

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL – CAMPUS FELIZ

ARILSON PALAVRO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO DO SINAL ANALÍTICO
DE UM FOTÔMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA POR CHAMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Área da Engenharia Química: Química analítica.

Subárea: Química analítica instrumental.

Orientador: Dr. Matheus Felipe Pedrotti

FELIZ

2024

ARILSON PALAVRO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO DO
SINAL ANALÍTICO DE UM FOTÔMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA POR CHAMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Alessandra Smaniotto

Prof^a. Dr. Francisco Cunha da Rosa

ORIENTADOR

Prof. Dr. Matheus Felipe Pedrotti

Feliz, 06 de dezembro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) pela oportunidade de realizar a graduação em Engenharia Química.

Sou grato aos docentes do curso de Engenharia Química, em especial ao Prof. Dr. Matheus Felipe Pedrotti, pela dedicação na orientação do estágio curricular obrigatório e do trabalho de conclusão de curso. Seus conhecimentos e experiências foram fundamentais para minha formação profissional.

Aos membros da banca avaliadora Profa. Dra. Alessandra Smaniotto e Prof. Dr. Francisco Cunha da Rosa, pelas contribuições e sugestões apresentadas durante a avaliação do trabalho de conclusão de curso.

Agradeço aos meus colegas de curso pela amizade, companheirismo e troca de conhecimentos ao longo desses anos.

Por fim, agradeço à minha família e amigos pelo apoio prestado durante toda a graduação. Toda a confiança e incentivo depositados em mim foram essenciais para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

RESUMO

Fotômetros de emissão atômica por chama são equipamentos que objetivam a realização de análises qualitativas e quantitativas, através da quantificação da radiação emitida pelos átomos livres presentes em uma amostra. Os átomos livres ao retornarem do estado excitado para o fundamental emitem luz em comprimentos de onda característicos. Os fotômetros são equipamentos com estrutura relativamente simples, porém o custo para aquisição é elevado e seu princípio de funcionamento depende de diversos parâmetros que influenciam diretamente nos resultados obtidos. Neste trabalho foi implementado a um fotômetro de emissão atômica por chama um sistema de leitura do sinal analítico, empregando um hardware de baixo custo. O fotômetro otimizado possui sistema de nebulização pneumático de fluxo cruzado, no qual o combustível (GLP) e o comburente (ar comprimido), juntamente com a amostra, são misturados e direcionados ao queimador. A implementação do sistema de leitura do sinal analítico foi feita através do acoplamento e avaliação de um conjunto de fototransistores e de um sistema de amplificação de sinal, que permitiu a utilização da placa Arduino Mega para o processamento dos dados. No queimador, foram acoplados os fotodiodos que se apresentaram mais adequados ao projeto. O sistema de detecção foi calibrado com soluções padrão de Na e K e posteriormente foi avaliado o seu desempenho para a detecção de amostras aquosas contendo esses metais. Também foram realizadas determinações dos metais estudados em amostras aquosas reais e os resultados obtidos foram comparados com os valores expressos nos rótulos.

Palavras-chave: fotometria, chama, fototransistor, desempenho.

ABSTRACT

Flame atomic emission photometers are equipment that aims to carry out qualitative and quantitative analyzes by quantifying the radiation emitted by free atoms present in a sample. When the free atoms return from the excited to the fundamental state, they emit light at characteristic wavelengths. Photometers are equipment with a relatively simple structure, but the acquisition cost is high and their operating principle depends on several parameters that directly influence the results obtained. In this work, an analytical signal reading system was implemented in an atomic emission spectrometer with flame, using low-cost hardware. The optimized spectrometer has a cross-flow pneumatic nebulization system, in which the fuel (LPG) and the oxidizer (compressed air), together with the sample, are mixed and directed to the burner. The implementation of the analytical signal reading system was done through the coupling and evaluation of a set of phototransistors and a signal amplification system, which allowed the use of the Arduino Mega board for data processing. The photodiodes that were most suitable for the project were coupled to the burner. The detection system was calibrated with standard solutions of Na and K and its performance for the detection of aqueous samples containing these metals was subsequently evaluated. Determinations of the studied metals were also carried out in real aqueous samples and the results obtained were compared with the values expressed on the labels.

Keywords: photometry, flame, phototransistor, performance.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivo geral	2
1.2.	Objetivos específicos.....	2
2.	REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1.	Fundamentos de espectrometria	3
2.2.	Equipamento de espectrometria de emissão atômica por chama	3
2.2.1.	Atomizadores	4
2.2.2.	Sistema óptico.....	7
2.2.3.	Sistema de detecção	9
2.3.	Uso de hardware de baixo custo para espectrometria	12
2.3.1.	Detecção do sinal analítico com hardware de baixo custo.....	12
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1.	Materiais e equipamentos.....	15
3.2.	Reagentes	19
3.3.	Métodos	20
3.3.1.	Ajuste de ganho de amplificação	20
3.3.2.	Obtenção do espectro dos filtros de interferência.....	20
3.3.3.	Calibração	20
3.4.	Determinação de metais em amostra de água mineral.....	21
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1.	Testes iniciais.....	22
4.2.	Adaptações realizadas	23
4.3.	Aplicação do filtro passa-baixa no sistema de amplificação	24
4.4.	Calibração monoelementar de sódio	26

4.5.	Calibração monoelementar de potássio	28
4.6.	Calibração multielementar	30
4.7.	Análise de amostras de água mineral	32
4.8.	Ensaio de recuperação	33
4.9.	Calibração interna	34
4.10.	Limites de detecção e quantificação	37
4.11.	Sugestão para experimentos e melhorias futuras	37
5.	CONCLUSÃO	39
	<u>REFERÊNCIAS:</u>	40

1. INTRODUÇÃO

Análises espectrométricas atômicas são muito empregadas para a determinação qualitativa e quantitativa da maioria dos elementos químicos conhecidos, nas indústrias, pesquisas ou no ambiente de ensino. Além disso, são métodos rápidos, práticos e que possuem alta seletividade (SKOOG, 2015).

A espectrometria atômica se refere à medição do comprimento de onda, ou da intensidade de luz que é emitida, ou absorvida por átomos livres. Para analisar a luz que é emitida pelos átomos livres, utiliza-se a Espectrometria de Emissão Atômica (AES, do inglês, *atomic emission spectrometry*) (CARR; HAGE, 2011). A técnica de AES, engloba a espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP), plasmas de corrente direta (DCP) e outras fontes de plasma, além da espectrometria de emissão por chama (SKOOG, 2023).

A espectrometria de emissão atômica por chama (FAES), é amplamente utilizada em diversas áreas, por exemplo: na bioquímica em análises laboratoriais para a detecção de Na e K; na agricultura em análises nutricionais de solos e plantas; na indústria farmacêutica para identificar metais pesados em medicamentos, etc. (SP Labor, 2023).

Para a conversão da intensidade da luz emitida dos átomos livres, são empregados detectores, mais especificadamente transdutores, que são responsáveis pela conversão do sinal luminoso, oriundo do seletor de comprimento de ondas, em uma resposta elétrica que poderá ser amplificada e medida. Os transdutores mais empregados comercialmente são: célula de barreira em camadas, fototubo, fotomultiplicadora, fotodiodo, fototransistor, arranjo de diodos e dispositivo de carga acoplada (ARAÚJO; ÍRIS, 2021).

Destacando a utilidade da espectrometria de emissão atômica por chama o presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento e a avaliação da detecção do sinal analítico a partir de um protótipo de fotômetro de emissão atômica por chama presente na instituição IFRS - Campus Feliz. Para tanto, foi desenvolvido um circuito de amplificação para detectores do tipo fototransistor acoplados a filtros de interferência, disponíveis na instituição. O circuito foi conectado a uma placa Arduino para a aquisição e processamento de dados. A placa Arduino, recebe a resposta elétrica do transdutor, interpreta-a através do algoritmo desenvolvido e

fornece o resultado da análise, como intensidade do sinal e concentração frente à curva de calibração, assim permitindo a leitura e a interpretação das análises feitas no equipamento. Após isso, foi avaliada a linearidade da calibração do equipamento para Na e K e realizada a determinação desses elementos em amostra de água mineral através de diferentes estratégias de calibração (interna e externa). O sistema desenvolvido poderá ser utilizado para fins didáticos e atividades de pesquisa no campus, o que trará incremento na qualidade da formação dos alunos.

1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar um sistema de detecção de sinal analítico de um fotômetro de emissão atômica por chama.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar a leitura do sinal analítico de um fotômetro de emissão atômica por chama empregando hardware;
- Identificar o detector mais adequado para o sistema;
- Avaliar o desempenho do sistema de detecção desenvolvido para a detecção de Na e K;
- Avaliar diferentes estratégias de calibração visando a quantificação de Na e K em amostra de água mineral.

