

## INTEGRAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS E PROPOSTA DE EXPERIMENTOS PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO EM ANÁLISE INSTRUMENTAL: USO DE ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA MEDIDAS DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Marcos S. Gomes, Lilian C. Trevizan e Joaquim A. Nóbrega\*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Sandro T. Gouveia

Departamento de Físico-Química e Química Analítica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, Brasil

Fábio R. P. Rocha

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 5/4/05; aceito em 16/11/05; publicado na web em 18/4/06

INTEGRATION OF ANALYTICAL TECHNIQUES AND UNDERGRADUATE LABORATORY IN INSTRUMENTAL ANALYSIS: USE OF AN ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER FOR MOLECULAR ABSORPTION MEASUREMENTS. Simple experiments are proposed for measuring molecular absorption of chromate and dichromate ions using an atomic absorption spectrometer. The experiments can help undergraduate students in instrumental analysis courses understand important aspects involving conceptual and instrumental similarities and differences between frequently used analytical techniques. Hollow cathode lamps were selected with wavelengths in the region of molecular absorption of chromate and dichromate. Calibration curves were obtained and the linear dynamic range was evaluated. Results were compared with those obtained in a molecular absorption spectrometer. The molar absorptivities obtained were also compared.

Keywords: atomic absorption spectrometry; molecular absorption; undergraduate instrumental analysis.

### INTRODUÇÃO

Uma das dificuldades no ensino de análise instrumental está no grande número de técnicas e respectivas abreviaturas que podem causar dificuldades ao neófito e sensação de que está perdido em um emaranhado indigesto de letras. Por outro lado, o avanço tecnológico determina a proposição de novas técnicas instrumentais e aperfeiçoa técnicas já bem consolidadas. Nesse contexto, o professor enfrenta o dilema de selecionar aquelas mais relevantes, considerando a sua efetiva aplicação para a resolução de problemas analíticos. Um grave erro seria privilegiar a discussão daquelas nas quais executa pesquisas ou subjetivamente estão entre suas prediletas. Uma possível saída é a adoção de uma abordagem que evidencie os princípios teóricos e instrumentação similares presentes em muitas dessas técnicas. Um exemplo dessa abordagem será apresentado no presente trabalho, enfocando a espectrometria de absorção atômica e a espectrofotometria de absorção molecular.

Aspectos conceituais sobre absorção atômica e molecular podem ser facilmente encontrados na literatura<sup>1-5</sup>. As duas técnicas baseiam-se na medida da intensidade de radiação absorvida pelo analito, quando um feixe de radiação atravessa a amostra. A intensidade de energia absorvida é proporcional à concentração da espécie em solução, fato que matematicamente pode ser evidenciado pela lei de Lambert-Beer:  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$ , onde  $A$  é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra,  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra,  $\epsilon$  é a absorvância molar, que caracteriza a espécie absorvente,  $b$  é a distância percorrida pela radiação através da amostra (caminho óptico) e  $c$  é a concentração do analito na amostra.

As fontes de radiação utilizadas para absorção atômica são comumente fontes de linha, ou seja, emitem linhas espectrais estreitas.

As lâmpadas de cátodo oco são as fontes de radiação mais utilizadas para a maioria dos elementos<sup>6</sup>. Em contrapartida, o emprego de fontes contínuas que emitem radiação em uma faixa espectral relativamente ampla é mais comumente encontrado em espectrofotômetros de absorção molecular ou como corretor de fundo em espectrometria de absorção atômica.

A possibilidade de emprego de espectrômetro de absorção atômica para medidas de absorção molecular fundamenta-se no fato de que moléculas absorvem em faixas mais amplas da região ultravioleta ou visível do espectro eletromagnético. As bandas de absorção devem-se, além das transições eletrônicas também observadas nos processos de absorção atômica, a processos rotacionais e vibracionais<sup>3,5</sup>. A presença de bandas facilita a escolha do comprimento de onda a ser medido, nem sempre necessariamente coincidente com a máxima absorção do analito. Lâmpadas de cátodo oco podem ser selecionadas considerando-se o comprimento de onda desejado e aquele emitido pela lâmpada e, assim, a medida de absorção molecular pode ser realizada em um equipamento desenvolvido para absorção atômica, conforme demonstrado neste trabalho.

