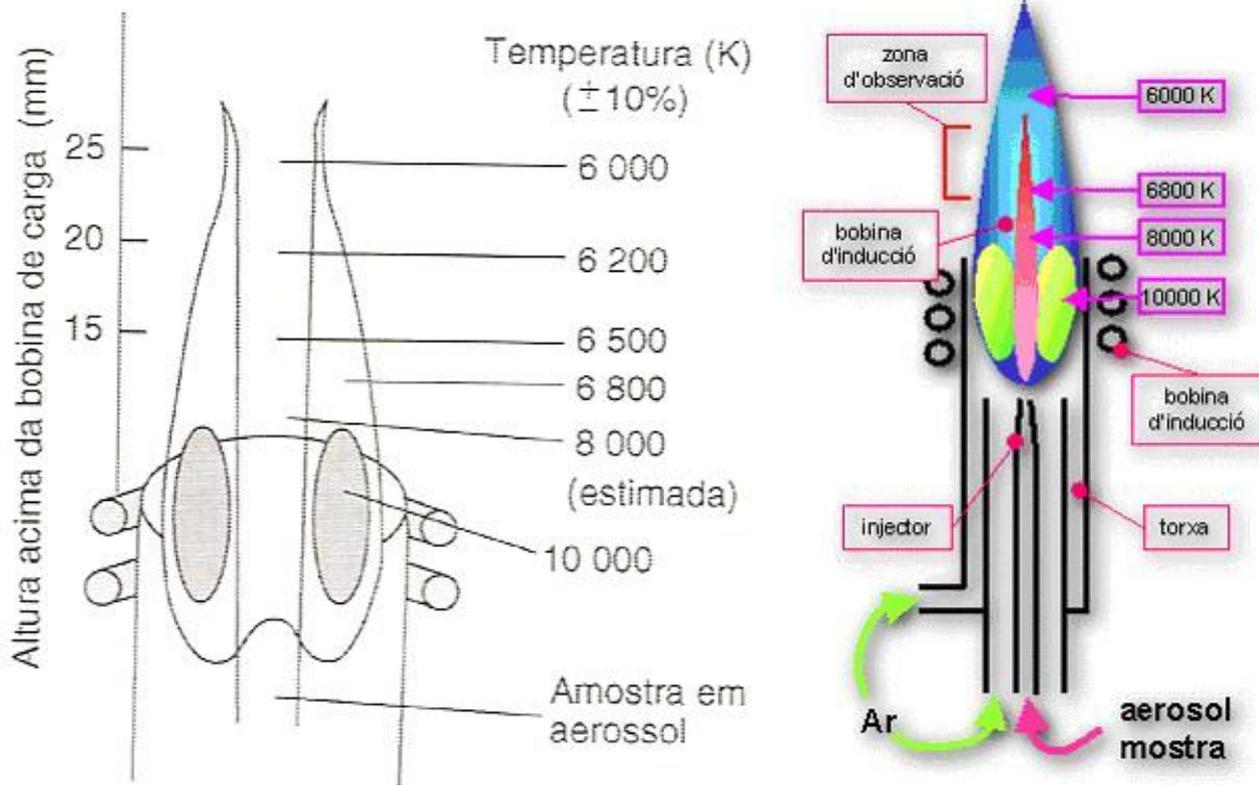
## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)