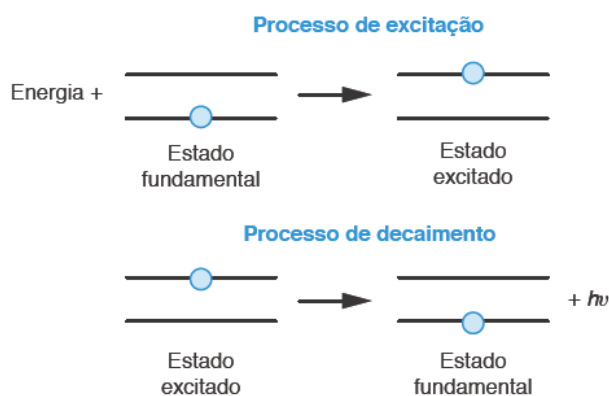
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. FUNDAMENTOS DE ESPECTROMETRIA

A espectrometria atômica é composta pelas técnicas de absorção e emissão atômica. Esses métodos são baseados respectivamente em medidas da luz absorvida e emitida pelos elementos químicos em uma amostra (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2018).

Na técnica de emissão atômica, como apresentado na Figura 1, os íons presentes na amostra absorvem energia proveniente de uma chama ou plasma, partindo do estado fundamental para um estado excitado. Como são instáveis, os átomos excitados retornam espontaneamente ao estado fundamental, emitindo a energia absorvida sob a forma de radiação eletromagnética ($h\nu$) em comprimentos de onda característicos relacionados com as diferenças de energia entre o estado fundamental e o estado excitado (ARAÚJO; ÍRIS, 2021). Na Figura 1, são apresentados os processos de excitação e decaimento.

Figura 1 – Processos de excitação e decaimento.



Fonte: Adaptado de Araújo e Íris (2021).

2.2. EQUIPAMENTO DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR CHAMA

Os espectrômetros de emissão atômica por chama devem apresentar essencialmente para o seu funcionamento: atomizador, sistema óptico, detector de sinal e um sistema de processamento (CARR; HAGE, 2011). Na Figura 2, a amostra é excitada pela energia térmica oriunda da chama; a radiação emitida pelos átomos livres é selecionada no monocromador, e posteriormente é transformada em um sinal

analítico pelo detector empregado, o que torna possível o processamento do sinal pelo sistema utilizado.

Figura 2- Espectrometria de emissão atômica por chama.



Fonte: Adaptado de Carr e Hage (2011).

2.2.1. ATOMIZADORES

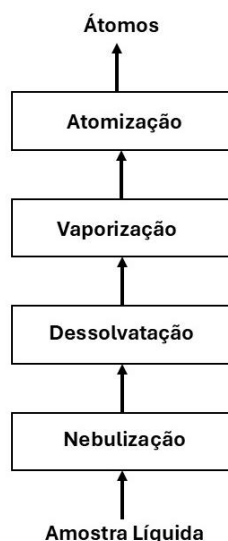
Como já mencionado, a espectrometria atômica se refere à medição do comprimento de onda ou da intensidade de luz que é emitida ou absorvida por átomos livres (CARR; HAGE, 2011). A atomização é o processo responsável, no qual uma amostra é convertida em átomos ou íons livres em fase gasosa. A eficiência e a reprodutibilidade da etapa de atomização têm influência significativa na sensibilidade, precisão e exatidão do método (SKOOG, 2015). No Quadro 1, é apresentada a classificação dos métodos espectrométricos atômicos de acordo com o método de atomização.

Quadro 1 – Classificação dos métodos espectrométricos atômicos.

Método de Atomização	Temperatura de Atomização, °C	Tipo de Espectrometria	Nome Comum e Abreviatura
Plasma acoplado indutivamente	6000-8000	Emissão	Espectrometria de emissão em plasma acoplado indutivamente, ICPAES
		Massa	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS
Chama	1700-3150	Absorção	Espectrometria de absorção atômica, EA
		Emissão	Espectrometria de emissão atômica, EEA
Eletrotérmica	1200-3000	Fluorescência	Espectrometria de fluorescência atômica, EFA
			EFA Eletrotérmica
		Absorção	EAA Eletrotérmica
Plasma de corrente contínua	5000-10000	Emissão	Espectrometria de plasma, CC, DCP
Arco elétrico	3000-8000	Emissão	Espectrometria de emissão com fonte de arco
Centelha elétrica	Variável	Emissão	Espectrometria de emissão com fonte de centelha
		Massa	Espectrometria de massa com fonte de centelha

Fonte: Adaptado de Skoog (2015).

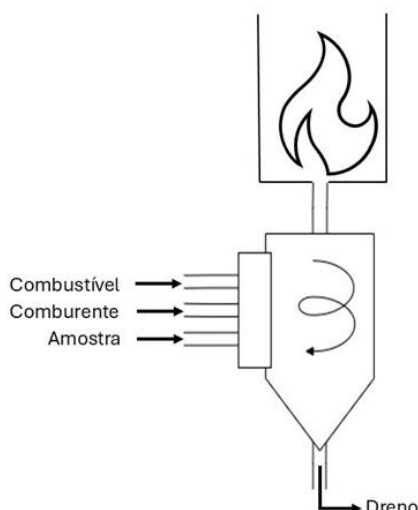
Na fotometria de emissão atômica por chama a função do atomizador é converter a amostra em átomos livres no estado gasoso e funcionar como uma fonte de excitação dos átomos. A amostra deve estar, inicialmente, na forma líquida. O processo de conversão da amostra líquida em vapor atômico ocorre em várias etapas (ARAÚJO; ÍRIS, 2021). Na Figura 3, são apresentadas as principais etapas da atomização de uma amostra. Na etapa de nebulização a amostra líquida é convertida em um aerossol, na dessolvatação o aerossol é evaporado deixando para trás partículas sólidas ou líquidas menores, na vaporização as partículas sólidas e líquidas restantes são vaporizadas, formando um gás contendo moléculas da amostra, por fim ocorre a atomização, onde as moléculas gasosas são dissociadas em átomos neutros que são excitados termicamente.

Figura 3 – Processo de atomização da amostra.

Fonte: Adaptado de Araújo e Íris (2021).

Diferentes modelos de atomizadores podem ser encontrados nos fotômetros de emissão por chama, entre eles podemos destacar os atomizadores que contam com sistema de nebulização de consumo total, de pré-mistura e do tipo Venturi. Os nebulizadores do tipo Venturi, se caracterizam pela diferença de pressão da amostra ao ser introduzida e expelida do sistema. Os nebulizadores de consumo total e pré-mistura têm o mesmo princípio de funcionamento, porém, nos nebulizadores de pré-mistura apenas parte das gotículas formadas chegam até a chama, e essas gotículas se caracterizam por apresentarem tamanho uniforme, melhorando a precisão das análises (ARAÚJO; ÍRIS, 2021). Na Figura 4, observa-se um nebulizador de pré-mistura do tipo ciclone. Neste equipamento, partículas com diâmetro inferior ao diâmetro de corte são atomizadas, enquanto as maiores são separadas e drenadas

Figura 4 – Nebulizador de pré-mistura do tipo ciclone.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

2.2.2. SISTEMA ÓPTICO

Para aferição da luz emitida ou absorvida pelos átomos livres, é utilizado um sistema óptico que irá isolar totalmente a linha espectral desejada e incidí-la no detector, evitando que a radiação eletromagnética referente a outras linhas do espectro alcance o detector, gerando algum tipo de interferência. (ARAÚJO; ÍRIS, 2021).

O isolamento do comprimento de onda desejado pode ocorrer em um monocromador, policromador, espectrógrafo ou em filtros de radiação. O monocromador isola um só comprimento de onda por vez em uma única fenda de saída, enquanto um policromador isola vários comprimentos de onda simultaneamente em múltiplas fendas de saída. O espectrógrafo provê uma grande abertura na sua saída, permitindo a saída de uma faixa de comprimentos de onda (SKOOG, 2015).

Os filtros, por sua vez, permitem a passagem de faixas específicas de comprimento de onda, em espectrometria utilizam-se filtros de interferência e de absorção. Na Figura 5, pode-se observar que os filtros de absorção apresentam uma estrutura simples e colorida, já os filtros de interferência são mais robustos, devido às suas camadas internas com materiais dielétricos.

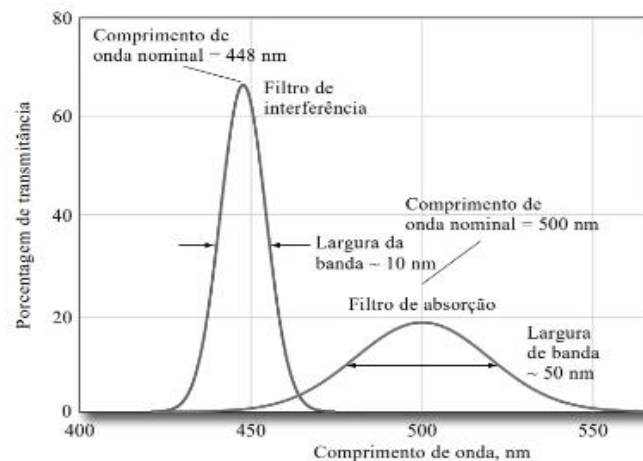
Figura 5 – Filtros de absorção e interferência.



Fonte: Adaptado de Araújo e Íris (2021).

Filtros de interferência são tipicamente usados para medir as absorções. Estes filtros geralmente transmitem uma fração muito maior de radiação em seus comprimentos de onda nominais do que fazem os filtros de absorção (SKOOG, 2023). A Figura 6 demonstra que os filtros de interferência apresentam maior transmitância e menor banda de passagem em comparação aos filtros de absorção.

Figura 6 – Comparação entre filtros de interferência e absorção.