No entanto, é importante ressaltar que a proposta inversa, ou seja, o uso de espectrofotômetro de absorção molecular para medida de absorção atômica é mais difícil de ser implementada. Uma das desvantagens do uso de fontes contínuas para medidas de absorção atômica reside no fato de que somente uma pequena fração da faixa de radiação selecionada pelo monocromador é absorvida, já que a linha de absorção é significativamente mais estreita que a resolução do monocromador. Conseqüentemente, uma larga fração da radiação incidente atinge o detector, até mesmo em concentrações elevadas da espécie absorvente, reduzindo significativamente a faixa linear de calibração e a sensibilidade<sup>6</sup>.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho consiste em utilizar um espectrômetro de absorção atômica para medidas de absorção molecular de íons cromato e dicromato, escolhidos por apresenta-

\*e-mail: djan@terra.com.br

rem inter-conversão dependendo do pH do meio. São também propostas estratégias para aplicação do experimento em aulas de cursos de graduação em análise instrumental.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparo das soluções

Foi preparada uma solução estoque com concentração  $3,85 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> através da dissolução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck, Darmstadt, Alemanha) em água destilada e desionizada. A partir dessa solução estoque de íons dicromato, foram preparadas soluções diluídas contendo  $9,61 \times 10^{-5}$ ;  $2,40 \times 10^{-4}$ ;  $4,81 \times 10^{-4}$  e  $9,61 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de dicromato. Todas as soluções diluídas foram preparadas em meio de HNO<sub>3</sub> (Synth, Diadema, SP, Brasil) 1% v v<sup>-1</sup>, obtendo coloração laranja característica de íons dicromato.

Para o preparo das soluções de íons cromato foi utilizada a solução estoque de íons dicromato preparada anteriormente. Considerando o equilíbrio entre íons cromato e dicromato em função do pH, a solução foi diluída em meio de NaOH 1% v v<sup>-1</sup> até obter concentrações de  $1,92 \times 10^{-5}$ ;  $4,81 \times 10^{-5}$ ;  $9,61 \times 10^{-5}$ ;  $1,92 \times 10^{-4}$  e  $1,92 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de cromato.

### Instrumentação

Para execução das medidas utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica Intralab (Gemini), modelo AA 12/1475, resolução espectral de 0,1 nm, uma cubeta de policarbonato com caminho óptico de 1 cm e um suporte para apoiá-la sobre o queimador. Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de catodo oco com espectro de emissão com comprimentos de onda coincidentes com o intervalo da região de absorção dos íons cromato e dicromato. A Tabela 1 apresenta as lâmpadas de catodo oco e os respectivos comprimentos de onda empregados.

**Tabela 1.** Lâmpadas de catodo oco e respectivos comprimentos de onda utilizados para medidas de absorção molecular dos íons cromato e dicromato

Analito	Comprimento de onda / nm*	Lâmpada de catodo oco**
Cromato	$\lambda = 370$ nm	Alumínio ( $\lambda = 396,1$ nm) Cromo ( $\lambda = 357,9$ nm)
Dicromato	$\lambda = 455$ nm	Vanádio ( $\lambda = 437,9$ nm)

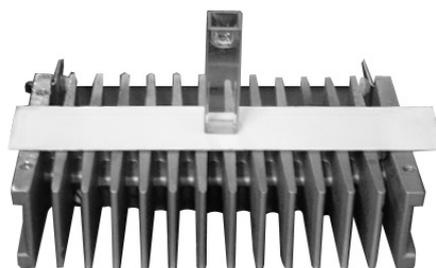
\*Corresponde ao comprimento de onda para máxima absorção para o íon. \*\* Corresponde à linha de emissão mais intensa para cada uma das lâmpadas de catodo oco.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos, as mesmas soluções foram analisadas em um espectrofotômetro HP modelo 8452A, utilizando os comprimentos de onda das lâmpadas selecionadas e também os comprimentos de onda nos máximos de absorção de cada íon.