**Figura 15.** Esquema de uma tocha de ICP.

**FONTE:** HIGSON, 2009 : p. 202.

## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

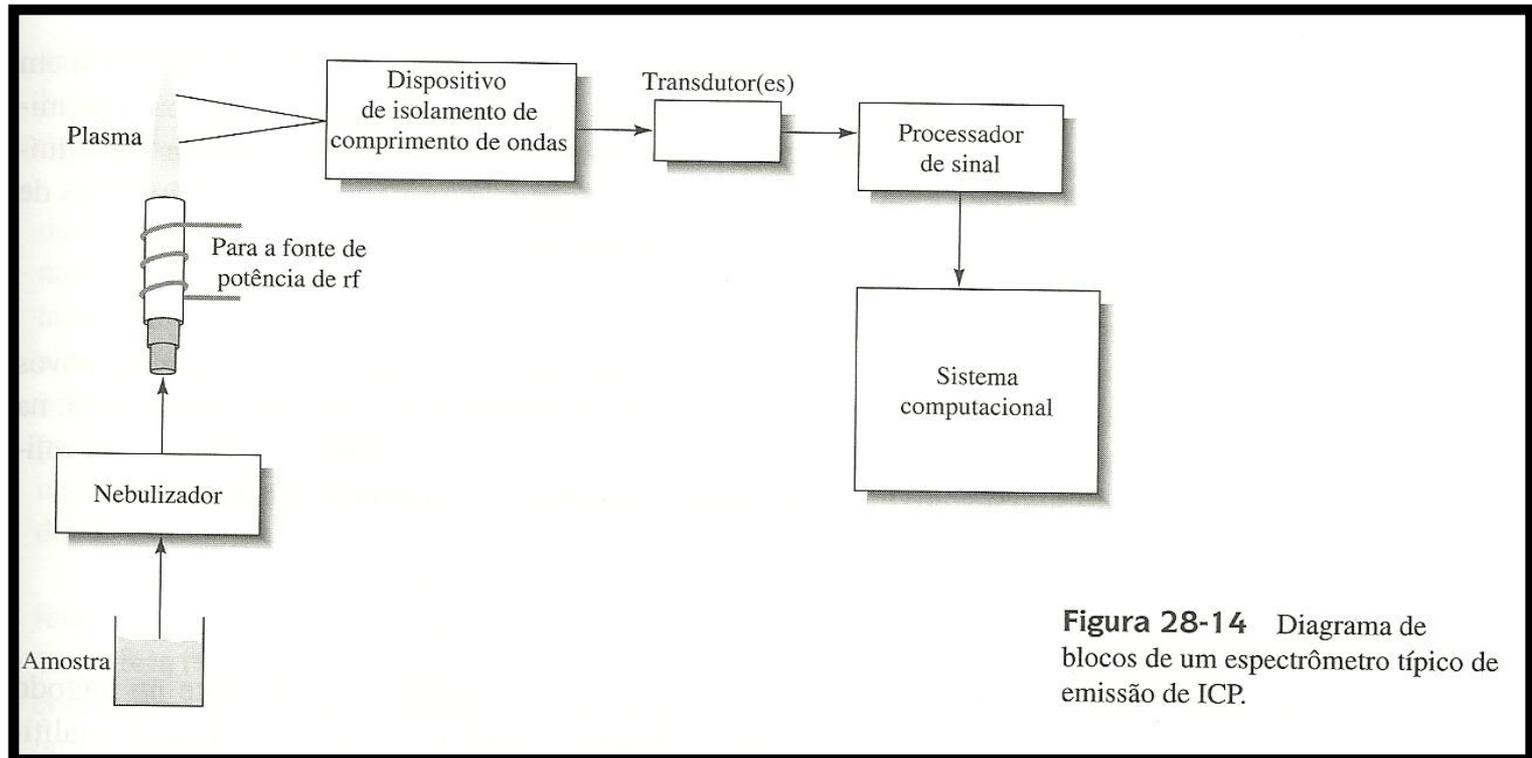


**Figura 16.** Perfil de temperatura de um plasma acoplado indutivamente.

## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

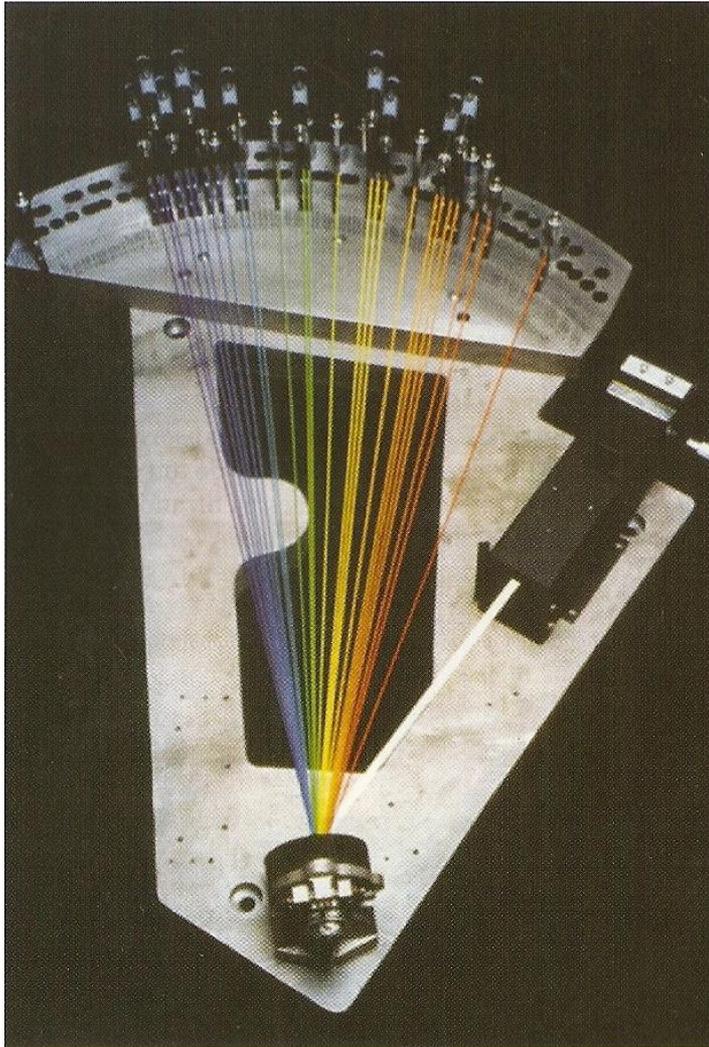


## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)



**FONTE:** SKOOG, p. 811 : 2006.

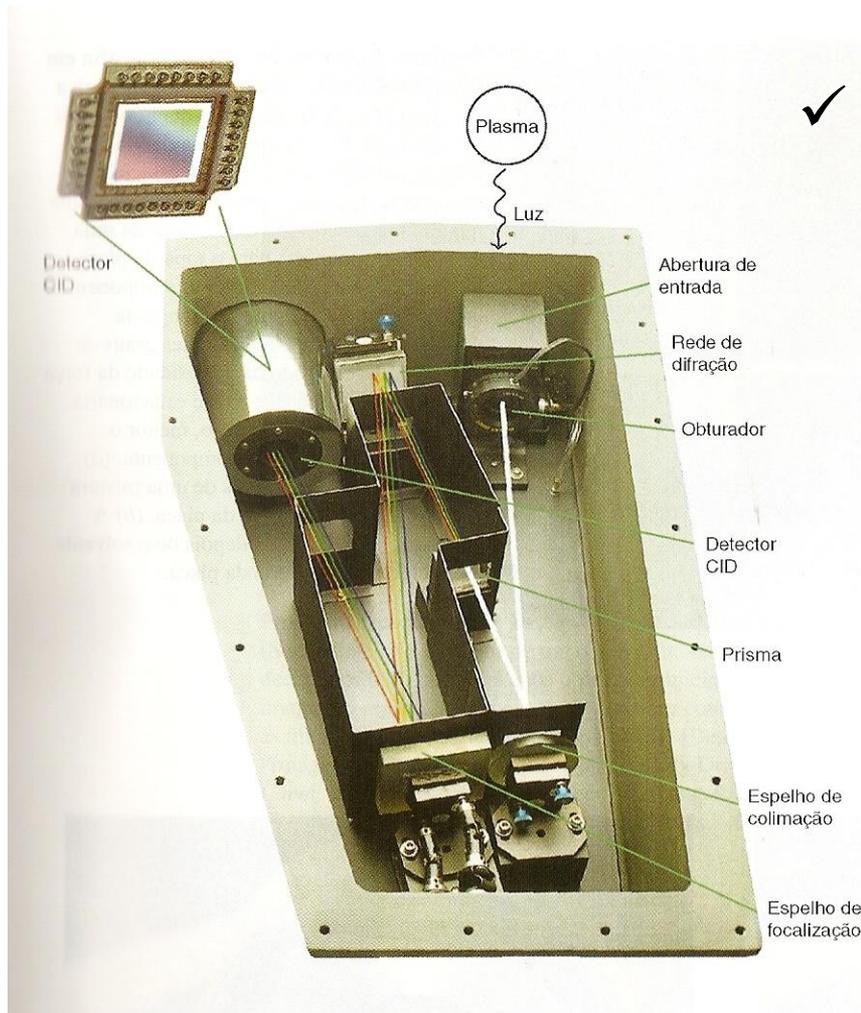
# Policromador para Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente com um Detector para Cada Elemento



- ✓ Neste dispositivo há vários detectores e cada um é capaz de detectar apenas um elemento pré-selecionado e todos os elementos são medidos simultaneamente.

**FONTE:** HARRIS, 2008.

# Policromador para Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente com um Detector para Todos Elementos



✓ Neste dispositivo há um detector, que possibilita a detecção de todos os elementos simultaneamente.

**FONTE:** HARRIS, 2008.

## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

- ✓ As temperaturas do plasma, consideravelmente maiores do que aquelas encontradas mesmo na chama mais quente de  $\text{N}_2\text{O}$ /acetileno, propiciam uma maior eficiência na atomização da amostra.
- ✓ Método apropriado para determinação de analitos que requerem considerável excitação, tais como, Zn, Cd, Mn e Ca.

