

THIAGO MARCELO RIBEIRO GIANETI

Novas Técnicas de Introdução de Amostras para Espectrometria Atômica:
Nebulização Eletrônica e Geração Fotoquímica de Vapores

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

G433n Gianeti, Thiago Marcelo Ribeiro
Novas técnicas de introdução de amostras para
espectrometria atômica: nebulização eletrônica e geração
fotoquímica de vapores / Thiago Marcelo Ribeiro Gianeti. –
Araraquara : [s.n.], 2019
119 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química

Orientador: Gustavo Rocha de Castro

1. Espectrometria de emissão atômica com plasma
indutivamente acoplado. 2. Aerossóis. 3. Espectroscopia de
absorção atômica. 4. Fotoquímica. 5. Hidretos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Novas técnicas de introdução de amostras para espectrometria atômica: Nebulização Eletrônica e Geração Fotoquímica de Vapores"

AUTOR: THIAGO MARCELO RIBEIRO GIANETI

ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Profª. Drª. MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. PEDRO DE MAGALHAES PADILHA
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

VIDEOCONFERÊNCIA
Prof. Dr. RAFAEL ARROMBA DE SOUSA
Departamento de Química / Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF - Juiz de Fora

VIDEOCONFERÊNCIA
Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO DA COL
Departamento de Química / Universidade do Estado de Santa Catarina - Udesc - Joinville

Araraquara, 28 de março de 2019

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Novas técnicas de introdução de amostras para espectrometria atômica: Nebulização Eletrônica e Geração Fotoquímica de Vapores"

AUTOR: THIAGO MARCELO RIBEIRO GIANETI

ORIENTADOR: GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

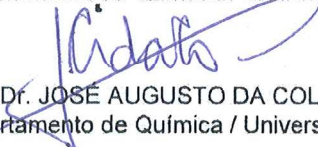
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu

Prof^a. Dr^a. MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. PEDRO DE MAGALHAES PADILHA
Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu


Prof. Dr. RAFAEL ARROMBA DE SOUSA
Departamento de Química / Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF - Juiz de Fora


Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO DA COL
Departamento de Química / Universidade do Estado de Santa Catarina - Udesc - Joinville

Araraquara, 28 de março de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Thiago Marcelo Ribeiro Gianeti

Nascimento: 12 de abril de 1979

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ribeirão Preto – SP

Filiação: Diogenes Batista Gianeti

Maria das Graças Ribeiro Gianeti

Nome em citações bibliográficas: Gianeti, T. M. R.; Gineti, T.R.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Química – (Bacharelado)

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo FFCLRP-USP, Brasil

Título do trabalho de conclusão do curso: Desenvolvimento de novas fórmulas de vinilzincatos de lítio: Zincatos vinílicos de baixa e alta ordem pela transmetalização direta telúrio/zinco no butilteluroeteno.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Joaquim Dabdoub Paz

Período: 1998 – 2002

Graduação em Química – (Licenciatura)

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo FFCLRP-USP, Brasil

Período: 1998 – 2002

Mestrado em Química Analítica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Brasil

Título: Avaliação de Técnicas de Decomposição Enzimática e Fotólise Oxidativa no preparo de Mel para Análise por Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma de Argônio com Acoplamento Indutivo

Período: 2007 – 2009

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Treinamento operacional e de aplicações FT-MS Bruker (carga horária 80h)

IEAMAR – UNESP, São Vicente

Período 2015-2016

Treinamento Operacional e de aplicações no DSC 8500 PerkinElmer (carga horária 40h)

FCA – UNESP, Botucatu

Período 2013-2013

Treinamento operacional e de aplicações no LC-MS/MS modelos 3200 e 4500 AB Sciex (carga horária 40h)

FCA- UNESP, Botucatu

2013-2013

LC-MS. (Carga horária: 40h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2012-2012

Técnicas de Apresentação. (Carga horária: 2h).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
Período: 2012-2012

LC-TOF. (Carga horária: 40h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2012-2012

Análise de Óleo por FT-IR - OilExpress. (Carga horária: 40h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2012-2012

Licitações e Contratos a Luz do TCESP. (Carga horária: 7h).
Tribunal de Contas do Estado de São Paulo, TCE, Brasil.
Período: 2012-2012

Operacional e Aplicações no DSC 8500. (Carga horária: 8h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2012-2012

FT-IR Espectroscopia Vibracional Infravermelho. (Carga horária: 8h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2011-2011

Espectrofotometria Uv-Vis. (Carga horária: 16h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2009 - 2009

Espectrometria de Massas. (Carga horária: 16h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2009 - 2009

Análises Térmicas. (Carga horária: 16h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2009 - 2009

Análise Elementar CNH. (Carga horária: 16h).
PerkinElmer, PE, Brasil.
Período: 2009 - 2009

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. (Carga horária: 16h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2008 - 2008

Processo de Negociações. (Carga horária: 16h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2007 - 2007

Desenvolvimento de Líderes em Vendas. (Carga horária: 8h).
Expolabor - - Exposição Permanente de Equipamentos para Laboratórios,
EXPOLABOR, Brasil.
Período: 2007 - 2007

Vendas Profissionais. (Carga horária: 24h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2006 - 2006

Administração do Tempo em Vendas. (Carga horária: 8h).
Expolabor - - Exposição Permanente de Equipamentos para Laboratórios,
EXPOLABOR, Brasil.
Período: 2006 - 2006

Treinamento de Vendas - FT-IR (Infravermelho). (Carga horária: 16h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2006 - 2006

Administração da Venda Complexa. (Carga horária: 16h).
Varian Indústria e Comércio Ltda, VARIAN, Brasil.
Período: 2006 - 2006

NBR ISO/IEC 17025:2001. (Carga horária: 16h).
Rede Metrológica do Estado de São Paulo, REMESP, Brasil.
Período: 2005 - 2005

Extensão universitária em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. (Carga horária: 57h).
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Período: 2004 - 2004

Extensão universitária em Cromatografia a Gás. (Carga horária: 57h).
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Período: 2004 - 2004

Extensão universitária em Cromatografia Acoplada a Espectrometria de Massas.
(Carga horária: 57h).
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Período: 2004 - 2004

Treinamento de Aplicação: Destilador Auto AD86 5G2. (Carga horária: 1h).
Pensalab Equipamentos Industriais S.A., Pensalab, Brasil.
Período: 2004 - 2004

Espectrometria de Massas - ICP-MS. (Carga horária: 6h).
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Brasil.
Período: 2002 - 2002

Fármacos. (Carga horária: 12h).
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto, FFCLRP-USP,
Brasil.
Período: 1999 – 1999

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Empresa: Ourofino Agrociência – Ribeirão Preto, Brasil

Cargo: Especialista de Processos e Síntese Orgânica

Período: 2019 – Atual

Atividades: Serviços técnicos especializados na Ourofino Agrociência, Gerar o conhecimento técnico de processos de síntese de ingredientes ativos e intermediários do interesse da Ourofino Agrociência e aplicar na elaboração dos projetos e negócios do departamento de supply chain.

Empresa: Faculdade de Ciências Agrônômicas – FCA UNESP Botucatu, Brasil

Cargo: Assistente de Suporte Acadêmico IV

Período: 2012 – 2019

Atividades: Serviços técnicos especializados na Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, desenvolver ou atuar em pesquisas e outras atividades técnico-acadêmicas de alta complexidade e especialização. Prestar orientação técnica a outros profissionais. Analisar resultados de ensaios. Atuar no desenvolvimento de métodos, processos e produtos; orientar e supervisionar o desenvolvimento das atividades. Ministrando treinamentos. Atuar em projetos institucionais e interinstitucionais. Desempenhar outras atividades correlatas e afins.

Empresa: PerkinElmer do Brasil LTDA

Cargo: Especialista de Vendas

Período: 2009 – 2012

Atividades: Serviços técnicos especializados , Instrumentação Científica: Atendimento, Consultoria e Vendas, .,Serviço realizado, Atendimento comercial da região, qualificação e gerenciamento de clientes, condução de negociações, prospectar novas contas, montagem e geração de configurações instrumentais e propostas, desenvolvimento de projetos.; Organização de eventos (feiras/congressos), processamento de ordens, atendimento de pós-venda e manutenção da satisfação do cliente.

Empresa: Varian do Brasil LTDA

Cargo: Especialista de Vendas

Período: 2006 – 2009

Atividades: Serviços técnicos especializados , atendimento, consultoria técnica e vendas de Instrumentos científicos, Atendimento comercial da região, qualificação e gerenciamento de clientes, condução de negociações, prospectar novas contas, ministrar módulos específicos em cursos de pós-graduação e graduação (Espectroanálise, ICP-OES, técnicas instrumentais); Promover disseminação das tecnologias e filosofia da empresa, montagem e geração de configurações instrumentais e propostas, desenvolvimento de projetos, atendimento de pós-venda e manutenção da satisfação do cliente

Empresa: Fundação para o desenvolvimento da UNICAMP

Cargo: Químico

Período: 2003 – 2005

Atividades: Execução de procedimentos analíticos em projetos em projetos, emissão de laudos técnicos, amostragens, qualificação de problemas analíticos, recepção e treinamento de colaboradores, especialização em preparo de amostras e análise instrumental (ICP-OES, AA, UV-Vis, HPLC e GC) e técnicas clássicas por via úmida e gravimetria.

Empresa: Micronal S/A

Cargo: Vendedor Técnico

Período: 2002 – 2003

Atividades: Serviços técnicos especializados, trabalho externo de atendimento em contas públicas em Campinas e Piracicaba, vendas técnicas de equipamentos para laboratórios de pesquisa e materiais de consumo em contas públicas da região de Campinas e Piracicaba.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados ou aceitos em periódicos científicos

Reis, R., Bragagnolo, F., Gianeti, T., Rodrigues, S., Funari, C., Gonçalves, G. and Ming, L. (2019). *Brugmansia suaveolens* Leaf Productivity and Alkaloid Contents Under Different Doses of Organic Fertilizer. *Journal of Agricultural Science*, 11(3), p.341.

Jorgetto, A., Milbrat, A., Schneider, J., Li, Z., Giammaria, G., Saeki, M., Gianeti, T., Lima, G., Pedrosa, V., Mul, G. and Castro, G. (2018). Magnetically-extractable hybrid of magnetite, mesoporous silica and titania for the photo-degradation of organic compounds in water. *Applied Surface Science*, 457, pp.121-133.

SOUSA, K. K. A. ; CATALANI, G. C. ; GIANETI, T. M. R. ; Camargo, R. S. ; CALDATO, N. ; RAMOS, V. M. ; FORTI, L. C. (2018) A volatile semiochemical released by the fungus garden of leaf-cutting ants. *FLORIDA ENTOMOLOGIST*

Dabdoub, M., Baroni, A., Lenardao, E., Gianeti, T. and Hurtado, G. (2010). ChemInform Abstract: Synthesis of (Z)-1-Phenylseleno-1,4-diorganyl-1-buten-3-ynes: Hydroselenation of Symmetrical and Unsymmetrical 1,4-Diorganyl-1,3-butadiynes. *ChemInform*, 32(34), p.no-no.

GIANETI, T. R. Desenvolvimento de novas fórmulas de vinilzincatos de lítio. Zincatos vinílicos de baixa e alta ordem pela transmetalção direta telúrio/zinco no butilteluroetano. (2002). *Revista de Iniciação Científica (USP)*, v. 4, p. 87-92

Dabdoub, M., Baroni, A., Lenardão, E., Gianeti, T. and Hurtado, G. (2001). Synthesis of (Z)-1-phenylseleno-1,4-diorganyl-1-buten-3-ynes: hydroselenation of symmetrical and unsymmetrical 1,4-diorganyl-1,3-butadiynes. *Tetrahedron*, 57(20), pp.4271-4276.

Artigos submetidos em periódicos científicos

Calonego, F. W.; Durgante Severo, E. T.; Sansígolo, C. A., Gianeti, T. M. R.; de Brito, A. F. "CHANGES IN THE COLOR AND CHEMICAL PROPERTIES OF THERMALLY-MODIFIED *E. grandis* WOOD" *European Journal of Wood and Wood Products* – Submitted in 2019

Gianeti, T. M. R.; Silva, A.; Jorgetto, A.O.; Wondracek, M. H.; Saeki, M. J.; Pedrosa, V. A.; Colmenares, Y. N.; Mastelaro, V.; Sutili, F. K.; Rocha, B. P.; Castro, G. R.; "Lewis base modified polyvinyl chloride applied as heavy metal binder from aqueous samples: green principles from synthesis to application" *Journal of Cleaner Production* – Submitted in 2019

GIMENEZ, J. I.; MOREIRA-CONEGLIAN, I. R.; GIANETI, T. M. R.; VELINI, E. D.; DE-LA-CRUZ-CHACÓN, I.; FERREIRA, G. "Decreased oxygen availability during imbibition in seeds of *Annona emarginata* causes changes in metabolism and germination" *Seed Science Research* – Submitted in 2017.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

SOUSA, K. K. A. ; CATALANI, G. C. ; STEFANELLI, L. E. P. ; GIANETI, T. M. R. ; Camargo, R. S. ; CALDATO, N. ; RAMOS, V. M. ; FORTI, L. C. . Is there a difference between the volatile emitted by the healthy and unhealthy symbiotic fungus of leaf-cutting ants? In: XXVII Congresso Brasileiro de Entomologia / X Congresso Latino-Americano Entomologia (Saúde, Ambiente e Agricultura), 2018, Gramado. XXVII Congresso Brasileiro de Entomologia / X Congresso Latino-Americano Entomologia (Saúde, Ambiente e Agricultura), 2018. v. 26. p. 1510-1510

XIII Workshop de Plantas Mediciniais de Botucatu BRAGAGNOLO, F.S.; GIANETI, T.M.R.; REIS, R, B.; GONÇALVES, G.G.; RODRIGUES S.A.; MING, L.C.; FUNARI, C. S.; "QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE ATROPINA E ESCOPOLOMINA EM CULTIVARES DE *Brugmansia suaveolens* UTILIZANDO PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE" (2018)

Menção Honrosa na XV Jornada Científica de Toxicologia com o trabalho intitulado: "IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FIPRONIL E SEUS METABÓLITOS SULFONA E DESSULFINIL EM AMOSTRAS DE CÉREBRO DE RATOS POR CLAE-EM/EM" (2015)

GIANETI, T. M. R.; CASTRO, T. S. ; MACAROVSCHA, G. T. ; CADORE, S. . Fotólise Oxidativa Versus Digestão Ácida no Preparo de Amostras de Mel: Comparação dos Diferentes Métodos.. In: XI Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos, 2008, Campinas. Livro de Resumos. Campinas, 2008. p. 63-65

Apresentação de trabalho e/ou palestra

GIANETI, T. R. . Soluções Analíticas para um ambiente mais seguro. 2011. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. . Soluções para Análise de Biocombustíveis - Necessidades e tendências do mercado. 2011. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. . Espectroanálise: Técnicas de Absorção Atômica e Emissão Óptica. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. . Espectroanálise: Técnicas de Absorção Atômica e Emissão Óptica. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. . PerkinElmer for the Better. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. . Determinações de Mercúrio: Mais Resultados com Menos Trabalho. 2010. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

GIANETI, T. R. ; CASTRO, T. S. ; MACAROVSCHA, G. T. ; CADORE, S. . Determination of Inorganic Species in Honey Using ICP-OES After Oxidative Photolysis. 2008. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Este trabalho é dedicado as pessoas que eu mais amo:
meus filhos Gustavo e João;
minha querida esposa Tatiana;
meus pais Diógenes e Maria das Graças
por terem sempre acreditado em mim, me acompanhado e apoiado

AGRADECIMENTOS:

Agradeço aos meus pais, Diógenes e Maria das Graças, por terem me dado, além da vida, as condições necessárias para eu ter chegado até aqui.

Aos meus filhos, Gustavo e João, por terem me ensinado as mais belas lições sobre o amor e dedicação.

À minha amada esposa, Tatiana, que sempre esteve ao meu lado e me apoiou nas minhas escolhas, por mais estranhas que elas parecessem, por toda a sua amizade, amor e carinho.

Agradeço ao meu orientador, prof. Gustavo, por ter me acolhido em seu grupo, por me dar toda a liberdade criativa e apoio em todos os momentos dessa jornada.

Agradeço à minha grande amiga e eterna orientadora, profa. Solange Cadore, que me acolheu em seu grupo e me ensinou lições valiosas que vão além das acadêmicas, as quais carregarei a vida toda comigo.

Agradeço ao prof. Nivaldo Baccan (in memoriam) por ter contribuído com minha formação em espectrometria atômica de uma maneira apaixonada, diferenciada e muito humana.

Também agradeço ao prof. Pedro Padilha, por me ajudar e ter disponibilizado as condições para eu executar todos meus experimentos com o ICP-OES.

Agradecimento especial ao Dr. Václav Čzerveny, Dra. Eliška, Dr. Ondřej e Dr. Jakub que me receberam em Praga/República Tcheca, com muito profissionalismo, hospitalidade e com ótimas discussões sobre a química de espécies voláteis. Agradeço a família Brandão: Domingos, Svletana e Daniel pela amizade intensa e carinho

Agradeço ao Jeremy Newell, vice-presidente de vendas da Aerogen, por ter disponibilizado um nebulizador para a condução destes estudos.

Agradeço meu tio Djalma Gianeti, que sempre me inspirou e incentivou a estudar química. Devo muito a você, tio.

Agradeço a todos os meus amigos do laboratório: Paula, Alexandre, Marcos e José. E os amigos pessoais: João Michelazzo, Fávio Bonati, Andrei Furlan, Lucas Anhezini, Lucas Leite, Brunão, Antônio Hernandez, Daniel Dentilho, Buza, Lampra, Forga, Andrezão, Sapão, Totó, Renatão, Pakato, Zezim, Kapeta e Panz.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

RESUMO

A demanda por novos sistemas de nebulização e/ou introdução de amostras mais flexíveis e, preferencialmente, de baixo fluxo com aproveitamento total da solução em espectrometria atômica surge em decorrência da necessidade de desenvolvimento de novas interfaces para a hifenação com técnicas cromatográficas, a qual está sendo empregada em estudos de especiação química em que se tem pouca disponibilidade de amostras e necessidade de incremento da sensibilidade. Além disso, existe a possibilidade de criação de novas configurações de instrumentos portáteis, redução de custos e menor geração de descartes e efluentes. Neste contexto, foram estudados dois novos sistemas de introdução de amostras: nebulização eletrônica por malha oscilante e a geração fotoquímica de vapores. Nebulizadores de malha oscilante são dispositivos eletrônicos de geração de aerossol desenvolvidos para administração de fármacos específicos para doentes de fibrose cística dos pulmões. Trata-se de um dispositivo portátil, silencioso, sem a necessidade de gás para a geração do aerossol, produzindo um aerossol formado por gotículas de distribuição uniforme (monomodal) com tamanho de partículas de 3 μm . Não há relatos na literatura que, empregando estes sistemas em espectrometria atômica, haveria um grande potencial de abertura de um novo campo de estudos. Verificou-se que nebulizadores eletrônicos permitem que sejam promovidas determinações multielementares empregando apenas 100 μL de solução da amostra com grande incremento de sensibilidade, podendo variar entre 10 até 200 vezes, dependendo do elemento e do comprimento de onda. Os melhores resultados foram obtidos para o elemento cádmio. Já a geração fotoquímica de vapores (PVG) é uma técnica para geração de compostos organometálicos voláteis dos elementos conhecidos como formadores de hidretos (As, Se, Sb, Bi, Pb, Sn, Te), mercúrio e alguns elementos de transição (por exemplo Co, Fe, Ni), os quais compõem um subconjunto de novas técnicas analíticas. Tais técnicas já são amplamente utilizadas no acoplamento à espectrometria atômica e espectrometria de massas, com o objetivo de melhorar a sensibilidade, eficiência de transporte e introdução do analito. A geração fotoquímica de espécies voláteis por radiação ultravioleta (UV-PVG) é, atualmente, a técnica mais promissora devido à sua simplicidade instrumental e possibilidade de utilização de fotocatalisador para a pré-redução de analitos formadores de hidretos, mercúrio e elementos de transição. Um fator crucial para o desenvolvimento da técnica de UV-PVG é construção do reator fotoquímico, uma vez que reatores de diferentes construções descritas na literatura produziram resultados contraditórios. Foi também objetivo deste trabalho projetar e construir novos tipos de reatores UV de fluxo altamente eficientes e aplicá-los para a determinação sensível de arsênio, um elemento ambientalmente e toxicologicamente importante. As figuras de mérito obtidas para o elemento As (III) foram LOD 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOQ 9,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ em um intervalo linear entre 25-1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ com volume de injeção de 100 μL .

Palavras chave: Espectrometria atômica. Nebulizador de malha oscilante. PGV

ABSTRACT

The need for new systems for nebulization and / or introduction of more flexible and preferably low flow samples with full use of the solution in atomic spectrometry arises through the need to develop new interfaces for the hyphenation with chromatographic techniques, which is being used in studies of chemical speciation in which there is little availability of samples and need for increased sensitivity. In addition, there is the possibility of creating new configurations of portable instruments, reducing costs and less generation of discards and effluents. In this context, two new systems of sample introduction were studied: electronic nebulization by vibrating mesh membrane and the photochemical generation of vapors. Vibrating mesh membrane nebulizers are electronic aerosol generation devices developed for administration of specific drugs to cystic fibrosis patients of the lungs. It is a portable, quiet device without the need for gas to generate the aerosol, producing an aerosol formed by uniformly distributed (monomodal) droplets with a particle size of 3 μm . There are no reports in the literature that, employing these systems in atomic spectrometry, there would be great potential for opening up a new field of study. It was verified that electronic nebulizers allow multielement determinations to be promoted employing only 100 μL of sample solution with great increase of sensitivity, being able to vary between 10 until 200 times, depending on the element and wavelength. The best results were obtained for cadmium element. Photochemical vapor generation (PVG) is a technique for the generation of volatile organometallic compounds known as hydride formers (As, Se, Sb, Bi, Pb, Sn, Te), mercury and some transition elements Co, Fe, Ni), which compose a subset of new analytical techniques. Such techniques are already widely used in the coupling to atomic spectrometry and mass spectrometry, with the aim of improving the sensitivity, transport efficiency and introduction of the analyte. The photochemical generation of volatile species by ultraviolet radiation (UV-PVG) is currently the most promising method due to its instrumental simplicity and the possibility of using a photocatalyst for the pre-reduction of hydride forming analytes, mercury and transition elements. A crucial factor for the development of the UV-PVG technique is the construction of the photochemical reactor, since reactors of different constructions described in the literature have produced contradictory results. It was also the objective of this work to design and construct new types of highly efficient UV flow reactors and apply them for the sensitive determination of arsenic, an environmentally and toxicologically important element. The merit figures obtained for the element As (III) were LOD 2.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOQ 9.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ in a linear range between 25-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ with an injection volume of 100 μL .

Keywords: Atomic spectrometry. Vibrating mesh membrane nebulizer. PGV

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág
Figura 01 - Limites de detecção típicos em técnicas espectroanalíticas	25
Figura 02 - Ilustração da montagem de um sistema de introdução de amostras.....	28
Figura 03 - Detalhes construtivos do dispositivo de nebulização por malha oscilante.....	38
Figura 04 - Ilustração comparativa da eficiência de administração de fármaco empregando um nebulizador convencional e um nebulizador por malha oscilante.....	39
Figura 05 - Foto-reatores UV empregados nos experimentos.....	44
Figura 06 – Foto da montagem do sistema FIA-UV-PVG/QT-AAS.....	46
Figura 07 - Esquema da montagem do sistema FIA-UV-PVG/QT-AAS.	47
Figura 08 - Projeto e imagem da construção do separador gás-líquido integrado com o atomizador de quartzo	48
Figura 09 - Influência da concentração do ácido fórmico no sinal analítico.....	54
Figura 10 - Influência da variação do fluxo do gás de arraste (Ar) no sinal analítico	56
Figura 11 - Influência da variação do fluxo do gás de reação (H ₂) no sinal analítico.....	58
Figura 12 - Comparação dos modificadores Bi (III) e Sb (III).....	61
Figura 13 - Curvas analíticas levantadas com bobinas de teflon e quartzo.....	62
Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados e interação entre efeitos.....	65
Figura 15 - Gráfico de Cubo (valores de área são a média de cinco medidas)	66
Figura 16 - Gráficos de resíduos de áreas.....	67
Figura 17 - Influência do modificador químico na resposta do As (III)....	70
Figura 18 - Curvas analíticas para As (III) e DMAs.....	72
Figura 19 - Influência do HCl no efeito da matriz.....	73
Figura 20 - Influência do HNO ₃ no efeito da matriz.....	74
Figura 21 - Detalhe do nebulizador de malha oscilante e o aparato montado no adaptador para circuitos respiratórios.....	75
Figura 22 - Primeira montagem do nebulizador antes do acoplamento.....	76
Figura 23 - Diferentes construções do cotovelo de polipropileno empregadas.....	78
Figura 24 - Nebulizador de malha oscilante em operação.....	80
Figura 25 - Curvas analíticas levantadas para arsênio com diferentes nebulizadores.....	82
Figura 26 - Curvas analíticas levantadas para cádmio com diferentes nebulizadores.....	85

Figura 27 - Curvas analíticas levantadas para cobalto comparando diferentes nebulizadores.....	88
Figura 28 - Curvas analíticas levantadas para cromo com diferentes nebulizadores.....	91
Figura 29 - Curvas analíticas levantadas para níquel com diferentes nebulizadores.....	94
Figura 30 - Curvas analíticas levantadas para chumbo com diferentes nebulizadores.....	97
Figura 31 - Curvas analíticas levantadas para selênio com diferentes nebulizadores.....	100
Figura 32 - Curvas analíticas levantadas para fósforo comparando diferentes nebulizadores.....	103
Figura 33 - Comparação entre os nebulizadores dentro da mesma escala.....	107

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 01 - Variáveis testadas no planejamento fatorial em dois níveis..	64
Tabela 02 - Parâmetros experimentais usados no planejamento fatorial.....	65
Tabela 03 - Condições ótimas para a geração de compostos voláteis de arsênio (III) por FIA-UV-PVG/QFAAS.....	68
Tabela 04 - Figuras de mérito.....	70
Tabela 05 - Figuras de mérito para o As (III) e DMAs.....	72
Tabela 06 - Condições operacionais otimizadas empregadas no plasma.....	79
Tabela 07 - Coeficientes de Correlação, angulação e desvio padrão entre as medidas.....	106
Tabela 08 - Razão NMO/nebulizadores comerciais.....	108
Tabela 09 - Razão entre o coeficiente angular da curva entre o NMO com a entrada de argônio na parte inferior com as construções pneumáticas testadas.....	109
Tabela 10 - Avaliação de robustez empregando o nebulizador GemCone.....	111
Tabela 11 - Avaliação de robustez empregando o nebulizador Meinhard.....	112
Tabela 12 - Avaliação de robustez empregando o nebulizador CrossFlow.....	112
Tabela 13 - Avaliação de robustez empregando o nebulizador NMO.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIACÃO E SIGLAS	INGLÊS	PORTUGUÊS
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Espectrometria de Absorção Atômica
CCD	Charge coupled device	Dispositivo de injeção de carga
cps	Counts per second	Contagens por segundo
DCP	Direct Current Plasma	Plasma de corrente direta
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
FIA-UV- PVG/QT-AAS	Flow Injection Analysis- Ultraviolet Photogeneration Volatile compounds by Atomic Absorption Spectrometry in Quartz Tube	Análise por injeção em fluxo – fotogeração de compostos voláteis por ultravioleta – espectrometria de absorção atômica com atomizador em tubo de quartzo
ICP	Inductively Coupled Plasma	Fonte de plasma indutivamente acoplado (ou com acoplamento indutivo)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry	Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry	Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado
LASER	Light amplification by stimulated emission of radiation	Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação
NAZ	Normal analytical zone	Zona analítica normal
NMO	VMM – Vibrating Mesh Membrane	Nebulizador por malha oscilante

PGV	Photo Generation Volatile compounds	Geração fotoquímica de compostos voláteis
PHZ	preheating zone	Zona de pré-aquecimento
RF	Radio frequency	Radiofrequência
SNR	Signal to Noise Relationship	Relação entre Sinal e Ruído
UV-PVG	Ultraviolet Photo Generation Volatile compounds	Geração fotoquímica de compostos voláteis por radiação ultravioleta
UV	Ultra violet	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos	Descrição
W	Watt – Unidade de potência
Hz	Hertz – Unidade de frequência
MHz	Megahertz – Unidade de frequência 10^6
μm	Micrômetros – Unidade de tamanho
K	Kelvin – Unidade de temperatura
dB	Decibéis -

SUMÁRIO

	Pág
1	Introdução..... 24
1.1	Da amostra ao sinal analítico: Entendendo o plasma indutivamente acoplado (ICP)..... 27
1.2	Aumento de transporte do analito, aumento de sensibilidade e diminuição dos limites de detecção em ICP-OES..... 35
1.3	Sistemas de nebulização ideais e nebulizador por malha oscilante (NMO)..... 37
1.4	Fotogeração de compostos voláteis ou geração fotoquímica de vapores (PGV)..... 41
2	Objetivos..... 43
2.1	Objetivos gerais..... 43
2.2	Objetivos Específicos..... 43
3	Parte experimental..... 44
3.1	Construção e montagem dos reatores de geração fotoquímica de vapores por radiação ultravioleta (UV-PVG)..... 44
3.1.2	Montagem do sistema UV-PGV/QF-AAS..... 46
3.2	Planejamento fatorial 2 ⁴ 49
3.3	Nebulizador eletrônico por malha oscilante..... 50
3.3.1	Reagentes e Padrões..... 51
3.4	Resíduos gerados..... 52
4	Resultados e discussões..... 53
4.1	Experimentos de UV-PGV/QT-AAS..... 53
4.1.1	Otimização de condições da concentração ácida da fase móvel..... 54
4.1.2	Efeito do fluxo de gás de arraste (Ar)..... 56
4.1.3	Efeito do fluxo de gás de reação (H ₂)..... 58
4.1.4	Bismuto como modificador químico..... 60
4.1.5	Material da bobina de reação..... 65
4.1.6	Planejamento Fatorial 2 ⁴ 64
4.1.7	Observações relevantes acerca da modificação com Bi (III)..... 69
4.1.8	Especiação química de arsênio..... 71
4.1.9	Influência de ácidos minerais (HNO ₃ e HCl)..... 73

4.2	Nebulizador de malha oscilante.....	75
4.2.1	Acoplamento entre o Nebulizador de Malha Oscilante (NMO) e o ICP...	78
4.2.2	Resultados Empregando os diferentes tipos de montagens de nebulizadores.....	81
4.2.3	Avaliação de Robustez.....	111
5	Conclusões.....	114
6	Referências.....	115

1. Introdução

A introdução de amostras é o calcanhar de Aquiles dos métodos espectrométricos atômicos (Browner e Boorn, 1984a). O sistema de introdução da amostra deve converter a amostra sólida ou líquida em fase gasosa para a atomização adequada dos analitos de interesse (Bings, Orlandini von Niessen e Schaper, 2014; Bizzi *et al.*, 2017; Browner e Boorn, 1984b).

Os pré-requisitos para o sistema ideal de introdução de amostras são: compatibilidade com diferentes métodos de espectrometria atômica, alta eficiência de transporte de analito, baixo consumo de amostra, ausência de interferências não espectrais, seletividade de analito de interesse, robustez e reprodutibilidade (Bings, Orlandini von Niessen e Schaper, 2014; Sturgeon, 2017; Wu *et al.*, 2010). No entanto, alguns dos critérios acima mencionados são incompatíveis, resultando em comprometimentos de design.

A geração de espécies voláteis é uma forma vantajosa de entrega altamente eficiente do analito no dispositivo de detecção e o interesse por este método vem crescendo recentemente, uma vez que pode ser acoplado a qualquer método espectrométrico atômico (Gao *et al.*, 2015; Sturgeon, 2017; Wu *et al.*, 2010). Esta técnica oferece a separação dos compostos de interesse pela transformação em espécies voláteis, reduzindo, assim, as interferências presentes na solução e oriundas da matriz (Gao *et al.*, 2015; Nováková *et al.*, 2018). Além disso, diminui a energia necessária para atomização ou ionização do analito (Lopes *et al.*, 2017; Zheng, Ma, *et al.*, 2010).

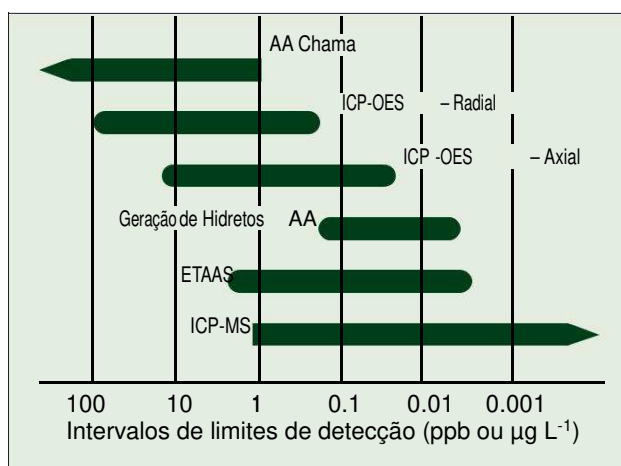
A análise química de elementos em níveis-traço é um campo que requer um vasto conhecimento preliminar de conceitos e definições que vão desde uma simplista confirmação, como a determinação de analitos na faixa abaixo de $1,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, até preocupações mais abrangentes, as quais englobam consideração sobre os analitos como níveis suficientemente baixos, amostra requerendo manipulação especial, efeitos da matriz substanciais, relação sinal / ruído do analito (SNR) aceitável com a técnica de medição disponível ou ainda que o montante de amostra disponível para a análise seja suficiente (FRESCHI *et al.*, 2000; Sturgeon, 2017).

Aproximadamente 53 anos após ter sido apresentada pela primeira vez como ferramenta analítica em 1964 (Greenfield, Jones e Berry, 1964; Ohls e Bogdain, 2016), o ICP (acrônimo para *Inductive Coupling Plasma*) tem ganhado atenção como uma das

técnicas mais versáteis de atomização, excitação e fonte de ionização para a espectrometria atômica (Fassel, 1978).

As técnicas de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) são as técnicas espectroanalíticas mais populares para a determinação da maioria dos elementos da tabela periódica em um amplo intervalo de concentração (Figura 01) (Browner e Zhu, 1987).

Figura 01: Limites de detecção típicos em técnicas espectroanalíticas



Fonte: Adaptado de (“Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System”, 2008)

Com o aumento das demandas para maior produtividade, grande frequência analítica, alta qualidade dos dados e ampliação do poder de detecção, a maioria dos laboratórios prefere trabalhar com técnicas de plasma acoplado indutivamente (ICP), tanto como fonte de excitação/emissão (ICP-OES) quanto como fonte de ionização (ICP-MS), para a análise de elementos-traço (Browner e Zhu, 1987).

Pode-se atribuir o sucesso e popularidade de ambas as técnicas pelo fato de que menos efeitos de matriz são observados quando comparados com outras fontes, tais como chamas, arcos ou atomizadores eletrotérmicos. Outras vantagens são a precisão e estabilidade em longos períodos de uso (Fassel, 1978).

Apesar destas figuras de mérito serem tão atrativas, muitos problemas experimentais continuam ocorrendo nas técnicas que usam fontes de plasma indutivamente acopladas (ICP's) e a maioria está associada aos efeitos de transporte de amostras (Todoli, J; Mermet, 2008).

As técnicas espectroanalíticas de ICP-OES e ICP-MS possuem em comum, além da fonte de plasma indutivamente acoplada, sistemas de introdução de amostras baseadas em nebulizadores pneumáticos instalados em câmaras de nebulização com diferentes formatos e construídos em diferentes materiais com o propósito de servirem a aplicações distintas (Broekaert, 1993; Orlandini v. Niessen *et al.*, 2011).

A análise elementar por ICP-OES, normalmente, é mais simples e mais barata de se promover do que por ICP-MS, considerando o custo de aquisição, custo de manutenção e expertise necessária para trabalhar com o instrumento. Entretanto, os limites de detecção possíveis para ICP-OES são tipicamente maiores entre 1 até 4 ordens de grandeza, com precisão dos sinais entre 0,5 – 2,0 % RSD, limitada pelo sistema de introdução de amostras (Dean, 2005).

1.1 . Da amostra ao sinal analítico: Entendendo o plasma indutivamente acoplado (ICP)

Plasma é definido como um gás quente, parcialmente ionizado, condutor de elétrons, suscetível ao campo magnético e com carga total neutra (ou seja, o total de espécies ionizadas com carga positiva e carga negativa é igual). Se um gás monoatômico X for usado, o plasma pode ser descrito pelo seguinte equilíbrio (equação 01) (Hill, 2007):

Equação 01: descrição do plasma com a utilização de um gás monoatômico X

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q ne$$

Onde X^{n+} é um íon de carga $n+$ cargas e e é o elétron.