### Procedimento experimental

A solução a ser analisada é transferida para a cubeta e, com auxílio de um suporte colocado sobre o queimador, é posicionada no caminho óptico do equipamento. A posição da cubeta é marcada no suporte para garantir repetibilidade de posicionamento entre as medidas. O arranjo utilizado está apresentado na Figura 1.

O equipamento é calibrado inicialmente com a cubeta vazia para considerar a quantidade de radiação absorvida por suas paredes. Em

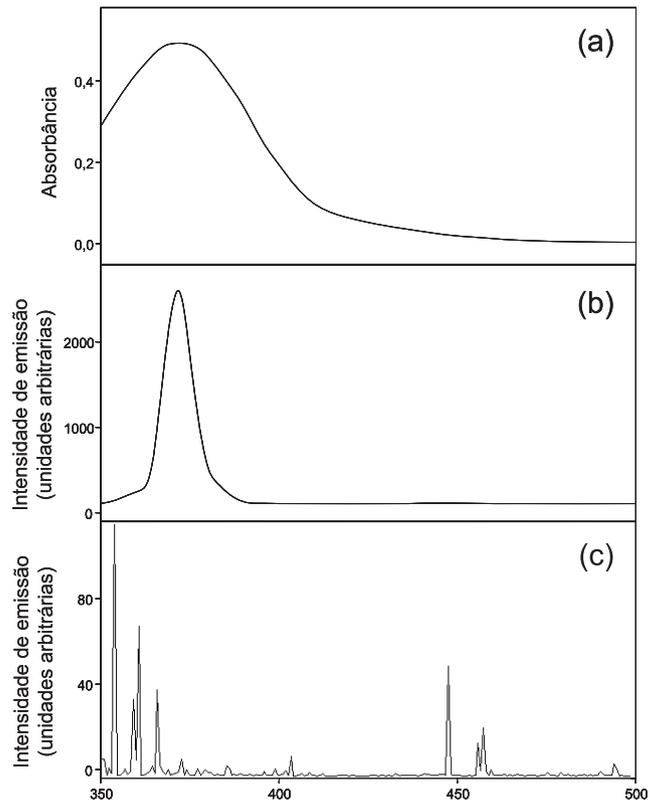


**Figura 1.** Posicionamento da cubeta sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica

seguida, são feitas as medidas do branco analítico (que consistiu na solução empregada para preparo das soluções de referência) e das soluções com concentrações crescentes de íons cromato ou dicromato.

### Considerações prévias

Na Figura 2, são mostrados os espectros de absorção de uma solução de cromato (Figura 2a) e de emissão de uma lâmpada de filamento de tungstênio obtido na saída do monocromador de um espectrofotômetro convencional ajustado para 370 nm. O espectro de emissão (Figura 2b) foi obtido empregando um espectrofotômetro com fibra óptica e arranjo linear de foto-detecores. Para efeito de comparação, é também apresentado o espectro de emissão de uma lâmpada de catodo oco de cromo, obtido por varredura mecânica do monocromador de um espectrômetro de absorção atômica (Figura 2c). Verifica-se que a lâmpada de catodo oco de cromo emite



**Figura 2.** (a) Espectro de absorção de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; (b) espectro de emissão obtido na saída do monocromador do espectrofotômetro com comprimento de onda ajustado para 370 nm; (c) espectro de emissão de uma lâmpada de catodo oco de cromo

quatro linhas relativamente intensas na região espectral compatível com a absorção de radiação pela solução de cromato. Com o posicionamento adequado do monocromador do espectrômetro de absorção atômica é possível selecionar uma dessas linhas de emissão para medidas de absorção em solução. Neste experimento, foi selecionada a linha mais intensa, situada em 357,9 nm.