Fonte: Adaptado de Skoog (2023).

Embora os filtros de absorção apresentem desempenho inferior aos de interferência, são mais robustos e baratos. Geralmente constituídos por placas simples de vidro colorido, absorvem parte da radiação incidente e transmitem apenas a faixa de comprimento de onda desejada (SKOOG, 2023).

Comparando-se os dois tipos de filtro, observamos que os filtros de interferência possuem uma faixa de aplicação mais ampla, abrangendo as regiões do visível, ultravioleta e infravermelho enquanto os filtros de absorção limitam-se à região

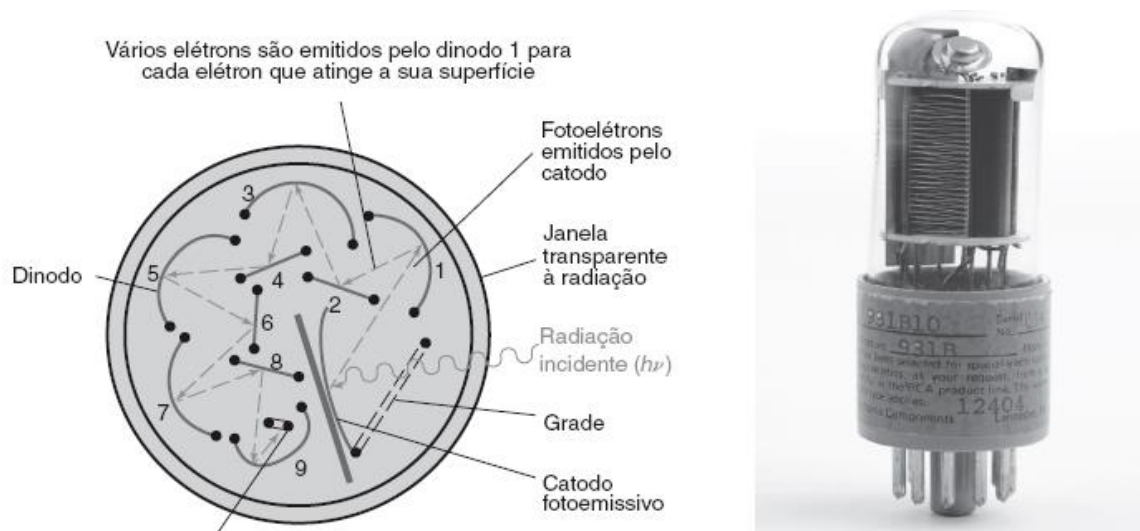
do visível. Quando comparados a outros dispositivos fotodetectores, os filtros oferecem as vantagens da simplicidade, robustez e baixo custo. No entanto, sua principal limitação é a seletividade: cada filtro isola apenas uma faixa espectral específica. Isso restringe o uso de filtros a aplicações onde a medição é realizada em um comprimento de onda fixo.

2.2.3. SISTEMA DE DETECÇÃO

No sistema de detecção ocorre o processo de transdução, caracterizado pela conversão de sinal luminoso em sinal elétrico, que pode ser realizado por diferentes dispositivos, como os dispositivos de carga acoplada, as células fotomultiplicadoras e fotodiodos. Em espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas, o detector mais empregado é a célula fotomultiplicadora. A célula fotomultiplicadora oferece algumas vantagens sobre outros tipos de transdutores tais como a possibilidade de amplificação física do sinal radiante (ARAÚJO; ÍRIS, 2021).

Uma fotomultiplicadora (Figura 7) é um dispositivo de grande sensibilidade, no qual os elétrons emitidos pela superfície fotossensível atingem uma segunda superfície, denominada dinodo, que é positiva com relação ao emissor fotossensível. Os elétrons são acelerados e atingem o dinodo com energia cinética superior à sua energia cinética original. Cada um dos elétrons energizados retira mais de um elétron da superfície do dinodo. Esses novos elétrons são acelerados na direção de um segundo dinodo, que é mais positivo que o primeiro dinodo. Ao atingirem o segundo dinodo, mais elétrons são arrancados e acelerados na direção de um terceiro dinodo. Este processo é repetido diversas vezes até que mais elétrons sejam finalmente coletados para cada fóton que atingiu a primeira superfície. Dessa maneira, intensidades de radiação extremamente baixas são traduzidas em sinais elétricos mensuráveis (HARRIS; LUCY, 2023).

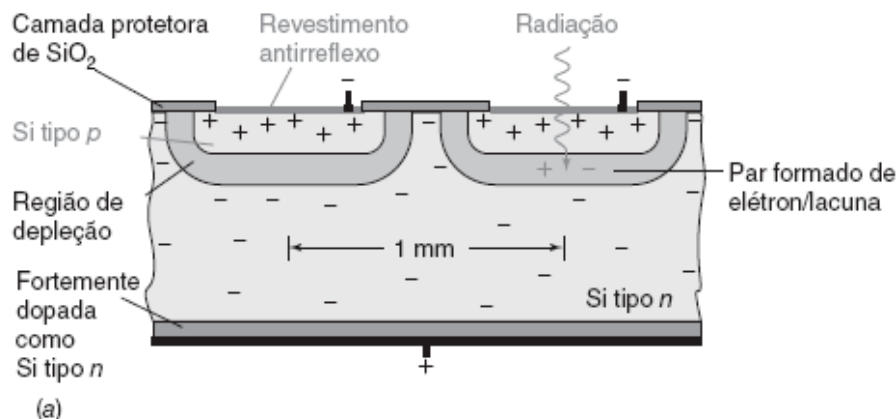
Figura 7 – Fotomultiplicadora.



Fonte: Adaptado de Harris e Lucy (2023).

Um fotodiodo (Figura 8) é um fotodetector compacto, barato e de baixo consumo de energia, no qual a radiação, ao atingir um semicondutor, produz uma corrente elétrica. Um único fotodiodo é constituído de silício tipo p sobre um substrato (o corpo subjacente) de silício tipo n para criar um diodo de junção pn. Muitos diodos de junção pn podem ser construídos em um único substrato para formar um conjunto de fotodiodos. Por enquanto, consideraremos uma única junção pn. Uma polarização inversa aplicada a cada diodo leva elétrons e lacunas para longe da junção. Na região de depleção de cada junção, há poucos elétrons ou lacunas carregadas, e com isso, há pouca passagem de corrente, como no diodo da esquerda na Figura 8. Quando radiação com energia suficiente chega ao semicondutor, diodo da direita na Figura 8, elétrons e lacunas livres são criados e migram para regiões de carga oposta, resultando em uma corrente elétrica (HARRIS; LUCY, 2023).

Figura 8 – Fotodiodo.

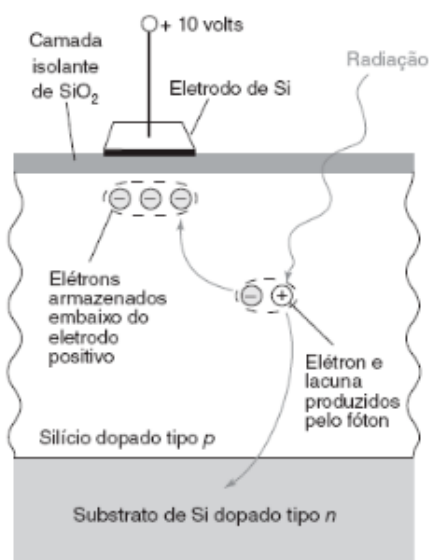


Fonte: Adaptado de Harris e Lucy (2023).

O fototransistor é um componente eletrônico que combina as funções de um fotodiodo e um transistor bipolar. Ao ser exposto à luz, gera uma corrente elétrica proporcional à intensidade luminosa. A principal vantagem do fototransistor é sua alta sensibilidade, pois a estrutura do transistor amplifica o sinal gerado pela luz incidente.

Um dispositivo de carga acoplada (CCD, em inglês, *charge coupled device*) é um detector extremamente sensível, que armazena cargas geradas por fótons em um arranjo bidimensional. Um dispositivo de carga acoplada pode produzir uma maior razão sinal/ruído do que a que pode ser obtida por uma fotomultiplicadora. O dispositivo na Figura 9, é constituído de Si dopado tipo p em um substrato de Si dopado tipo n. A estrutura é recoberta com uma camada isolante de SiO₂, sobre a qual é instalado um conjunto de eletrodos condutores de Si. Quando a radiação é absorvida na região dopada tipo p, um elétron entra na banda de condução criando uma lacuna na banda de valência. O elétron é então atraído para a região abaixo do eletrodo positivo, onde fica armazenado. A lacuna migra para o substrato dopado tipo n, onde ela se combina com um elétron. Cada eletrodo consegue armazenar $\sim 10^5$ elétrons antes que estes migrem para os elementos adjacentes (HARRIS; LUCY, 2023).

Figura 9 – Dispositivo de carga acoplada.



Fonte: Adaptado de Harris e Lucy (2023).

2.3. USO DE HARDWARE DE BAIXO CUSTO PARA ESPECTROMETRIA

Os equipamentos de espectrometria atômica com chama são considerados equipamentos caros, seus valores elevados acabam fazendo com que esses equipamentos se tornem inviáveis para muitas instituições de ensino e laboratórios de análises. Diante desse cenário, surgem estudos que visam a utilização de hardwares de baixo custo para a leitura e quantificação do sinal emitido pela amostra. Um exemplo de hardware de baixo custo muito empregado para fins didáticos é o Arduino.