Existem diferentes tecnologias para a geração e manutenção de plasmas, como por exemplo: DCP, Glow Discharge, Spark, ICP, etc (Broekaert, 2002; Dean, 2005). Contudo, neste trabalho, daremos ênfase para a técnica mais comum e de maior base instalada no mercado: o ICP.

No ICP, o plasma é gerado por uma descarga elétrica dentro de dois tubos de quartzo concêntricos preenchidos com um gás (normalmente argônio, podendo também ser nitrogênio, hélio, dentre outros). A descarga ioniza o gás e os elétrons gerados são acelerados por um campo magnético alternado, o qual foi gerado por uma corrente elétrica alternada através de 2 (duas) ou 4 (quatro) bobinas solenóides chamadas de bobina de indução helicoidal as quais ficam posicionadas ao redor dos tubos de quartzo. A corrente alternada é fornecida por um gerador de radiofrequência (RF) – em instrumentos comerciais pode ter 27 ou 40 MHz com ajuste variável de potência entre 800 e 1500W (Broekaert, 2002; Edbon, L.; Evans, E. H.; Fisher, A.; Hill, 1998; Hill, 2007).

Menos de 1% dos átomos de argônio são ionizados para formar íons argônio e elétrons. Desta maneira, os átomos de argônio, os elétrons e os íons argônio são disponibilizados para transferir energia por meio de colisões inelásticas (Broekaert, 2002).

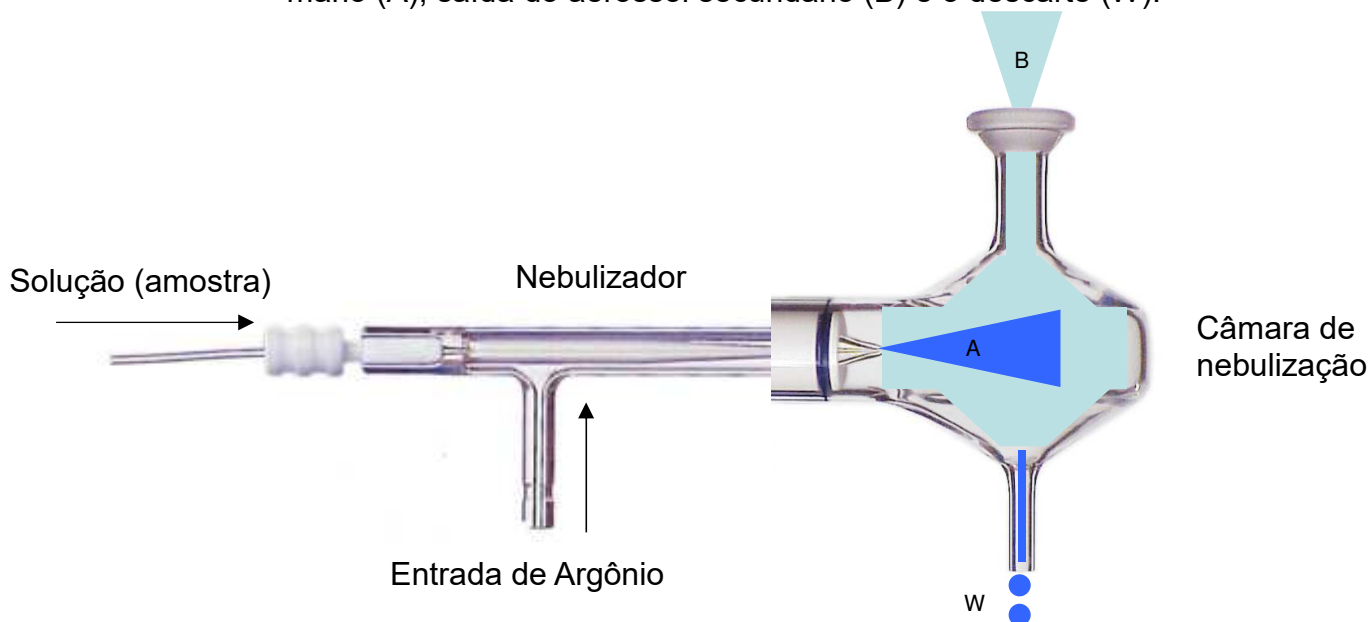
Tipicamente as amostras em um ICP são introduzidas no plasma na forma de soluções, embora a amostragem de sólidos seja possível empregando-se sistemas de ablação a LASER ou introdução de suspensões (Garcia, Lindner e Niemax, 2009).

Tratando-se de soluções, as amostras são introduzidas no plasma por meio de nebulizadores pneumáticos pressurizados com argônio e formam um aerossol primário que é então borrifado em uma câmara de nebulização. Nos sistemas de introdução de amostras mais comuns, a vazão de nebulização costuma ser de 1 mL/min. Somente 1% do aerossol primário passa pela câmara de nebulização e entra no plasma (aerossol secundário) (Bings, Orlandini von Niessen e Schaper, 2014; Todoli, J; Mermet, 2008).

O papel da câmara de nebulização é o de remover as gotículas maiores do fluxo do aerossol, através da colisão das gotículas maiores nas paredes da câmara de nebulização, e também limitar a carga total de solvente no plasma. As gotículas maiores que colidem na câmara de nebulização escorrem pelas partes interiores e, então, são descartadas pelo dreno. A eficiência do transporte é proporcional à porcentagem da amostra nebulizada que deixa a câmara para de fato entrar no plasma (Todoli, J; Mermet, 2008).

A Figura 02, abaixo, exemplifica o sistema de inserção da amostra, ionização e encaminhamento dos íons ao plasma.

Figura 02: Ilustração da montagem de um sistema de introdução de amostras, composto por um nebulizador concêntrico pneumático, por onde entra a solução da amostra, entrada do gás de nebulização (argônio), câmara de nebulização, formação do aerossol primário (A), saída do aerossol secundário (B) e o descarte (W).



Fonte: Montagem de autoria própria, utilizando imagens do site da Glass Expansion Inc. (<http://www.geicp.com>)

Algumas gotículas podem evaporar totalmente ou parcialmente enquanto são arrastadas ao percurso interno da câmara de nebulização. Vapor de água também pode ser gerado pela evaporação das gotas que estão impregnadas ou escorrendo pelas paredes da câmara, sendo, também, empurrado para o plasma. A massa total de vapor de água por unidade de tempo é dependente da temperatura e volume de gás usados no transporte da solução da amostra (Todoli, J; Mermet, 2008).

A introdução de um fluxo de gás e vapor que está aproximadamente na temperatura ambiente para um sistema em equilíbrio (plasma) que está entre 6000 e 10.000 K, resulta em um resfriamento que pode desestabilizar ou até mesmo extinguir o plasma (Todoli, J; Mermet, 2008).

A região do plasma que sofre resfriamento pela vazão de gás de nebulização chama-se zona de pré-aquecimento (PHZ – do inglês: preheating zone), ou seja, é o início do canal central onde a maioria da amostra é injetada no plasma. A injeção da amostra no centro do canal ao invés de outras regiões mais quentes do toróide é a chave para a estabilidade do plasma (Kocherlakota, 1992; Olesik, 1996; Todoli, J; Mermet, 2008).

Depois que as gotículas da amostra entram no plasma quente e são dessolvatadas, as partículas sólidas remanescentes dos analitos são vaporizadas e, então, espécies moleculares são atomizadas para formar átomos dos analitos em fase gasosa (Dean, 2005).

O volume do plasma em que a maioria dos fenômenos de evaporação, vaporização e atomização ocorrem e a emissão começa (particularmente emissão de átomos excitados) é chamada de zona de radiação inicial (IRZ – do inglês: initial radiation zone) (Dean, 2005; Todoli, J; Mermet, 2008).

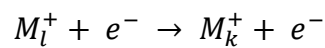
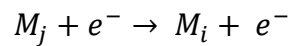
Para entender os processos pelo qual a energia pode ser transferida entre o plasma e os analitos em fase gasosa, considere um sistema eletrônico composto de quatro níveis energéticos com o átomo excitado em um nível energético superior i , um nível energético inferior j , um íon carregado com uma carga com um nível energético inferior l e um nível energético superior k . A maior parte dos átomos que compõe a amostra provavelmente existem no estado fundamental após a dessolvatação, vaporização e atomização. A concentração ou número de espécies por unidade de volume no plasma é chamada de densidade (com unidades em cm^{-3}) e é denotada pelo n com a espécie em questão em subscrito (Broekaert, 1993; Edbon, L.; Evans, E. H.; Fisher, A.; Hill, 1998; Todoli, J; Mermet, 2008).

Pode-se pensar na energia sendo transferida do plasma para o analito M, ou do analito para o plasma de acordo com os processos listados no esquema 1.

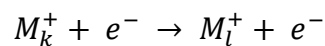
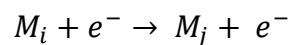
Esquema 1: Processos pelos quais a energia pode ser transferida entre o plasma e o analito *M* no ICP, à pressão atmosférica:

1- Colisões com elétrons:

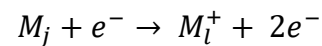
1.1 – Excitação colisional com elétrons (CE):



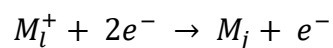
1.2 – Desexcitação colisional com elétrons (CD):



1.3 – Ionização colisional com elétrons (CI):

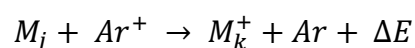


1.4 – Recombinação colisional com elétrons (ou recombinação de três corpos 3BR):

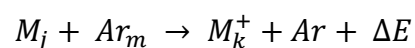


2 - Colisões com o gás do plasma:

2.1 – Transferência de carga (CT):

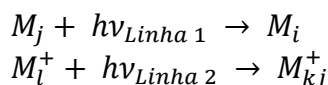


2.2 – Ionização de Penning (PI) por um átomo excitado de argônio metaestável (Ar_m):

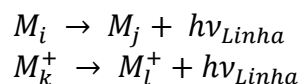


3 – Transições radiativas:

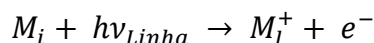
3.1 – Absorção (RE ou excitação radiativa):



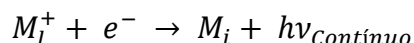
3.2 – Desexcitação radiativa (RD ou emissão):



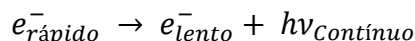
3.3 – Ionização radiativa (RI)



3.4 – Recombinação radiativa (RR)



3.5 – *Bremsstrahlung* (do alemão, “radiação de quebra”) ocorre quando o elétron é desacelerado pela passagem próxima a núcleos carregados positivamente e a luz é emitida como a diferença de energia do elétron antes e depois da interação.



Acredita-se que íons e átomos excitados e íons no estado fundamental, sejam gerados por colisões com elétrons.

O sinal analítico do ICP-OES é oriundo da coleta das radiações eletromagnéticas emitidas pelo decaimento ao estado fundamental de átomos e/ou íons excitados ou pela desexcitação por emissão espontânea das espécies que estejam em um estado excitado (Fassel, 1978).

Sinais de emissão de átomos e íons são muito mais estreitos quando comparados aos sinais obtidos de emissões moleculares devido à falta de alargamento vibracional e rotacional que são tipicamente referidos a essas linhas e emissão (Broekaert, 2002).

A densidade do número de átomos ao nível eletrônico mais alto (n_i) e a probabilidade de transição de Einstein (A_{ij}) determina a intensidade de uma emissão resultante de uma desexcitação do nível i para o nível j (equação 02).

Equação 02: Intensidade de emissão

$$I_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{n_i A_{ij}}{4\pi} \left[\frac{\text{joules}}{\text{s}} \right] = \frac{n_i A_{ij}}{4\pi} \left[\frac{\text{fotons}}{\text{s}} \right]$$

O chamado *background* (fundo) contínuo também é emitido pela descarga do ICP. O espectro de background de ICP tem contribuições de três fontes:

- *Background* contínuo (fundo contínuo): emissão de fundo pela recombinação radiativa e *bremstrahlung*;
- Linha de emissão estruturada oriunda do gás do plasma (Argônio) e espécies concomitantes (H₂O, N₂ e seus produtos de dissociação assim como elementos presentes como contaminação na solução dos brancos) e
- *Stray light* (luz dispersa) da emissão intensa de elementos em alta concentração ou até mesmo imperfeições no sistema óptico.

A radiação eletromagnética é coletada por um espectrofotômetro posicionado ao lado (na disposição radial) ou ao final (na disposição axial) da tocha. A maioria dos espectrômetros modernos mede, quase que simultaneamente, as intensidades de emissão do espectro de ICP pela separação da radiação eletromagnética em duas dimensões (chamada de dispersão cruzada) e medindo a intensidade da radiação separada usando um detector. A maioria dos espectrômetros emprega a tecnologia de *Charge Couple Device* (CCD) na detecção do sinal de emissão de cada elemento (Broekaert, 2002; Todoli, J; Mermet, 2008).

Para a disposição radial, a altura acima da bobina de carga ou altura de visualização é a distância acima do topo da bobina de carga (por volta de 15 mm), chamada de *Normal Analytical Zone* (NAZ), ou seja, região analítica normal. Acima da NAZ, onde o plasma conhecidamente apresenta uma cauda chamada de pluma, a temperatura decresce conforme aumenta a distância da bobina de carga e região de acoplamento de energia do plasma (Broekaert, 2002, 1993; Todoli, J; Mermet, 2008).

Duas das mais importantes figuras de mérito em ICP-OES são: limite de detecção e sensibilidade:

- O limite de detecção é mais frequentemente definido como três vezes o desvio padrão da intensidade de emissão da solução do branco dividido pela sensibilidade da linha de emissão.
- Sensibilidade é a intensidade de emissão coletada por unidade de concentração, ou a curvatura (*slope*) da curva analítica da intensidade de emissão versus a concentração do padrão.

A sensibilidade é dependente dos passos individuais da conversão do analito em sinal analítico. A equação básica da sensibilidade em ICP-OES (Equação 03) pode ser escrita como:

Equação 03: equação da sensibilidade em ICP-OES

$$\text{Sensibilidade} = U \times \%Tr \times \frac{cf}{AW} \times \%ions \times \%excitados,i \times A_{ij} \times t \times \%luz \times ds$$

Onde U é a taxa de aspiração da amostra em (ml/min); $\%Tr$ é a porcentagem do analito que passa pela câmara de nebulização e entra no ICP; cf é o fator que converte mols em átomos, gramas em nanogramas e mL/min para mL/s; AW é a massa atômica do elemento em gramas/mol; $\%ions$ é a porcentagem do analito que existe como um íon carregado com uma única carga (M^+) no volume de observação do ICP; $\%excitados,i$ é a fração dos íons do analito no estado excitado; A_{ij} é a probabilidade de transição de Einstein (fótons/s por íon excitado); t é o tempo que o analito reside no volume de observação (s); $\%luz$ é a porcentagem da luz coletada pela passagem pelo espectrômetro até o detector e, por fim, ds é o número de contagens produzida pelo detector por fóton que colide na superfície fotossensível do detector (contagens/fóton) (Todoli, J; Mermet, 2008).

Já na técnica de ICP-MS o sinal analítico é derivado da amostragem de íons do plasma usando uma interface diferencialmente evacuada e espectrômetro de massas equipado com detector de contagem de íons (eletro multiplicadora). A equação básica para a sensibilidade em ICP-MS é descrita na equação 04, abaixo:

Equação 04: equação da sensibilidade em ICP-MS

$$\text{Sensibilidade} = U \times \%Tr \times \%ions \times \%isótopo \times ions\ detectados \times dn$$

Onde U , Tr e $\%ions$ já foram descritas; $\%isótopo$ é a porcentagem de íons do elemento de interesse que existe como um isótopo em particular; $\%ions$ detectados é a porcentagem de íons que são amostrados do plasma, transportados pela interface e espectrômetro de massas em detectados em função da relação massa/carga (m/z) e, por fim, dn é o número de contagens produzidas pelos íons que colidem no detector (Todoli, J; Mermet, 2008).

1.2. Aumento de transporte do analito, aumento de sensibilidade e diminuição dos limites de detecção em ICP-OES

A possibilidade de aumento da sensibilidade em ICP-OES posicionaria a técnica como uma opção mais vantajosa operacional e economicamente quando comparada à técnica de ICP-MS. A porcentagem de determinações elementares que poderia ser resolvida em um sistema mais simples e barato como o ICP-OES seria muito superior às que são executadas atualmente.

Uma maneira para o incremento de sensibilidade e, por consequência, diminuição dos limites de detecção é aumentar a quantidade de amostra que é introduzida no plasma por unidade de tempo (taxa de transporte $U \times \%Tr$, na equação 03). Se o transporte de amostra foi aumentado em um fator de 15 vezes, sem nenhuma alteração ou mudança nas outras variáveis da equação 03, a sensibilidade deve aumentar no mesmo fator e o limite de detecção deverá ser melhorado também em 15 vezes (Olesik, 1996).

Para os nebulizadores pneumáticos e câmaras de nebulização em particular, a vazão de gás e a taxa de aspiração da amostra são as variáveis chaves que controlam juntas o tamanho das partículas e a eficiência de transporte dos analitos para o ICP. Gotículas menores no aerossol primário são produzidas quando a vazão do gás de nebulização é aumentada, ao passo que mudanças na taxa de aspiração da amostra tem quase nenhuma influência no tamanho das gotículas. A câmara de nebulização remove a maioria das gotículas maiores antes do aerossol ser introduzido no ICP, entretanto, a eficiência de transporte mesmo de gotículas menores é menor do que 10% a uma taxa de aspiração de amostras a 1 mL min^{-1} . Como consequência, menos de 2% do aerossol da amostra entra no plasma (Broekaert, 2002; Fassel, 1978; Todoli, J; Mermet, 2008).

Este fenômeno ocorre porque a colisão entre as gotículas e a coalescência formam gotículas maiores e reduzem, desta maneira, a eficiência do transporte da amostra quando a taxa de aspiração da amostra é aumentada. A quantidade de amostra que entra no plasma quase não muda quando a taxa de aspiração da amostra varia de $0,4\text{ mL min}^{-1}$ para $2,0\text{ mL min}^{-1}$. Apesar do tamanho médio das gotículas aumentar pouco com o aumento da taxa de aspiração da amostra, a perda de aerossol de todos os tamanhos na câmara de nebulização provoca a diminuição da eficiência do transporte. Alterações na vazão do gás de nebulização afetam predominantemente o aerossol primário e tem menos efeitos sobre as perdas na câmara de nebulização (Todoli, J; Mermet, 2008).

Para vencer o desafio de se analisar pequenos volumes de amostras, são necessárias altas eficiências de transporte de aerossóis (Olesik, 1996, 1997; Olesik e Fister, 1991).

Uma opção que já foi investigada para tentar aumentar a taxa de transporte de analito que entra no plasma é o aumento da taxa de aerossol primário (que é a quantidade de amostra que entra no nebulizador por unidade de tempo), equivalente a taxa de introdução de amostra U da equação 03. Contudo, para sistemas de introdução de amostras convencionais, o transporte não é constante, pois se a taxa de aspiração da amostra é aumentada a eficiência de transporte diminui. Portanto, em nebulizador pneumático convencional não adianta aumentar a taxa de transporte e tampouco a vazão do gás de nebulização, pois a taxa de transporte da amostra permanece aproximadamente constante mesmo após alterações de parâmetros principais de transporte (Olesik, 1996, 1997; Olesik e Fister, 1991).

1.3. Sistemas de nebulização ideais e nebulizador por malha oscilante (NMO)

Os sistemas pneumáticos de introdução de amostras utilizadas em espectrometria atômica compõe a maior base instalada de nebulizadores devido ao seu baixo custo de investimento, eficiência e fácil operacionalização. Os principais problemas destes sistemas de introdução de amostras estão associados ao baixo aproveitamento da solução admitida (cerca de 1 a 2% apenas) e eventuais entupimentos (Broekaert, 2002; Todoli, J; Mermet, 2008). Entretanto, devemos lembrar que o sistema de introdução de amostras ideal para ICP deve:

- gerar pequenas gotículas com uma distribuição de tamanho de partículas estreita e constante;
- transportar o aerossol da amostra com alta eficiência;
- permitir o controle direto da taxa de transporte da amostra;
- provocar pequeno ruído nos sinais de emissão (resultando em alta precisão em curto prazo e também em longos períodos) e
- não ser suscetível a efeitos de matriz (Todoli and Mermet, 2008).

Conhecendo as características ideais de sistemas de introdução de amostras e sabendo que os principais objetivos destes sistemas são a introdução de uma fração representativa da amostra para a cela de atomização com alta eficiência e com o mínimo de efeitos de interferências adversos, Bings e colaboradores (Orlandini *et al* 2011) concluem que o sistema de introdução de amostras ideal para ICP seria na forma gasosa.

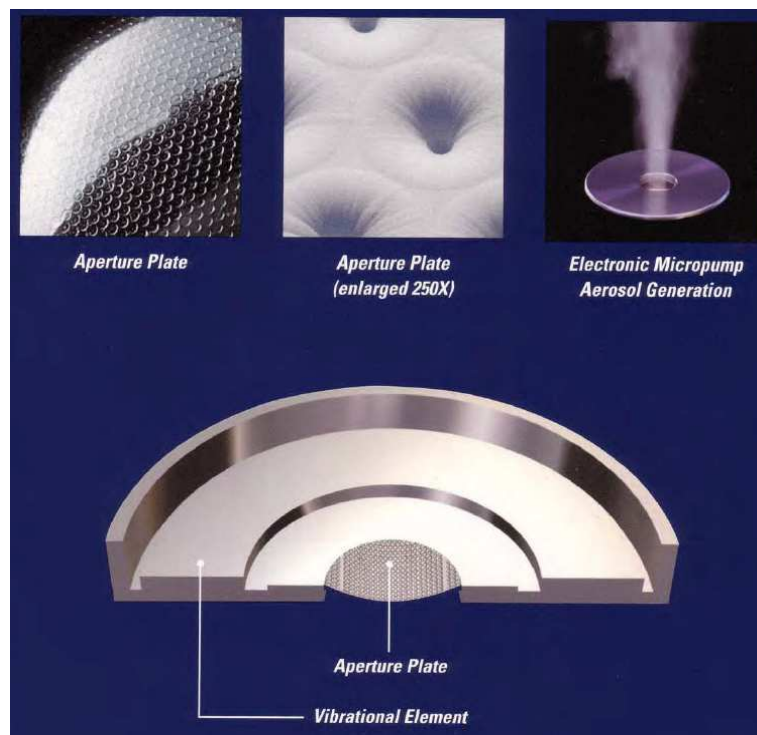
A demanda por sistemas de nebulização com aproveitamento total da solução, mais flexíveis e preferencialmente de baixa vazão também surge através da hifenação com técnicas cromatográficas para estudos da especiação química. Dependendo das condições de separação e da vazão empregada no método cromatográfico, um fluxo adicional de gás de “make-up” (que é um fluxo adicional de gás usado para evitar o alargamento de pico) deve ser adicionado para que se atinjam as especificações de trabalho do nebulizador pneumático e manutenção do fluxo constante, ocasionando diluições indesejadas (Orlandini *et al* 2011).

A nova geração de dispositivos para a geração de aerossóis é conhecida como nebulizadores de malha oscilante ou microbombas e possuem em sua construção um elemento vibracional piezelétrico feito de nitreto de alumínio (AlN) em formato de anel

conectado a uma malha metálica (platina) micrometricamente perfurada a laser (por volta de 1.000 orifícios com diâmetro de 2 μm cada). Tais dispositivos foram patenteados como Tecnologia Vibronic™ (Figura 2) (Kesser, K. ; Geller, 2009) e ainda não existem relatos na literatura de estudos empregando estes sistemas para a introdução de amostras em ICP's.

Nebulizadores de malha oscilante (Figura 03) são dispositivos eletrônicos que possuem diversas vantagens quando comparados aos sistemas pneumáticos. Eles são portáteis, produzem gotículas com distribuição uniforme de tamanho de 3 μm , silenciosos, velocidade de saída do aerossol baixa e constante, não requerem suprimento de gás para promover a nebulização e podem operar com baterias ou fornecimento de energia por corrente alternada (Fink and Simmons, 2004).

Figura 03: Detalhes construtivos do dispositivo de nebulização por malha oscilante



Fonte: Catálogo de lançamento do produto pela empresa Aerogen®

Nebulizadores por malha oscilante foram criados e patenteados para contornar o problema de administração de fármacos em pacientes com fibrose cística nos pulmões (Dhand, 2002), uma doença hereditária, também conhecida como mucoviscidose, que se caracteriza pelo acúmulo de secreção densa e pegajosa nos pulmões, trato digestivo e outras áreas do corpo. A causa desta doença é genética e leva o organismo a produzir uma secreção espessa que obstrui os pulmões e o pâncreas (Kesser, K. ; Geller, 2009).

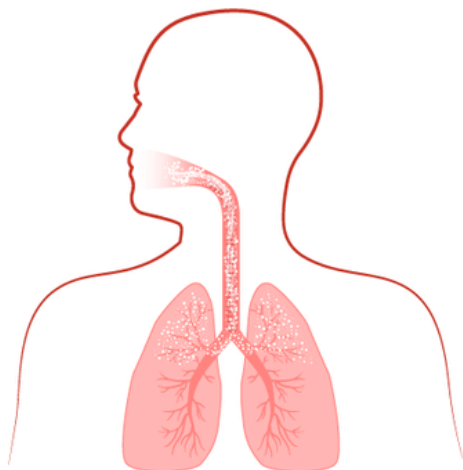
O acúmulo do muco viscoso é mais comum nas partes inferiores dos pulmões e o ideal na administração de medicamentos para pacientes com esta enfermidade é que seja localizada nas regiões de maior acúmulo de secreções, ou seja, nas partes inferiores. Entretanto, os alvéolos pulmonares tendem a reter gotículas de diâmetros maiores do que 10 μm , portanto, dispositivos pneumáticos são pouco efetivos (Dhand, 2002; MacLoughlin *et al.*, 2009; Waldrep e Dhand, 2008) (Figura 4).

Quando os medicamentos são administrados por nebulizadores por malha oscilante, além de maior reprodutibilidade na dose da medicação, a massa inalada que atinge a região que precisa de tratamento é maior, portanto, podemos concluir que é um dispositivo mais eficiente (Dhand, 2002; Waldrep e Dhand, 2008)

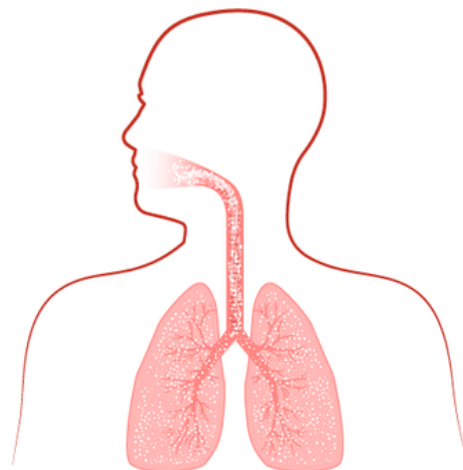
Outras vantagens são: não há aumento nenhum da temperatura o que preserva o princípio ativo dos fármacos e evita a perda do solvente por evaporação, opera silenciosamente (<35 dB) o que é fundamental em hospitais e ambientes onde os pacientes necessitam de repouso, minimiza a deposição de gotas maiores na boca e garganta, é compatível com amplo espectro de medicamentos e consome totalmente a medicação, evitando desperdício e não deixando resíduos da droga no sistema (Fink e Simmons, 2004).

Figura 04: Ilustração comparativa da eficiência de administração de fármaco empregando um nebulizador convencional e um nebulizador por malha oscilante.

Tratamento com nebulizadores pneumáticos convencionais



Tratamento com nebulizadores por malha oscilante



Fonte : <https://www.aura-medical.com/> : acessado em Janeiro de 2019

O principal objetivo deste trabalho é o de estudar uma alternativa que possa superar as limitações de sensibilidade, precisão e quantidade de amostra necessária nos

sistemas pneumáticos convencionais de introdução de amostras empregando novas tecnologias de introdução de amostras.

Para atingir este objetivo, foi empregada a nova tecnologia de geração de aerossol (nebulizador eletrônico de malha oscilante) como sistema de introdução de amostras para a Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente ICP-OES, com o intuito de avaliar o seu potencial para eventual incremento de sensibilidade, estabilidade e robustez.

Para tanto foi necessário montar uma interface capaz de acoplar o nebulizador em câmaras de nebulização comerciais e aplicar o dispositivo para a introdução de microvolumes (entre 50 a 500 microlitros) com foco na quantificação dos elementos As, Cd, Cr, Co, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Se e Zn.

Em outras palavras, tendo em vista a necessidade de superar limitações de sensibilidade, precisão e quantidade de amostra necessária nos sistemas pneumáticos convencionais, a nova tecnologia de geração de aerossol (nebulizador eletrônico de malha oscilante), surge como possível alternativa aos sistemas utilizados atualmente. Desta forma, o presente trabalho apresenta alguns estudos avaliando a potencial melhora nas limitações mencionadas utilizando nebulizador eletrônico de malha oscilantes como sistema de injeção de amostra em ICP-OES.

1.4. Fotogeração de compostos voláteis ou geração fotoquímica de vapores (PGV)

A geração de espécies voláteis é uma forma vantajosa de entrega altamente eficiente do analito no dispositivo de detecção e o interesse por este método vem crescendo recentemente, pois pode ser acoplado a qualquer método espectrométrico atômico (Büyükpınar *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2015; Sturgeon, 2017; Wu *et al.*, 2010)

A geração fotoquímica de vapores (PVG) é um subconjunto de novas técnicas para geração de espécies voláteis amplamente utilizadas para serem acopladas a técnicas espectrometria atômica e de massas com o objetivo de melhorar a eficiência de transporte e introdução do analito (Zheng, Sturgeon, *et al.*, 2010). Essa técnica oferece a separação de compostos voláteis de interferência que reduz a matriz líquida (Gao *et al.*, 2015; Nováková *et al.*, 2018). Além disso, diminui a energia necessária para atomização ou ionização do analito (Lopes *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2010; Zheng, Ma, *et al.*, 2010).

As espécies voláteis podem ser formadas por reações químicas, eletroquímicas e fotoquímicas (Nováková *et al.*, 2018). A geração de hidreto químico utilizando boro-hidretos é utilizada rotineiramente como método de escolha para a determinação de elementos formadores de hidreto (As, Se, Sb, Bi, Pb, Sn, Te) e mercúrio (Sturgeon, 2017; Wu *et al.*, 2010; Zheng, Ma, *et al.*, 2010).

No entanto, sofre de instabilidade do agente redutor, altos espaços em branco devido à contaminação dos reagentes e necessidade de preparo de amostras no caso de analitos em estados de maior valência (Lopes *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2010). A geração eletroquímica sofre passivação de eletrodos e efeitos de memória resultantes (Nováková *et al.*, 2018).

A geração de espécies voláteis fotoquímicas por UV (UV-PVG) é atualmente o método mais promissor, devido à sua simplicidade instrumental e possibilidade de utilização de fotocatalizadores para a pré-redução de analitos em estados de maior valência (Hou *et al.*, 2012; Sturgeon, 2017; Zheng, Ma, *et al.*, 2010).

Outras vantagens incluem escopo mais amplo de cobertura de elementos e hifenização simples com técnicas de separação (HPLC, GC) para análises de especiação. Por último, mas não menos importante, os métodos fotoquímicos reduzem a produção de resíduos tóxicos, tornando o UV-PVG um método ecológico (Qin *et al.*, 2013; Sturgeon, 2017; Yin, Liu e Jiang, 2011; Zheng *et al.*, 2005).

Na última década, a geração fotoquímica de vapor tem sido aplicada com sucesso na determinação de mercúrio, bem como metais de transição (Cd, Fe, Co, Ni, e Os) e elementos formadores de hidreto (As, Sb, Sn, Bi, Se, Te, Hg e Pb) assim como não metais (I e Br) em diversas matrizes (Coutinho de Jesus, Grinberg e Sturgeon, 2016; Li *et al.*, 2018;

Linhart *et al.*, 2016; Nóbrega *et al.*, 2011; Quadros, de e Borges, 2014; Romanovskiy *et al.*, 2018; Rybínová *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016).

Parece que um fator crucial para o desenvolvimento posterior da UV-PVG pode ser a construção do reator fotoquímico, pois reatores de diferentes construções descritas na literatura produziram resultados contraditórios (Hou *et al.*, 2012; Zheng, Ma, *et al.*, 2010). O objetivo desta parte da tese foi construção, otimização e aplicação de um sistema de PVG acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com foco na determinação de arsênio trivalente (As III), arsênio pentavalente (As IV), dimetilarsênio (DMAs) e monometilarsênio (MMAs) com o objetivo de explorar o potencial analítico de diferentes espécies químicas de arsênio.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Levando em consideração a necessidade de melhorias nos sistemas de introdução de amostras na Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente e também a busca por novas metodologias que possam ser empregadas na geração de vapor / hidretos de elementos de forma mais eficiente e com menor quantidade de reagentes, este trabalho teve como principais objetos de estudo testes com novo nebulizador e também a utilização de processos fotoquímicos associados a geração de hidretos.

2.2 Objetivos Específicos

O objetivo deste projeto é a construção, otimização e aplicação de um sistema de PVG acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com foco na determinação de arsênio trivalente (As III), arsênio pentavalente (As V), dimetilarsênio (DMAs) e monometilarsênio (MMAs) com o objetivo de explorar o potencial analítico de diferentes espécies químicas de arsênio.

Outro objetivo é o de viabilizar o acoplamento entre um sistema de nebulização por malha oscilante ao um espectrometro de emissão optica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), buscando incremento de sensibilidade na determinação dos elementos As, Cd, Cr, Co, Ni, P, Pb e Se.

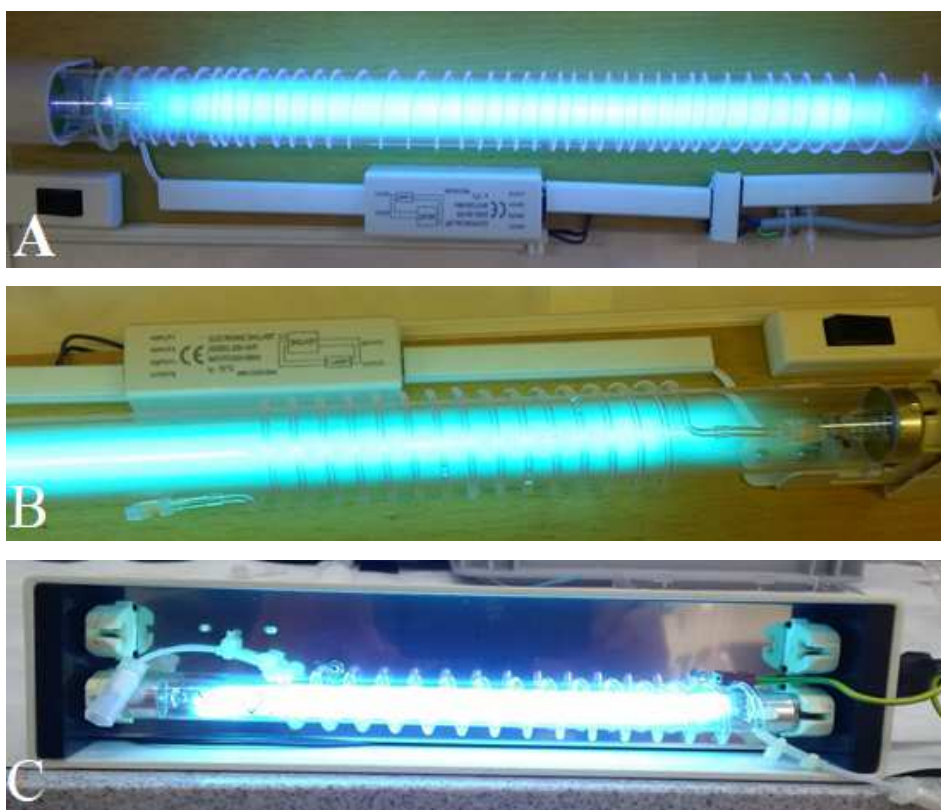
- Projetar diferentes tipos de bobinas para a fotogeração de compostos voláteis para comparação de desempenho;
- Trabalhar com diferentes composições de fase móvel para UV-PGV;
- Testar diferentes tipos de separador gás-líquido;
- Testar diferentes potências de fonte de radiação ultravioleta;
- Testar métodos de pré-redução de As V com foco em viabilização da especiação química;
- Desenvolver estratégias para acoplamento entre o ICP-OES e o nebulizador de malha oscilante;
- Comparar o desempenho do NMO com as construções comerciais;
- Avaliação do parâmetro de robustez dos métodos empregando diferentes tipos de nebulizadores;

3. Parte Pexperimental:

3.1. Construção e montagem dos reatores de geração fotoquímica de vapores por radiação ultravioleta (UV-PVG)

Para a condução dos experimentos, foram empregadas duas montagens diferentes de reatores, sendo um deles com uma lâmpada de 20 W com dimensões (comprimento x diâmetro) de 590 x 32 mm (Ushio, Japão) e outra de 6 W com dimensões de 212 x 16 mm (Phillips, Polônia) ambas de vapor de mercúrio, construídas em tubos de quartzo e com emissão máxima em 254 nm. Dois tipos de materiais diferentes foram utilizados na confecção das bobinas reacionais: quartzo e teflon. As bobinas de quartzo foram manufaturadas de acordo com especificações fornecidas por nosso grupo e compatíveis com as fontes de radiação ultravioleta empregadas no trabalho (Figura 05).