Rigorosamente, para que a lei de Lambert-Beer seja obedecida, o feixe de radiação deve ser monocromático. Entretanto, empregando os monocromadores usuais em espectrofotometria UV-visível, obtém-se uma banda de emissão em uma faixa estreita de comprimentos de onda, centrada no comprimento de onda selecionado, tal como a mostrada na Figura 2b. Dessa forma, para que exista uma relação linear entre absorbância e concentração, a absorvidade molar ( $\epsilon$ ), que é função do comprimento de onda, não deve variar significativamente na faixa correspondente à banda de radiação emitida<sup>2</sup>. Essa condição é mais facilmente alcançada quanto mais estreitas forem as bandas de emissão. Comparando-se os espectros de emissão na Figura 2 (b e c), é possível concluir que a condição para resposta linear é facilmente alcançada com uma lâmpada de catodo oco que, sabe-se, gera linhas de emissão com largura ao redor de 2 pm.

Por outro lado, resultados mais sensíveis podem ser obtidos quanto mais próximos os comprimentos de onda selecionados estiverem da região de máxima absorção da espécie. Esse critério deve ser respeitado para a adequada seleção da lâmpada de catodo oco, dependendo da sensibilidade requerida na análise.

Os espectros mostrados na Figura 2 possibilitam ao professor iniciar uma discussão envolvendo características das fontes de radiação e dos sistemas ópticos tipicamente empregados em espectrofotômetros de absorção atômica e molecular, bem como das condições de contorno para que a lei de Lambert-Beer seja obedecida. Adicionalmente, é possível discutir as formas usuais de se obter espectros de absorção e emissão, envolvendo varredura mecânica ou espectrofotômetros com arranjo linear de foto-detectores.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

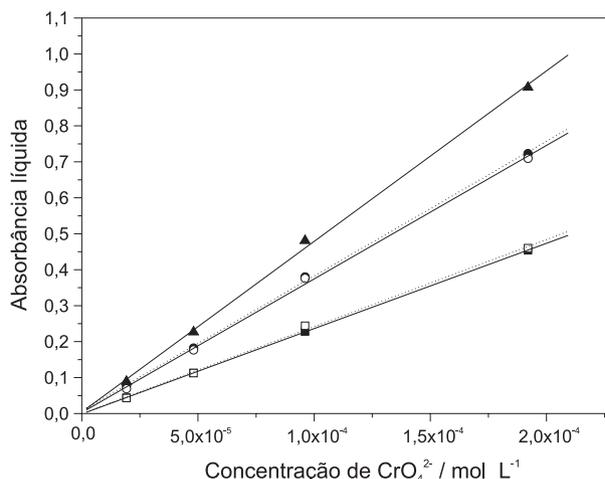
As aulas práticas com a abordagem proposta podem ser estruturadas de forma a proporcionar aos alunos informações básicas a respeito das técnicas utilizadas, suas similaridades e diferenças; preparo das soluções com diferentes concentrações de íons cromato e dicromato, evidenciando o equilíbrio em meios ácido e básico; medida em espectrômetro de absorção atômica utilizando as lâmpadas selecionadas; medida em espectrofotômetro de absorção molecular para comparação e análise dos resultados e construção da curva de calibração. O primeiro item pode ser abordado pelo professor em aula expositiva antes do experimento ou pode ser proposta pesquisa em diversas fontes. Essas informações iniciais possibilitam uma revisão dos conceitos prévios dos alunos a respeito do tema da aula, eliminando possíveis dúvidas.

Para preparo das soluções de íons cromato e dicromato foi utilizado o conceito de equilíbrio químico. Os alunos podem observar claramente o deslocamento do equilíbrio quando o meio se torna ácido através da mudança de cor da solução de amarelo ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) para alaranjado ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), ou vice-versa.