2.3.1. DETECÇÃO DO SINAL ANALÍTICO COM HARDWARE DE BAIXO CUSTO

É possível encontrar na literatura diversos projetos que empregam hardwares de baixo custo para a leitura e quantificação de sinais elétricos. Piassalonga (2021), buscou construir um fotômetro e um fluorímetro utilizando um fotodiodo como sensor de radiação. Para aplicação desse fotodiodo foi desenvolvido um circuito amplificador, pois o sinal gerado pelo fotodiodo em questão era muito baixo para a leitura do Arduino. O desenvolvimento do circuito elétrico melhorou a eficiência na obtenção do sinal analítico e a aquisição do sinal pelo Arduino.

De Carvalho (2022), construiu um espectrofotômetro de absorção molecular de baixo custo, para aplicação na formação acadêmica de licenciados em química. Para a detecção de sinal, optou em utilizar um fototransistor, por possuir um maior grau de sensibilidade em relação aos resistores dependentes de luz (LDR). A autora, ainda utilizou o hardware Arduíno e o software Microsoft Excel para converter os dados da leitura de luminosidade em absorbância. Os resultados obtidos, mostraram que mesmo com as limitações de construção do protótipo em relação a um espectrofotômetro comercial, o instrumento demonstrou ser eficiente para as técnicas de ensino de espectrometria e teve um custo aproximadamente 20x inferior.

Fernandes (2014), desenvolveu um fotômetro de chama portátil. Para a seleção do comprimento de onda, o autor utilizou filtros de interferência e para a detecção do sinal elétrico, utilizou o fotodiodo de resposta rápida (BPX65), que apresenta respostas na ordem de μA . Visto que a resposta do fotodiodo é baixa, o autor amplificou o sinal utilizando duas unidades de amplificação obtendo ganhos significativos, tornando possível a conversão do sinal analógico em digital pelo Arduíno. Na apresentação dos resultados, o autor menciona que a amplificação do sinal, faz com que ele se torne muito sensível a perturbações, e ressalta que a baixa transmitância dos filtros e a pequena área sensível do fotodiodo acabaram limitando as análises apenas para soluções de K^+ . Testes com Na^+ não mostraram resultados satisfatórios. Ao final do trabalho o autor conclui que é necessário diminuir o ganho total de amplificação de sinal pela utilização de um fototransdutor com responsividade na região do visível e área sensível maior.

Maia (2017), buscou desenvolver um equipamento de baixo custo com sensibilidade intermediária entre equipamentos mais sofisticados, como o plasma por acoplamento indutivo e um fotômetro de chama convencional. Para isso, acoplou um mini espectrômetro a um fotômetro de chama comercial, capaz de executar análises de K, Li e Na. O acoplamento foi realizado utilizando um cabo de fibra óptica, o qual permite o transporte de luz do compartimento da chama do fotômetro até o espectrômetro. O espectrômetro utilizado, possui grade de difração e dispositivo de carga acoplada, e seus dados são tratados através de seu software e do Microsoft Excel. Os limites de detecção e de quantificação apresentados pelo autor, se mostraram cerca de 9x mais baixos através da espectrometria em relação a fotometria para as amostras de K e Na, mas para as amostras de Li a fotometria se mostrou

capaz de analisar concentrações mais baixas. A determinação de sódio em diferentes amostras de água também foi realizada pelo autor, foram executadas leituras de 5 réplicas de 7 marcas de água distintas e os resultados obtidos mostraram que o equipamento é eficaz, apresentando desvio padrão relativo máximo de 6%.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

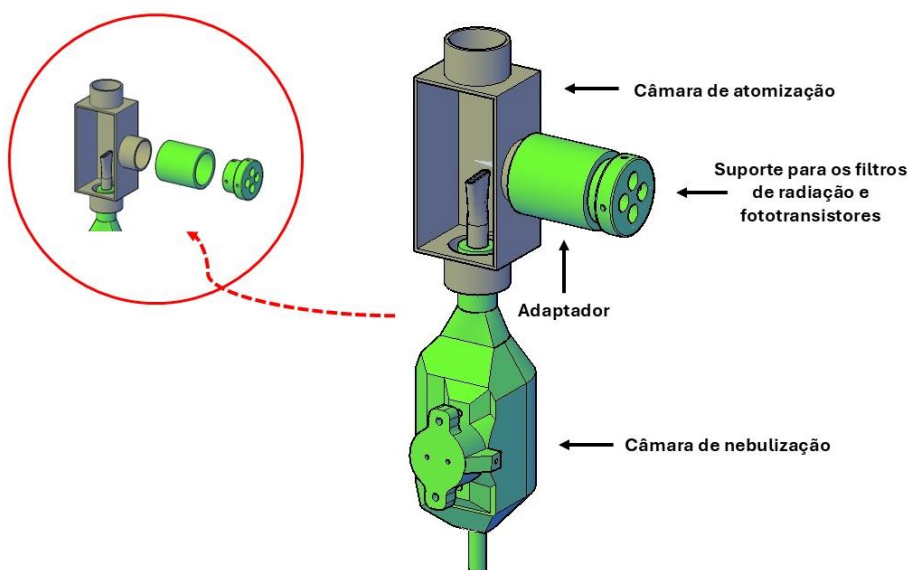
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

O fotômetro de emissão atômica por chama, utilizado neste trabalho, é composto por um sistema de nebulização pneumático do tipo fluxo cruzado com introdução de solução por bomba peristáltica (HOLLER et al, 2009). A câmara de nebulização é do tipo ciclônica de pré-mistura, na qual tanto o combustível (GLP) e o comburente (ar comprimido) são misturados e direcionados para o queimador.

Tubulações poliméricas de 3 mm de diâmetro externo, disponíveis na instituição, foram acopladas ao nebulizador para permitir a aspiração da amostra e a introdução dos gases. Um compressor de ar disponível na instituição foi utilizado para geração de ar comprimido na pressão de até 60 psi, sendo esta ajustada através um regulador de pressão contido no equipamento. Uma válvula reguladora de pressão foi utilizada para a introdução do GLP, a uma pressão constante de 2,5 kPa, acoplado a uma válvula agulha para controle da vazão. O queimador foi confeccionado a partir de tubulação de aço inoxidável 316, com 12,5 mm de diâmetro externo, e acoplado diretamente à porta de saída da câmara de nebulização. Este foi posicionado no interior de uma caixa metálica, construída em alumínio, utilizada para proteger a chama da interferência da radiação externa. A caixa também possui aberturas para a saída dos gases de combustão e para o acoplamento do sistema óptico de detecção.

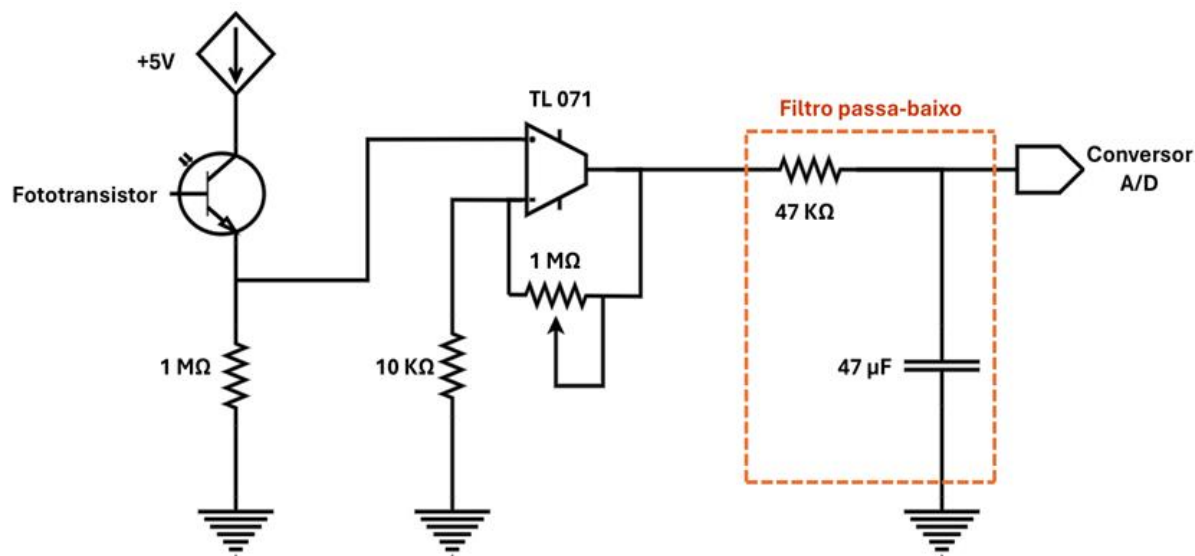
Todos os componentes são confeccionados por impressão 3D em ABS, de cor preto fosco, a fim de minimizar a luz espúria e reflexões internas. Na Figura 10, pode ser visto o esquema do equipamento que foi empregado neste trabalho.

Figura 10 - Sistema de nebulização e atomização.



Fonte: Autor (2024).