Figura 05: Foto-reatores UV empregados nos experimentos



Diferentes montagens do reator fotoquímico UV com lâmpada de mercúrio de baixa pressão. A) Um gerador de UV composto por uma bobina de teflon e uma lâmpada de descarga (20 W, 253,7 nm); B) Gerador de UV feito de lâmpada descarga e bobina de quartzo (20 W, 253,7 nm); C) Um gerador de UV composto por uma bobina de quartzo e uma lâmpada de descarga (6 W, 253,7 nm).

Os reatores foram montados em suportes apropriados para que seja fácil a troca de bobinas de reação e/ou alterações na montagem do reator.

Para uma melhor compreensão de como as principais variáveis poderiam influenciar o sinal analítico, foram testados dois diferentes comprimentos de bobinas de reação, dois diferentes materiais da bobina (teflon e quartzo), dois comprimentos de bobina (0,5 m e 1,0 m) duas potências de lâmpada (20 W e 6 W), e duas diferentes vazões de fase móvel (1 mL min^{-1} e 3 mL min^{-1}).

Cada fotoreator foi projetado com um sistema de proteção que evita a emissão da radiação ultravioleta para o ambiente, protegendo, desta maneira, os olhos e pele do operador.

Os fotoreatores puderam então ser acoplados ao Espectrômetro de Absorção Atômica equipado com cela de quartzo e aquecimento eletrotérmico. Foram testadas diferentes montagens de entrada de gases (Hidrogênio e Argônio), diferentes composições de fase móvel, diferentes tipos de separador gás-líquido. Os resultados e diferentes montagens serão discutidas a seguir.

3.1.2. Montagem do sistema UV-PGV/QF-AAS

Todos os experimentos de FIA-UV-PVG/QT-AAS foram desenvolvidos no departamento de química analítica da Charles University de Praga - República Tcheca sob a supervisão do Dr. Václav Červený Ph.D. (Přírodovědecká fakulta - Katedra analytické chemie) em um intercâmbio científico através do edital Be_a_Doc gerenciado pelo grupo coimbra de universidades brasileiras.

Um diagrama esquemático da montagem instrumental do sistema é mostrado na Figura 06. Outras montagens foram testadas, porém, sem que fosse observado o sinal analítico, conforme algumas observações:

- se a introdução do gás hidrogênio não for feita, não há resposta de geração de compostos voláteis de arsênio;
- caso a entrada de argônio seja feita juntamente com o hidrogênio em um misturador em "Y", o sinal é suprimido;
- na tentativa de se introduzir o hidrogênio antes da válvula de injeção, o sinal é perdido;
- dentre outras variações.

Figura 06: Foto da montagem do sistema FIA-UV-PVG/QT-AAS

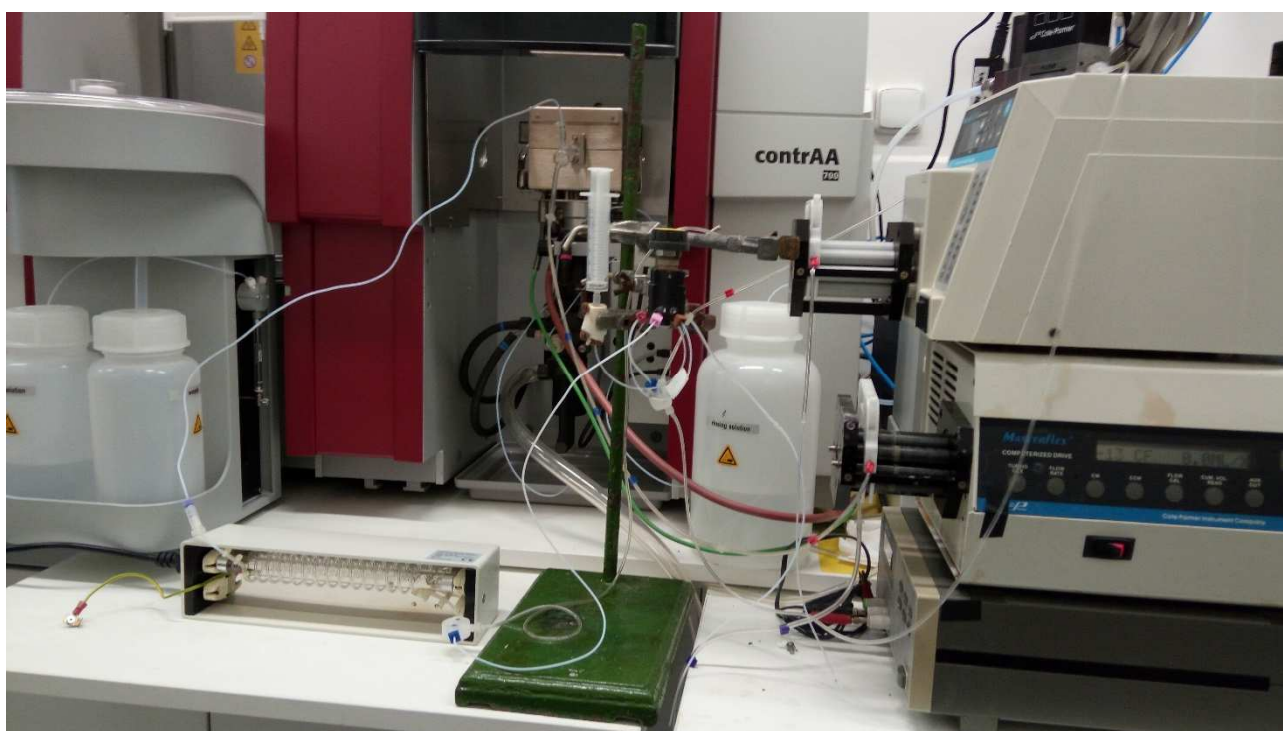
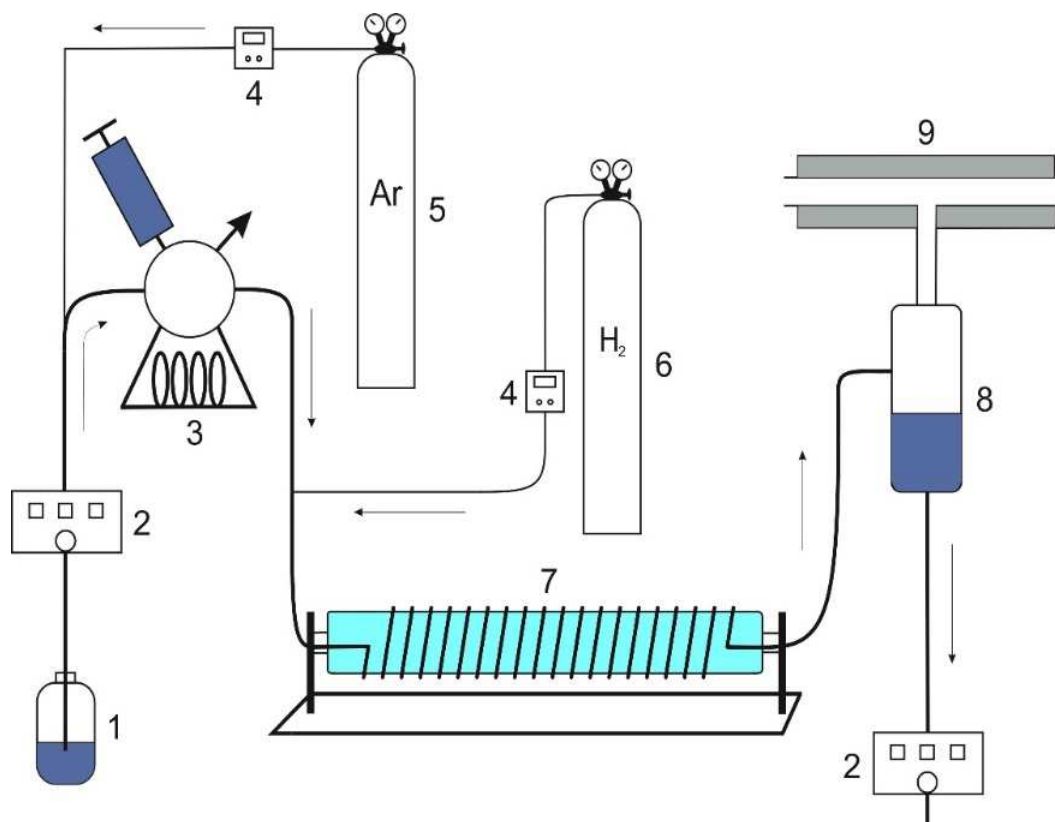


Figura 07: Esquema da montagem do sistema FIA-UV-PVG/QT-AAS

1 - Recipiente de solução de ácido fórmico usado como leito de fase móvel; 2 - bomba peristáltica; 3 - válvula de injeção com loop de dosagem (100 μ L); 4 - regulador de vazão de gás digital; 5 - cilindro de argônio; 6 - cilindro de hidrogênio; 7 - reator fotoquímico UV; 8 - separador de fases (separador gás-líquido); 9 - atomizador de quartzo aquecido externamente AAS

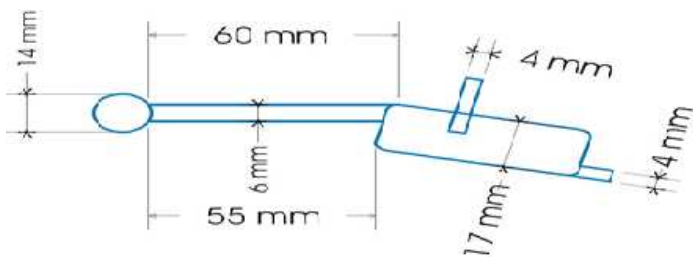
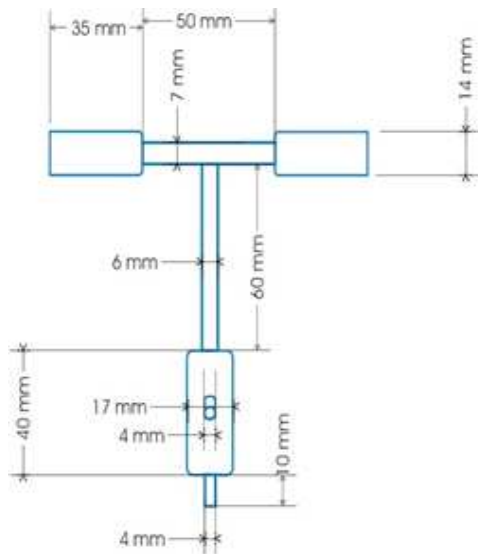
Na montagem a qual se obteve maior sucesso na obtenção de sinais (Figura 06), as amostras e brancos são empurradas até o fotoreator UV através de tubos de Tygon utilizando uma bomba peristáltica de oito canais programável (Masterflex, Ismatec - Suíça). O efluente oriundo do fotoreator UV foi transportado através de tubos de PTFE até o separador gás-líquido que foi construído no laboratório e projetado para um menor volume interno de aproximadamente 7 cm³ (Figura 07) ligado a uma saída da solução forçada por uma segunda bomba peristáltica (Masterflex, Ismatec - Suíça).

O leito gasoso foi então empurrado para um forno de quartzo aquecido eletrotérmicamente a 950 °C. Um espectrômetro de Absorção Atômica (ContrAA 700, Analytik Jena -

Alemanha) com fonte contínua de arco de xenônio, selecionando o comprimento de onda de 193.696 nm para as medidas do sinal analítico do arsênio.

As leituras foram feitas no modo de sinal transiente, no qual é avaliada a intensidade do sinal em função do tempo.

Figura 08: Projeto e imagem da construção do separador gás-líquido integrado com o atomizador de quartzo.



3.2 Planejamento fatorial 2^4

Para a investigação da influência das outras variáveis (potência da lampada, material da bobina de reação, comprimento da bobina e vazão da fase móvel) foi delineado um planejamento fatorial 2^4 (16 experimentos) com 3 repetições cada (48 medidas), calculado e validado pelo software Minitab versão 17. Os resultados utilizados nos cálculos do planejamento foram resultados de área média das repetições.

Os experimentos foram efetuados de maneira aleatória para que não houvessem qualquer tipo de análise estatística tendenciosa que pudessem interferir nos resultados.

3.3 Nebulizador eletrônico por malha oscilante

Para os estudos com o nebulizador eletrônico de malha oscilante foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado ICP-OES Perkin-Elmer, Optima 8300 DV, com disposição da tocha axial e janela na radial, equipado com uma fonte de rádio frequência (RF) de estado sólido de 40 MHz “*free running*”, ajustável entre 750 – 1.500 W com eficiência de transferência maior que 81%, um detector segmentado de estado sólido do tipo SCD (*segmented array charge coupled device*) instalado no departamento de Química do Instituto de Biociências (IBB) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), campus de Botucatu. Foi utilizado argônio com 99,996 % de pureza (White Martins, SP, Brasil).

Utilizou-se um nebulizador marca Aerogen modelo Aeroneb Pro System doado pela empresa Aerogen Limited (Irlanda). Diferentes adaptações foram montadas como parte do estudo.

Foram testadas diferentes maneiras de acoplamento do nebulizador no instrumento de ICP-OES acoplamento direto (sem câmara de nebulização e acoplamento passando pela câmara de nebulização).

3.3.1 Reagentes e Padrões

Soluções-estoque de As, Cd, Cr, Co, Ni, P, Pb e Se na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em HNO₃ 2 % (v/v) foram empregadas no preparo de soluções padrão multielementares contendo os elementos de interesse nas matrizes de estudo do trabalho. Para tal, foi usado HNO₃ concentrado (Merck, P.A.) e água deionizada pelo sistema Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, USA), apresentando resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹ (Kocherlakota, 1992).

3.4 Resíduos gerados

As atividades laboratoriais normalmente geram consideráveis quantidades de resíduos sólidos e líquidos provenientes dos ensaios analíticos, os quais foram tratados e descartados de forma adequada conforme as normas dos órgãos regulamentadores.

No presente estudo, os resíduos líquidos oriundos das curvas de calibração, extrações com solventes orgânicos, descartes instrumentais dentre outros, contendo ou não substâncias tóxicas, foram armazenadas em recipientes apropriados (vidros) para serem posteriormente tratados e descartados, conforme descrito nas normas para Gerenciamento de Resíduos Químicos no IQ/UNESP versão 2002.

Os tubos de polipropileno, assim como os outros materiais descartáveis que foram utilizados nos experimentos, após terem seus conteúdos líquidos devidamente descartados, foram armazenados e encaminhados para a incineração quando for o caso.

4. Resultados e discussões

4.1 Experimentos de UV-PGV/QT-AAS

É conhecido que o estado de oxidação dos elementos formadores de hidretos influencia diretamente no processo de formação de hidretos voláteis especialmente para o As, Sb, Se e Te. Em particular os estados de oxidação mais favoráveis para cada um destes elementos são: As(III), Sb(III), Se(IV) e Te(IV) .

Pouco ainda se sabe sobre os mecanismos de formação de compostos voláteis por fotogeração pela radiação ultravioleta, porém, é conhecido que a reação fotoquímica de ácidos orgânicos leves com o elemento arsênio é muito sensível a presença de ácidos minerais oxidantes no meio reacional (HNO_3 , H_2SO_4 e HClO_4) (Lopes *et al.*, 2017).

No início do trabalho com fotogeração de compostos voláteis de arsênio, foi encontrada uma situação onde o sinal analítico para uma solução de As(III) com a concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ era inexistente. Para uma solução de concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, o sinal era muito baixo (próximo do ruído) e somente foi possível trabalhar com soluções acima de $750 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para qualquer experimento utilizando-se As(V) como analito, não observou-se sinal em qualquer concentração testada no intervalo entre $50 - 2.000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Dezenas de experimentos foram feitos na tentativa de se encontrar as razões da perda de sinal, sem sucesso. Testou-se variações nas vazões dos gases, troca de atomizador, troca de lâmpada, troca de bobina de reação, substituição de todas as mangueiras, conexões, testes com ácido clorídrico em diferentes concentrações, troca dos padrões, preparo de novas soluções, dentre outros aspectos.

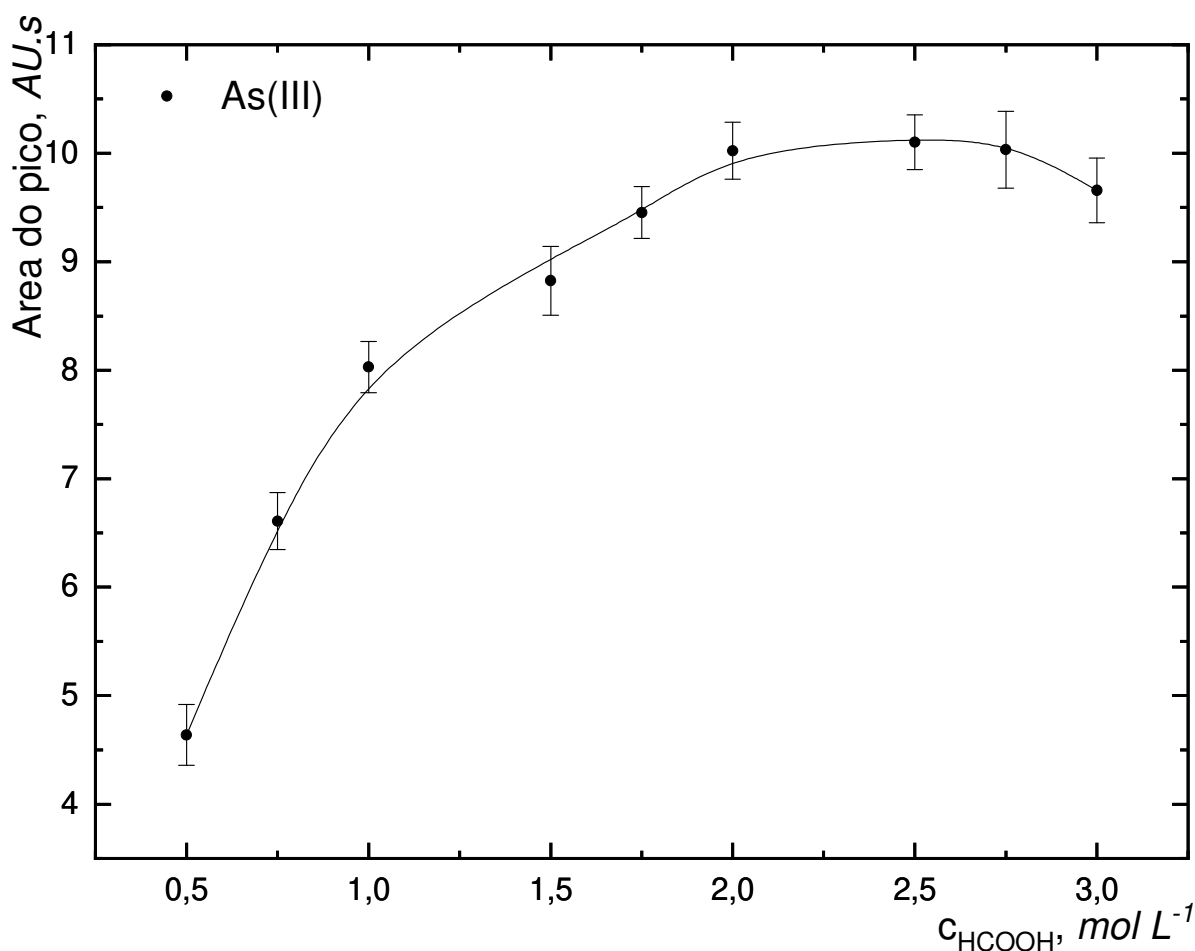
Após muitas tentativas, chegou-se à conclusão de que é necessário promover um "tratamento" (algo como o procedimento de modificação permanente usado em ETAAS) de qualquer novo sistema com um volume (trabalhou-se com 10 mL) de uma solução de Bismuto 10 mg L^{-1} antes do início dos trabalhos. Após a modificação permanente, atingiu-se um incremento de sensibilidade em um fator de 5.

Buscando entender a reação de fotogeração de compostos voláteis de arsênio assim como as variáveis que influenciam diretamente nas leituras, foi promovido uma bateria de experimentos com o objetivo de encontrar condições que permitam o emprego desta técnica como ferramenta analítica para análises de rotina.

4.1.1 Otimização de condições da concentração ácida da fase móvel

Os primeiros ensaios conduzidos para avaliar as condições de reação foram baseados no trabalho de Linhart *et al* (Linhart *et al.*, 2016) onde as espécies voláteis de arsênio foram geradas em um reator de fluxo contínuo inicialmente montado com uma bobina de reação feita com tubo de Teflon (PTFE) de 2,5 metros de comprimento, 1,0 mm de diâmetro interno e 1,4mm de diâmetro externo, devidamente enrolada ao redor da fonte de radiação ultravioleta de baixa pressão de vapor de mercúrio (254 nm, 20W adquirida da Ushio, Japão). Para a fase móvel foram testados os seguintes ácidos orgânicos: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, mistura de ácido fórmico e acético, mistura de ácido fórmico e propiônico, mistura de ácido acético e ácido propiônico (Linhart *et al.*, 2016). Foi observada resposta de sinal analítico apenas para soluções de ácido fórmico (Figura 08).

Figura 09: Influência da concentração do ácido fórmico no sinal analítico



$Vazão_{Ar} = 35 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{H_2} = 30 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{MF} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{inj} = 100 \mu\text{L}$;
 $t_{atm} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$; $c_{As(III)} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$; $P = 6 \text{ W}$

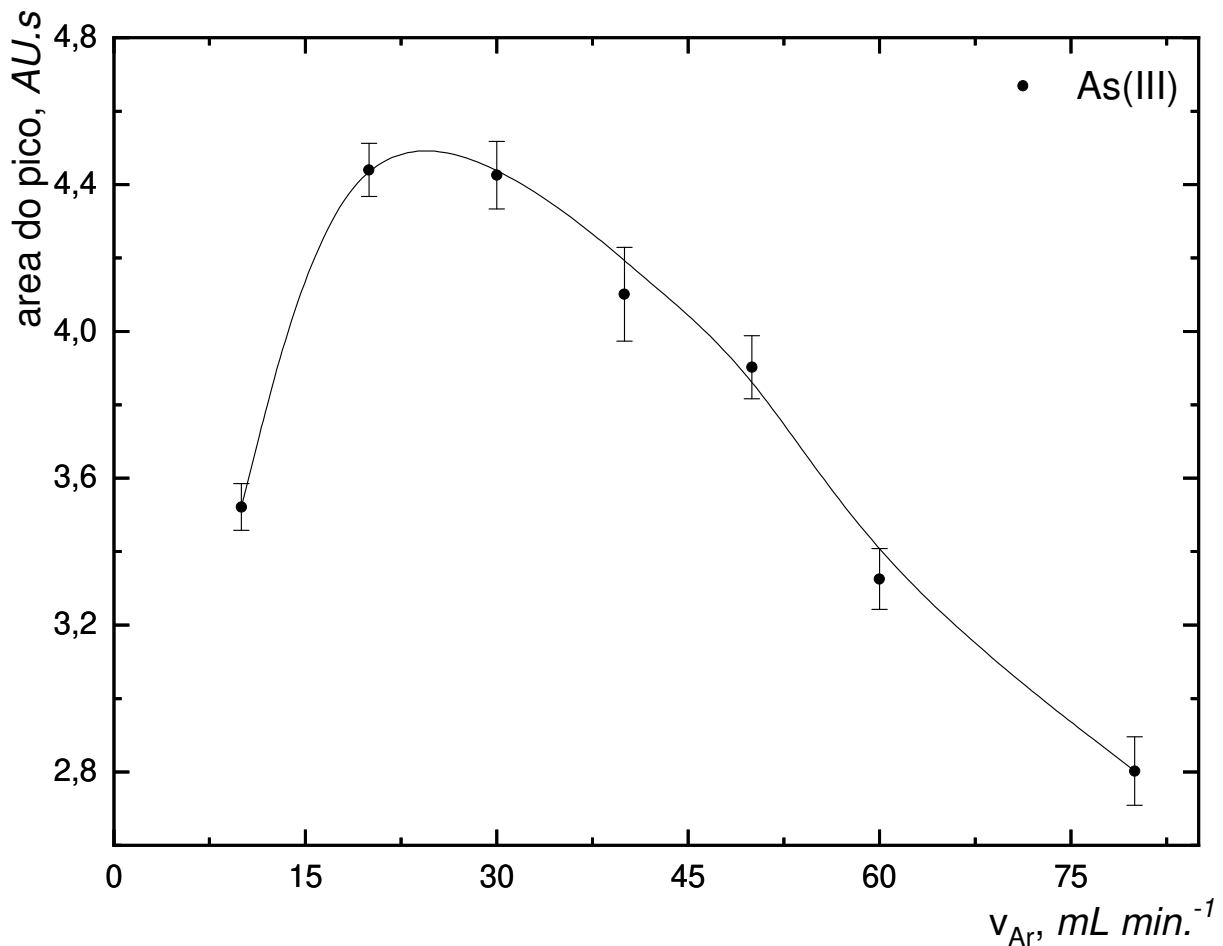
A melhor resposta encontrada foi na condição de concentração ácida da fase móvel de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ (aproximadamente 10%). Em todos os outros ensaios com ácido acético, propiônico, assim como nas misturas, não foi observado sinal analítico do As (III).

4.1.2. Efeito da vazão do gás de arraste (Ar)

Experimentalmente, é conhecida necessidade da introdução de uma vazão de gás de arraste inerte para que a liberação das espécies voláteis de arsênio seja efetiva e também auxiliar empurrando o leito do fluxo contínuo pela válvula de injeção de maneira que se evite alargamento de picos. Somados, esses fatores contribuem para o transporte quantitativo das espécies voláteis geradas na reação para o atomizador.

Foi estudada a variação da vazão de gás de arraste em função da resposta de sinal da solução de arsênio trivalente (na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$) conforme observado na Figura 09.

Figura 10: Influência da variação da vazão do gás de arraste (Ar) no sinal analítico.



$Vazão_{H_2} = 30 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{OMF} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{inj} = 100 \mu\text{L}$; $t_{am} = 950^\circ\text{C}$;
 Concentração_{HCOOH} (v/v) = 10 %; $c_{As(III)} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$; $P = 6 \text{ W}$

Observou-se uma significativa influência da vazão do gás de arraste não apenas no transporte ou na separação entre o gás formado e a solução, mas também na reação fotoquímica e na medida do sinal analítico. Em vazões baixas de argônio observamos grande instabilidade da linha de base e rápido decréscimo do sinal analítico, provavelmente pela difusão de oxigênio atmosférico nos arredores do forno de quartzo ocasionado insuficiência do argônio no sistema.

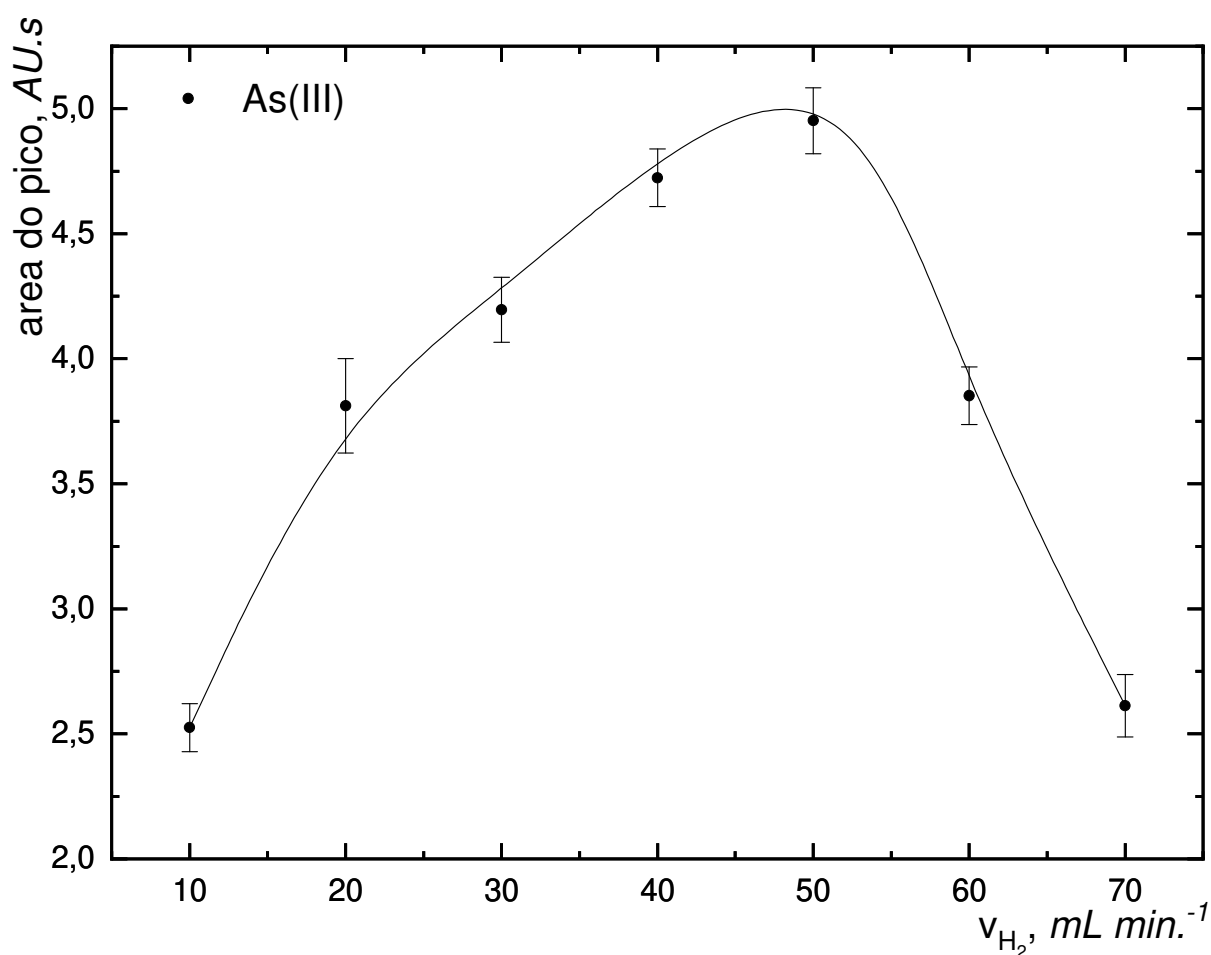
Foi determinado experimentalmente que a melhor condição de vazão de gás de arraste é a de 25 mL min^{-1} e a partir desta informação selecionamos essa condição de vazão para todos os experimentos seguintes.

4.1.3. Efeito da vazão do gás de reação (H_2)

A presença de radicais hidrogênio é fundamental para que a reação fotoquímica ocorra e as espécies voláteis de arsênio sejam geradas assim como atomizadas apropriadamente.

Portanto, investigou-se qual a influência da variação da vazão do gás hidrogênio na resposta de absorção atômica das espécies voláteis de arsênio no intervalo de vazão entre 10 mL min^{-1} até 70 mL min^{-1} e observou-se inicialmente que a intensidade do sinal aumentava paulatinamente com o aumento da vazão até um patamar e logo em seguida caía novamente de maneira rápida. O máximo de intensidade de sinal analítico foi observado em uma vazão de 50 mL min^{-1} (Figura 10).

Figura 11: Influência da variação da vazão do gás de reação (H_2) no sinal analítico.



$Vazão_{Ar} = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{MF} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{inj} = 100 \mu\text{L}$; $t_{atm} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$;
 Concentração $_{HCOOH} (v/v) = 10 \%$; $c_{As(III)} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$; $P = 6 \text{ W}$

O excesso de hidrogênio dentro do atomizador pode interferir na diminuição do sinal pois pode reagir com oxigênio atmosférico nas saídas laterais do forno de quartzo, formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) assim como água que podem interferir nas condições de atomização.

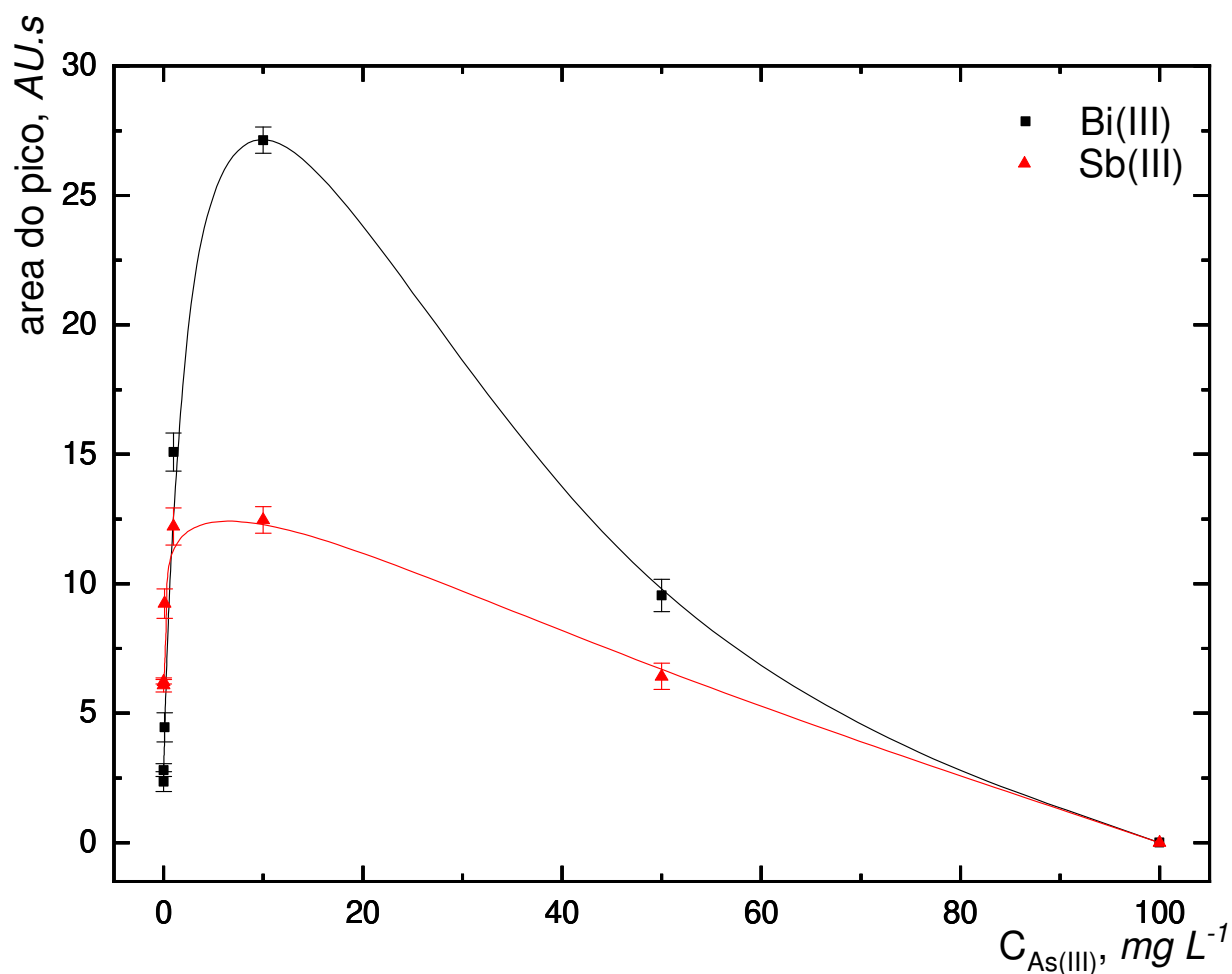
4.1.4 Bismuto como modificador químico

Em experimentos preliminares focados no possível efeito da matriz sobre a geração fotoquímica de compostos voláteis de arsênio por UV, Linhart e colaboradores encontraram dois modificadores de reação possíveis: Bi(III) e Sb(III).

A presença de ambos os cátions aumentou significativamente o sinal analítico do As(III). Porém, não foram efetuados experimentos que avaliassem a resposta do sinal analítico do arsênio em função da concentração destes elementos.

Testou-se então diferentes concentrações de soluções destes elementos e demonstrou-se que Bi(III) é um modificador de reação muito melhor em comparação com Sb(III), como pode ser observado na Figura 11.

Ainda não é compreendido como a presença destes elementos altera tanto o sinal analítico do As(III) e mais investigações são necessárias para explicar esta observação. Para um modificador químico adequado, Bi(III) foi selecionado a uma concentração de 10 mg L⁻¹.

Figura 12: Comparação dos modificadores Bi(III) e Sb(III).