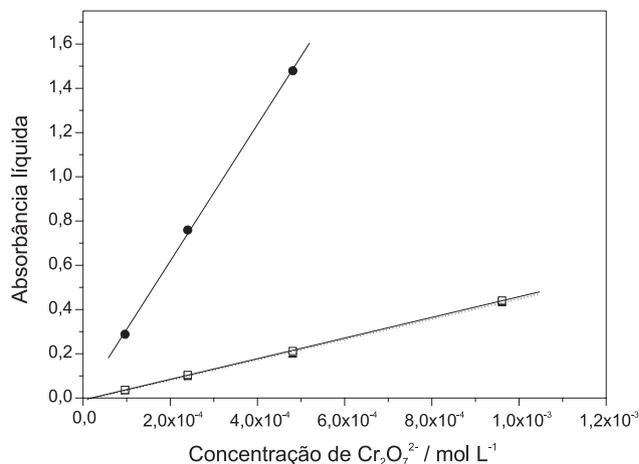


As soluções com diferentes concentrações de íons cromato foram analisadas no espectrômetro de absorção atômica utilizando as lâmpadas de alumínio e cromo, previamente selecionadas por emitirem na região de absorção deste íon. Já as soluções de íons dicromato foram analisadas utilizando a lâmpada de vanádio. Além disso, as soluções foram também analisadas no espectrofotômetro de absor-

ção molecular utilizando os comprimentos de ondas das lâmpadas de catodo oco e também em comprimentos de onda de máxima absorção do íon. As curvas analíticas obtidas podem ser observadas nas Figuras 3 e 4 para os íons cromato e dicromato, respectivamente. Os coeficientes de correlação lineares das curvas e os valores de absorvidade molar estão representados na Tabela 2. A utilização de um mesmo gráfico para todas as medidas referentes ao íon de interesse facilita ao aluno a comparação dos resultados.



**Figura 3.** Curvas de calibração para íons cromato utilizando: FAAS com lâmpada de alumínio (396,1 nm) e espectrofotômetro (396 nm). ▲ Espectrofotômetro (370 nm); ● FAAS lâmpada de cromo (357,9 nm); ○ Espectrofotômetro (358 nm); ■ FAAS lâmpada de alumínio (396,1 nm); □ Espectrofotômetro (396 nm)



**Figura 4.** Curvas de calibração para íons dicromato utilizando: ● Espectrofotômetro (350 nm); □ Espectrofotômetro (438 nm); ■ FAAS lâmpada de vanádio (437,9 nm)

A análise dos resultados indicou que todas as curvas de calibração obtidas apresentaram coeficientes de correlação linear ( $R$ ) maiores que 0,999 na região de concentração considerada. Optou-se por representar nos gráficos somente a região linear observada. Dessa forma, foram omitidos os pontos de maiores concentrações, quando a perda de linearidade foi observada.

Na Figura 3 pode-se observar que as medidas realizadas com a lâmpada de alumínio para detecção do íon cromato, apesar de não corresponderem ao comprimento de máxima absorção do íon, forneceram resultados satisfatórios e similares aos obtidos com o

espectrofotômetro de absorção molecular no mesmo comprimento de onda (396 nm). O mesmo comportamento foi observado para a lâmpada de cromo e a medida em 358 nm. No entanto, o uso da lâmpada de cromo possibilitou melhor sensibilidade quando comparado à lâmpada de alumínio, como pode ser observado pela inclinação das curvas analíticas. Em termos de sensibilidade, a medida no comprimento de onda máximo do pico de absorção do íon cromato, realizada em 370 nm, mostrou-se a mais sensível, apresentando também absorvidade molar maior (Tabela 2) e mais próximo ao valor citado na literatura<sup>7</sup>. Os valores obtidos podem ser utilizados para avaliar e comparar a sensibilidade dos métodos propostos, tendo em vista que quanto maior a absorvidade molar, menores quantidades do analito podem ser determinadas<sup>8</sup>.