O amplificador operacional, modelo TL 071, foi utilizado para a amplificação do sinal gerado pelos sensores. O fototransistor, junto com um resistor de $1\text{ M}\Omega$, foi configurado no modo de coletor comum. O ganho do sinal foi feito através de um trimpot de $1\text{ M}\Omega$, podendo variar entre 1 e 100 vezes. Para eliminar problemas de *aliasing* e ruído eletromagnético, um filtro passa baixa, com frequência de corte de 0,1 Hz foi posicionado na saída do amplificador e entrada do conversor analógico-digital de 16 bits (ADS1115, Texas Instruments, EUA). O conversor, por sua vez, foi conectado à placa Arduino MEGA2560 (Arduino, Itália), via protocolo i2c, para processamento de dados. O esquema do circuito empregado para a aquisição do sinal está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Circuito de amplificação.

Fonte: Autor (2024).

Um display LCD 20X4, conectado pelo protocolo i2c, foi utilizado para apresentação dos resultados processados pelo Arduino. A placa, bem como o display, encoder rotativo e botões de acionamento, foram posicionados em uma caixa confeccionada por impressão 3D, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Caixa confeccionada por impressão 3D.

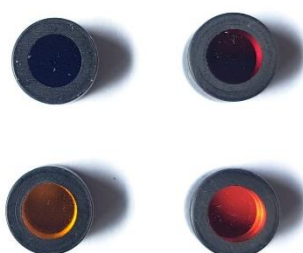
Fonte: Autor (2024).

Neste equipamento, é possível realizar a leitura dos padrões para a confecção da curva de calibração de cada elemento químico estudado. As curvas de calibração obtidas são apresentadas na tela, bem como os coeficientes de correlação (R^2) e os resíduos obtidos da calibração. Além disso, é possível realizar a leitura das amostras para obter o resultado em concentração.

O equipamento permite configurar a quantidade de leituras que será feita para obtenção da média do sinal. A partir das medidas feitas, é calculado o desvio padrão e o desvio padrão relativo das medidas. Estes valores são apresentados na tela do equipamento, bem como enviados pela porta serial para processamento via computador.

Foram utilizados filtros de interferência para a passagem das linhas ou bandas de emissão características de Na e K até os fototransistores, impedindo assim interferência no sinal analítico por outros elementos presentes na amostra, aumentando a especificidade da análise. Tais filtros, bem como os detectores do tipo fototransistor, foram obtidos de um equipamento comercial submetido à descarte por obsolescência. Os filtros utilizados podem ser observados na Figura 13.

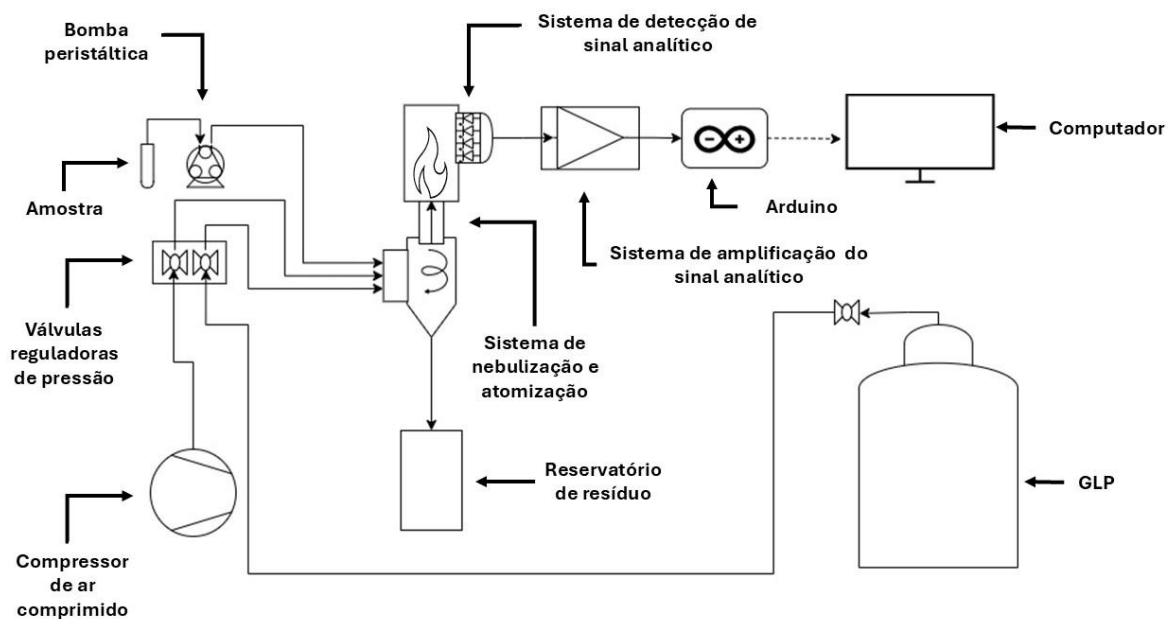
Figura 13: Filtros de absorção.



Fonte: Autor (2024).

O fotômetro utilizado, o sistema de detecção para o sinal analítico, bem como os demais equipamentos e acessórios necessários para a operação, foram dispostos em uma bancada. Na Figura 14 é possível visualizar o diagrama completo do equipamento, contendo a instrumentação que foi utilizada.

Figura 14 – Diagrama de instrumentação do fotômetro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2. REAGENTES

Para a diluição e manuseio de soluções de referência e amostras, foram empregadas vidrarias de laboratório em borossilicato. O armazenamento das soluções para análise foi feito com o uso de frascos de polipropileno de 50 mL, previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% (v v⁻¹), tal como proposto por Krug et al. (2008). Para transferência das soluções, foram utilizadas pipetas volumétricas em vidro borossilicato e micropipetas com ponteiros de polipropileno.

As soluções de referência foram elaboradas pela dissolução de sais dos metais, cloreto de sódio (pureza mínima: 99,5%, P.A) e cloreto de potássio (pureza: 99-100,5%, P.A) em água de osmose reversa até uma concentração de 1000 mg L⁻¹. Os padrões de menor concentração foram elaborados através da diluição da solução estoque do elemento químico em questão.

3.3. MÉTODOS

3.3.1. AJUSTE DE GANHO DE AMPLIFICAÇÃO

Diversos parâmetros operacionais foram investigados, visando a otimização da instrumentação desenvolvida. Inicialmente, uma solução contendo $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Na e K foi introduzida no sistema, e o ganho do sistema amplificador foi ajustado até que o sinal registrado fosse de, aproximadamente, $3,000 \text{ V}$, que corresponde a um sinal digital de 16077.

3.3.2. OBTENÇÃO DO ESPECTRO DOS FILTROS DE INTERFERÊNCIA

A fim de observar as bandas de passagem dos filtros empregados, estes foram posicionados na entrada de luz de um espectrômetro disponível na instituição. Primeiramente, uma lâmpada incandescente foi posicionada de forma a incidir um feixe de luz diretamente na entrada do espectrômetro. Após isso, os filtros de cada elemento químico foram posicionados entre a fonte de luz e o espectrômetro para permitir a observação da banda de passagem. Ao final, o espectrômetro foi direcionado para a chama enquanto era introduzida no sistema uma solução contendo os Na, K, Ca e Li, de modo a se obter o espectro de emissão deles.

3.3.3. CALIBRAÇÃO

Para quantificar sódio e potássio, foram construídas curvas de calibração monoelementares. A partir de soluções padrão com concentrações crescentes ($0,1$ a 10 mg L^{-1}), a intensidade de emissão foi medida em um fotômetro e os dados foram processados por um software desenvolvido em Arduino. A melhor condição de calibração foi determinada pela obtenção do maior coeficiente de determinação (R^2). Além das curvas monoelementares, foram elaboradas curvas de calibração multielementares e de adição de padrão para avaliar possíveis interferências entre os analitos e da matriz, respectivamente.

3.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRA DE ÁGUA MINERAL

Após a obtenção das melhores condições de trabalho no equipamento desenvolvido, foram realizadas determinações dos metais em amostra de água mineral São Lourenço, proveniente da fonte Parque das Águas (São Lourenço/MG) e envasada pela Minalba Brasil. Para tanto, foi elaborada curva de calibração externa, curva de adição de padrão e ensaio de recuperação. Os valores informados no rótulo para a composição química estão apresentados na Tabela X.

Tabela 1. Composição química da amostra de água mineral avaliada.

Espécie química	Concentração, mg/L
Na	38,839
K	41,934
Ca	36,934
Li	0,041
F ⁻	0,05
HCO ₃ ⁻	361,79

Para a determinação de Na e K na água mineral, inicialmente, foi utilizada a curva de calibração multielementar. Em seguida, amostras da água mineral foram diluídas e analisadas por meio da curva de calibração externa para obter uma estimativa inicial das concentrações. Para avaliar a exatidão do método, foi realizado o ensaio de recuperação, duas soluções foram preparadas da seguinte forma: 5 mL da amostra de água mineral foram transferidos para tubos de polipropileno de 50 mL. A uma das soluções, adicionou-se Na de tal forma que a concentração final adicionada fosse 2 mg L⁻¹ de Na e à outra, K a 4 mg L⁻¹. Completou-se o volume de cada tubo com água deionizada. Por fim, para verificar a influência da matriz da amostra na medida e determinar a concentração real do analito, foi realizada uma análise por adição de padrão, adicionando 5 mL da água mineral analisada a cada um dos pontos da curva de calibração, seguido pela leitura da mesma no equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de facilitar a compreensão dos resultados, serão detalhados os desenvolvimentos e as adaptações realizadas no equipamento de fotometria de chama para permitir a captura do sinal analítico. Em seguida, será apresentado o método de calibração utilizado e, por fim, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

4.1. TESTES INICIAIS

O sistema inicial de detecção, equipado com um Arduino Uno o qual possui conversor analógico de 10 bits. Foi observado que, sem a amplificação de sinal, não foi possível detectar os sinais analógicos gerados pelos fototransistores utilizados, os quais produziam tensões inferiores a 1 mV. Para superar essa limitação, foi implementado um sistema de amplificação mencionado na metodologia, em conjunto com um filtro passa-baixa. Além disso, foi adotado um conversor analógico digital de 16 bits para garantir maior resolução na conversão do sinal. Além disso, tal conversor possui amplificador programável integrado, permitindo o ajuste de escala na qual são feitas as leituras.