$Vazão_{Ar} = 25 mL min^{-1}$; $Vazão_{H_2} = 50 mL min^{-1}$; $Vazão_{OMF} = 1 mL min^{-1}$; $V_{vz} = 100 \mu L$;
 $t_{atm} = 950 \text{ }^{\circ}C$; $Concentração_{HCOOH} (v/v) = 10 \%$; $c_{As(III)} = 500 \mu g L^{-1}$; $P = 6 W$; $l = 1 m$

Uma ressalva importante a se destacar é que antes de se iniciar os trabalhos com os testes de modificação química todo o aparato é lavado com ácido nítrico concentrado, seguido de uma segunda lavagem com ácido fluorídrico e por fim uma longa lavagem com água. A modificação química foi efetuada com a passagem de uma solução de Bi(III) na concentração de $10 mg L^{-1}$ por todo o aparato em uma vazão de $1 mL \cdot min^{-1}$ antes de iniciar os experimentos.

Esse tipo de modificação do sistema sustenta os sinais analíticos em patamares superiores pelo dia todo de trabalho (cerca de seis horas), sendo necessária a ativação com Bi (III) no próximo dia novamente.

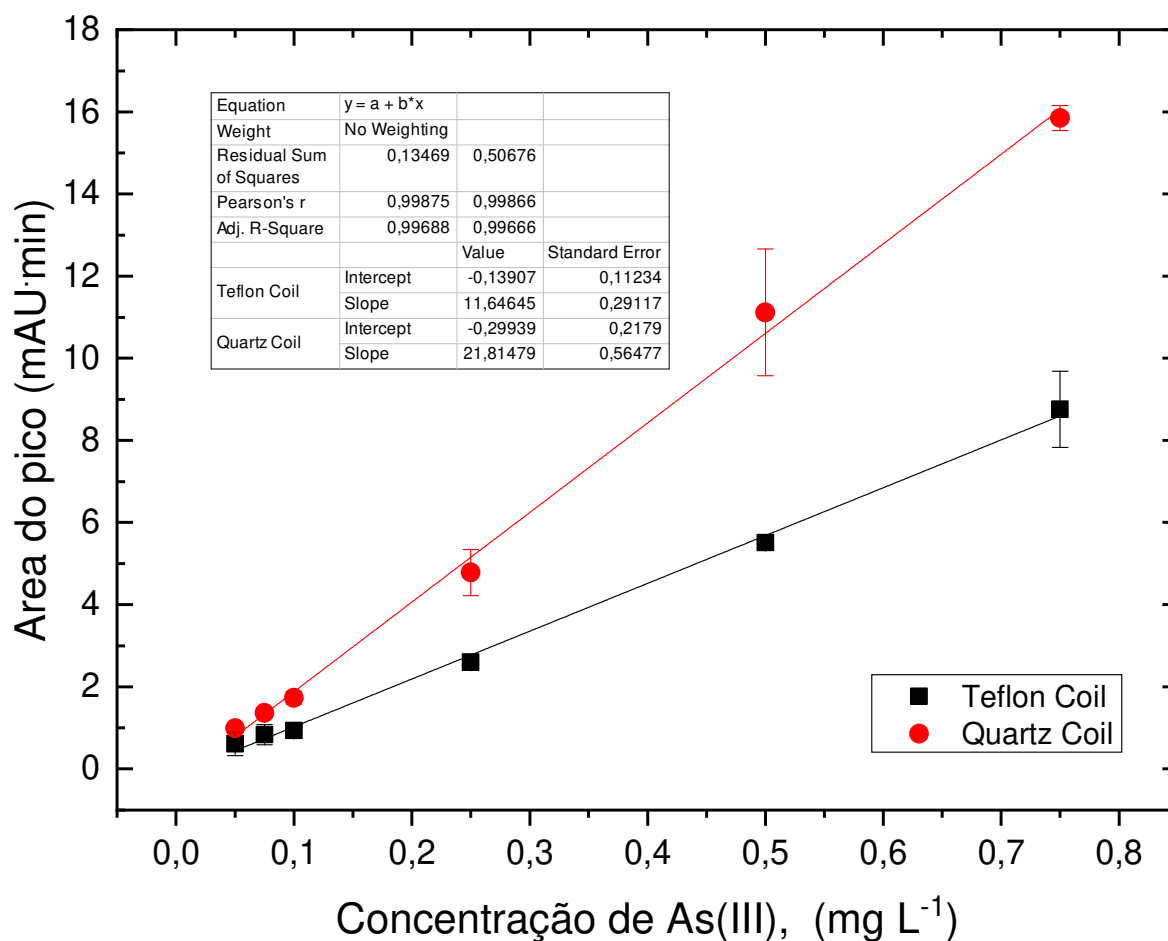
Outras abordagens e formas de se trabalhar com a modificação química serão abordados e discutidos com maiores detalhes adiante.

4.1.5 Material da bobina de reação

Dois tipos de materiais de bobina foram testados: Teflon e tubo de quartzo. Ambas as bobinas de reação foram dimensionalmente semelhantes para facilitar a comparação de sua influência na geração de compostos voláteis de arsênio. O quartzo tem maior permeabilidade à radiação UV que o Teflon, enquanto que o Teflon, por sua vez, é de mais fácil manipulação.

Na Figura 12, pode-se observar claramente a influência do material da bobina de reação na curva analítica de As (III). Observando os resultados, percebe-se que a sensibilidade alcançada na bobina de reação construída de quartzo foi aproximadamente duas vezes maior que a da mesma bobina de Teflon.

Figura 13: Curvas analíticas levantadas com bobinas de teflon e quartzo.



$Vazão_{Ar} = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{H_2} = 50 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{FM} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{inj} = 100 \mu\text{L}$;
 $t_{tam} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$; $Concentração_{HCOOH} (v/v) = 10 \%$; $P = 20 \text{ W}$ (sem modificação química)

Entretanto, outros parâmetros podem influenciar a resposta (e por consequência a sensibilidade) do sistema. Para obtermos as melhores condições globais da técnica de FIA-UV-PVG/QT-AAS trabalhamos em um planejamento fatorial dos experimentos detalhada a seguir.

4.1.6 Planejamento Fatorial 2⁴

Entende-se que, para a avaliação das va de gases, optou-se por utilizar uma avaliação estatística univariada e não poderíamos entender se há ou não influências de interações entre variáveis. Neste contexto, não há problemas nesta opção, já que para o início do trabalho as perguntas diretas sobre qual fator influencia diretamente a UV-PGV tiveram como ponto de partida um pensamento univariado.

É válido destacar também que a idéia do planejamento surgiu em uma etapa do trabalho posterior ao início da investigação, com o amadurecimento das observações e novas perguntas, sempre com o objetivo de conhecer melhor quais variáveis são mais relevantes para o sistema.

Foi utilizada uma ferramenta estatística muito importante para auxiliar na compreensão do funcionamento do sistema e como as variáveis influenciariam na resposta: o planejamento fatorial.

Com o emprego do planejamento fatorial, podemos com um número reduzido de experimentos endender qual seria a condição de trabalho ideal do sistema de FIA-UV-PVG/QT-AAS e poder aplicar essa condição na determinação de amostras reais e também testar o potencial para a especiação química, acoplando o foto-reator na saída de um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC).

Foram avaliadas no planejamento as respostas médias de três repetições de cada experimento, organizado de maneira aleatória, com variações em dois níveis (+ e -) de quatro variáveis (potência da lâmpada, material da bobina, comprimento da bobina e vazão de fase móvel) Tabela 01.

Tabela 01: Variáveis testadas no planejamento fatorial em dois níveis

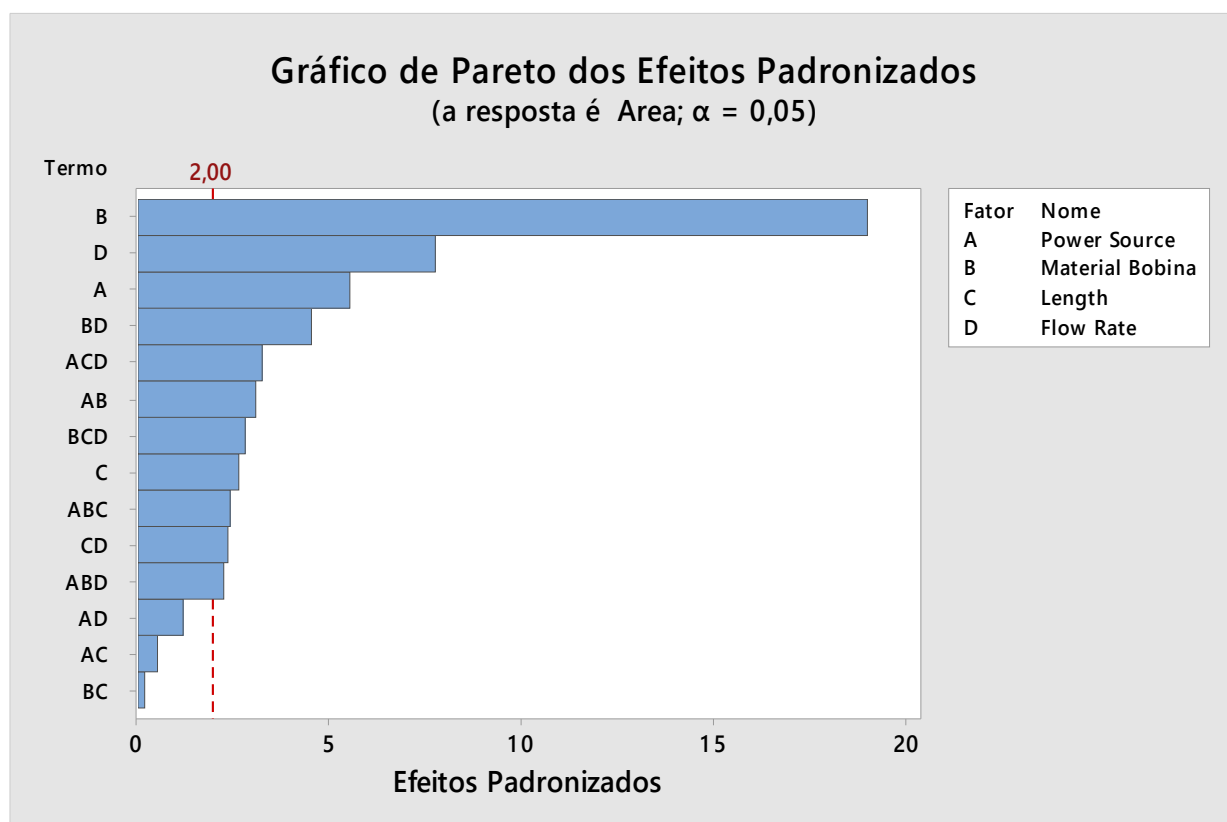
Variável (unidade)	Nível menor (-)	Nível maior (+)
Potência da lâmpada (W)	6	20
Material da Bobina	teflon	quartzo
Comprimento da bobina (m)	0,5	1,0
Vazão da fase móvel (mL min ⁻¹)	1,0	3,0

Foram utilizadas as vazões de gases, concentração do ácido fórmico e condição da modificação química previamente testadas de acordo com a tabela 1.

Tabela 02: Parâmetros experimentais usados no planejamento fatorial

Parâmetro (unidade)	Valor utilizado
Concentração de HCOOH (v/v) (%)	10
Vazão de H ₂ (ml min ⁻¹)	50
Vazão de Argônio, (ml min ⁻¹)	25
Volume do loop de injeção (µL)	100
Temperatura de Atomização (°C)	950
Concetração de modificador químico (mg·L ⁻¹)	10

Os resultados obtidos nos experimentos confirmaram que o maior efeito na resposta é influenciado pelo material da bobina (Figura 13), sendo que a resposta empregando bobinas de quartzo é muito melhor em comparação com boninas de teflon. Esse fato era esperado e pode ser explicado pela diferença de transmitância da radiação ultravioleta necessária para que a reação de fotogeração de compostos voláteis ocorra.

Figura 14: Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados e interação entre efeitos

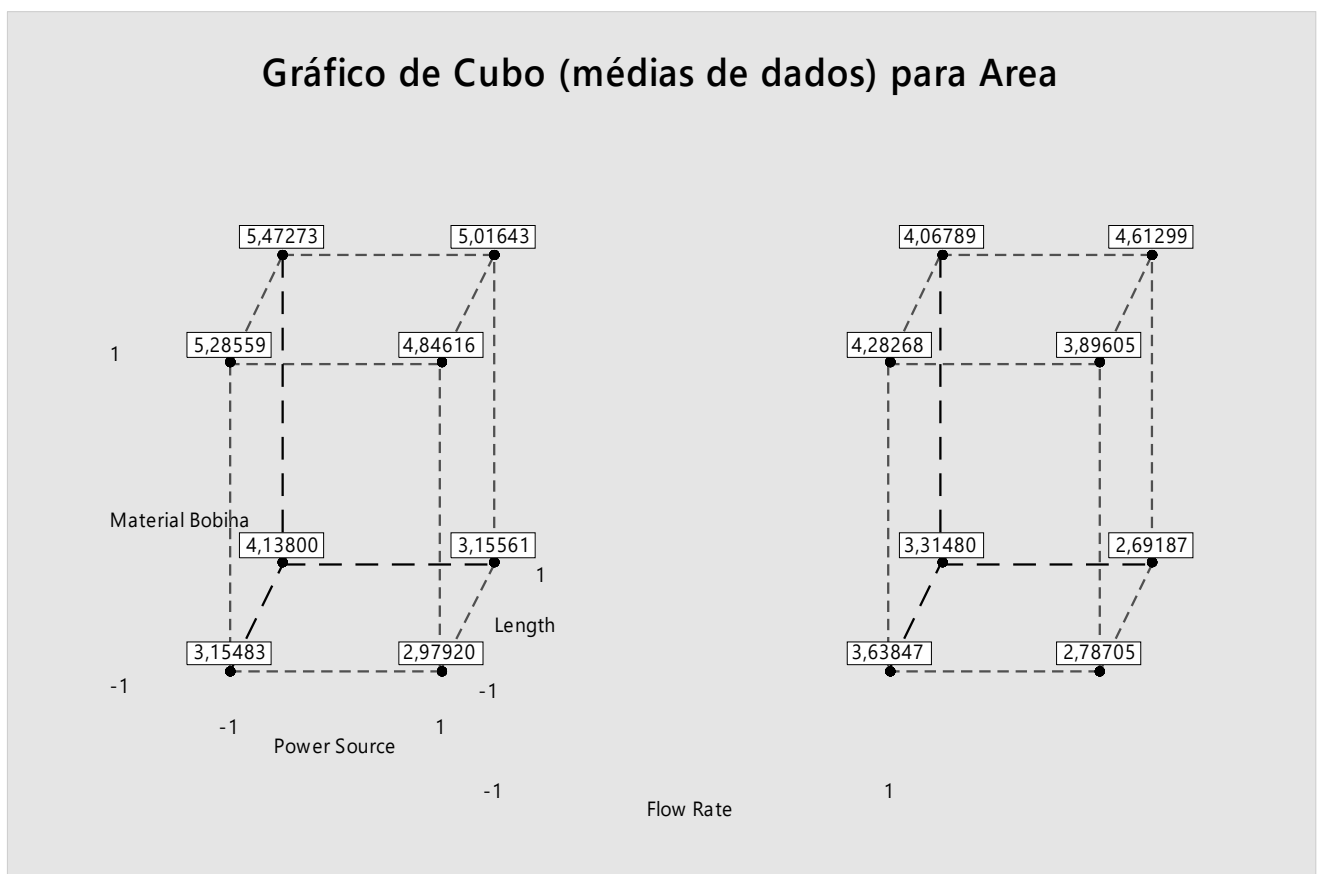
O segundo efeito mais significativo nos surpreendeu, pois não era esperado tanto quando a influência do material da bobina e foi a vazão de fase móvel. No gráfico de

Pareto, podemos observar os efeitos principais padronizados assim como a interação entre efeitos.

Das interações entre dois efeitos, destaca-se a interação entre material utilizado associado com vazão, reforçando nossas observações empíricas onde observamos que as melhores respostas eram quando usávamos bobina de quartzo em vazões mais baixas de fase móvel.

Influência entre a associação de três efeitos na resposta foram menores, porém ainda assim notável com destaque para a associação entre potência da lâmpada, comprimento e vazão de fase móvel. Uma maneira interessante de avaliar e detectar a melhor condição de trabalho foi através da interpretação do gráfico de cubo (Figura 14) onde é possível verificar qual é a melhor condição instrumental para a obtenção de maiores respostas de área.

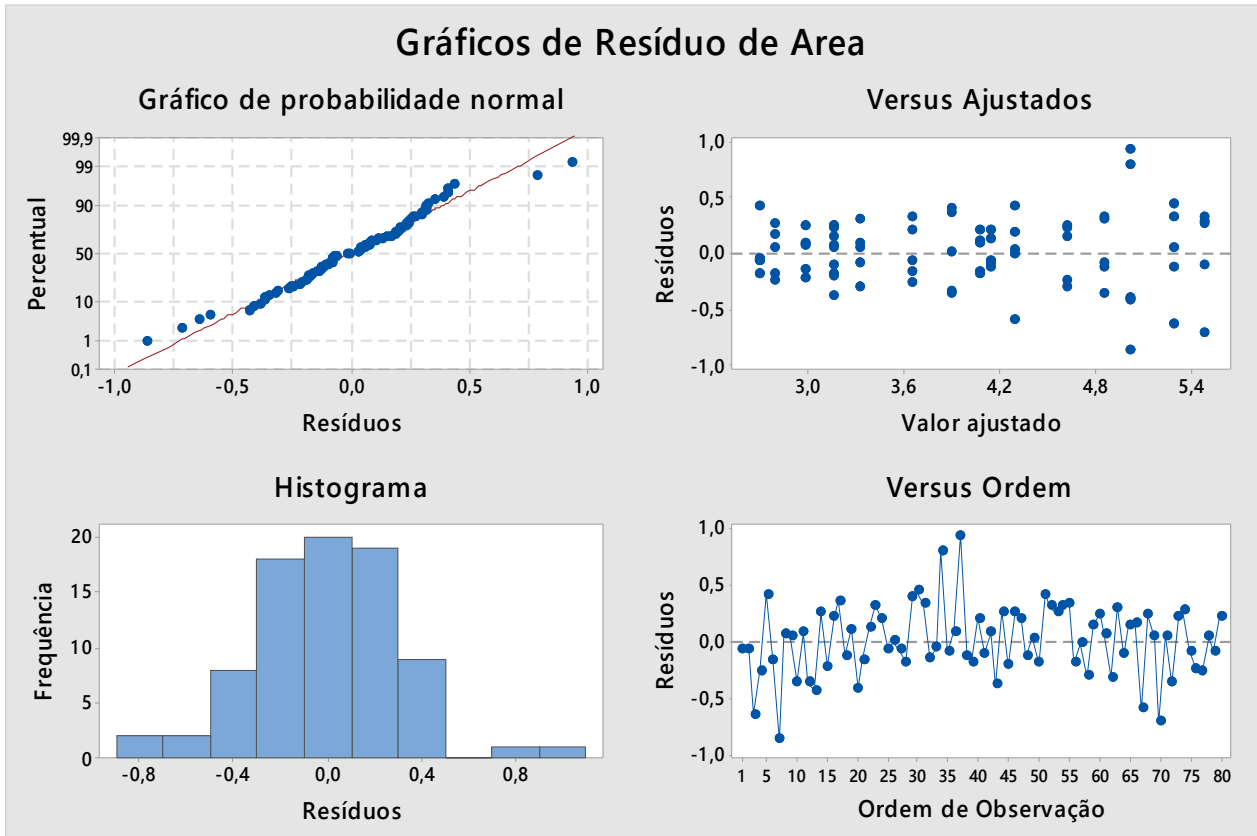
Figura 15: Gráfico de Cubo (valores de área são a média de cinco medidas)



Foi observado que as melhores condições de trabalho são quando empregamos menor vazão de ácido fórmico de (1 mL min^{-1}), maior bobina (1 metro), material quartzo e reator com menor potência da lâmpada (6 W).

Para a certificação de que modelo de planejamento fatorial empregado foi apropriado e se temos uma qualidade dos resultados obtidos, utilizamos o gráfico de resíduos da resposta avaliada (área), conforme observado na figura 15.

Figura 16: Gráficos de resíduos de áreas



Com o histograma de resíduos, pode-se determinar se os dados são assimétricos ou se contém pontos fora dos padrões da curva (outliers).

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos ajuda a verificar a pressuposição de que os resíduos são distribuídos normalmente.

Já o gráfico de resíduos versus ajustes foi utilizado para verificar a pressuposição de que os resíduos possuem variância constante.

Por último e não menos importante, o gráfico de resíduos versus ordem foi utilizado para verificar a pressuposição de que os resíduos não são correlacionados.

A avaliação em conjunto destes dados permite a conclusão de que o planejamento escolhido para avaliar estes experimentos está apropriado.

Após a conclusão dos experimentos e avaliação detalhada dos resultados obtidos, podemos organizar na tabela 02 as melhores condições experimentais globais do aparato montado para a fotogeração de compostos voláteis de As (III).

Tabela 03: Condições ótimas para a geração de compostos voláteis de arsênio (III) por FIA-UV-PVG/QFAAS

Parâmetro (unidade)	Valor Ótimo
Vazão de argônio (mL min ⁻¹)	25
Vazão de hidrogênio (mL min ⁻¹)	50
Volume de Injeção (µL)	100
Temperatura do atomizador (°C)	950
Concentração modificador químico Bi(III) (mg L ⁻¹)	10
Vazão da solução da fase móvel HCOOH (mL min ⁻¹)	1
comprimento da bobina de reação (tubo de quartzo) (m)	1
Potência da lâmpada de Hg (W)	6
Concentração da solução de HCOOH (v/v) (%)	10

4.1.7 Observações relevantes acerca da modificação com Bi (III)

Durante a investigação das condições ótimas de trabalho, observou-se que a modificação química poderia ter duas diferentes abordagens:

- passando-se a solução de Bi(III) 10 mg L^{-1} pelo sistema antes de se iniciar os experimentos (off-line). Desta maneira, o sinal permanece estável e os resultados reproduzíveis por todo o dia de trabalho.

- adicionando Bi (III) na concentração de 10 mg L^{-1} na fase móvel de ácido fórmico (on-line). Nessa abordagem observou-se que os patamares de sinal eram superiores.

Após essas observações, foram preparados alguns experimentos e três abordagens foram escolhidas para comparações:

- 1) Sem qualquer presença de Bi (III)
- 2) Após ativação de Bi (III)
- 3) Na presença de Bi (III) na fase móvel de ácido fórmico

A primeira abordagem foi realizada lavando completamente todo o aparelho com ácido nítrico concentrado e ácido fluorídrico, seguindo-se a medição do sinal As (III) apenas com ácido fórmico como reagente fotoquímico, conforme os trabalhos descritos na literatura.

No segundo caso, o aparelho foi lavado com uma solução 10 mg L^{-1} de Bi (III) em 10% (v / v) de HCOOH durante dez minutos e o sinal de As foi então medido.

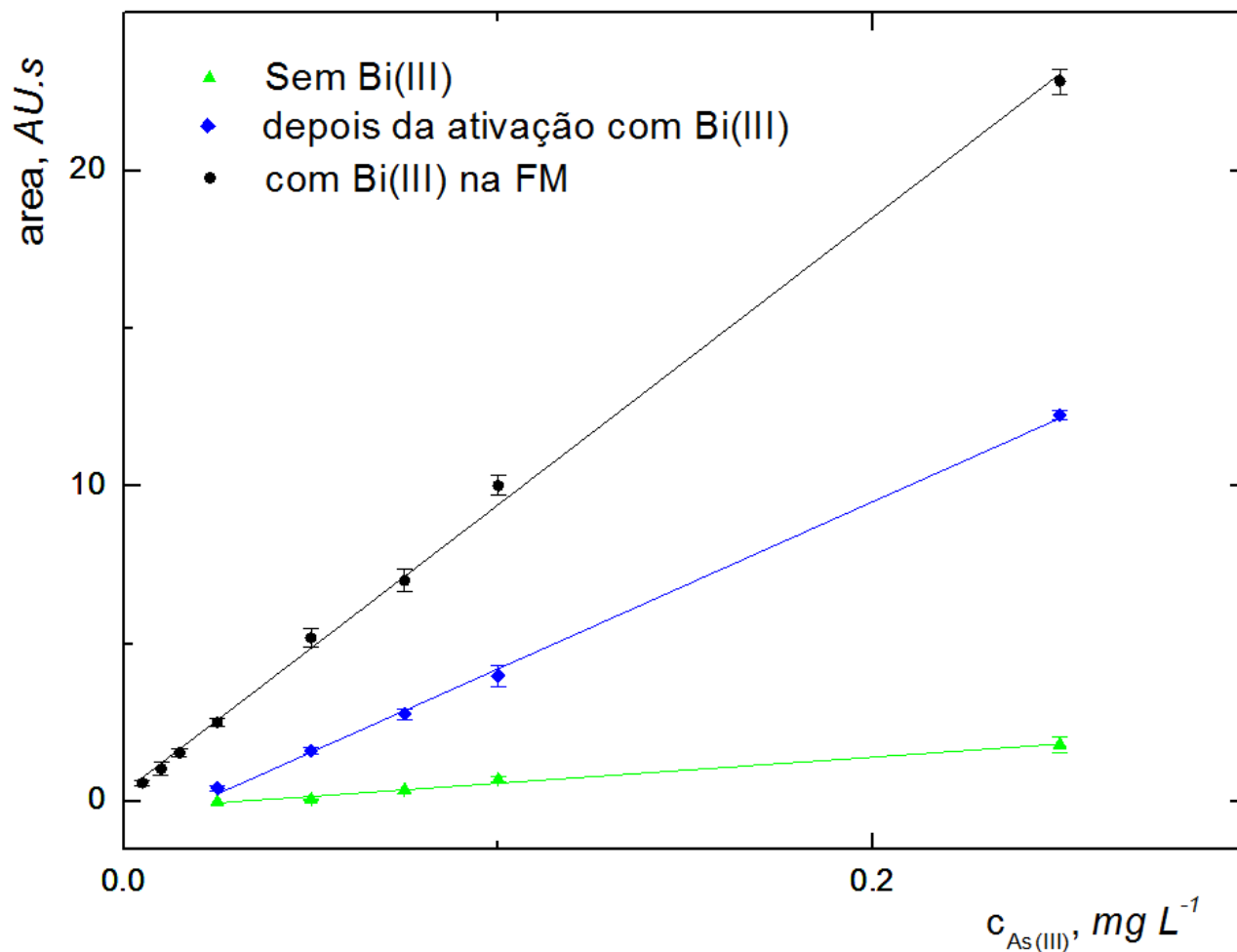
Observou-se que após a ativação, a sensibilidade do método analítico aumentou aproximadamente cinco vezes. Tais modificações do dispositivo foram estáveis ao longo do dia de medição, ou seja, aproximadamente 6 horas.

No dia seguinte observou-se alguma oscilação com posterior queda do sinal, então a ativação teve que ser repetida.

A última abordagem consistiu em repetir o experimento na presença de Bi (III) a uma concentração de 10 mg L^{-1} em ácido fórmico a 10% (v / v) ao longo da medição. Desta vez, a sensibilidade do método analítico melhorou aproximadamente 11 vezes em comparação com o método sem a adição de Bi (III). Portanto, este método de uso do modificador químico provou ser o mais adequado.

Dependências na resposta do sinal analítico de As (III) com diferentes abordagens no uso de modificador químico estão ilustradas na Figura 16. Os resultados foram obtidos empregando as condições ótimas listadas na tabela 2.

Figura 17: Influência do modificador químico na resposta do As (III)



$Vazão_{Ar} = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{H_2} = 50 \text{ mL min}^{-1}$; $Vazão_{FM} = 1 \text{ mL min}^{-1}$; $V_{inj} = 100 \text{ } \mu\text{L}$;
 $t_{atm} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$; $Concentração_{HCOOH} (v/v) = 10 \%$; $P = 6 \text{ W}$; $I_{bobina} = 1 \text{ m}$

A tabela 3 ilustra as diferentes figuras de mérito dos experimentos testando bismuto como modificador químico.

Tabela 04: Figuras de mérito

Parametro (unidade)	Sem Bi(III)	Após ativação com Bi(III)	Bi(III) na Fase Móvel HCOOH 10%
Coeff. Angular	8.298	52.926	90.996
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	28	5,3	2,9
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	93	18	9,7
Repetibilidade (%)	14	11	8,2
Coefficiente de Correlação	0,984	0,998	0,998

4.1.8 Especificação química de arsênio

Estudou-se a possibilidade de empregar a técnica de FIA-UV-PGV/QT-AAS na determinação de outras espécies de arsênio, tais como: arsênio pentavalente (As V), dimetilarsênio (DMAs) e monometilarsênio (MMAs).

O sucesso na determinação de diferentes espécies de arsênio no mesmo método através da técnica de injeção em fluxo (FIA) abre muitas possibilidades no campo da especiação química.

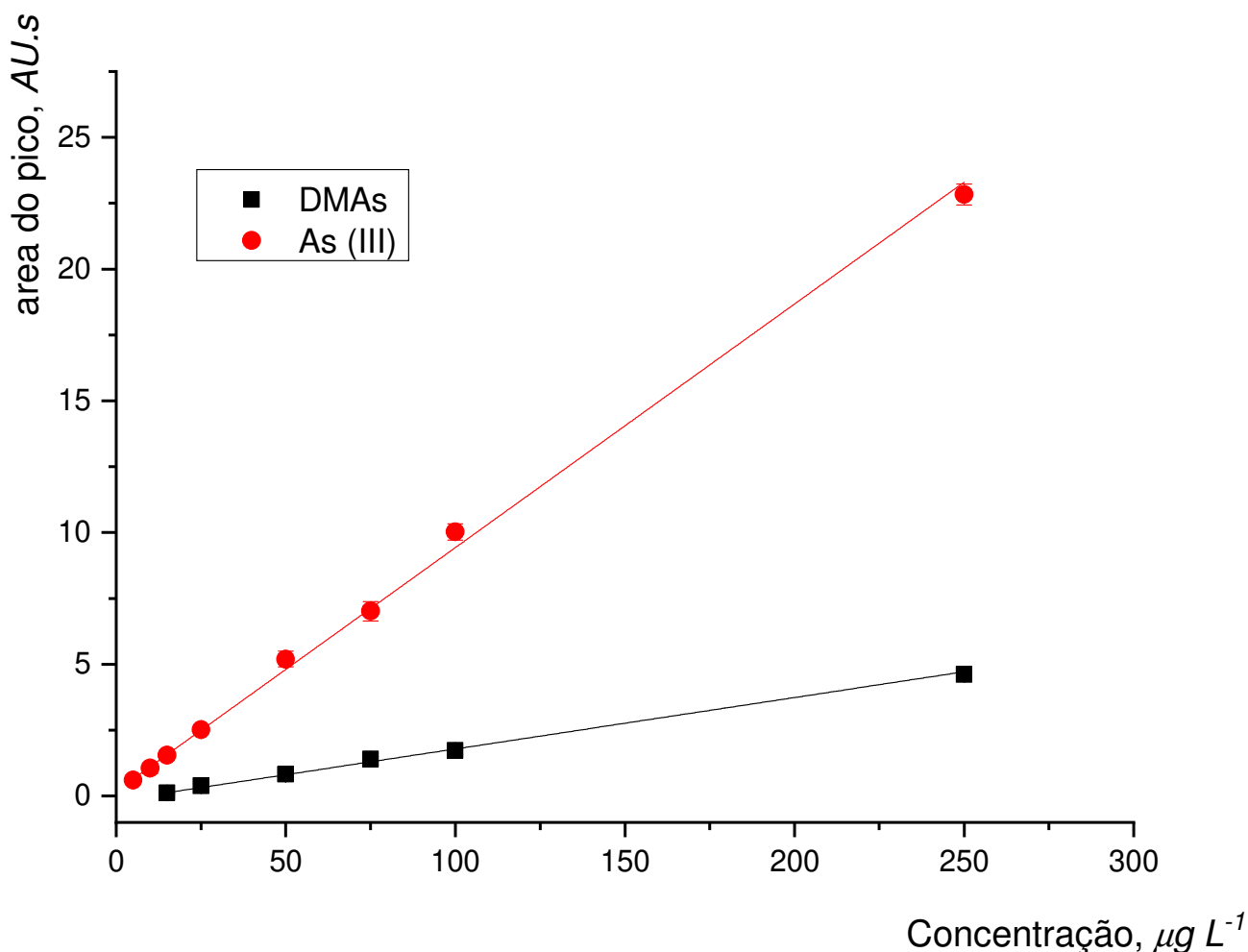
De fato, o procedimento de FIA-UV-PGV/QT-AAS desenvolvido tem muitas características compatíveis com cromatografia líquida de alta eficiência, como por exemplo:

- Baixos volumes de injeção: o método foi otimizado para poder trabalhar com 100 μ L de volume de injeção. Este fato pode ser considerado uma vitória quando comparado com a geração de hidretos que por muitas vezes requer grandes volumes de injeção (maiores que 1,0 mL);
- Compatibilidade do meio reacional (ácido fórmico 10%) com sistemas de HPLC convencionais;
- Vazão necessária testada está dentro da faixa possível de trabalho para sistemas de HPLC analíticos convencionais (1 mL min⁻¹);
- Miniaturização do sistema de fotogeração: com melhores resultados obtidos com lâmpadas de potência de 6 W com 15 cm de comprimento;
- facilidade de operacionalização e acoplamento com sistema de Absorção Atômica, ICP-OES ou até mesmo ICP-MS

Um fato interessante foi que somente para o Dimetilarsênio (DMAs) se obteve alguma resposta. Para o arsênio pentavalente As (V) e monometilarsênio MMAs não foi observado sinal analítico algum, sugerindo a necessidade de algum procedimento preliminar de pré-redução assim como se faz para a geração de hidretos ou até mesmo procedimentos de reação pós-coluna quando pensamos em hifenação com HPLC (Clough *et al.*, 2017). Diferentes tentativas de procedimentos de pré-redução foram testados (iodeto de potássio, tiouréia, L-cisteína e misturas).

Na Figura 17, pode-se observar as respostas para DMAs e As (III).

Figura 18: Curvas analíticas para As (III) e DMAs



$Vazão_{Ar} = 25 \text{ mL min}^{-1}$, $Vazão_{H_2} = 50 \text{ mL min}^{-1}$, $Vazão_{MF} = 1 \text{ mL min}^{-1}$, $V_{inj} = 100 \mu\text{l}$, $t_{atm} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ Concentração_{HCOOH} (v/v) = 10 %; $P = 6 \text{ W}$; $I_{bobina} = 1 \text{ m}$; $c_{Bi(III)} = 10 \text{ mg L}^{-1}$

A tabela 04 mostra as figuras de mérito para o As (III) e MMAs obtidos nas condições experimentais ótimas.