**Tabela 2.** Absorvidades molares ( $\epsilon$ ) medidas experimentalmente e obtidas da literatura<sup>7</sup> e coeficientes de correlação linear das curvas analíticas de calibração das soluções de íons cromato e dicromato obtidos no espectrômetro de absorção atômica (FAAS), utilizando lâmpadas de catodo oco, e no espectrofotômetro de absorção molecular em diferentes comprimentos de onda

CROMATO	Absorvidades molares (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Coefficientes de correlação linear(R)
FAAS lâmpada de alumínio (396,1 nm)	$2,4 \times 10^3$	0,999
Espectrofotômetro (396 nm)	$2,4 \times 10^3$	0,999
FAAS lâmpada de cromo (357,9 nm)	$3,7 \times 10^3$	0,999
Espectrofotômetro (358 nm)	$3,7 \times 10^3$	0,999
Espectrofotômetro (370 nm)	$4,7 \times 10^3$	0,999
Literatura*	$4,9 \times 10^3$	-
<b>DICROMATO</b>		
FAAS lâmpada de vanádio (437,9 nm)	$4,6 \times 10^2$	0,999
Espectrofotômetro (438 nm)	$4,7 \times 10^2$	0,999
Espectrofotômetro (350 nm)	$3,1 \times 10^3$	0,999
Literatura**	$1,8 \times 10^3$	-

\* Determinado em um comprimento de onda de 366 nm usando fonte contínua de tungstênio. \*\* Determinado em um comprimento de onda de 455 nm usando fonte contínua de tungstênio.

Quando o íon dicromato foi analisado utilizando a lâmpada de vanádio (Figura 4), observou-se que os resultados também foram próximos aos obtidos no espectrofotômetro de absorção molecular no comprimento de onda de 438 nm. No entanto, como esperado, quando o comprimento de onda máximo correspondente ao pico de absorção do íon foi utilizado, ocorreu um aumento na sensibilidade.

A relação entre a faixa linear de calibração e a sensibilidade do método é outro aspecto que o professor pode evidenciar na aula. Os

alunos devem compreender que todos os métodos propostos possibilitam a determinação quantitativa dos íons cromato e dicromato e que a seleção do mais adequado vai depender dos equipamentos disponíveis no laboratório e também da concentração do analito na amostra a ser analisada, ou seja, da sensibilidade requerida na análise.

## CONCLUSÕES

Medidas de absorção molecular de íons cromato e dicromato foram realizadas com sucesso utilizando espectrômetro de absorção atômica. As curvas analíticas obtidas apresentaram coeficientes de correlação linear próximos a 0,999 e os resultados foram similares aos obtidos usando-se um espectrofotômetro de absorção molecular. Um critério importante para o sucesso das análises é a correta seleção da lâmpada de catodo oco, dependendo da banda de absorção da espécie em solução. Outras lâmpadas, além das utilizadas, poderiam ser empregadas para determinação de íons cromato e dicromato, por apresentarem comprimentos de onda na faixa de absorção dos íons de interesse. Entre essas, citam-se as lâmpadas de itérbio (398,8 nm) e zircônio (360,1 nm) para determinação de cromato e as lâmpadas de estrôncio (460,7 nm), cálcio (422,7 nm) e disprósio (421,2 nm) para determinação do dicromato.

A abordagem proposta deverá facilitar a assimilação pelos alunos de aspectos importantes em análise instrumental, possibilitando constatar similaridades conceituais e instrumentais entre técnicas analíticas correlatas. Em relação às dissimilaridades, pode-se propor a questão inversa, ou seja, a leitura da absorção atômica utilizando a fonte contínua. Embora não seja tecnicamente tão simples de realizar, os fundamentos para discussão foram apresentados.

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao doutorando M. Sc. H. J. Vieira pela colaboração nas análises utilizando espectrofotômetro de absorção molecular.

## REFERÊNCIAS

1. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., Saunders College: Philadelphia, 1996.
2. Ewing, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Edgard Blucher: São Paulo, 1972, vol. 1.
3. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Saunders College: Philadelphia, 1998.
4. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3<sup>rd</sup> ed., Verlag: Weinheim, 1997.
5. Harris, D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, 6<sup>th</sup> ed., W. H. Freeman: New York, 2003.
6. Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley: Chichester, 1993.
7. Marczenko, Z.; *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley: Chichester, 1986.
8. Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 807.