O objetivo deste trabalho inicialmente, era determinar quantitativamente Na, K, Ca e Li em amostras aquosas, através do sistema desenvolvido. No entanto, durante a análise, observou-se uma interferência significativa do ruído nas medidas de Ca e Li, resultando em curvas de calibração não lineares. Essa interferência pode estar relacionada a problemas eletrônicos posteriormente identificada nos detectores utilizados para esses elementos. Diante disso, decidiu-se focar a análise nos elementos Na e K, que apresentaram sinais mais estáveis e curvas de calibração lineares. Convém destacar que, na instituição, a determinação de Ca pode ser realizada por outras técnicas analíticas, como volumetria de complexação. Enquanto Li geralmente não está presente em concentração suficiente para ser detectado em amostras reais.

4.2. ADAPTAÇÕES REALIZADAS

Inicialmente, foi feito o desenvolvimento de um suporte, impresso em 3D, para o posicionamento dos fototransistores e os filtros de radiação do sistema. Este suporte, apresentado na Figura 15, permite o posicionamento preciso e eficiente dos sensores e seletores da banda de radiação em relação à chama. O suporte foi desenvolvido de forma que todos os sensores tenham um ponto de foco em comum a 10,0 cm de distância, garantido que a mesma região da chama seja observada por todos os sensores. Essa adaptação garante a captação da máxima intensidade luminosa emitida pelos átomos excitados.

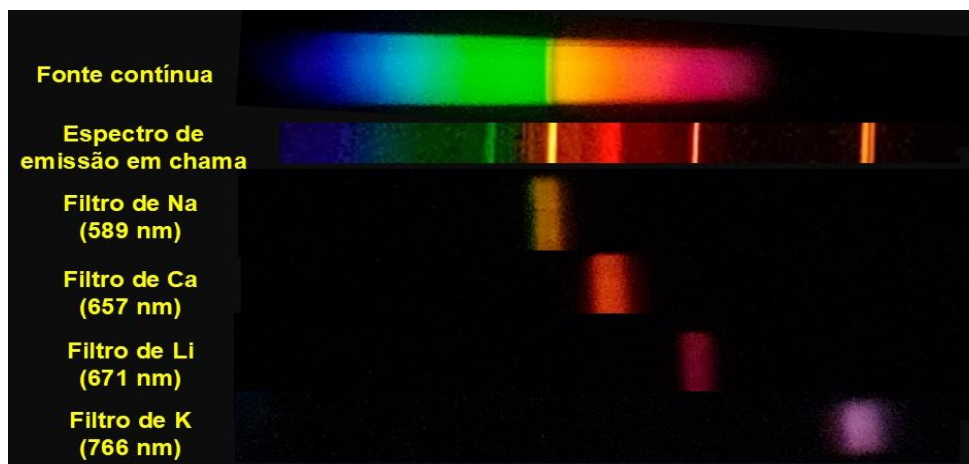
Figura 15 – Suporte com os filtros de radiação e os fototransistores.



Fonte: Autor (2024).

A utilização do suporte com os fototransistores para detecção do sinal analítico na chama demonstrou ser uma solução eficiente. Cabe destacar que na Figura 16 podem ser vistos os filtros para Na, K, Ca e Li. Mesmo que estes dois últimos não tenham sido mais utilizados, foram mantidos no suporte ao longo do trabalho. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 16.

Figura 16 – Bandas de passagem de Na e K nos filtros.



Fonte: Autor, 2024.

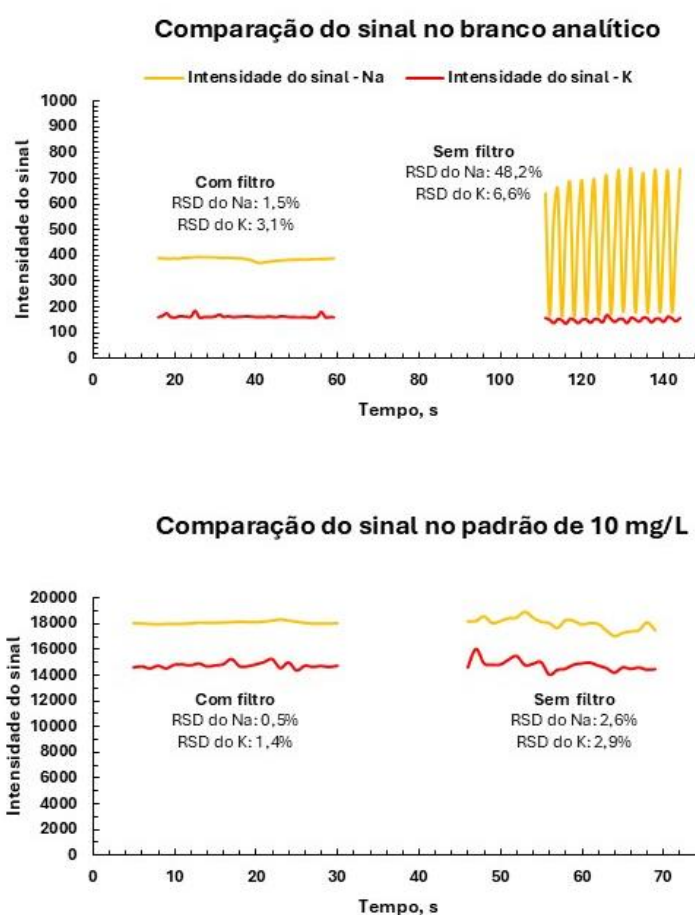
Pode-se observar que os filtros de absorção utilizados, permitem a passagem das bandas de radiação, que coincidem com as principais linhas de emissão de cada elemento químico, enquanto a luz incidente que não se encaixa nessas bandas de interesse é bloqueada. Como na chama apenas os metais alcalinos e alcalinos-terrosos são excitados de forma efetiva, devido a sua configuração eletrônica com um ou dois elétrons na camada de valência, eles são facilmente excitados com a energia proveniente da chama, porém a chama empregada não fornece energia suficiente para a excitação de outros metais. Logo o espectro formado é simples e os filtros de absorção utilizados são suficientes para as análises.

4.3. APLICAÇÃO DO FILTRO PASSA-BAIXA NO SISTEMA DE AMPLIFICAÇÃO

A aplicação do filtro passa-baixa no sistema de amplificação promoveu uma redução significativa do ruído no sinal analítico, comparado à amplificação sem filtragem. Ao atenuar frequências superiores à de corte, o filtro bloqueou interferências provenientes de equipamentos eletrônicos próximos e da rede elétrica, garantindo maior estabilidade nas medidas. A Figura 17 apresenta uma comparação da intensidade dos sinais analíticos para os analitos de interesse, tanto no branco analítico, quanto no padrão de 10 mg L^{-1} da curva multielementar. Essa comparação considera a presença e a ausência do filtro passa-baixa no sistema de detecção do sinal analítico. É importante destacar que o sinal analítico proveniente do sódio apresenta menor intensidade em comparação ao do potássio. Para compensar essa

diferença, foi necessária uma amplificação eletrônica mais significativa no sinal do sódio. No entanto, essa amplificação acarretou um aumento consequente do ruído eletrônico. Diante desse cenário, a utilização do filtro passa-baixa se mostrou mais significativa para atenuar o ruído presente no sinal analítico do sódio do que o do potássio.

Figura 17 – Comparação do sistema com e sem filtro passa-baixa para o branco analítico.



Fonte: Autor, 2024.

Esse resultado, obtido na presença e na ausência do filtro passa-baixa, demonstra a importância de um sistema de filtração após a amplificação e antes do conversor analógico-digital. É possível observar que em concentrações baixas, ou no branco analítico, o ruído gerado pelo sistema é muito mais significativo do que o ruído observado em concentrações mais elevadas. No entanto, após a filtração é possível observar que o ruído é bastante atenuado mesmo para o branco. Esta melhoria

permite que menores limites de detecção sejam obtidos visto que a relação sinal ruído é elevada.

4.4. CALIBRAÇÃO MONOELEMENTAR PARA SÓDIO

A calibração para sódio foi conduzida por meio da sua curva de calibração monoelementar. As intensidades de emissão dos padrões foram medidas, apresentadas no display e registradas. A partir desses dados, foram calculados o desvio padrão e o RSD pelo software do equipamento e esses dados foram obtidos através do monitor serial e tabelados como apresentados no Quadro 2.