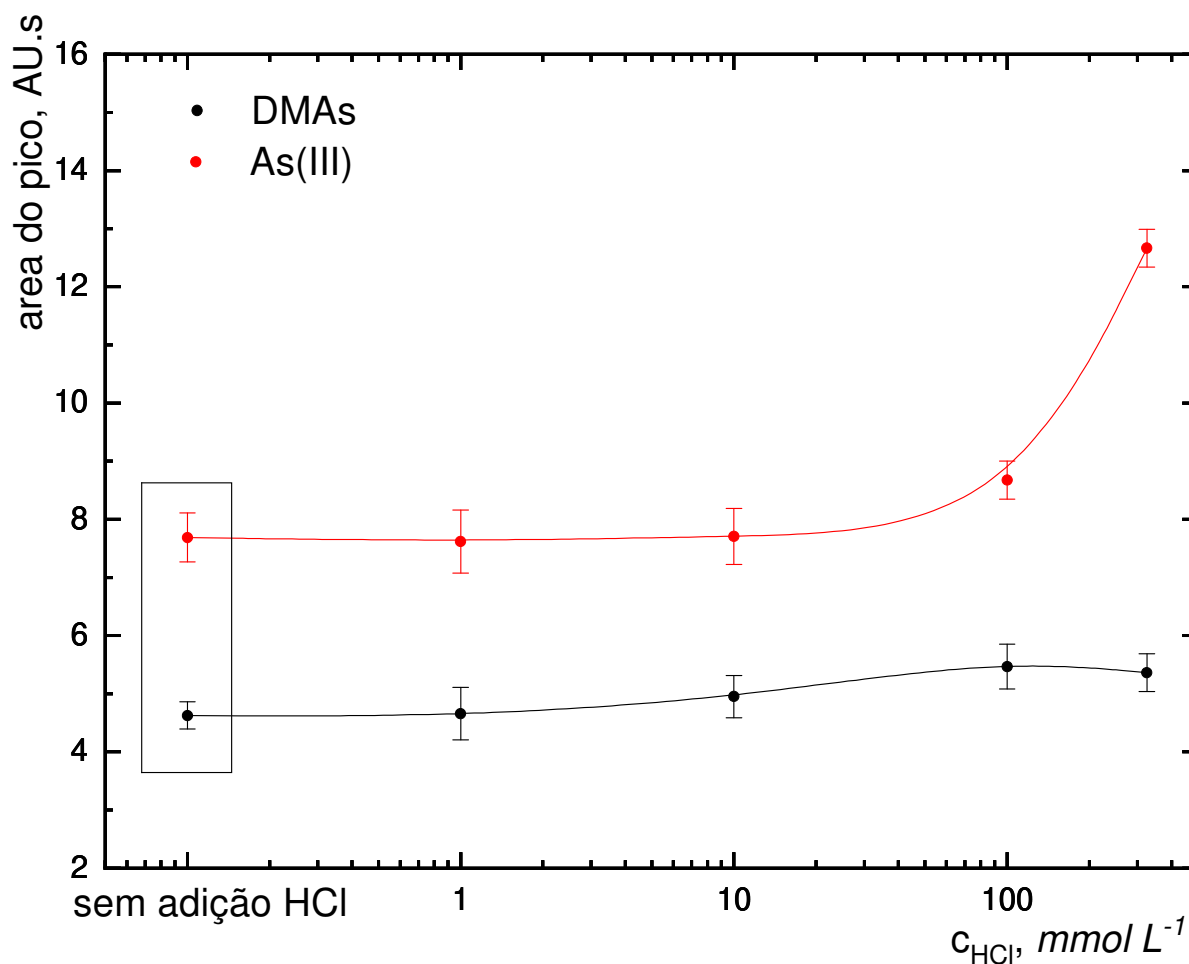
Tabela 05: Figuras de mérito para o As (III) e DMAs

Parametro (unidade)	As(III)	DMAs
Coeff. Angular	90.996	18.910
LOD (µg l ⁻¹)	2,9	14
LOQ (µg l ⁻¹)	9,7	45
Repetibilidade (%)	8,2	9,04
Coeficiente de Correlação	0,998	0,998

4.1.9 Influência de ácidos minerais (HNO₃ e HCl)

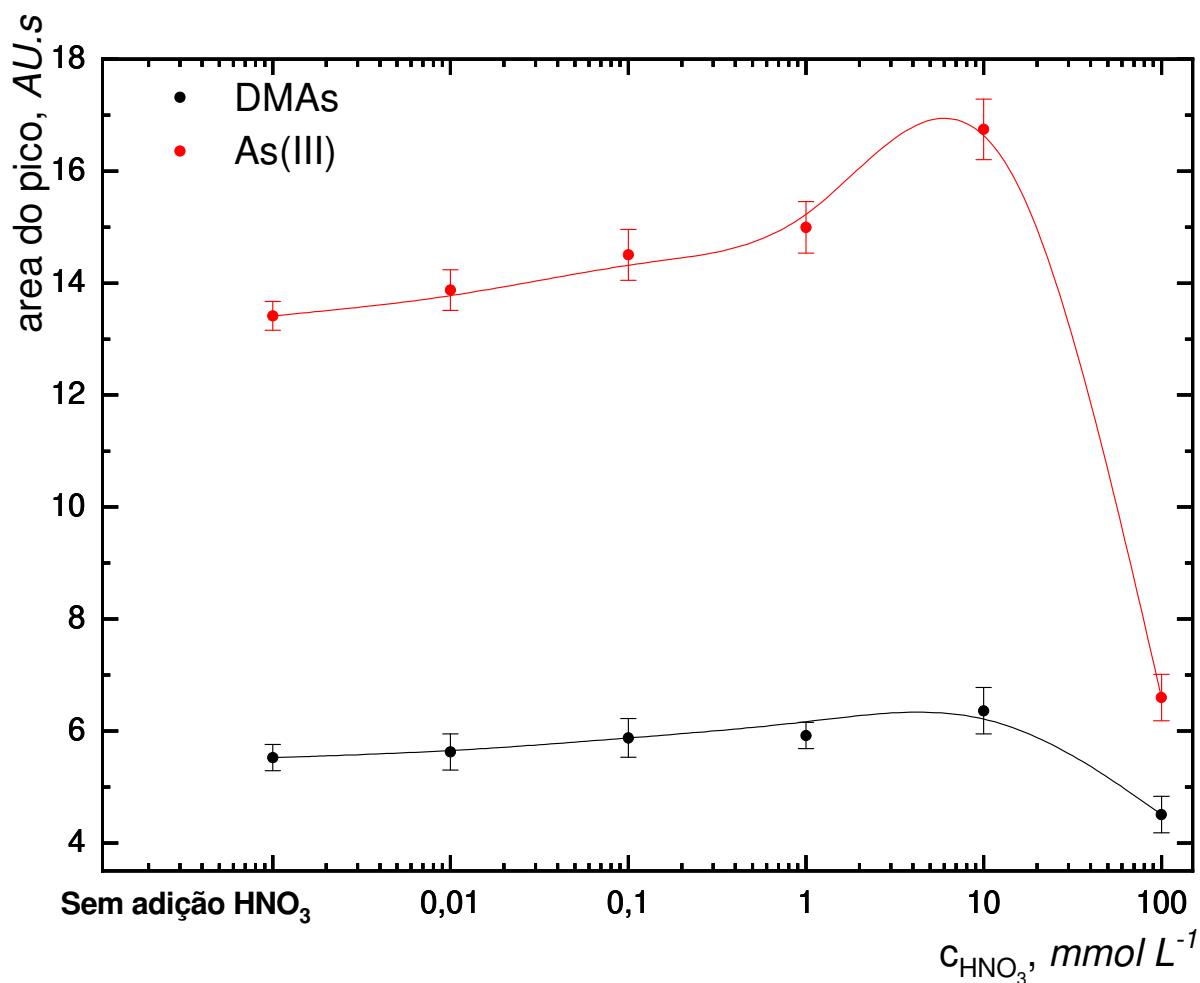
Esta parte do estudo teve como objetivo determinar o efeito da matriz na geração fotoquímica de UV de compostos voláteis de arsênio. A questão era como é a influência dos ácidos mais comuns utilizados nos preparos de amostras mais comuns. Os efeitos do ácido clorídrico e ácido nítrico no sinal analítico do As (III) e DMAs (V) foram examinados e estão ilustrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 19: Influência do HCl no efeito da matriz



Pôde-se observar uma influência positiva na resposta do As (III) com o incremento da concentração de ácido clorídrico na solução. Este efeito é observado também nas determinações de arsênio por geração de hidretos.

A UV-PGV de espécies de arsênio é muito sensível a presença de íons nitrato que tem forte poder supressor do sinal analítico. Entretanto no caso do arsênio, pode ser que a diminuição do sinal também se dê também por causa da rápida oxidação do As(III) para As (V) na presença de HNO₃.

Figura 20: Influência do HNO₃ no efeito da matriz

Tais informações são de extrema relevância para se propor estratégias de preparo de amostras compatíveis com a técnica. Ainda há muito o que se explorar e descobrir sobre este campo novo que está se abrindo na espectrometria atômica. Os experimentos com a FIA-UV-PGV/QT-AAS foram todos propostos pelo doutorando Thiago Gianeti e executados nas dependências do laboratório de espectrometria atômica do departamento de química da Charles University de Praga sob a supervisão do Dr. Václav Červený.

4.2 Nebulizador de malha oscilante

Os trabalhos com o nebulizador de malha oscilante tinham um agravante de complicação no início do estudo que foi a limitação orçamentária a fim de poder montar e

executar os experimentos da maneira como gostaríamos, além, é claro, de não haver sequer uma única referência na literatura que pudéssemos usar como guia para nortear os caminhos que deveríamos tomar nos experimentos.

O dispositivo (Figura 20) chegou por doação da Aerogen (Galway - Irlanda) e os custos com despesas de importação (impostos e desembaraço aduaneiro), assim como as recargas de gases especiais de argônio e nitrogênio, foram absorvidos com fundos próprios.

Figura 21: Detalhe do nebulizador de malha oscilante e o aparato montado no adaptador para circuitos respiratórios



Foram estudadas diferentes abordagens para o acoplamento direto no tubo injetor na montagem chamada cassete do equipamento de ICP-OES. O aparelho vem equipado com uma unidade controladora que não permite que seja alterada a frequência de oscilação da malha. A frequência padrão que já vem programada é de 128.000 oscilações por segundo e é esta frequência que define a densidade do aerossol formado em função do tempo. O mesmo aparato é mantido por bateria e tem uma autonomia de trabalho sem estar ligado em uma fonte de alimentação elétrica de até 4 horas.

Nos primeiros experimentos, foi feita uma adaptação direta do nebulizador ao tubo injetor com anéis de silicone para vedação do sistema e observamos se o plasma continuaria estável ou se extinguiria com a introdução do aerossol. Para a geração do aerossol em si o nebulizador não requer nenhum tipo de gás de alta pressão. Entretanto é necessário que haja pelo menos uma vazão baixa de gás para empurrar o aerossol produzido pelo nebulizador. Nesse momento, o desenvolvimento do projeto se deparou com um problema: se a quantidade de água introduzida for muito grande o plasma irá ser extinto.

Os equipamentos de ICP-OES comerciais são equipados com dispositivos de segurança que protegem a fonte de RF (radiofrequência) em casos onde a impedância-Z (que é o equivalente a resistência em circuitos de corrente contínua) aumenta muito.

Normalmente isso ocorre quando a carga de solvente no plasma é muito grande e a RF necessita sustentar a estabilidade no plasma com a mesma potência definida no método. Portanto, esta foi a primeira condição de compromisso para a boa operacionalização do sistema nebulizador.

A primeira montagem está ilustrada na Figura 21, a fotografia foi tirada antes do acoplamento com o nebulizador apenas para mostrar os primeiros testes realizados.

Figura 22: Primeira montagem do nebulizador antes do acoplamento



Inicialmente, a mesma vazão de gás foi usado para a nebulização ($0,8 \text{ L min}^{-1}$) e o plasma foi extinto. Diminuindo-se a vazão de gás para $0,2 \text{ L min}^{-1}$, o plasma ficou estável somente enquanto se introduziu água deionizada passando pelo nebulizador.

O próximo passo foi testar a introdução de solução padrão contendo os elementos propostos no estudo e acidificada com HNO_3 a 1%, porém nesse instante o sistema extinguiu-se imediatamente.

Observou-se na prática uma informação que a literatura já aponta no fato de que a matriz altera drasticamente as características do aerossol em sistemas de nebulização.

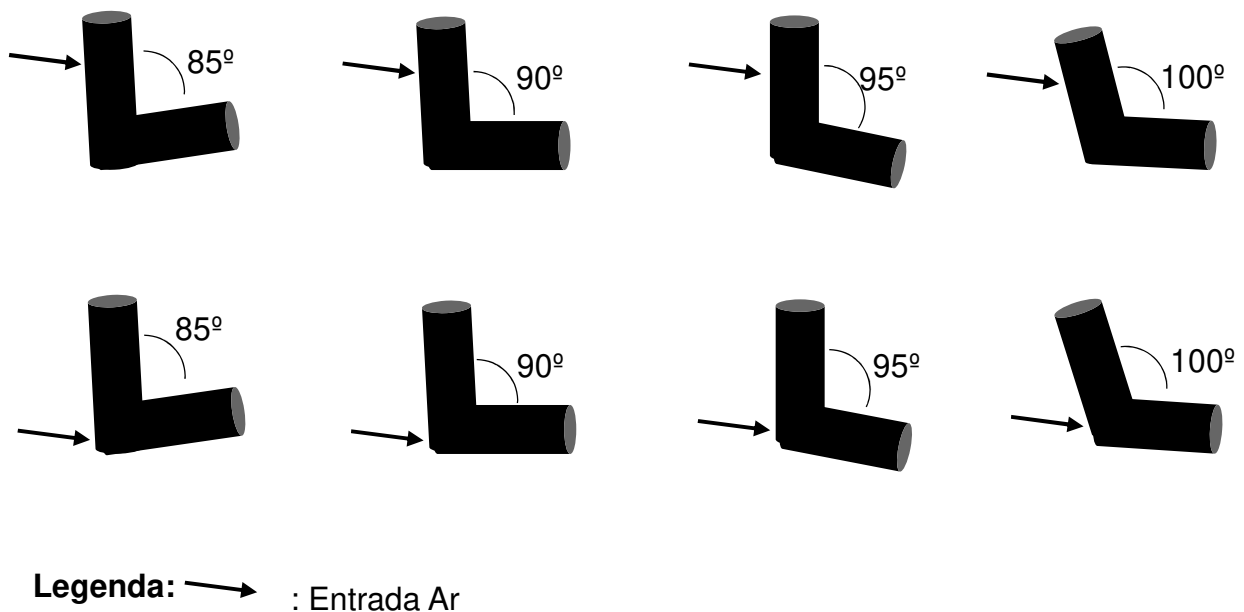
Devido a impossibilidade de se conseguir controlar a quantidade de oscilações por segundo do nebulizador, optou-se em mudar a abordagem e pensou-se em como acoplar o nebulizador em uma câmara ciclônica. Dessa maneira, foi possível diminuir a velocidade do aerossol gerado e a introdução no ICP se daria de maneira mais lenta. No laboratório, construíram-se peças que permitiam esse acoplamento sem vazamento do aerossol a entrada de ar atmosférico pelas laterais. A peça construída foi denominada de "cotovelo".

4.2.1 Acoplamento entre o Nebulizador de Malha Oscilante (NMO) e o ICP

Sucessivas tentativas de montagens foram testadas entre o NMO e o tubo injetor do equipamento de ICP-OES. Várias questões acerca da engenharia do "cotovelo", tais como seu ângulo e geometria de entrada do gás empregado para arrastar o aerossol. Entretanto, com as limitações orçamentárias para o aprofundamento nesta discussão, o trabalho foi desenvolvido empregando-se tubos de polipropileno moldados a quente dentro das dependências do laboratório com ângulos de 85°, 90°, 95° e 100° (Figura 22).

Em cada montagem, testou-se a entrada de gás em diferentes alturas (superior e inferior) e então verificou-se em qual situação haveria o maior transporte de aerossol, sem a extinção do plasma.

Figura 23: Diferentes construções do cotovelo de polipropileno empregadas



A avaliação foi feita com vazão de gás de nebulização variando entre 0,2 - 0,05 L·min⁻¹ (apenas para empurrar o aerossol gerado). As montagens foram testadas e verificou-se se ocorreria a extinção ou manutenção do plasma e as duas únicas que mantinham o plasma estável foram as disposições em 95° do cotovelo com entrada de argônio tanto superior quanto inferior. Então, com esses dois dispositivos que permitem a adaptação do NMO com a câmara ciclônica, os ensaios foram monitorados em relação ao sinal transiente de uma solução com o mix de calibração. As condições otimizadas empregadas no plasma estão descritas na tabela 05.

Tabela 06: Condições operacionais otimizadas empregadas no plasma:

POTÊNCIA (RF)	1400 W
VAZÃO GÁS NEBULIZAÇÃO	0,1 L/min NMO e 0,7 L/min demais nebs
VAZÃO ARGÔNIO	10 L/min
VAZÃO GÁS AUXILIAR	0,5 L/min
TEMPO DE DELAY	5 segundos
TUBO INJETOR	Alumina 2.0 mm
REPLICATAS DE LEITURA	3
CÂMARA DE NEBULIZAÇÃO	Ciclônica
VISUALIZAÇÃO DO PLASMA	axial
PARÂMETRO DE LEITURA	Automático (máximo 5 segundos)
PROCESSAMENTO DO PICO	Área do pico
TIPO DE CALIBRAÇÃO	Linear com intercepto calculado
POSIÇÃO DO CASSETE DA TOCHA	0
RESOLUÇÃO	normal
COMPRIMENTOS DE ONDA (NM)	As: 188.979, As: 193.696, As: 197.197, Cd: 228.802, Cd: 214.440, Cd: 226.502, Cr: 226.502, Cr: 205.560, Cr: 283.563, Co: 228.616, Co: 238.892, Co: 230.786, Ni: 231.604, Ni: 221.648, Ni: 232.003, Pb: 220.353, Pb: 217.000, Pb: 261.418, P: 213.617, P: 214.914, Se: 196.026, Se: 203.985

As duas montagens mostraram diferenças interessantes que podem ser usadas como um artifício para trabalhar a sensibilidade de acordo com as necessidades analíticas, aumentando a introdução do aerossol quando houve necessidade de maior sensibilidade ou diminuindo-se quando não foi preciso.

Empregando um volume de 100 µL das soluções padrão, foi possível levantar curvas analíticas e comparar os resultados com o nebulizador de malha oscilante acoplado através de um cotovelo de 95° a uma câmara ciclônica de nebulização (Figura 23).

Figura 24: Nebulizador de malha oscilante em operação



O método foi investigado para As, Cd, Ni, Cr, Pb, Co, Se e P em pelo menos dois comprimentos de onda para cada elemento.

4.2.2 Resultados Empregando os diferentes tipos de montagens de nebulizadores

Foram testadas diferentes montagens comerciais de nebulizadores + câmara de nebulização para avaliação da resposta de intensidade e/ou sensibilidade:

- 1- Nebulizador GemCone e câmara ciclônica
- 2- Nebulizador Meinhard e câmara cilônica
- 3- Nebulizador cross-flow e câmara Schott
- 4- Nebulizador de malha Oscilante e câmara ciclônica (Figura 17)
- 5- Nebulizador de malha Oscilante e câmara ciclônica com entrada de argônio na parte inferior do cotovelo de adaptação

Os resultados foram obtidos medindo-se entre três e dois comprimentos de onda para cada elemento

Quando comparado com o Nebulizador de Malha Oscilante, a curva analítica dá um salto de angulação e atinge patamares de sensibilidade da ordem de 30 vezes. É importante destacar que há um aproveitamento total da solução introduzida (100 µL), pois o nebulizador de malha oscilante não introduz mais solução no plasma, mas sim de uma maneira mais eficiente.

Trata-se, então, da concepção física de um nebulizador ideal, pois o aerossol introduzido no plasma tem distribuição monomodal de tamanho de partículas, o que favorece o aproveitamento total da solução.

Devido ao fato das gotículas serem muito pequenas (3 µm), não se observou condensação nas paredes da câmara de nebulização e quase toda a nuvem gerada foi introduzida no plasma. As Figuras de 24 a 31 e a tabela 06, nas próximas páginas, ilustram e comparam as curvas obtidas para a mesma solução padrão da nas mesmas condições instrumentais do plasma.

Sabendo-se que tanto os limites de detecção (LOD) quanto os limites de quantificação (LOQ) são grandezas inversamente proporcionais a angulação da curva analítica, temos um reflexo direto da sensibilidade avaliando-se esses parâmetros.

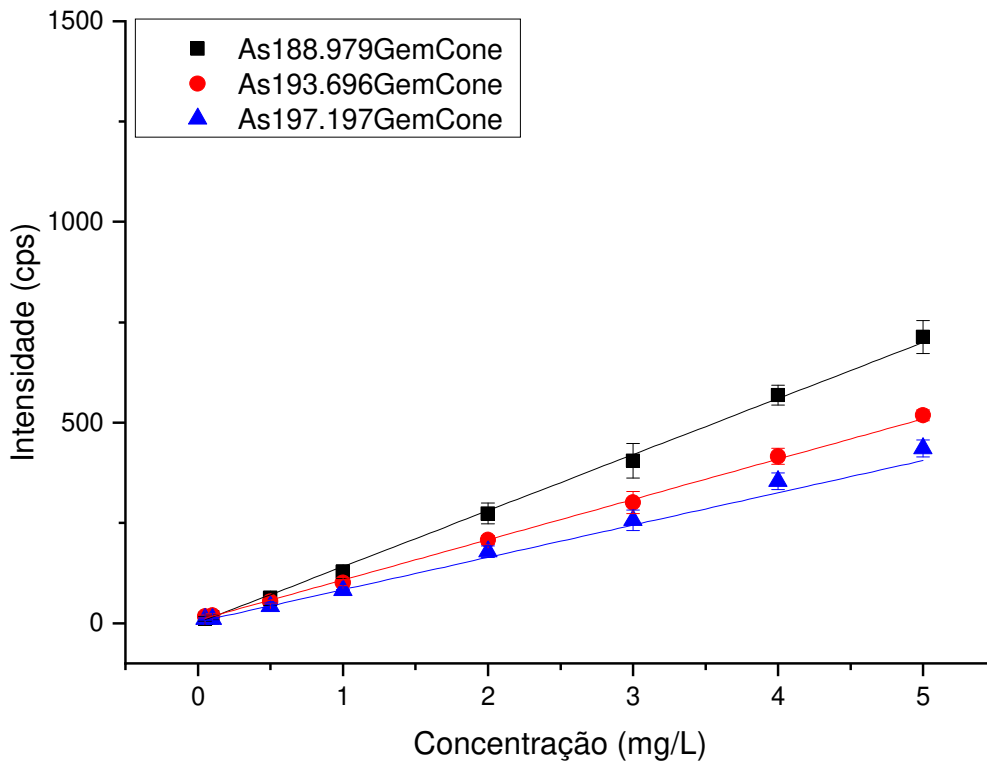
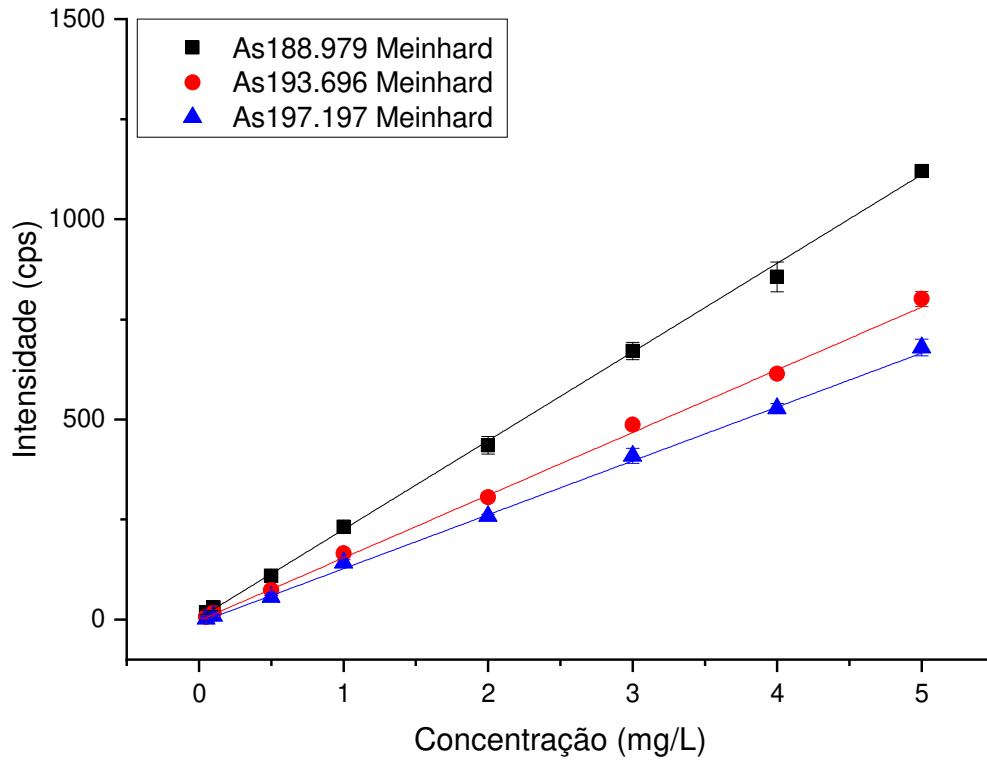
A obtenção destes valores expressa de maneira direta as figuras de mérito que podem ser calculadas a partir das seguintes equações (equações 05 e 06):

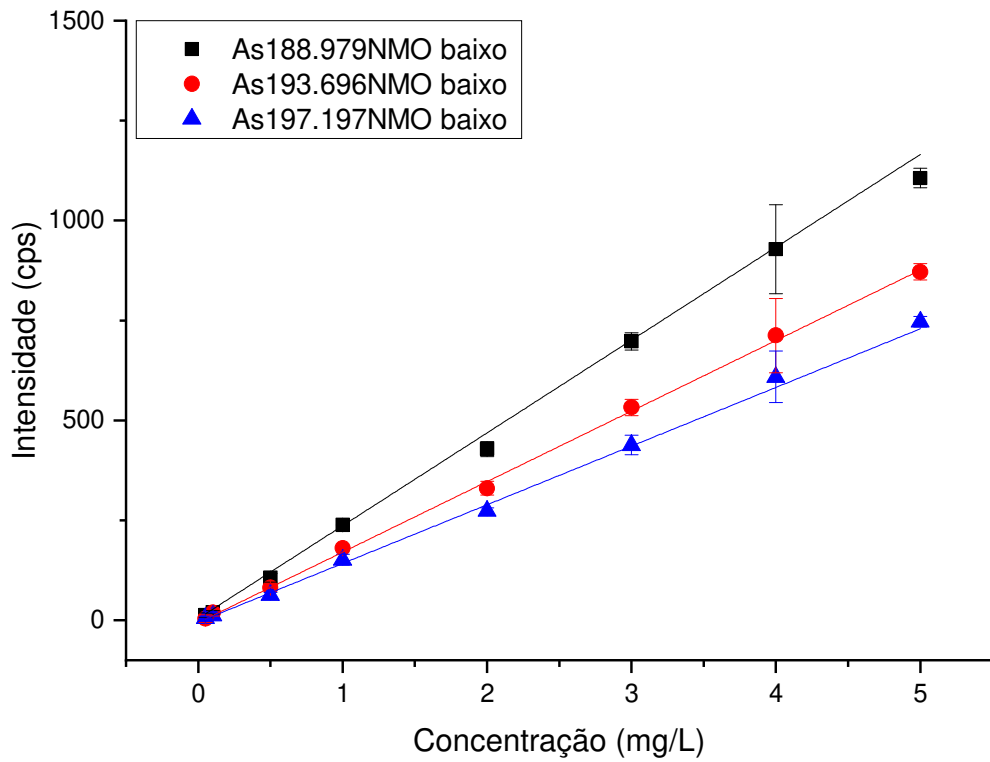
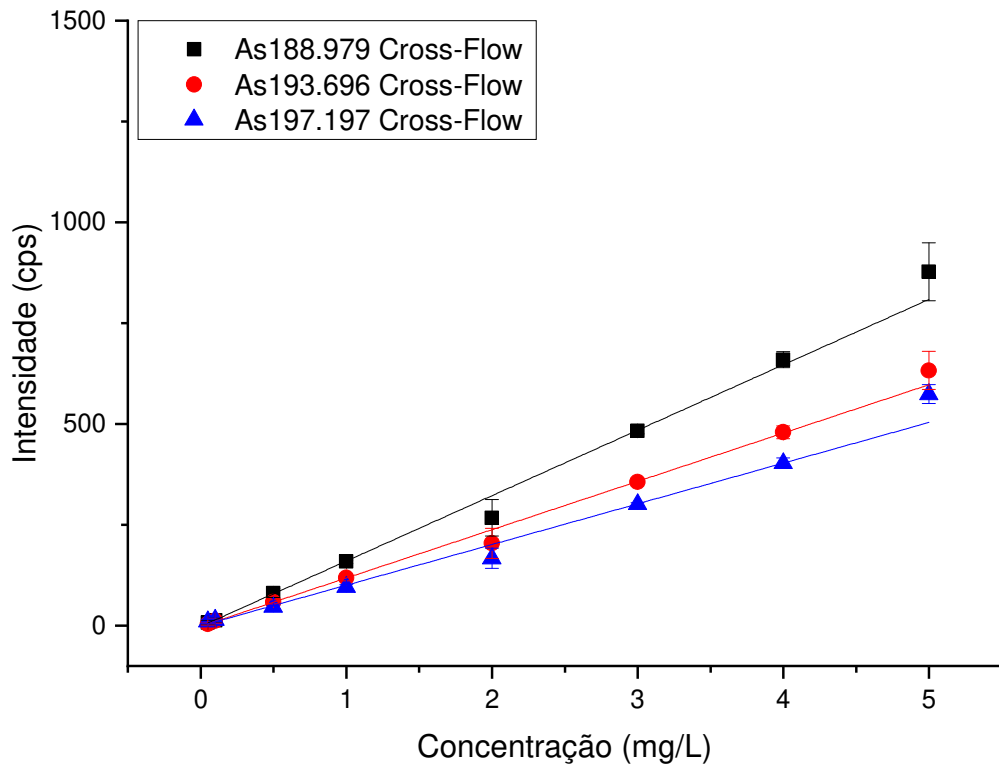
Equação 05: Limite de Detecção (LOD)

$$LOD = \frac{3 * SD (branco)}{angulação\ curva}$$

Equação 06: Limite de Quantificação (LOQ)

$$LOQ = \frac{10 * SD (branco)}{angulação\ curva}$$

Figura 25: Curvas analíticas levantadas para arsênio com diferentes nebulizadores



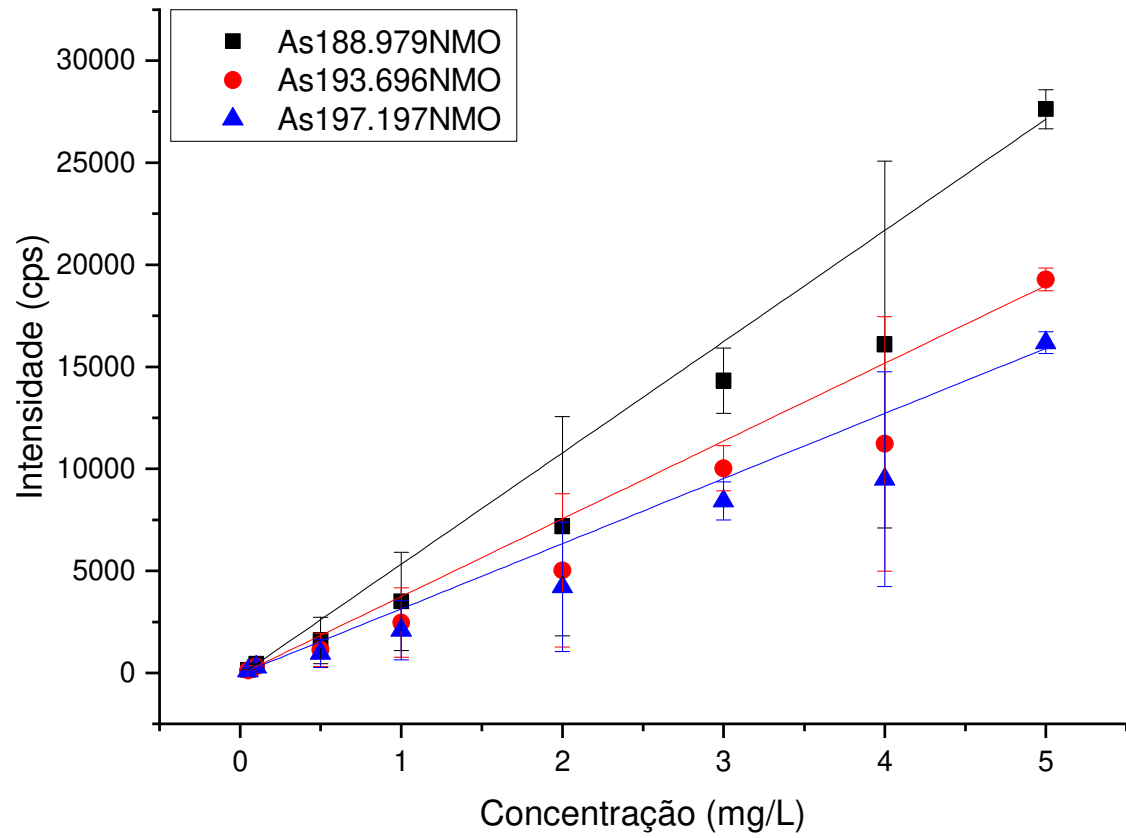
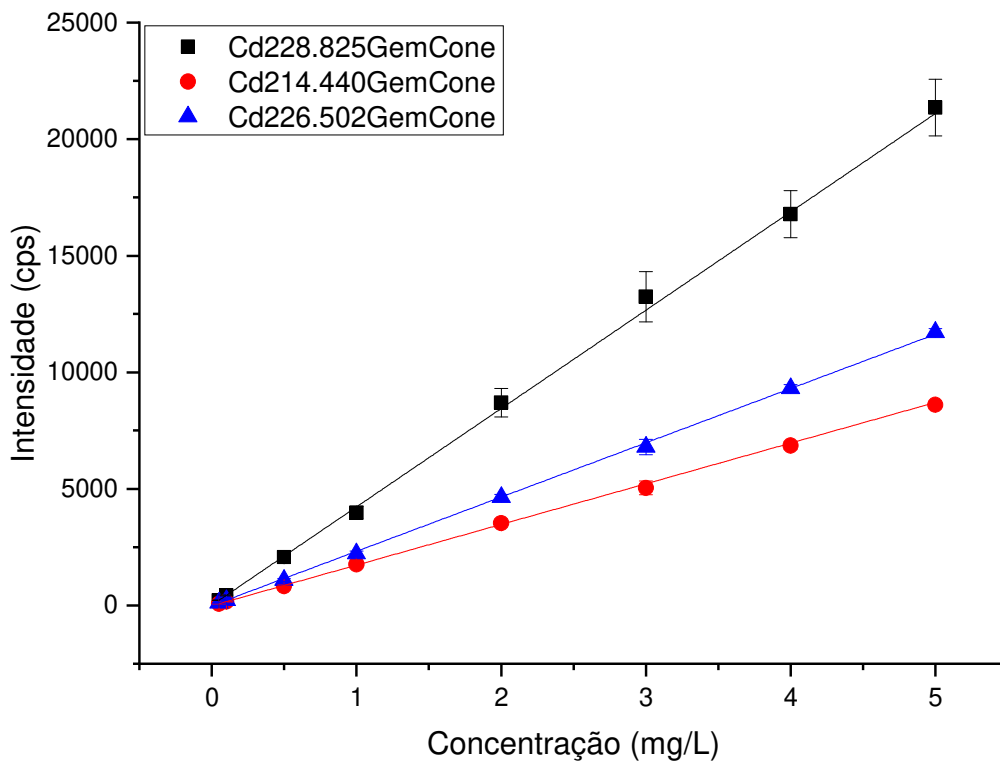
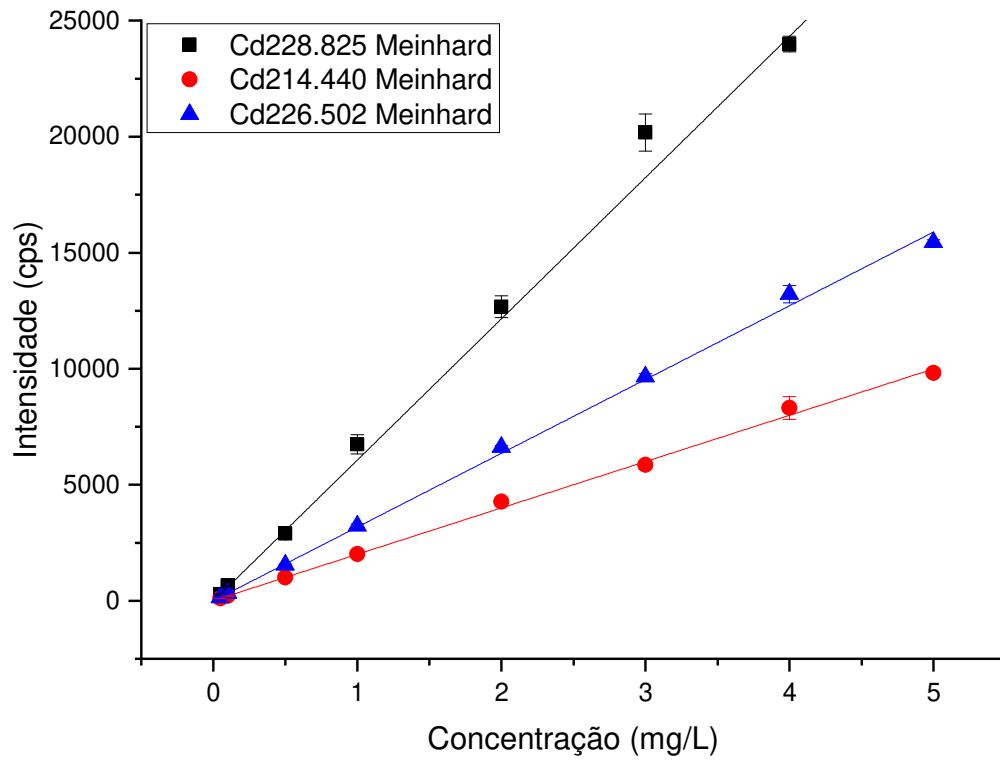
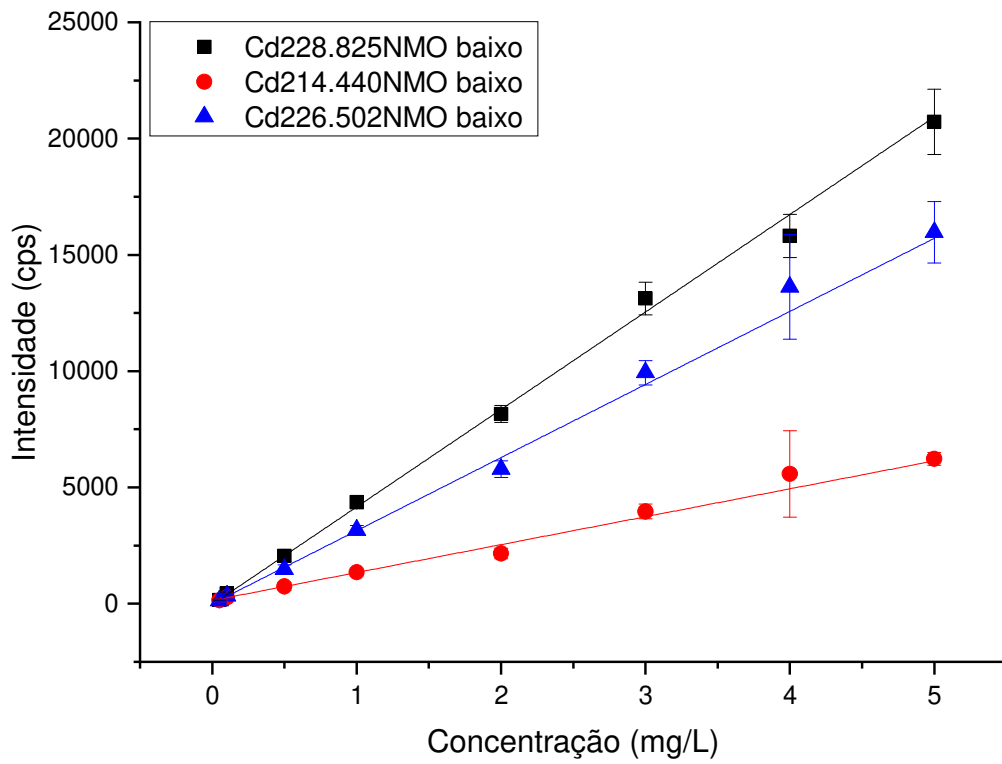
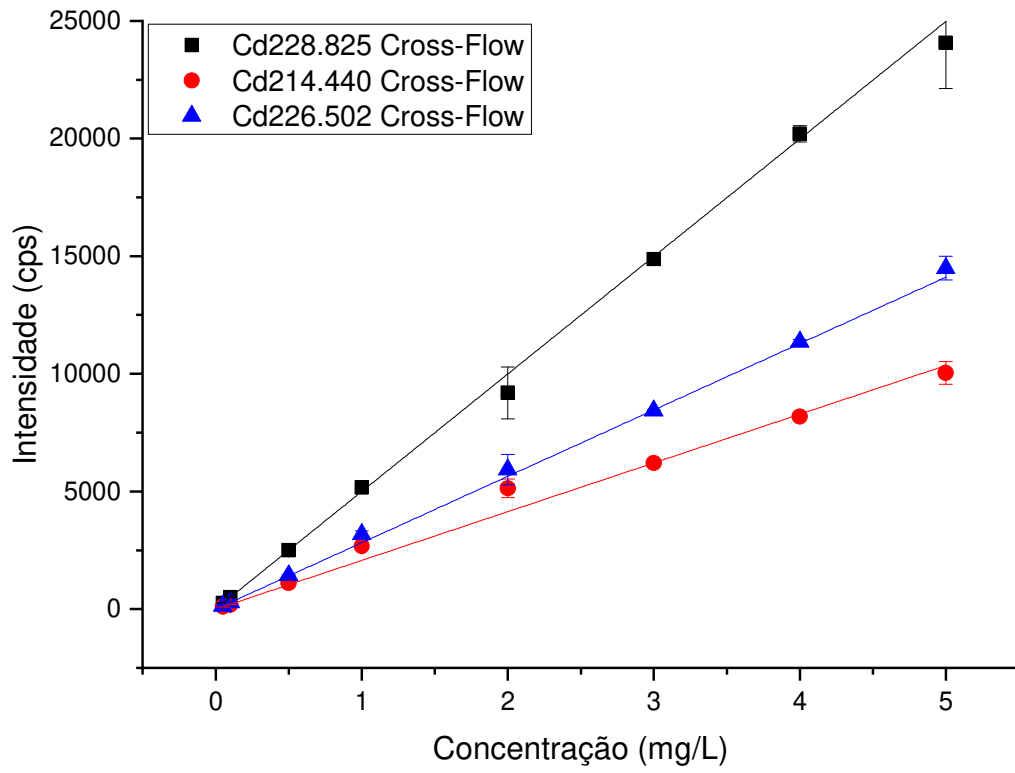