## 5.1 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

- ✓ Adequado para análises de íons metálicos totais;
- ✓ Normalmente não requer nenhum pré-tratamento da amostra;
- ✓ Possibilita determinação simultânea de até 60 elementos;
- ✓ Determinações rápidas.

**Limites de detecção (ng/mL)**

- 0,7 — Emissão em plasma acoplado indutivamente
- 5 — Absorção atômica em chama
- 0,02 — Absorção atômica em forno de grafita
- 0,008 — Plasma acoplado indutivamente—espectrometria de massas

Li 0,7 2 0,1 0,0002		Be 0,07 1 0,02 0,0009														B 1 500 15 0,0008	C 10 — —	N	O	F	Ne
Na 3 0,2 0,005 0,0002		Mg 0,08 0,3 0,004 0,0003														Al 2 30 0,01 0,0002	Si 5 100 0,1 <0,0001	P 7 40 000 30 <0,0001	S 3 — 30 0,0001	Cl 60 — — —	Ar
K 20 3 0,1 0,0002	Ca 0,07 0,5 0,01 0,007	Sc 0,3 40 — 0,0002	Ti 0,4 70 0,5 0,004	V 0,7 50 0,2 0,0003	Cr 2 3 0,01 0,0003	Mn 0,2 2 0,01 0,0002	Fe 0,7 5 0,02 0,008	Co 1 4 0,02 0,0002	Ni 3 90 0,1 0,001	Cu 0,9 1 0,02 0,0005	Zn 0,6 0,5 0,001 0,003	Ga 10 60 0,5 0,006	Ge 20 200 — 0,002	As 7 200 0,2 0,003	Se 10 250 0,5 0,05	Br 150 — — 0,02	Kr				
Rb 1 7 0,05 0,0003	Sr 0,2 2 0,1 0,0003	Y 0,6 200 — 0,0003	Zr 2 1000 — 0,0006	Nb 5 2000 — 0,0008	Mo 3 20 0,02 0,002	Tc	Ru 10 60 1 0,001	Rh 20 4 — 0,0003	Pd 4 10 0,3 0,001	Ag 0,8 2 0,005 0,0007	Cd 0,5 0,4 0,003 0,0008	In 20 40 1 0,0003	Sn 9 30 0,2 0,0009	Sb 9 40 0,1 0,001	Te 4 30 0,1 0,02	I 40 — — 0,002	Xe				
Cs 40 000 4 0,2 0,0003	Ba 0,6 10 0,04 0,0003	La 1 2000 — 0,0003	Hf 4 2000 — 0,0008	Ta 10 2000 — 0,0005	W 8 1000 — 0,002	Re 3 600 — 0,0007	Os 0,2 100 — 0,002	Ir 7 400 — 0,0004	Pt 7 100 0,2 0,001	Au 2 10 0,1 0,0009	Hg 7 150 2 0,0009	Tl 10 20 0,1 0,0004	Pb 10 10 0,05 0,0006	Bi 7 40 0,1 0,0005	Po	At	Rn				
Ce 2 — 0,0003	Pr 9 6000 — 0,0002	Nd 10 1000 — 0,001	Pm	Sm 10 1000 — 0,001	Eu 0,9 20 0,5 0,0004	Gd 5 2000 — 0,001	Tb 6 500 0,1 0,0002	Dy 2 30 1 0,0009	Ho 2 40 — 0,0002	Er 0,7 30 2 0,0007	Tm 2 900 — 0,0002	Yb 0,3 4 — 0,001	Lu 0,3 300 — 0,0002								
Th 7 — 0,0003	Pa	U 60 40 000 — 0,0005	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

— Necessita da chama de N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e é, portanto, mais bem analisado por plasma acoplado indutivamente  
 — Melhor analisado por emissão

**Figura 17.** Limites de detecção (ng g<sup>-1</sup> = ppb) para chama, forno, plasma acoplado indutivamente (ICP) e ICP-MS em instrumentos da GBC Scientific Equipment, Austrália.

## 6. 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.

# QUESTÕES:

- 1.QUAL A DIFERENÇA ENTRE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA?**
- 2.POR QUE PODEMOS DETECTAR AMOSTRAS MENORES COM CONCENTRAÇÕES MAIS BAIXAS USANDO-SE UM FORNO DE GRAFITE NO LUGAR DE UMA CHAMA?**
- 3.COMPARE AS VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS FORNOS E CHAMAS NA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.**