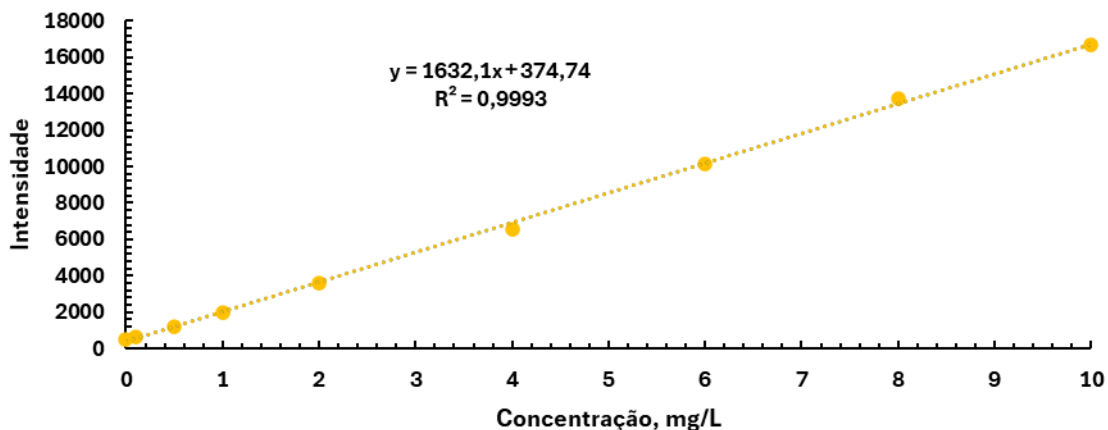
Quadro 2: Dados de calibração do Na monoelementar.

Calibração monoelementar de Na			
Padrão, mg/L	Intensidade	Desvio padrão	RSD, %
0	493	72	14
0,1	655	72	11
0,5	1193	77	6
1	1966	79	4
2	3603	87	2
4	6569	171	2
6	10111	176	1
8	13693	187	1
10	16664	365	2

Fonte: Autor, 2024.

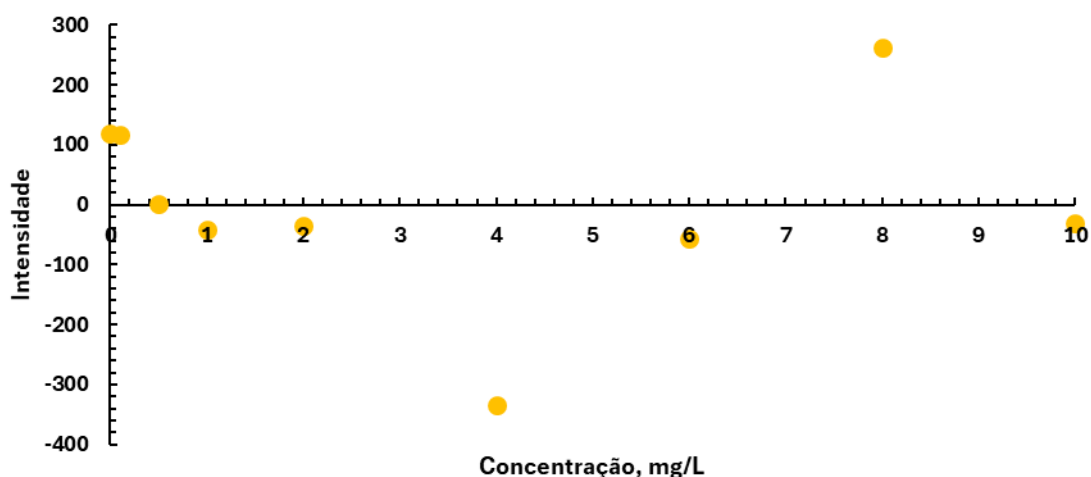
A análise dos dados do Quadro 2 revela que as medidas de intensidade para o branco analítico e para o padrão de 0,1 mg L⁻¹ apresentam uma variabilidade considerável, com valores de RSD superiores a 10%. Essa alta variabilidade, pode ser atribuída principalmente à instabilidade da chama e/ou ruído eletrônico, visto que nessa região a relação sinal/ruído é menor. À medida que a concentração aumentou, observou-se uma diminuição do RSD, graças à maior relação sinal/ruído.

Com as concentrações dos padrões e as medidas de intensidade obtidas, foi plotado na Figura 18, obtida a equação da reta e o coeficiente de determinação do gráfico (R²).

Figura 18: Curva de calibração de Na monoelementar.

Fonte: Autor, 2024.

É possível observar uma forte correlação linear entre a intensidade da emissão e a concentração de sódio, evidenciada pelo alto valor do coeficiente de determinação, o que demonstra que o modelo é capaz de fazer previsões precisas sobre a intensidade com base nos valores de concentração. Na Figura 19, estão apresentados os resíduos da curva de calibração. Observa-se uma distribuição homogênea dos resíduos, o que indica que o modelo está devidamente adequado.

Figura 19: Resíduos obtidos para a curva de calibração monoelementar de Na.

Fonte: Autor, 2024.

Esses resultados demonstram que o equipamento é capaz de realizar a calibração para o elemento químico sódio de forma satisfatória, evidenciando que o sistema de captura do sinal estava funcionando de forma apropriada.

4.5. CALIBRAÇÃO MONOELEMENTAR PARA POTÁSSIO

A calibração para potássio seguiu a mesma metodologia da calibração para sódio, utilizando uma curva de calibração monoelementar. As intensidades de emissão dos padrões de potássio foram medidas e registradas. A partir desses dados, foram calculados o desvio padrão e o RSD utilizando o software do equipamento. Os resultados obtidos foram coletados pelo monitor serial e estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3: Dados de calibração do K monoelementar.

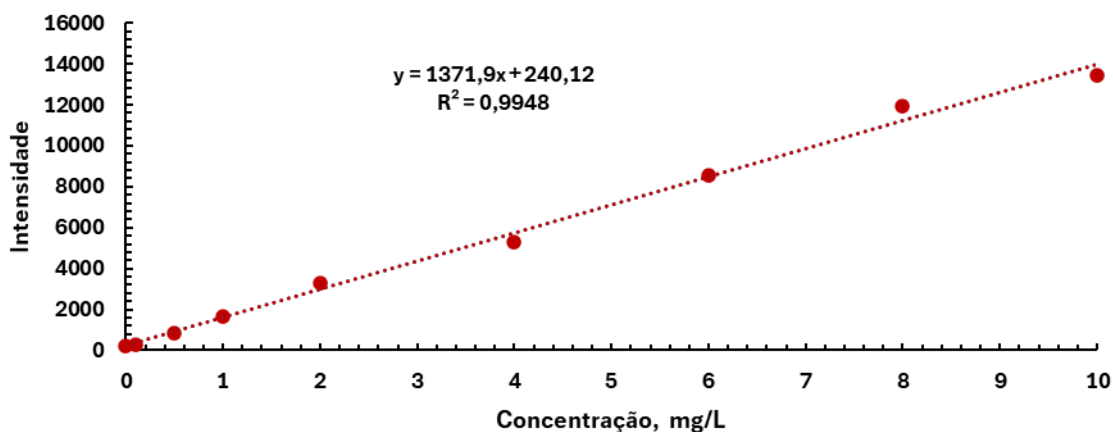
Calibração monoelementar de K			
Padrão, mg/L	Intensidade	Desvio padrão	RSD, %
0	191	3	1
0,1	292	3	1
0,5	823	9	1
1	1663	24	1
2	3314	44	1
4	5312	475	8
6	8541	109	1
8	11931	159	1
10	13446	188	1

Fonte: Autor, 2024.

Como pode ser observado no Quadro 3, as medidas da intensidade emitidas pelo potássio apresentaram valores de desvio-padrão relativo de 1%, demonstrando a boa precisão do equipamento.

Com as concentrações dos padrões e as medidas de intensidade obtidas, foi plotado a Figura 20, obtida a equação da reta e o coeficiente de determinação do gráfico (R^2).

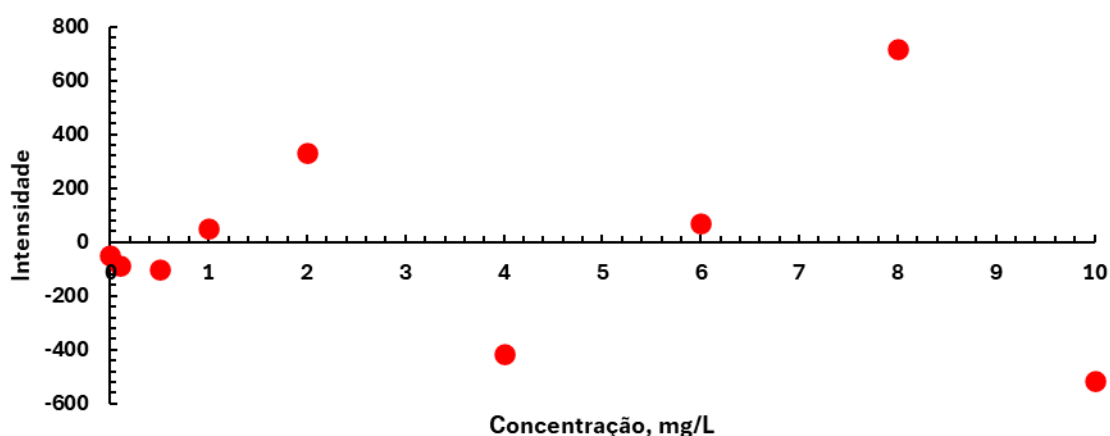
Figura 20: Resíduos obtidos para a curva de calibração monoelementar de K.