Figura 26: Curvas analíticas levantadas para cadmio com diferentes nebulizadores



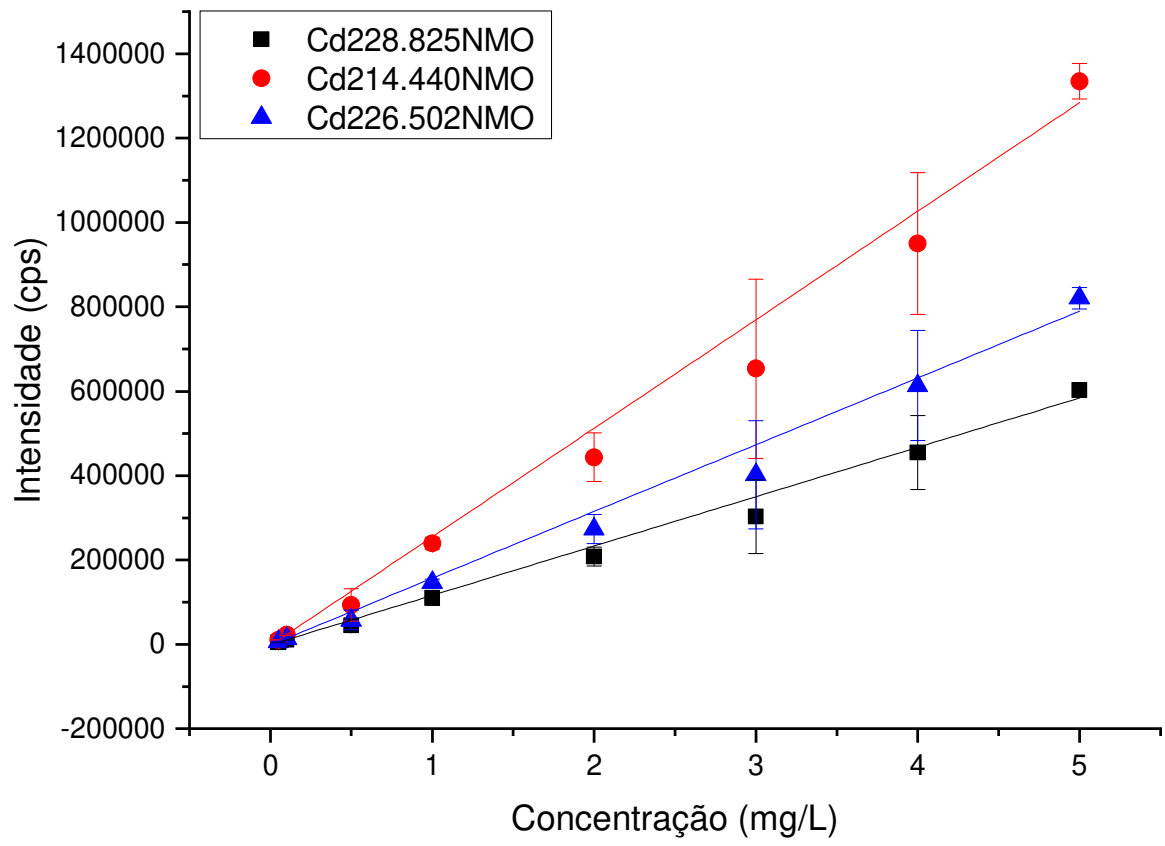
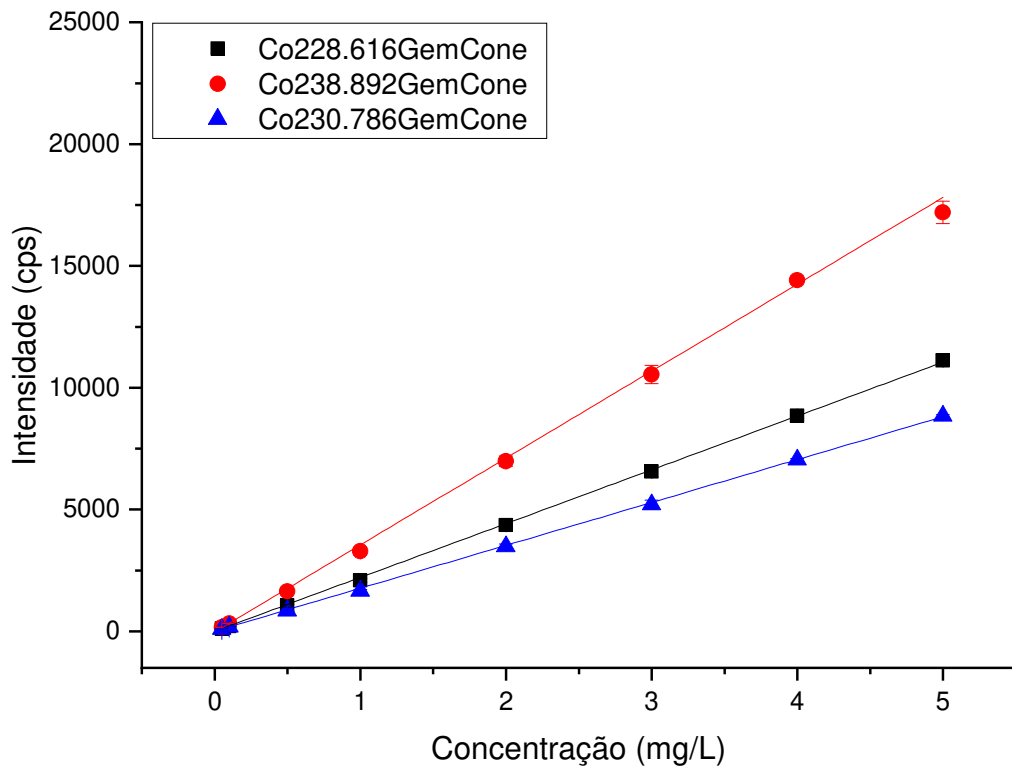
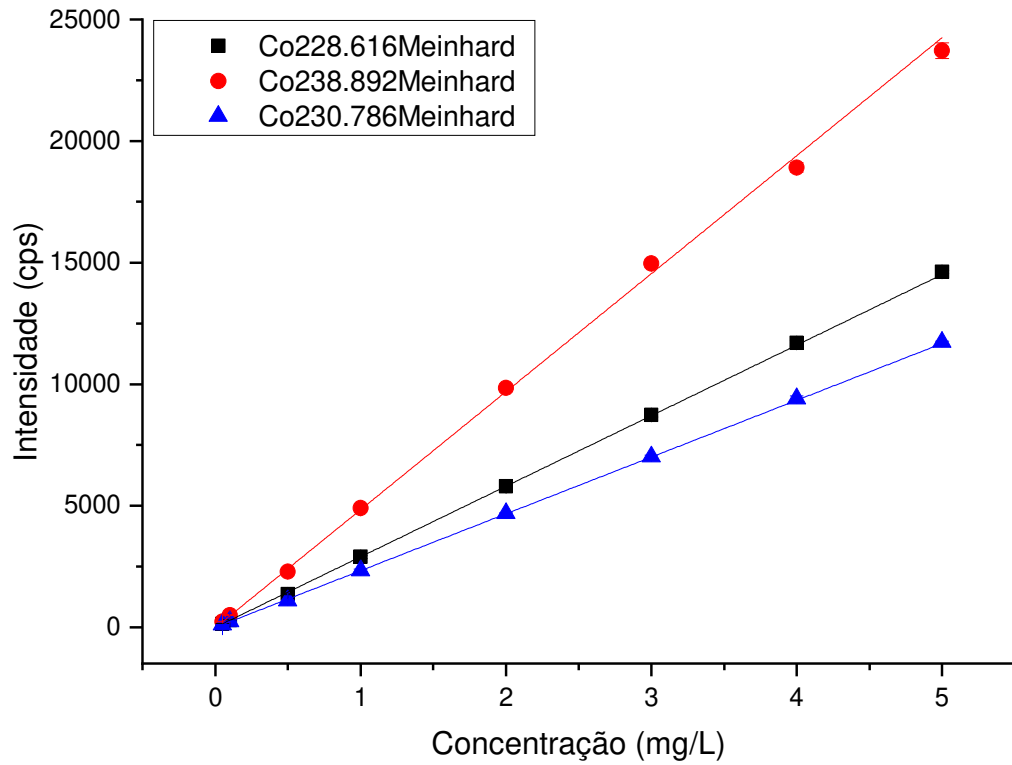
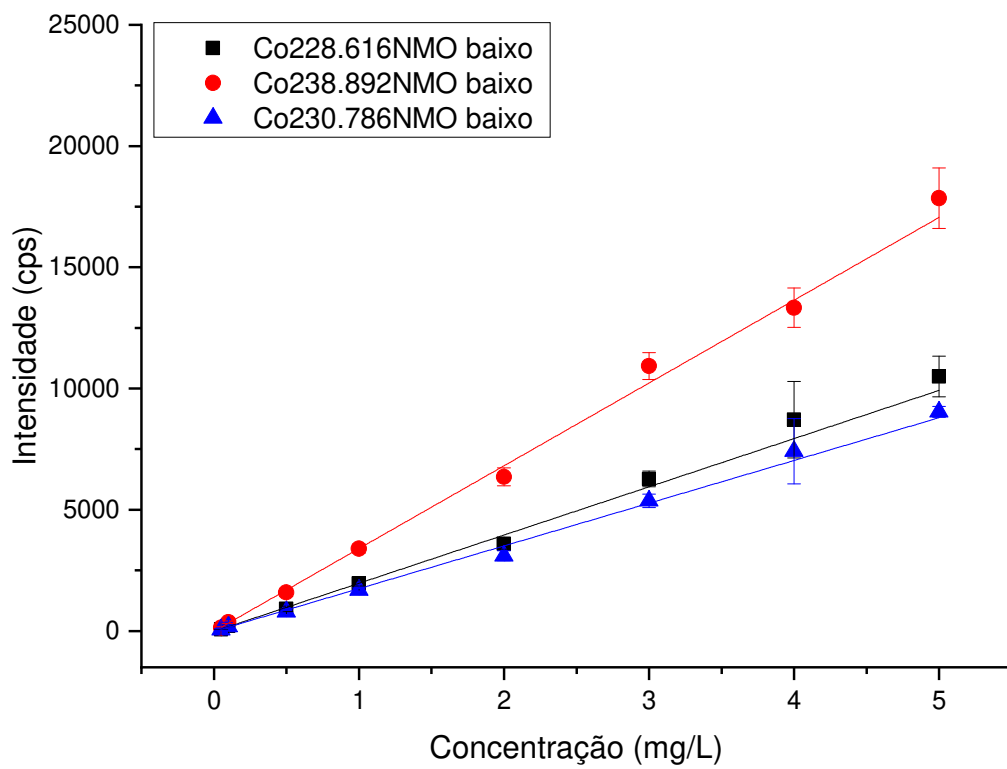
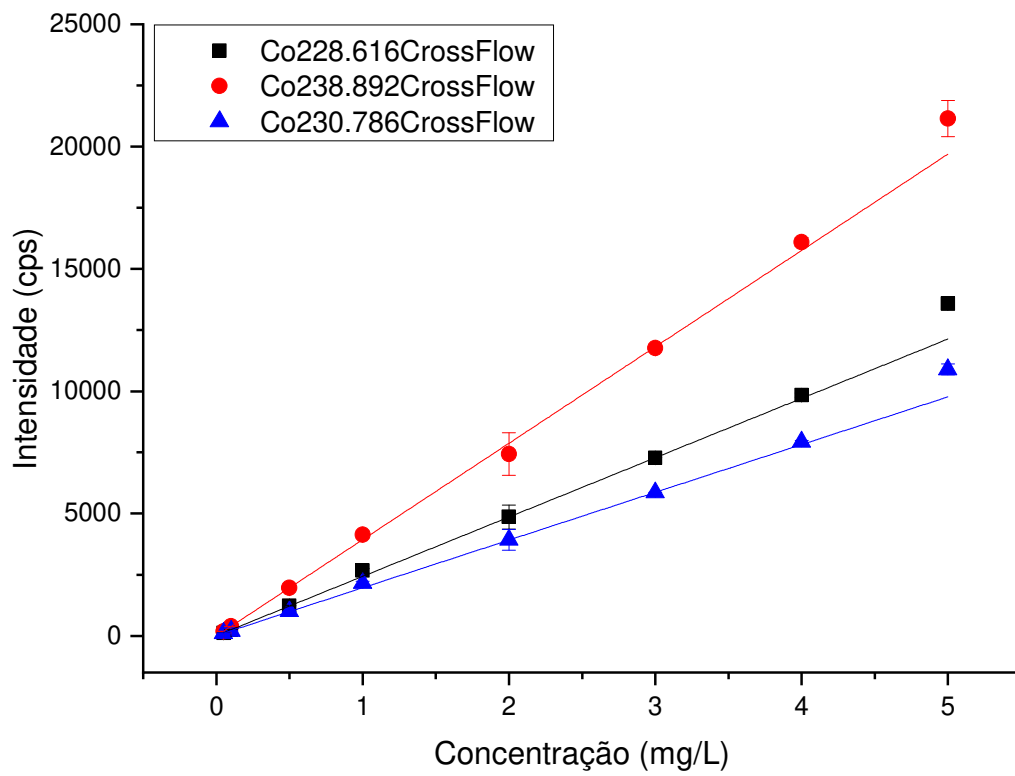


Figura 27: Curvas analíticas levantadas para cobalto com diferentes nebulizadores



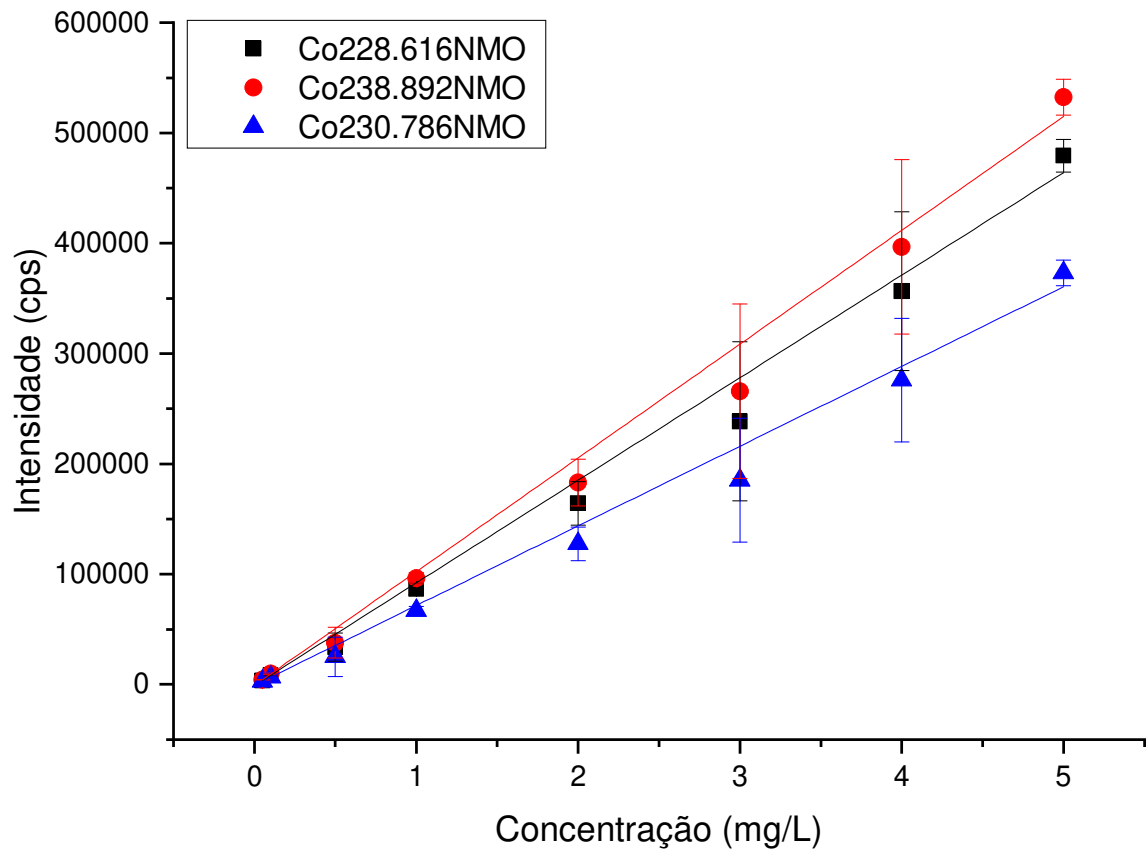
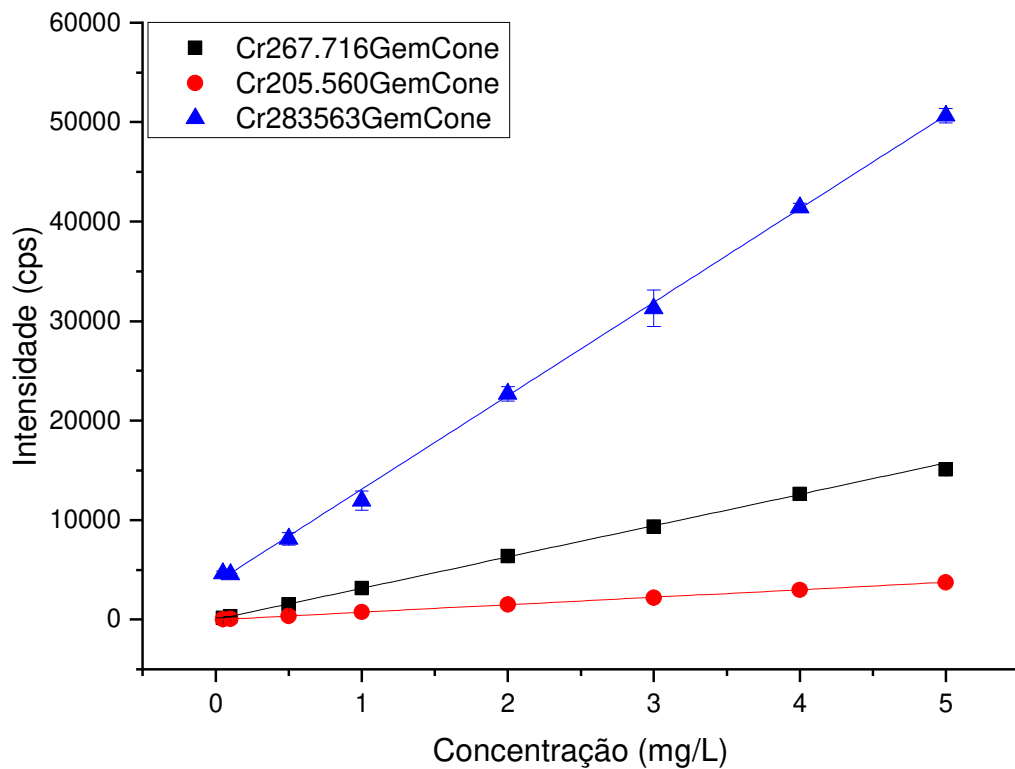
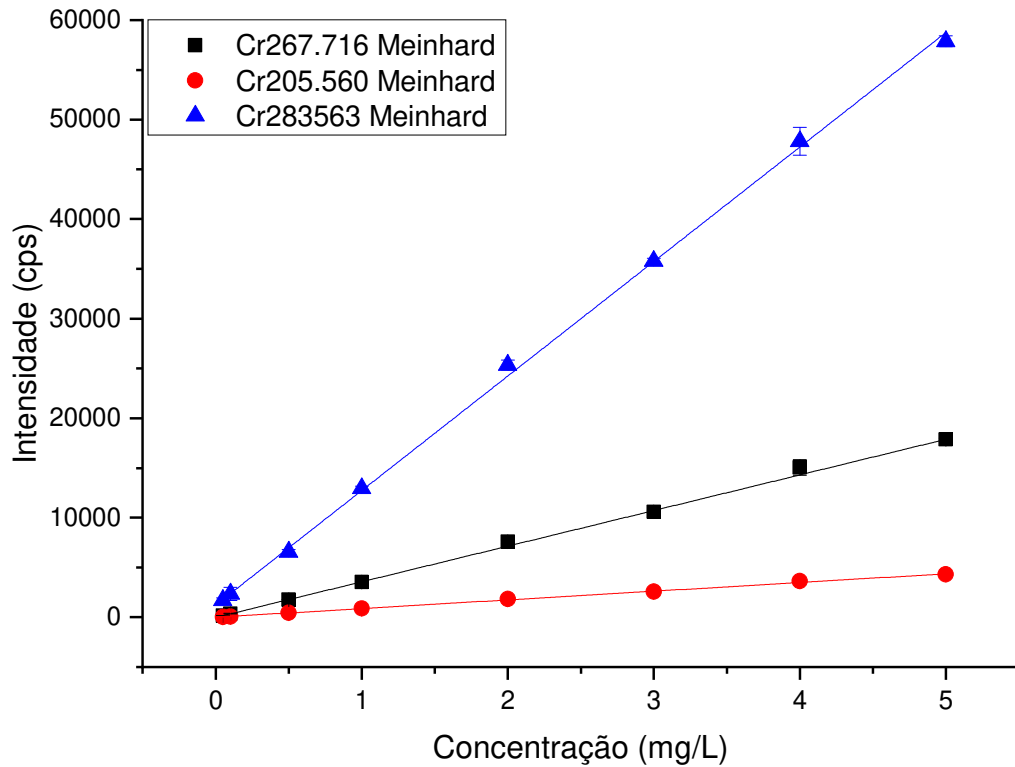
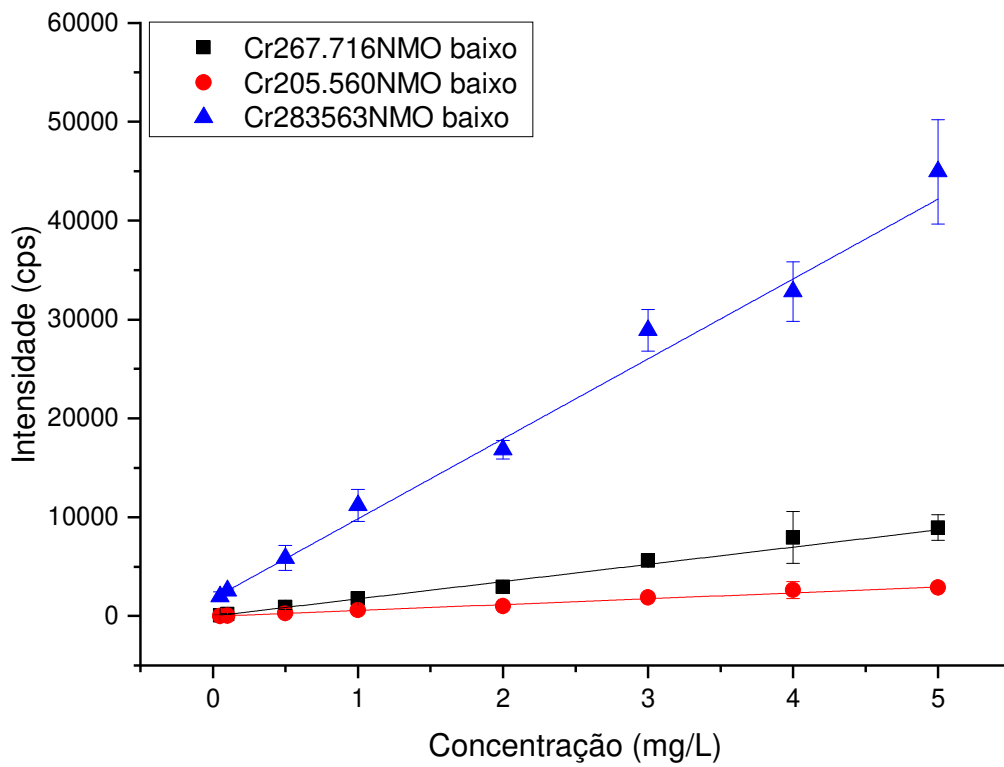
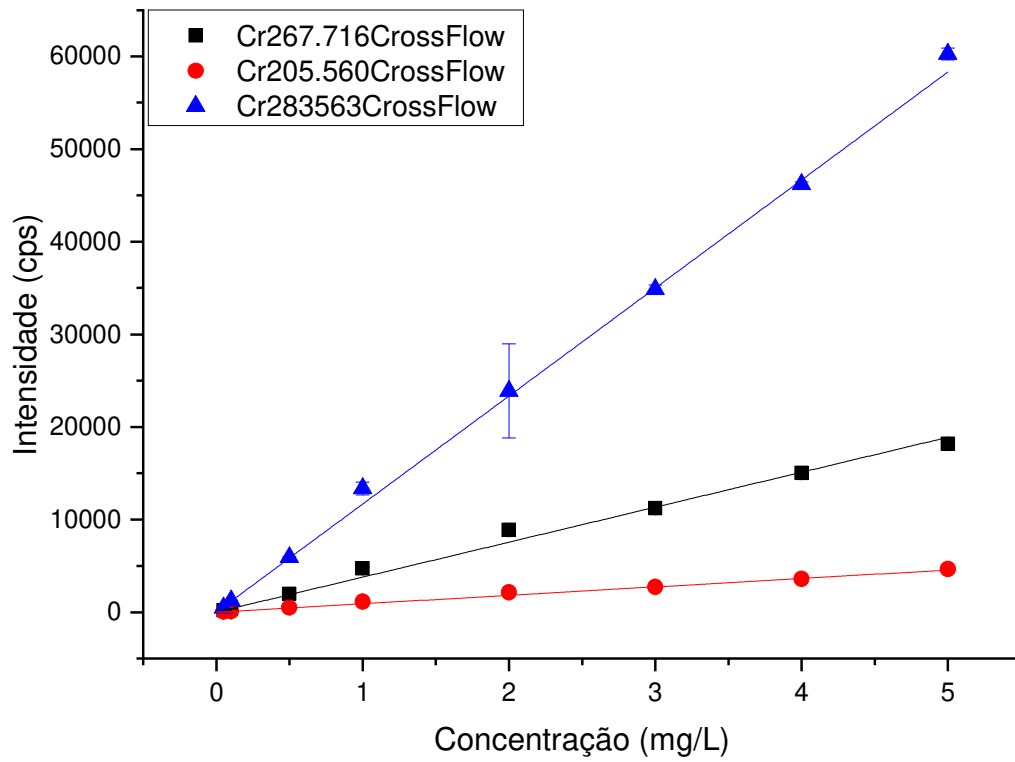


Figura 28: Curvas analíticas levantadas para cromo com diferentes nebulizadores



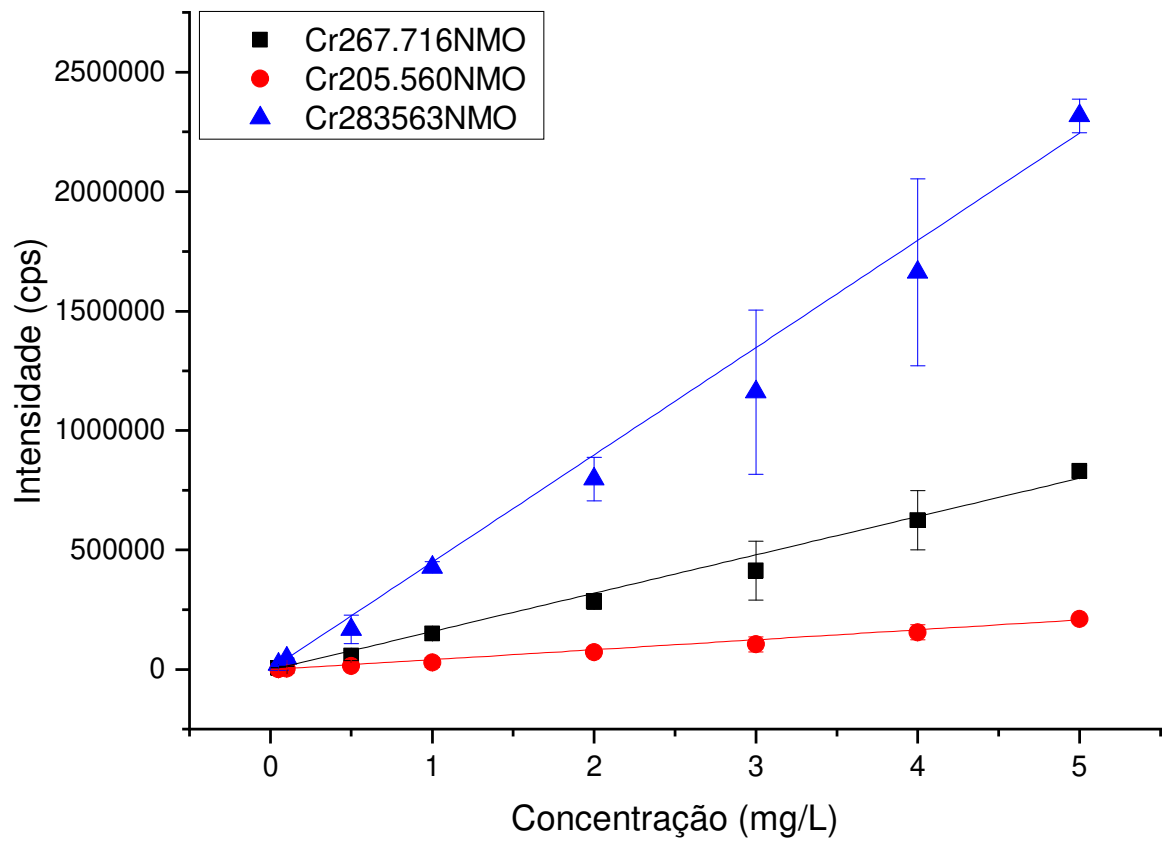
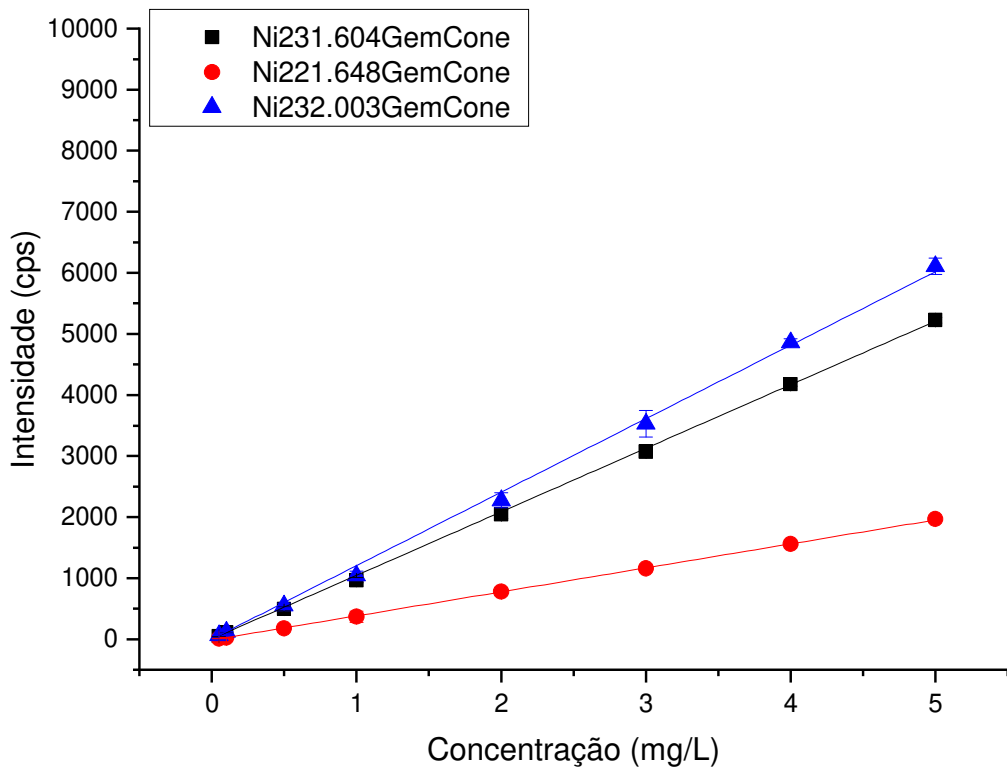
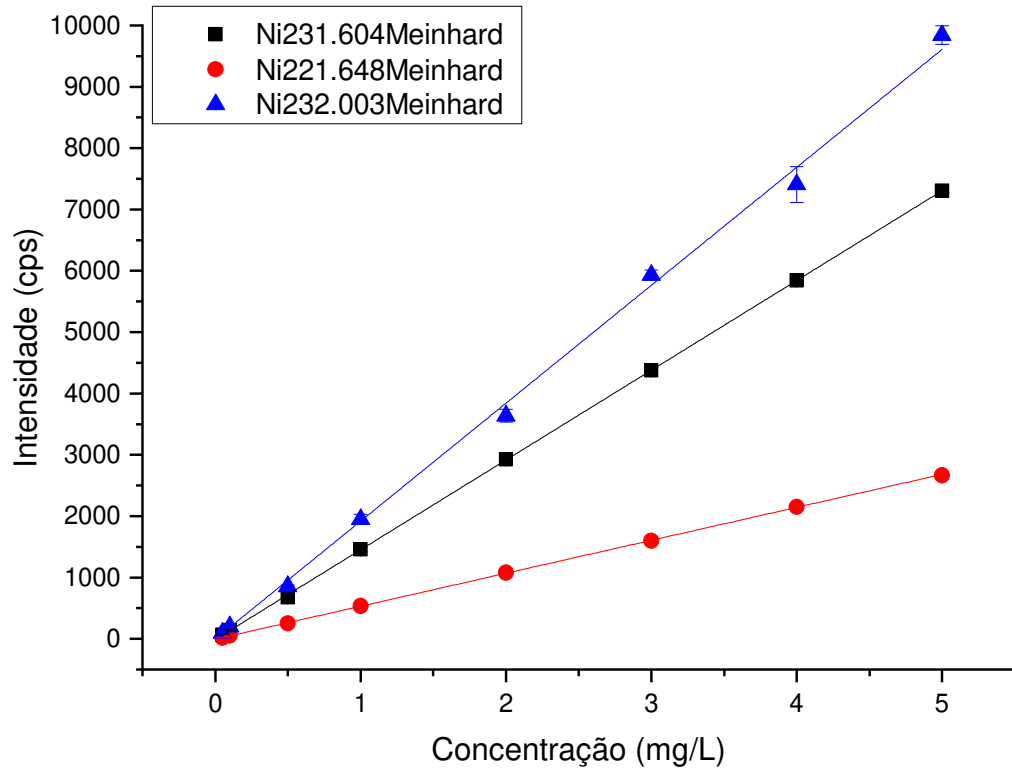
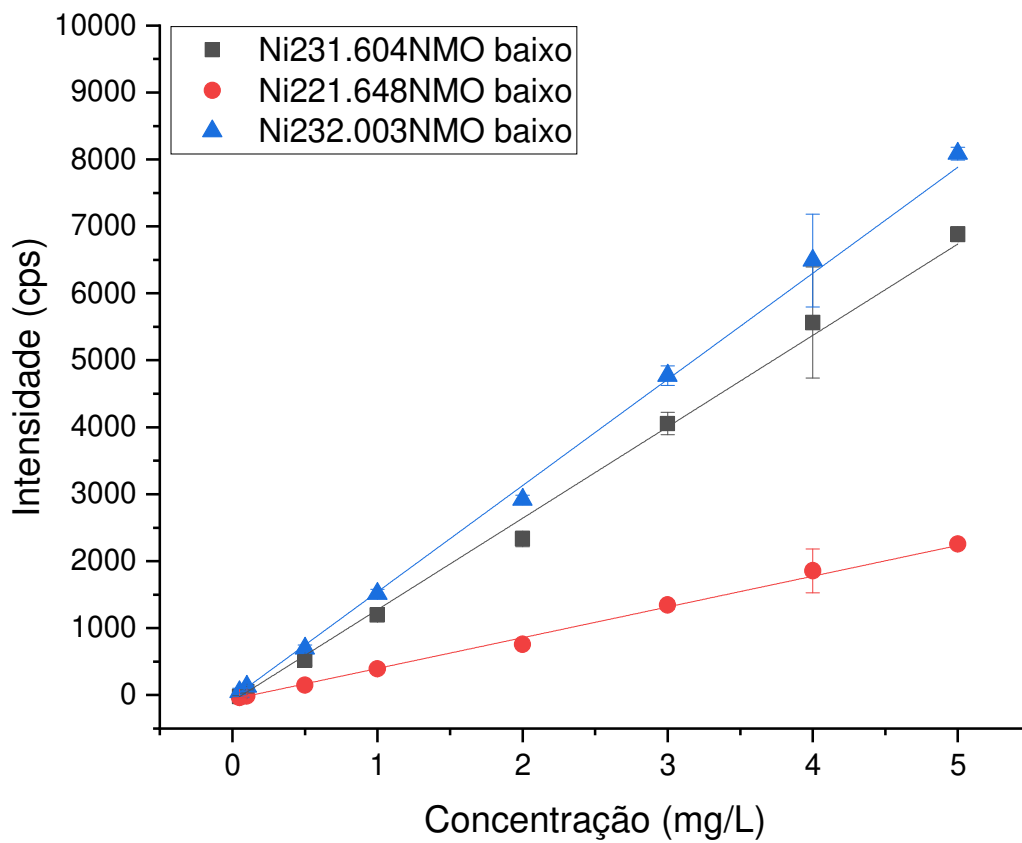
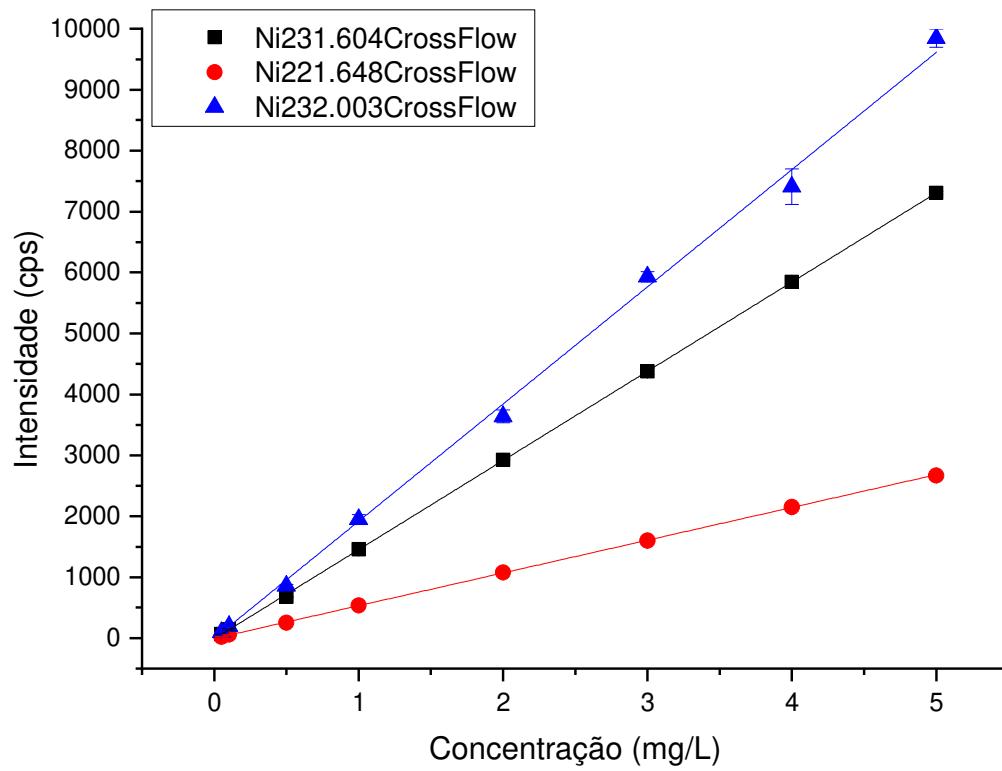


Figura 29: Curvas analíticas levantadas para níquel com diferentes nebulizadores



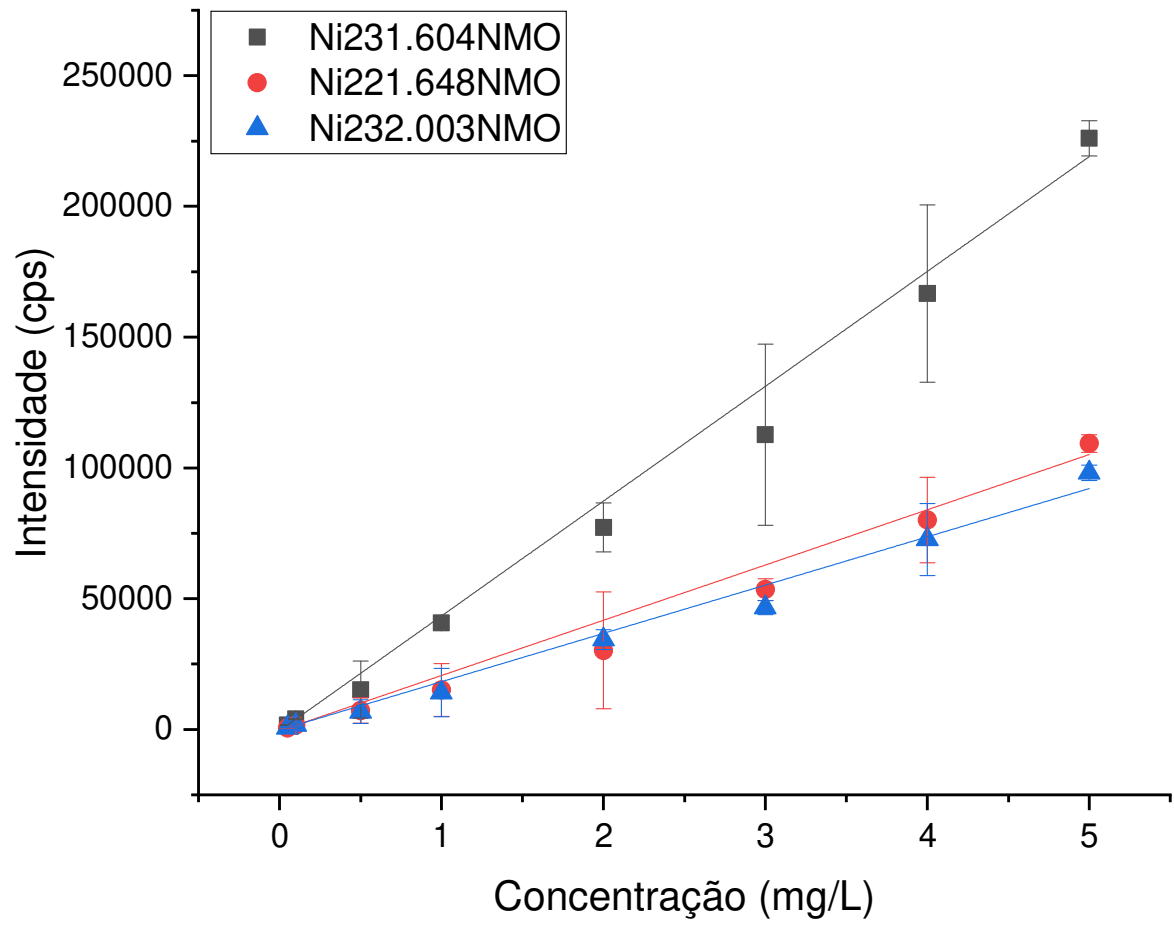
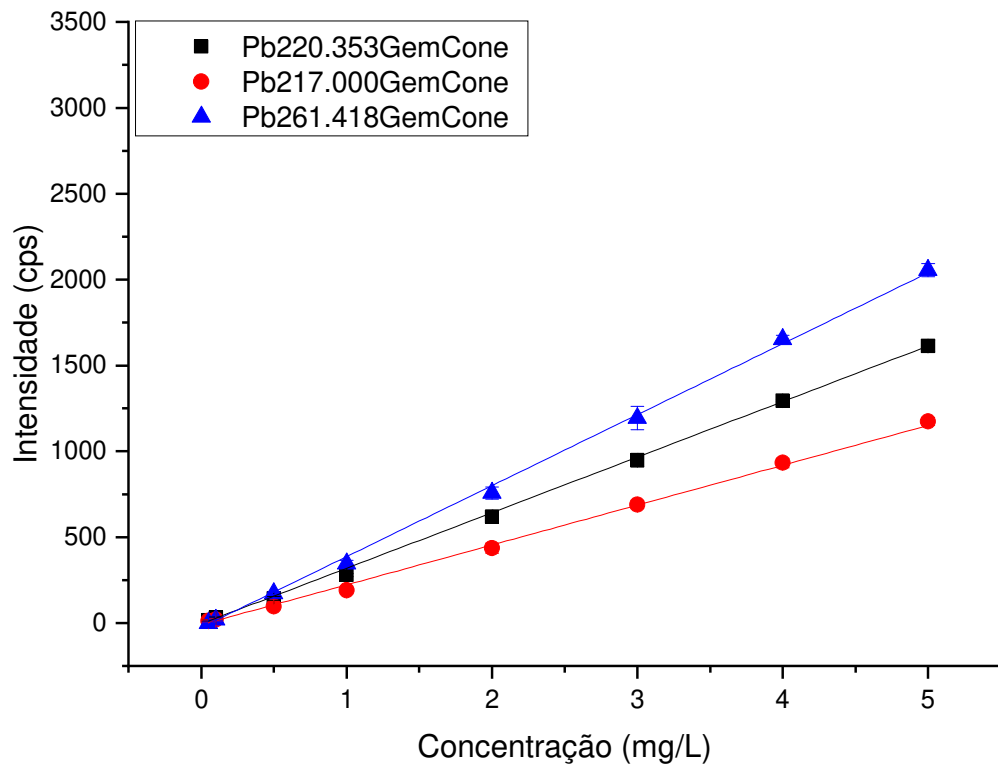
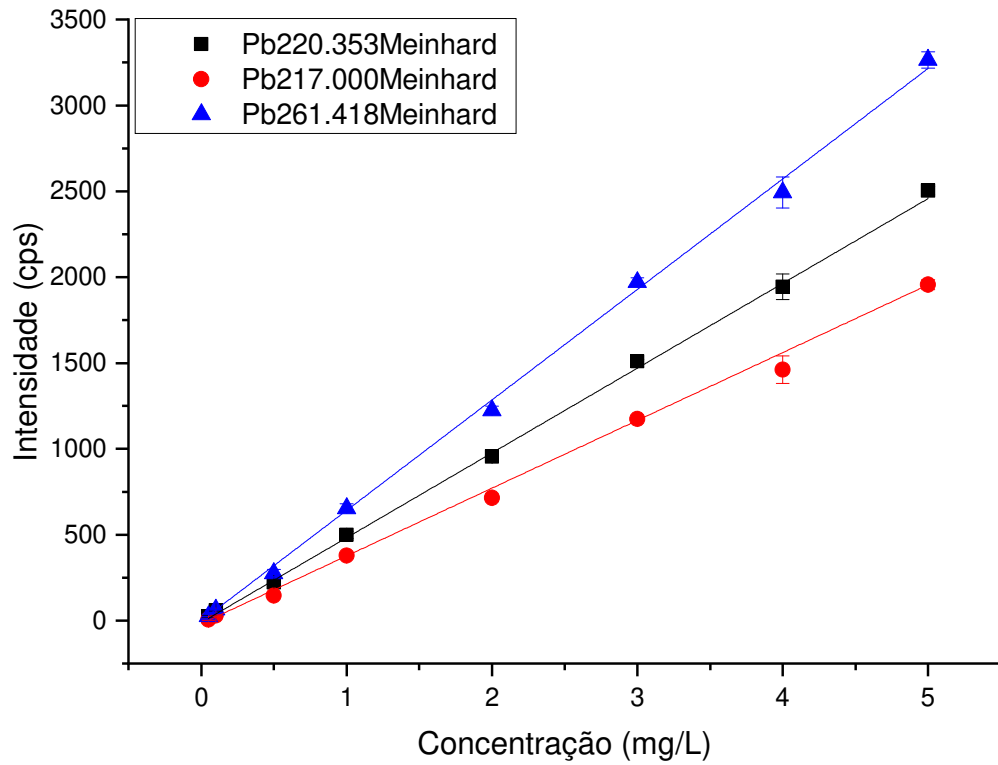
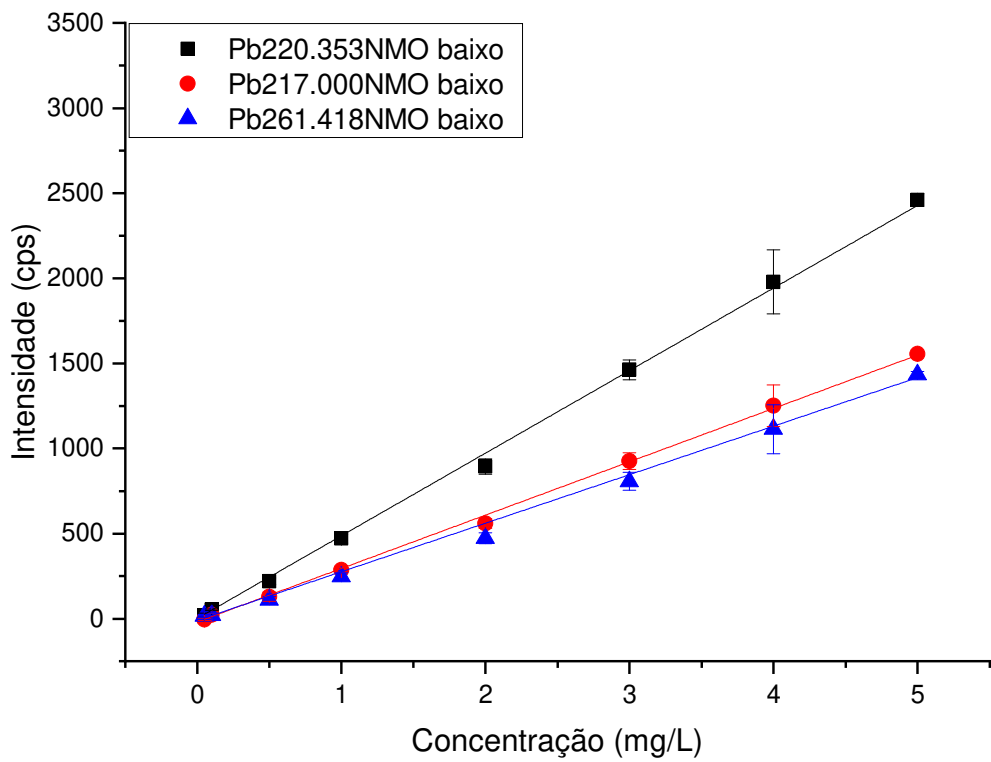
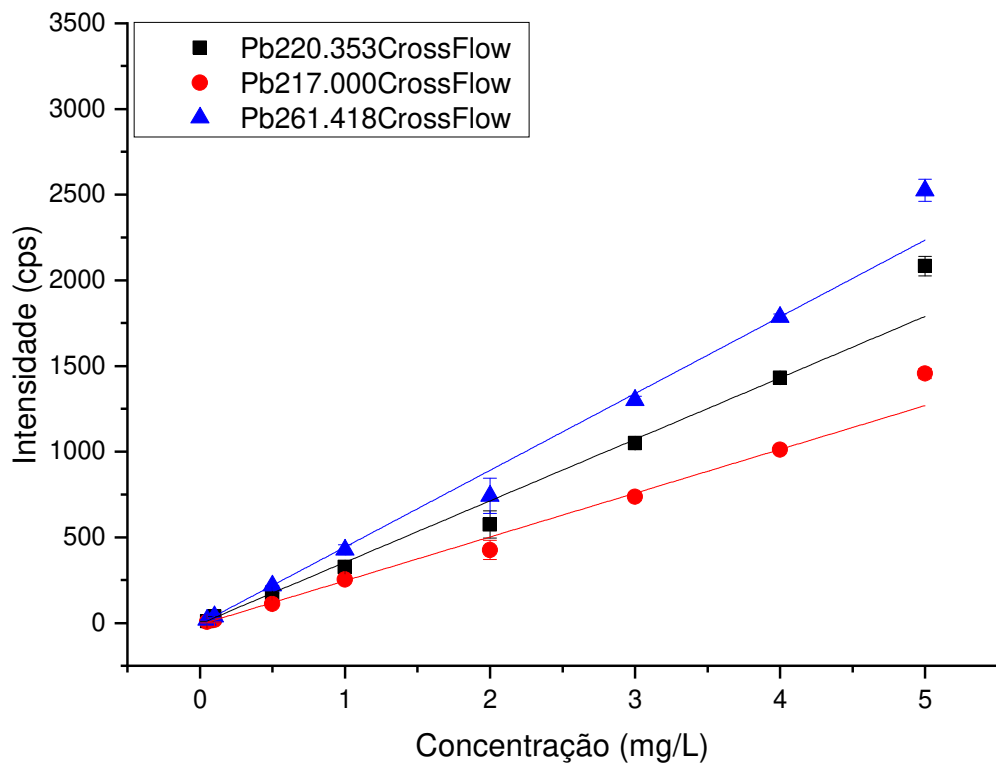


Figura 30: Curvas analíticas levantadas para chumbo com diferentes nebulizadores



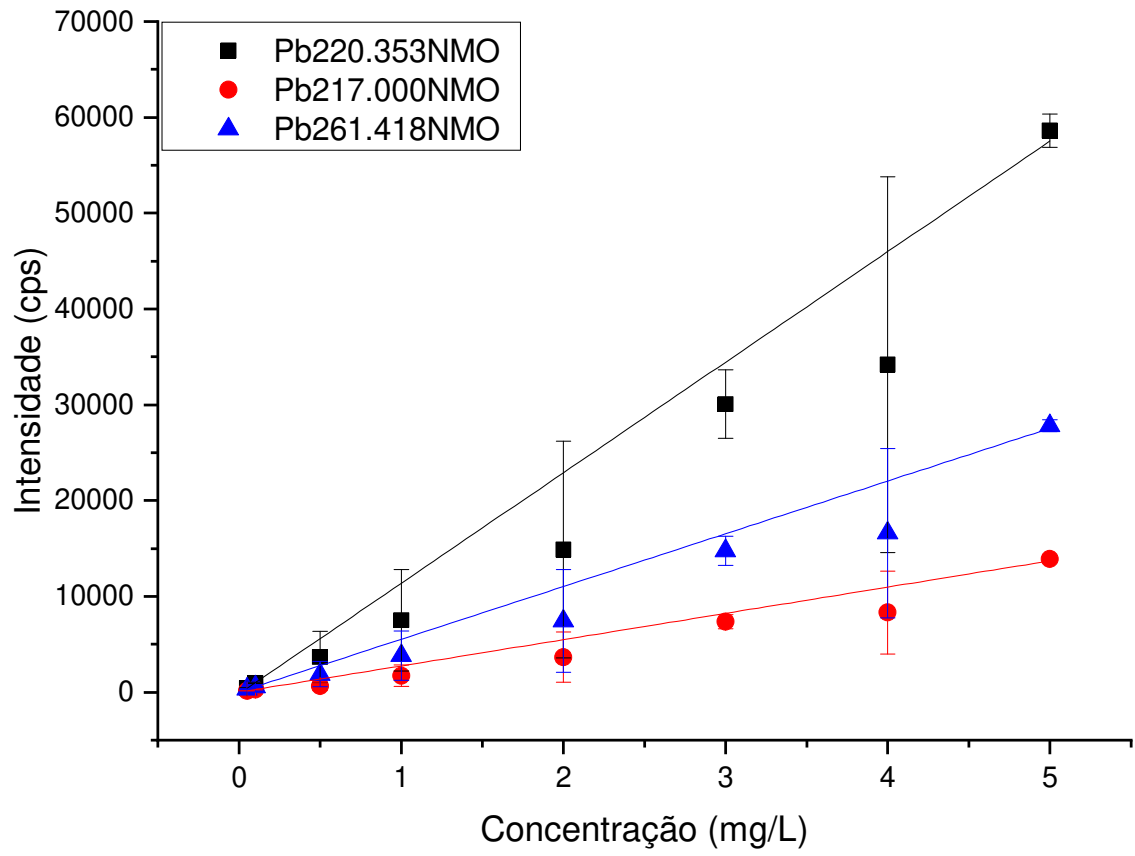
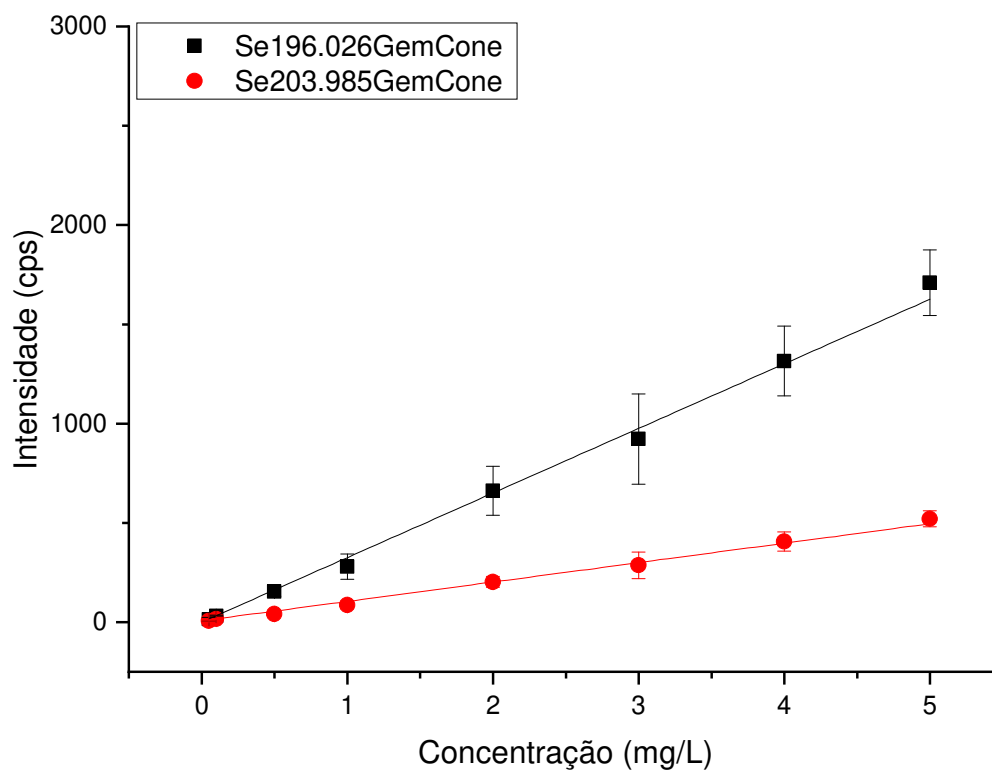
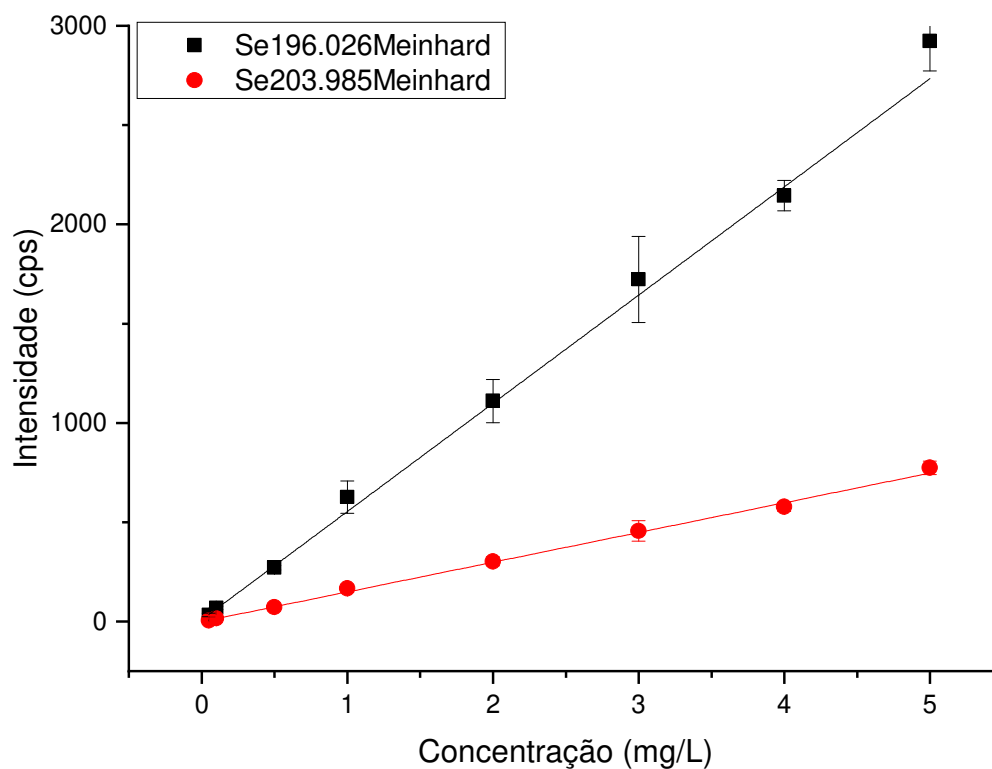
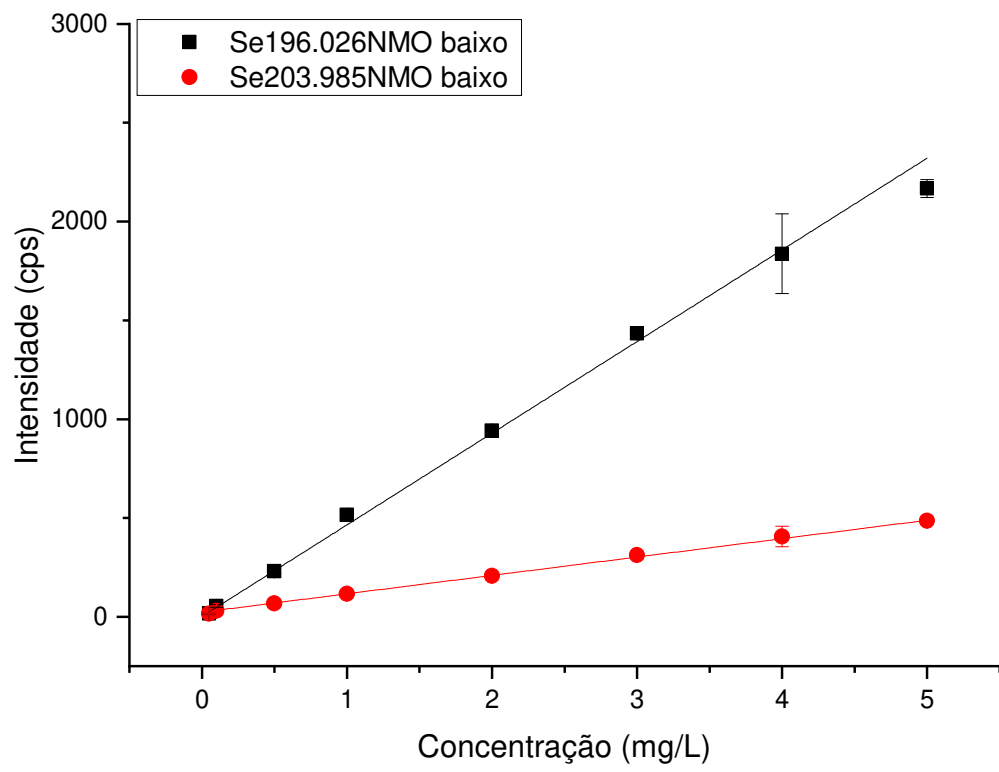
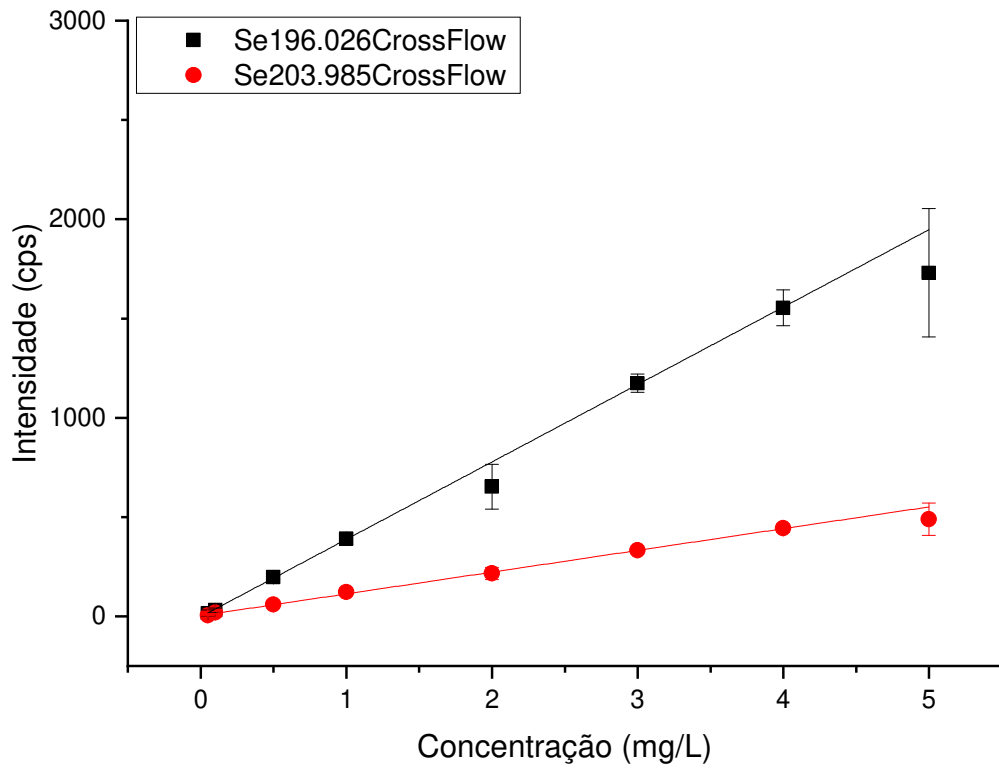


Figura 31: Curvas analíticas levantadas para selênio com diferentes nebulizadores



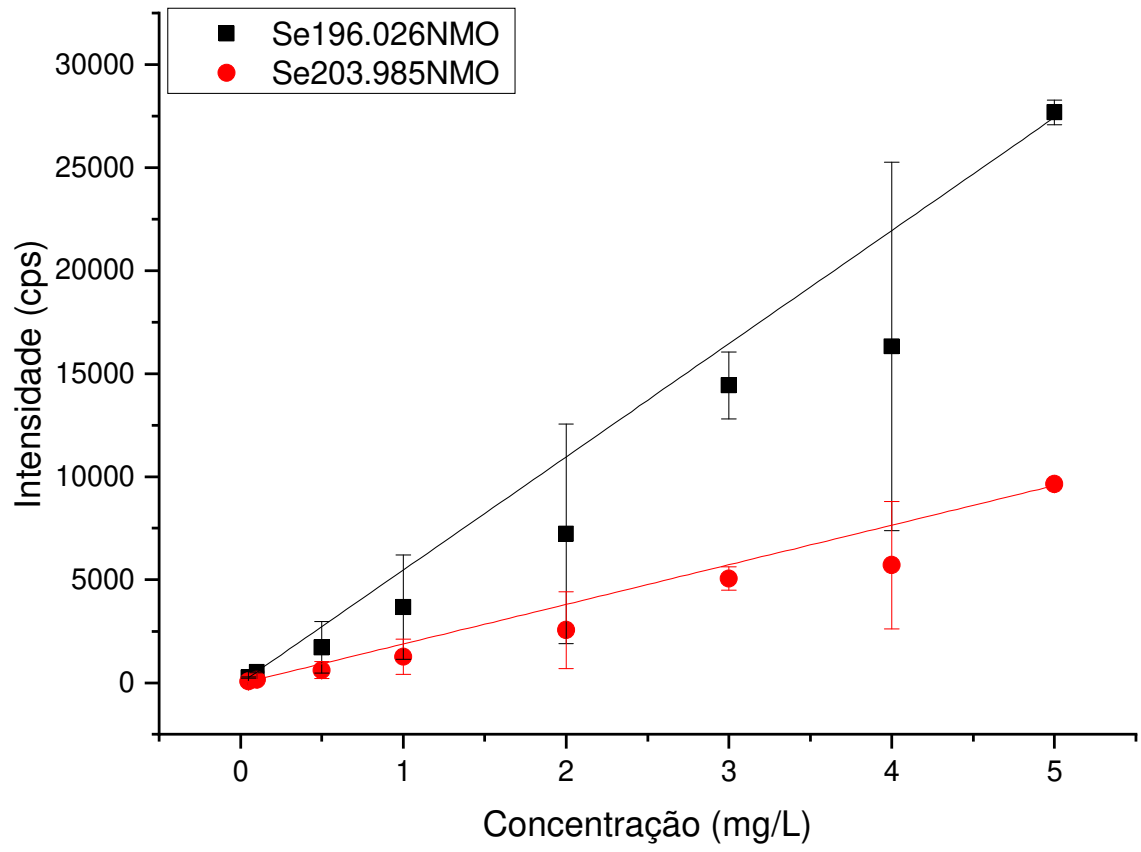
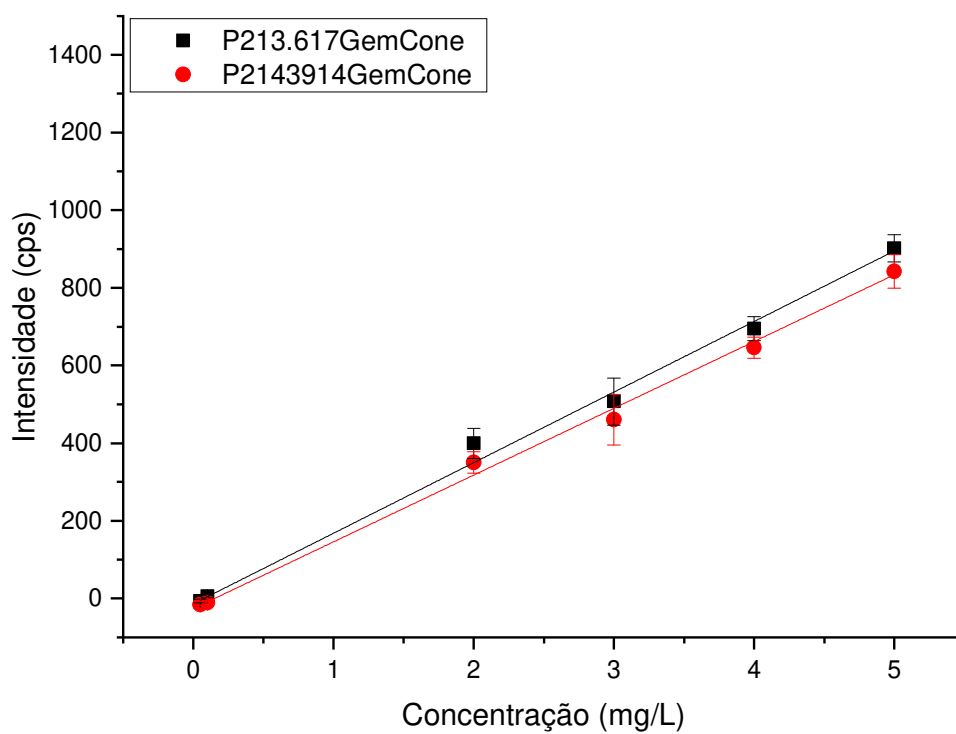
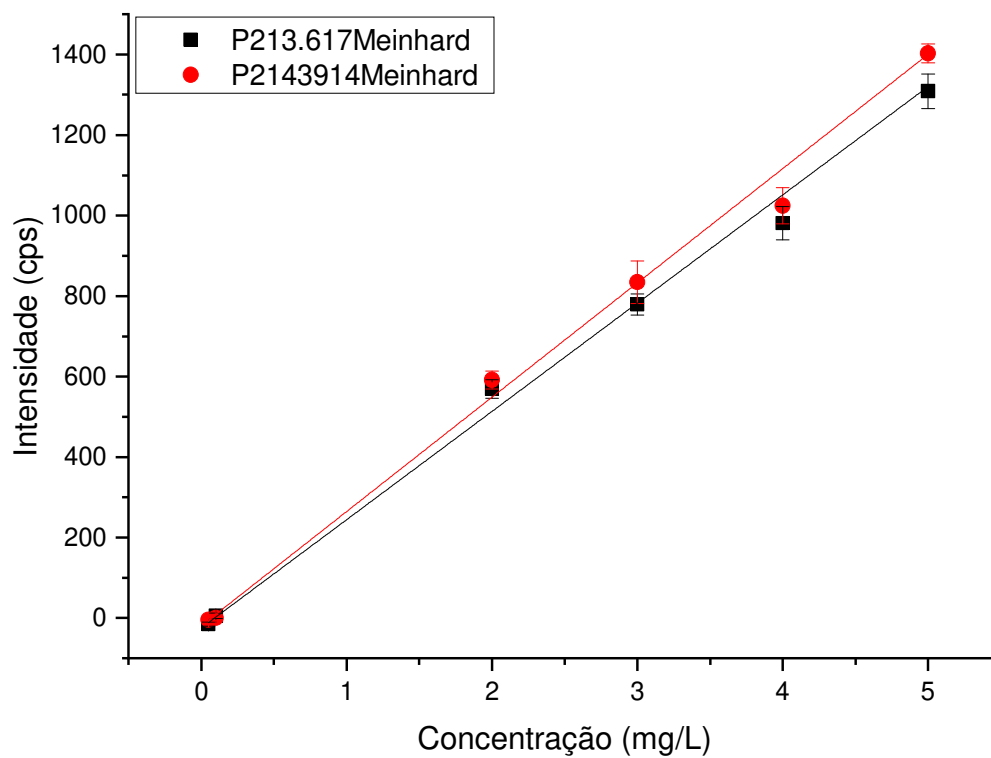
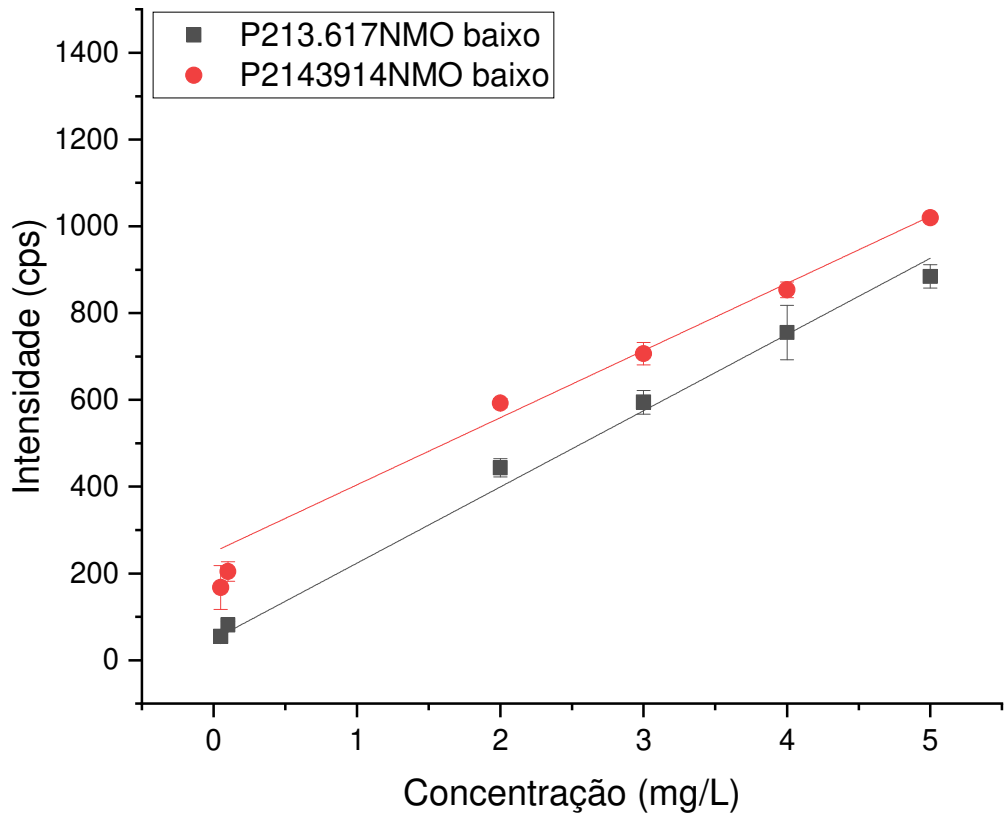
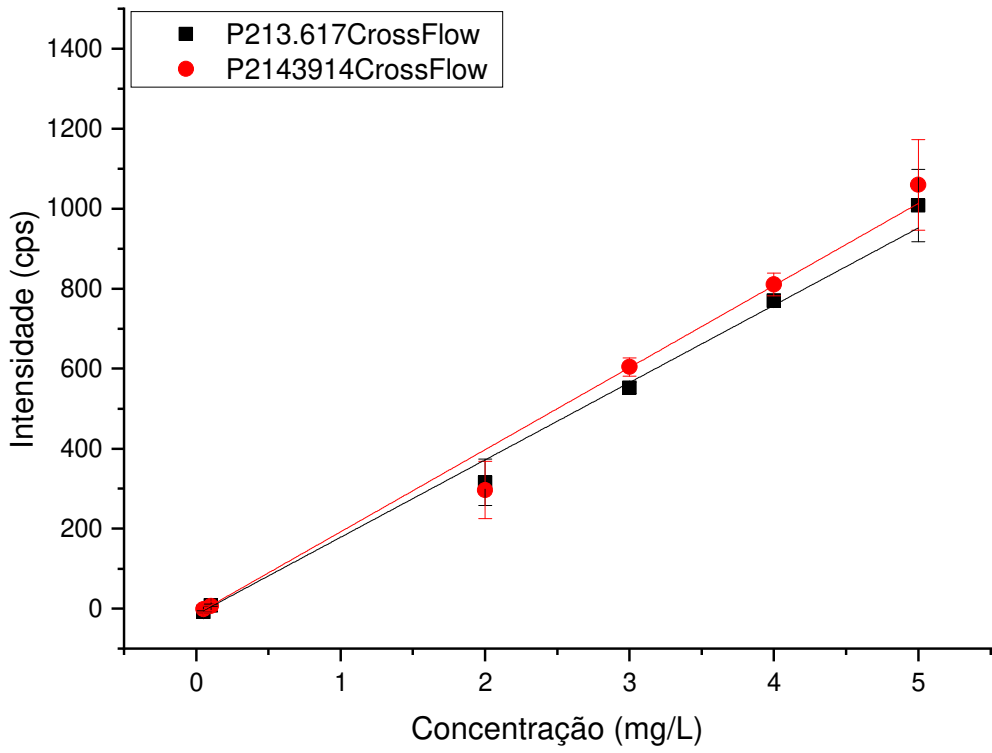


Figura 32: Curvas analíticas levantadas para fósforo comparando diferentes nebulizadores





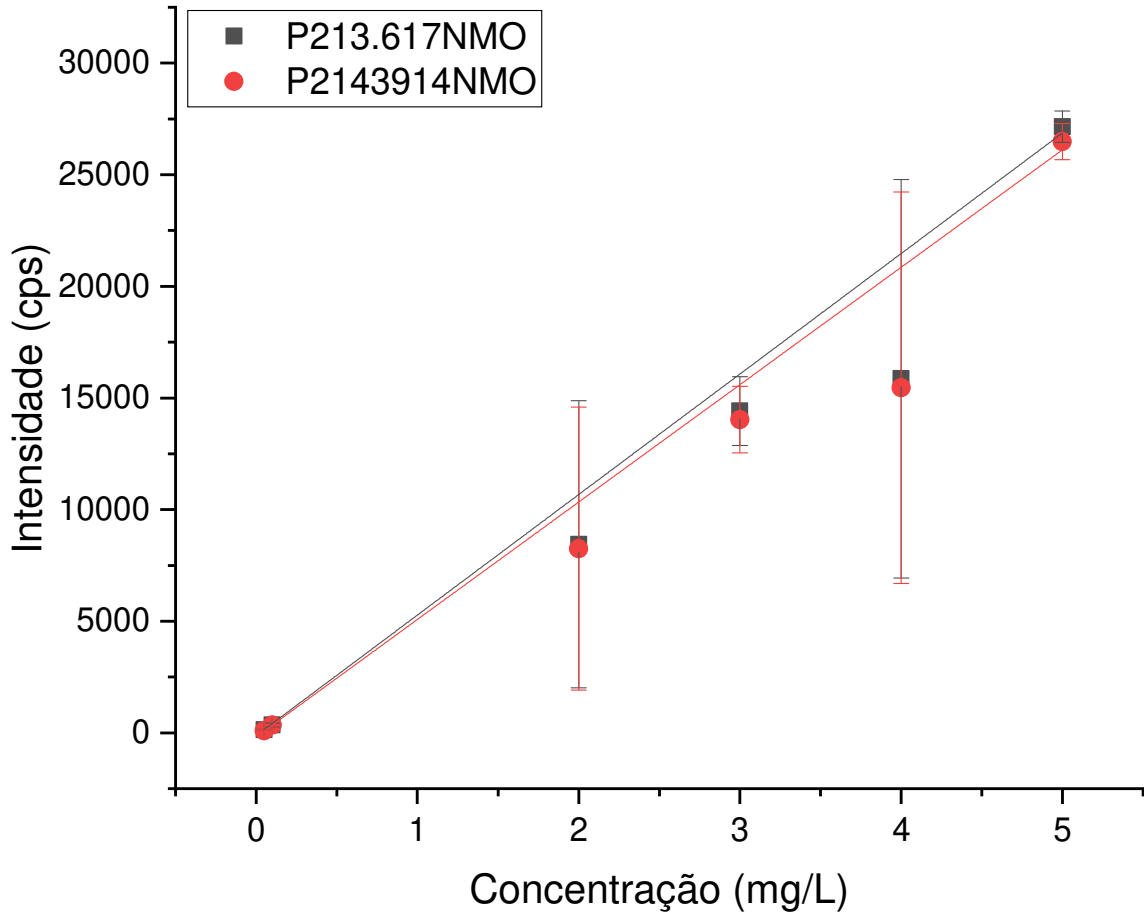


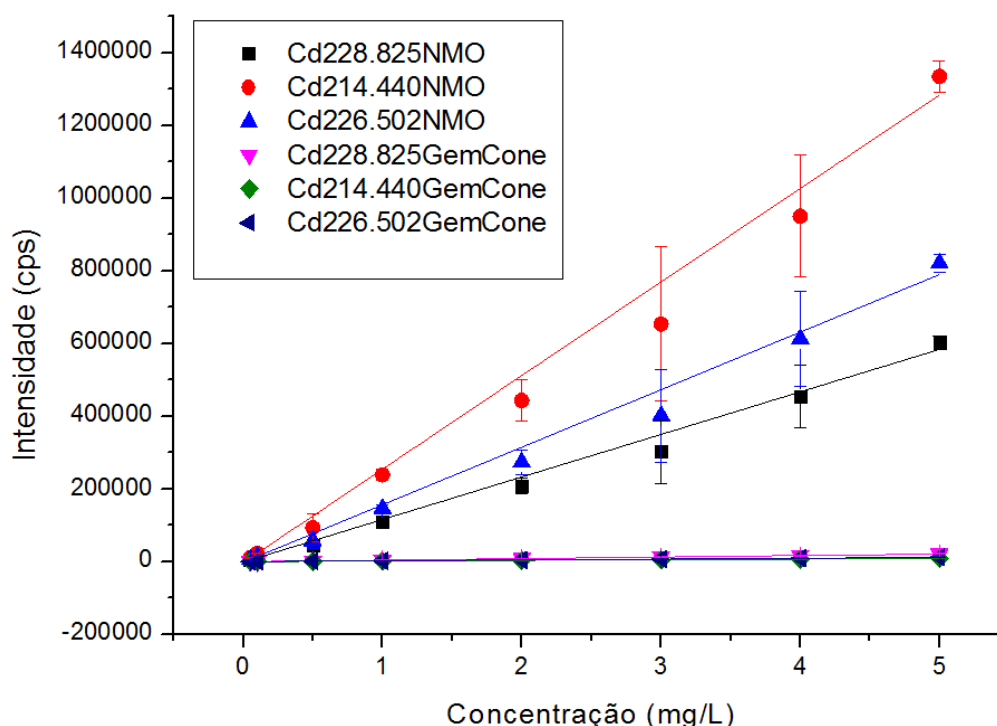
Tabela 07: Coeficientes de Correlação, angulação e desvio padrão entre as medidas

Elemento / Linha	R2	Slope GemCone	desv pad	R2	Slope NMO	desv pad	R2	Slope Meinhard	desv pad	R2	Cross-Flow	desv pad	R2	Slope NMO down	desv pad
As 188.979	0,9982	139,6027	2,2193	0,9950	5451,6527	146,4898	0,9992	221,7320	2,3548	0,9991	162,2199	1,8659	0,9965	232,1780	5,1916
As 193.696	0,9973	100,2951	1,9734	0,9965	3811,4086	85,7676	0,9988	156,6703	2,0498	0,9996	119,8259	0,9484	0,9980	176,4073	2,9866
As 197.197	0,9939	80,4738	2,3787	0,9955	3192,0319	81,1703	0,9979	134,6872	2,3316	0,9961	100,9105	2,3745	0,9977	146,7398	2,6390
Cd228.825	0,9988	4217,7820	56,0374	0,9967	117030,0001	2549,9097	0,9973	6086,0608	119,9986	0,9997	4995,9324	33,0279	0,9975	4191,8117	79,0537
Cd214.440	0,9997	1744,1913	11,7142	0,9954	257371,8821	6607,8144	0,9991	1997,1870	22,1899	0,9985	2071,7116	30,7719	0,9926	1200,0806	39,1988
Cd226.502	0,9998	2327,7966	13,4976	0,9955	158336,8165	4026,9953	0,9987	3178,9885	44,1561	0,9999	2821,6522	12,5404	0,9952	3142,7683	82,1495
Co228.616	0,9996	2209,2525	15,8538	0,9962	93011,3074	2175,1532	0,9995	2904,4182	23,8545	1,0000	2425,4322	5,4698	0,9941	1989,1345	57,8668
Co238.892	0,9992	3567,7971	37,4113	0,9962	103176,8591	2398,7845	0,9990	4856,8042	59,4812	0,9998	3940,8423	19,9365	0,9959	3415,2517	82,8837
Co230.786	0,9999	1760,5433	8,0890	0,9963	72268,0881	1663,5998	0,9996	2337,1248	18,5461	0,9998	1951,5567	9,6873	0,9965	1762,0995	39,6746
Cr267.716	0,9996	3146,3815	23,2615	0,9963	160426,1091	3721,3277	0,9999	3580,2093	14,6521	0,9986	3776,8956	54,3063	0,9872	1744,3504	74,8863
Cr205.560	0,9999	750,0912	2,2080	0,9972	41627,5180	839,7970	0,9994	874,2505	8,0413	0,9987	910,2384	12,2378	0,9939	590,4669	17,5021
Cr283563	0,9993	9399,0511	96,3813	0,9963	449032,0467	10296,2943	0,9992	11506,0824	123,0440	0,9994	11664,9598	108,2026	0,9907	8087,3547	295,6118
Ni231.604	0,9998	1040,8612	5,7243	0,9967	43914,8295	957,0038	0,9998	1463,6824	7,0530	0,9998	1463,6824	7,0530	0,9974	1366,1142	26,2137
Ni221.648	0,9999	392,9473	1,1485	0,9932	21127,8016	659,3193	0,9997	537,6030	3,7820	0,9997	537,6030	3,7820	0,9985	459,5678	6,7738
Ni232.003	0,9988	1203,3604	15,7828	0,9878	18467,6035	775,9128	0,9970	1923,5518	39,9570	0,9970	1923,5518	39,9570	0,9978	1586,6296	28,1183
P213.617	0,9977	181,8126	3,9457	0,9981	5398,7689	104,6284	0,9957	269,0776	7,9027	0,9981	193,3651	3,7293	0,9916	175,7148	7,2466
P214.3914	0,9977	171,9869	3,6994	0,9979	5259,5446	106,7176	0,9977	284,0470	6,1307	0,9981	205,2867	4,0590	0,9882	154,7499	7,5586
Pb220.353	0,9994	323,6907	3,0534	0,9961	11537,5906	271,4575	0,9958	493,8631	12,1501	0,9945	358,8645	10,0555	0,9986	485,3384	6,9105
Pb217.000	0,9965	232,1496	5,2272	0,9955	2741,6232	69,7961	0,9985	394,8004	5,7298	0,9989	255,6212	3,2437	0,9996	313,5425	2,5114
Pb261.418	0,9987	413,2837	5,5641	0,9979	5504,9927	94,4659	0,9986	643,5665	9,2044	0,9984	448,0129	6,8257	0,9975	285,3174	5,4461
Se196.026	0,9952	325,3735	8,5602	0,9980	5492,5910	92,9267	0,9967	545,2057	11,7878	0,9976	390,0114	7,2245	0,9962	463,9018	10,8299
Se203.985	0,9844	97,7595	4,6503	0,9986	1922,8067	27,0718	0,9977	149,6697	2,7101	0,9990	109,5301	1,3192	0,9984	93,0521	1,4248

Os resultados obtidos com o NMO com a entrada de argônio na parte superior do cotovelo de adaptação foram surpreendentes, com total consumo da solução e mantendo a estabilidade do plasma.

Uma maneira interessante de se comparar os resultados é plotar as duas curvas dentro da mesma escala (Figura 32) onde fica ainda mais evidente a diferença de sensibilidade, quando comparamos a resposta obtida em cada setup na mesma escala de intensidade de emissão do gráfico.

Figura 33: Comparação entre os nebulizadores dentro da mesma escala



A maior resposta reflete diretamente numa maior sensibilidade (angulação) obtida com nebulizador de malha oscilante, sendo tão superior quando comparado com o nebulizador GemCone que, dentro da mesma escala, faz com que, aparentemente, a curva de resposta fique paralela ao eixo x nas mesmas concentrações.

Observa-se que o desvio padrão das medidas também aumentou significativamente no NMO, um agravante que percebeu-se que pode ser atenuado com:

- algumas adaptações no acoplamento entre no NMO e a câmara de nebulização ou o emprego de uma câmara “baffled”, a qual possui uma extensão no centro de sua construção,

- colocar a entrada de argônio na parte inferior do cotovelo de adaptação também colabora na diminuição do ruído, porém o sinal analítico cai para os mesmos níveis do sinal analítico das construções pneumáticas

A tabela 07 abaixo mostra a razão entre o NMO e os outros nebulizadores. Os valores indicam quantas vezes a angulação da curva analítica aumenta de uma construção para outra.

Tabela 08: Razão NMO/nebulizadores comerciais

Elemento e comprimento de onda (nm)	NMO/GemCone	NMO/NMO baixo	NMO/Meinhard	NMO/Cross Flow
As 188.979	39,1	23,5	24,6	33,6
As 193.696	38,0	21,6	24,3	31,8
As 197.197	39,7	21,8	23,7	31,6
Cd228.825	27,7	27,9	19,2	23,4
Cd214.440	147,6	214,5	128,9	124,2
Cd226.502	68,0	50,4	49,8	56,1
Co228.616	42,1	46,8	32,0	38,3
Co238.892	28,9	30,2	21,2	26,2
Co230.786	41,0	41,0	30,9	37,0
Cr267.716	51,0	92,0	44,8	42,5
Cr205.560	55,5	70,5	47,6	45,7
Cr283563	47,8	55,5	39,0	38,5
Ni231.604	42,2	32,1	30,0	30,0
Ni221.648	53,8	46,0	39,3	39,3
Ni232.003	15,3	11,6	9,6	9,6
P213.617	29,7	30,7	20,1	27,9
P214.3914	30,6	34,0	18,5	25,6
Pb220.353	35,6	23,8	23,4	32,2
Pb217.000	11,8	8,7	6,9	10,7
Pb261.418	13,3	19,3	8,6	12,3
Se196.026	16,9	11,8	10,1	14,1
Se203.985	19,7	20,7	12,8	17,6

Podemos afirmar que temos um incremento de sensibilidade em fatores entre 10 – 200 vezes dependendo do elemento. Este potencial de detecção coloca o equipamento de ICP-OES mais próximo dos patamares de detectabilidade de um instrumento de ICP-MS.

Assim, dependendo da rotina analítica do laboratório, é possível atender as necessidades analíticas mais rigorosas em sensibilidade com um investimento menor.

Para os elementos estudados, a sensibilidade foi melhorada em um fator de 30 vezes.

Paralelamente, o NMO quando tem sua entrada de argônio pela parte inferior do cotovelo de adaptação mostrou resultados comparáveis com as construções pneumáticas convencionais. A tabela 08, mostra essa comparação.

Tabela 09: Razão entre o coeficiente angular da curva entre o NMO com a entrada de argônio na parte inferior com as construções pneumáticas testadas:

Elemento e comprimento de onda (nm)	NMO baixo /GemCone	NMO baixo /Meinhard	NMO baixo /Cross Flow
As 188.979	1,7	1,0	1,4
As 193.696	1,8	1,1	1,5
As 197.197	1,8	1,1	1,5
Cd228.825	1,0	0,7	0,8
Cd214.440	0,7	0,6	0,6
Cd226.502	1,4	1,0	1,1
Co228.616	0,9	0,7	0,8
Co238.892	1,0	0,7	0,9
Co230.786	1,0	0,8	0,9
Cr267.716	0,6	0,5	0,5
Cr205.560	0,8	0,7	0,6
Cr283563	0,9	0,7	0,7
Ni231.604	1,3	0,9	0,9
Ni221.648	1,2	0,9	0,9
Ni232.003	1,3	0,8	0,8
P213.617	1,0	0,7	0,9
P214.3914	0,9	0,5	0,8
Pb220.353	1,5	1,0	1,4
Pb217.000	1,4	0,8	1,2
Pb261.418	0,7	0,4	0,6
Se196.026	1,4	0,9	1,2
Se203.985	1,0	0,6	0,8

Observou-se que o NMO pode perfeitamente substituir uma construção pneumática e ter sua performance comparável com os sistemas comerciais e, dependendo de como o acoplamento entre o NMO e o tubo injetor do equipamento é feito, o desempenho analítico pode ser normal ou de alta sensibilidade. Outras questões foram abordadas, por exemplo, como se dá a transferência de energia entre o plasma e as espécies de interesse nestes

casos e, para essa avaliação, promoveu-se experimentos para avaliação da robustez nas mesmas condições dos experimentos (vide item 4.3 a seguir).

4.2.3 Avaliação de Robustez

A Robustez é um parâmetro importante em métodos analíticos que empregam ICP-OES: ela expressa a transferência de energia entre o plasma e os elementos de interesse, além do tempo de residência das espécies no plasma.

Na prática, um plasma em condições robustas mantém a transferência de energia mesmo se houver alguma alteração do ambiente analítico ocasionado, por exemplo, pela matriz introduzida.

A robustez é medida pela razão entre a intensidade de emissão da linha do magnésio iônico pela intensidade de emissão da linha do magnésio atômico (Mg II / Mg I) e é importante destacar que pode-se atingir as condições robustas alterando-se os parâmetros instrumentais, como por exemplo aumentando a potência da RF. Para os efeitos de comparação, mantiveram-se todas as condições instrumentais iguais.

Condições robustas são aquelas onde a razão (Mg II / Mg I) > 8 (Silva *et al.*, 2002).

Os experimentos de avaliação de robustez foram promovidos em diferentes concentrações no mesmo intervalo das curvas analítica dos elementos estudados (tabelas 09 a 12).

Tabela 10: Avaliação de robustez empregando o nebulizador GemCone

CONC (mg/L)	Mg I 285.213	Mg II 280.271	MgII/MgI*
0,05	2657,8	6668,7	4,5
0,1	5291,6	13975	4,8
0,5	25516,1	64773	4,6
1	46066,6	134144	5,2
2	105561,4	276718,7	4,7
3	166824	395937,5	4,3
4	227650,1	535055,7	4,2
5	287493	671371,8	4,2
		média	4,6
		Desv Pad	0,3

*Multiplicado por 1,8 conforme (Silva *et al.*, 2002)

Tabela 11: Avaliação de robustez empregando o nebulizador Meinhard

CONC (mg/L)	Mg I 285.213	Mg II 280.271	MgII/MgI*
0,05	3857,7	7606,7	3,5
0,1	9250,2	16380,3	3,2
0,5	41170,8	78483	3,4
1	90799,3	160289,2	3,2
2	170312,7	333170,1	3,5
3	274370,8	457021,7	3,0
4	343590,1	620285,7	3,2
5	442867,8	746997,2	3,0
		média	3,3
		Desv Pad	0,2

*Multiplicado por 1,8 conforme (Silva *et al.*, 2002)

Tabela 12: Avaliação de robustez empregando o nebulizador CrossFlow

CONC (mg/L)	Mg I 285.213	Mg II 280.271	MgII/MgI*
0,05	2876,3	8664,6	5,4
0,1	6020,51	16737,9	5,0
0,5	30282,5	87637,5	5,2
1	53251,3	206903,8	7,0
2	82072,2	363059,4	8,0
3	176815,9	489904,1	5,0
4	241502,2	642577,58	4,8
5	336831,4	800157	4,3
		média	5,6
		Desv Pad	1,2

*Multiplicado por 1,8 conforme (Silva *et al.*, 2002)

Tabela 13: Avaliação de robustez empregando o NMO

CONC (mg/L)	Mg I 285.213	Mg II 280.271	MgII/MgI*
0,05	26521,9	274346,1	18,6
0,1	63031,5	606050	17,3
0,5	263927	2344517,5	16,0
1	671858,1	6077924,9	16,3
2	1277435,3	11992385	16,9
3	1859197,1	15856099,3	15,4
4	2651842,4	22826903,8	15,5
5	3636595,1	31627322,9	15,7
		média	16,4
		Desv Pad	1,1

*Multiplicado por 1,8 conforme (Silva *et al.*, 2002)

O que se observa na prática é que o NMO promove a formação de um aerossol tão finamente disperso que a efetividade da transferência de energia do plasma para os analitos é maior, por este motivo observamos um maior sinal analítico e maior robustez.

Aparentemente, o NMO não introduz mais analito, ele introduz melhor a mesma quantidade de analito.

5. Conclusões

Observou-se que, em ambos os casos, os novos sistemas de introdução de amostras são promissores e podem ocupar espaço entre técnicas de rotina em laboratórios que necessitem trabalhar com alta sensibilidade e baixos volumes, mesmo empregando técnicas instrumentais como absorção atômica e ICP-OES. Em ambos os sistemas foram obtidos resultados de sucesso usando o volume de 100µL de solução.

A fotogeração de compostos voláteis sofre muitos efeitos de matriz e é uma técnica que precisa de muitos estudos para poder ser considerada como boa opção para amostras da vida real. Estudos atuais estão direcionados no sentido de se compreender os mecanismos de interferência e também maneiras de suprimi-las (Lopes *et al.*, 2017).

Já a nebulização por nebulizador de malha oscilante mostrou-se uma técnica muito mais próxima de ser empregada na prática, pois os experimentos foram conduzidos em condições que ainda são distantes das condições ideais e, ainda assim, conseguiu-se incrementos no coeficiente de correlação (sensibilidade) entre 10 até 200 vezes comparado com os nebulizadores mais usados comercialmente (cross-flow, meinhard e GemCone).

A capacidade de se trabalhar com métodos quantitativos na espectrometria atômica com volumes tão discretos de solução são comparáveis apenas com equipamentos de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), porém com o acréscimo de produtividade, capacidade multielementar e a frequência analítica de um ICP.

É importante destacar que a pesquisa desenvolvida e discutida no presente documento foi original, inovadora e que possibilita a abertura de uma nova linha de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System.

Disponível em:

<http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/bro_worldleaderaaicpmsicpms.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2018.

BINGS, N. H.; ORLANDINI VON NIESSEN, J. O.; SCHAPER, J. N. Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry — Critical review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 100, p. 14–37, out. 2014.

BIZZI, C. A. *et al.* Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 8, p. 1448–1466, 2017.

BROEKAERT, J. **Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

BROEKAERT, J. A. C. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry Eds.: A. Montaser and D. W. Golightly VCH, Weinheim, 2nd Edition. 1992, ISBN 3-527-28339-0, 984 pp., Hardcover, DM 296,—. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 21, n. 6, p. 327–328, 1993.

BROWNER, R. F.; BOORN, A. W. Sample Introduction: The Achilles' Heel of Atomic Spectroscopy? **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 786A–798A, 5 jun. 1984a.

____. Sample Introduction Techniques for Atomic Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 875A–888A, 5 jun. 1984b.

BROWNER, R. F.; ZHU, G. Sample introduction in plasma emission and mass spectrometry. Plenary lecture. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 2, n. 6, p. 543, 1987.

BÜYÜKPINAR, Ç. *et al.* Determination of nickel in water and soil samples at trace levels using photochemical vapor generation-batch type ultrasonication assisted gas liquid separator-atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 167–171, 2017.

CLOUGH, R. *et al.* Atomic spectrometry update: review of advances in elemental speciation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 7, p. 1239–1282, 2017.

COUTINHO DE JESUS, H.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using photochemical vapor

- generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 8, p. 1590–1604, 2016.
- DEAN, J. R. **Practical inductively coupled plasma spectroscopy**. Newcastle, UK: [s.n.].
- DHAND, R. Nebulizers that use a vibrating mesh or plate with multiple apertures to generate aerosol. **Respiratory care**, v. 47, n. 12, p. 1406–16; discussion 1416–8, dez. 2002.
- EDBON, L.; EVANS, E. H.; FISHER, A.; HILL, S. J. **An introduction to analytical atomic spectroscopy**. Chichester, UK: Wiley & Sons, 1998.
- FASSEL, V. A. Quantitative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy. **Science**, v. 202, n. 4364, p. 183–191, 13 out. 1978.
- FINK, J. B.; SIMMONS, R. Nebulization of Steroid Suspension: An In Vitro Evaluation of the AERONEB® Go and the Pari LC Plus™ Nebulizers. **Chest**, v. 126, n. 4, p. 816S, out. 2004.
- FRESCHI, G. P. G. *et al.* Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite - uma revisão da técnica e aplicações. **Eclética Química**, v. 25, p. 213–226, 2000.
- GAO, Y. *et al.* Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 4495–4502, 21 abr. 2015.
- GARCIA, C. C.; LINDNER, H.; NIEMAX, K. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—current shortcomings, practical suggestions for improving performance, and experiments to guide future development. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 24, n. 1, p. 14–26, 2009.
- GREENFIELD, S.; JONES, I. L.; BERRY, C. T. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources. **The Analyst**, v. 89, n. 1064, p. 713, 1964.
- HILL, S. J. **Inductively coupled plasma spectrometry and its applications**. Oxford: Blackwell Publishing LTD, 2007.
- HOU, X. *et al.* UV light-emitting-diode photochemical mercury vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. **The Analyst**, v. 137, n. 3, p. 686–690, 2012.
- KESSER, K.; GELLER, D. New Aerosol Delivery Devices for Cystic Fibrosis. **Respiratory care**, v. 54, n. 6, p. 754–768, 2009.
- KOCHERLAKOTA, N. Factors to be considered in the preparation of single and multi-element standards for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **The Analyst**, v. 117, n. 3, p. 401–6, mar. 1992.
- LI, M. *et al.* UV photochemical vapor generation—nitrogen microwave induced plasma

optical emission spectrometric determination of nickel. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 6, p. 1086–1091, 2018.

LINHART, O. *et al.* Determination of As by UV-photochemical generation of its volatile species with AAS detection. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 147, n. 8, p. 1447–1454, 26 ago. 2016.

LOPES, G. S. *et al.* Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 12, p. 2378–2390, 2017.

MACLOUGHLIN, R. J. *et al.* Optimized Aerosol Delivery to a Mechanically Ventilated Rodent. **Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery**, v. 22, n. 4, p. 323–332, dez. 2009.

NÓBREGA, J. A. *et al.* UV photochemical generation of volatile cadmium species. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 12, p. 2519, 2011.

NOVÁKOVÁ, E. *et al.* Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 1, p. 118–126, 2018.

OHLS, K.; BOGDAIN, B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: from the beginning up to its coupling with mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 1, p. 22–31, 2016.

OLESIK, J. W. Fundamental research in ICP-OES and ICPMS can result in improved performance, reliability, accuracy, and ease of use. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 15, p. 469A–474A, 1996.

_____. Investigating the Fate of Individual Sample Droplets in Inductively Coupled Plasmas. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 5, p. 158A–175A, 31 maio 1997.

OLESIK, J. W.; FISTER, J. C. Incompletely desolvated droplets in argon inductively coupled plasmas: their number, original size and effect on emission intensities. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 46, n. 6–7, p. 851–868, jan. 1991.

ORLANDINI V. NIESSEN, J. O. *et al.* Development and characterization of a thermal inkjet-based aerosol generator for micro-volume sample introduction in analytical atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 9, p. 1781, 2011.

QIN, D. *et al.* Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 88, p. 10–14, out. 2013.

- QUADROS, D. P. C. DE; BORGES, D. L. G. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 244–248, set. 2014.
- ROMANOVSKIY, K. A. *et al.* A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te. **Talanta**, v. 187, 2018.
- RYBÍNOVÁ, M. *et al.* UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary supplements. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 584–593, jan. 2016.
- SILVA, F. V *et al.* Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1905–1913, dez. 2002.
- STURGEON, R. E. Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 12, p. 2319–2340, 2017.
- TODOLI, J; MERMET, J. **Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 2008.
- WALDREP, J. C.; DHAND, R. Advanced nebulizer designs employing vibrating mesh/aperture plate technologies for aerosol generation. **Current drug delivery**, v. 5, n. 2, p. 114–9, abr. 2008.
- WANG, Y. *et al.* Ferric ion induced enhancement of ultraviolet vapour generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultratrace inorganic arsenic in surface water. **The Analyst**, v. 141, n. 4, p. 1530–1536, 2016.
- WU, P. *et al.* Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 8, p. 1217, 2010.
- YIN, Y.; LIU, J.; JIANG, G. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 10, p. 1672–1684, nov. 2011.
- ZHENG, C. *et al.* Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 8, p. 746, 2005.
- ZHENG, C.; STURGEON, R. E.; *et al.* Versatile Thin-Film Reactor for Photochemical

Vapor Generation. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 7, p. 3086–3093, abr. 2010.

ZHENG, C.; MA, Q.; *et al.* UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 1, p. 32–37, maio 2010.