Fonte: Autor, 2024.

Analisando a Figura 20 pode-se observar uma excelente linearidade da curva de calibração plotada, com coeficiente de correlação próximo a 1, o que indica uma boa relação entre a intensidade da emissão e a concentração de K. Na Figura 21, estão apresentados os resíduos da curva de calibração. Observa uma distribuição homogênea dos resíduos, o que indica que o modelo está devidamente adequado.

Figura 21: Curva de calibração do K monoelementar.



Fonte: Autor, 2024.

Esses resultados demonstram que o equipamento também é capaz de realizar a calibração para o elemento químico potássio de forma satisfatória, evidenciando que o sistema de captura do sinal estava funcionando de forma apropriada.

4.6. CALIBRAÇÃO MULTIELEMENTAR

A fim de avaliar a interferência mútua entre as emissões de sódio e potássio na detecção da intensidade do sinal analítico, realizou-se uma nova calibração do equipamento utilizando a curva multielementar. Os resultados obtidos, estão representados no Quadro 4.

Quadro 4 – Dados da calibração multielementar.

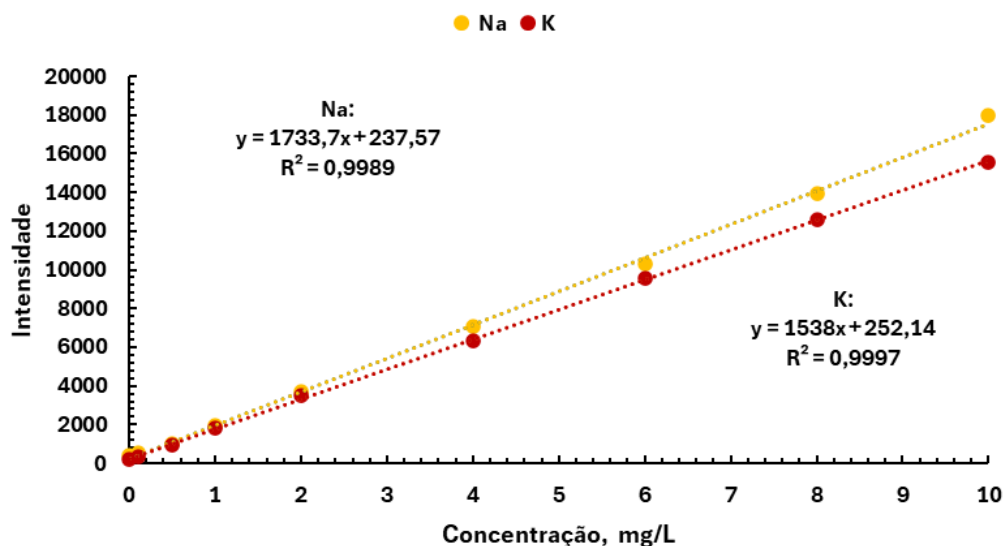
Na				K			
Padrão, mg/L	Intensidade	Desvio padrão	RSD, %	Padrão, mg/L	Intensidade	Desvio padrão	RSD, %
0	394	76	19	0	189	3	1
0,1	537	79	14	0,1	315	15	4
0,5	1029	79	7	0,5	971	68	7
1	1983	84	4	1	1827	23	1
2	3722	84	2	2	3536	52	1
4	7082	149	2	4	6339	116	1
6	10280	231	2	6	9566	131	1
8	13929	299	2	8	12585	158	1
10	17967	263	1	10	15541	229	1

Fonte: Autor, 2024.

Os resultados do Quadro 4 indicam que a precisão das medidas de intensidade para os padrões de sódio de menor concentração foi comprometida por uma variabilidade elevada ($RSD > 10\%$), possivelmente devido à instabilidade da chama e/ou ruído eletrônico. A precisão melhorou significativamente com o aumento da concentração, refletindo a maior relação sinal/ruído. Para o potássio, a precisão foi geralmente alta ($RSD < 5\%$), exceto para o padrão de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Na Figura 22 é possível observar as curvas de calibração obtidas.

Figura 22: Curva de calibração multielementar.



Fonte: Autor, 2024.

Observando a Figura 22, pode-se constatar que a calibração multielementar não evidenciou interferências significativas nas medidas de detecção do sinal analítico para potássio (K) e sódio (Na), devido à presença mútua desses elementos na mesma solução, quando comparadas às medidas obtidas através das curvas monoelementares. As concordâncias entre os valores de inclinação das retas, que indicam a sensibilidade na quantificação dos elementos, estão apresentadas no Quadro 5.

Quadro 5 – Concordância entre os coeficientes de inclinação das retas.

Coeficientes de inclinação das retas			
Elemento	Multielementar	Monoelementar	Concordância, %
Na	1733,7	1632,1	106,2
K	1538,0	1371,9	112,1

Fonte: Autor, 2024.

No Quadro 6, é apresentado o teste de hipóteses com nível de confiança de 95% para verificar qual das hipóteses a seguir será validada e qual será rejeitada.

- H_0 : As inclinações das curvas são iguais.
- H_1 : As inclinações das curvas são diferentes.

Quadro 6 –Teste de hipóteses para comparação entre as curvas monoelementar e multielementar.

Teste estatístico para as curvas de Na			Teste estatístico para as curvas de K		
Curvas:	monoelementar	multielementar	Cálculos:	monoelementar	multielementar
Inclinações	1632,1	1733,7	Inclinação	1371,9	1538,0
Número de amostras:	9	9	Número de amostras	9	9
Erro padrão da regressão:	175,2	229,9	Erro padrão da regressão	393,7	107,0
Erro padrão da inclinação:	16,7	21,9	Erro padrão da inclinação	37,5	10,2
Diferença entre as inclinações	101,6		Diferença entre as inclinações	166,1	
Erro padrão da diferença entre as inclinações	27,5		Erro padrão da diferença entre as inclinações	38,8	
T-estatístico	3,7		T-estatístico	4,3	
Graus de liberdade	14,0		Graus de liberdade	14,0	
p-valor	0,0024		p-valor	0,0008	

Fonte: Autor, 2024.

No quadro 6, estão apresentados os valores obtidos para o teste de hipóteses, comparando as inclinações das curvas monoelementar e multielementar para Na e K. Os valores de p-valor obtidos rejeitaram a hipótese H_0 de que as inclinações das curvas de calibração monoelementar e multielementar para Na e K são iguais, logo a hipótese H_1 de que a inclinação das curvas de calibração é diferente, foi aceita.

4.7. ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ÁGUA MINERAL

Para avaliar o desempenho e exatidão do sistema desenvolvido, amostras de água mineral foram diluídas e analisadas, com a finalidade de verificar a concordância dos valores obtidos experimentalmente com os valores presentes no rótulo das embalagens. Também foram realizados ensaios de recuperação (*spike*) e a elaboração da curva de adição padrão a fim de verificar interferências de matriz.

No Quadro 7 estão apresentados os resultados obtidos com a curva de calibração externa para a amostra água mineral.

Quadro 7: Análise de Na e K em água mineral.

Análise de soluções aquosas					
Na					
Intensidade da amostra	Concentração experimental da amostra diluída, mg/L	Fator de diluição	Concentração experimental da amostra, mg/L	Concentração teórica de acordo com o rótulo, mg/L	Erro relativo, %
15978	9,1	5	45,4	38,8	16,9
12121	6,9	6,7	45,7	38,8	17,7
7973	4,5	10	44,6	38,8	14,9
3911	2,1	20	42,4	38,8	9,1
K					
Intensidade da amostra	Concentração experimental da amostra diluída, mg/L	Fator de diluição	Concentração experimental da amostra, mg/L	Concentração teórica de acordo com o rótulo, mg/L	Erro relativo, %
15380	9,8	5	49,2	41,9	17,3
11712	7,5	6,7	49,7	41,9	18,5
7699	4,8	10	48,4	41,9	15,5
3760	2,3	20	45,6	41,9	8,8

Fonte: Autor, 2024.

No Quadro 7, é possível verificar que a concentração experimental da amostra de água mineral foi avaliada em diferentes diluições. Multiplicando a concentração de cada amostra diluída pelo seu fator de diluição, foi possível obter e avaliar a concentração experimental das amostras. As concentrações experimentais das amostras, apresentaram desvio padrão de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ para o Na e de $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ para K. Os níveis de sódio nas amostras excederam, em pelo menos $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ o valor declarado no rótulo. No caso do potássio, o excesso mínimo foi de $3,7 \text{ mg L}^{-1}$. Diante desses resultados, optou-se pela utilização do ensaio de recuperação e curva de adição padrão para verificação de interferências.

4.8. ENSAIO DE RECUPERAÇÃO

As amostras de água mineral contendo sódio e potássio foram diluídas e analisadas no equipamento, antes e após a adição de um padrão interno contendo quantidades conhecidas desses elementos. Essa abordagem, conhecida como ensaio de recuperação foi empregada para avaliar a exatidão das medidas. Os resultados são apresentados no Quadro 8.

Quadro 8: Resultados obtidos para o ensaio de recuperação.

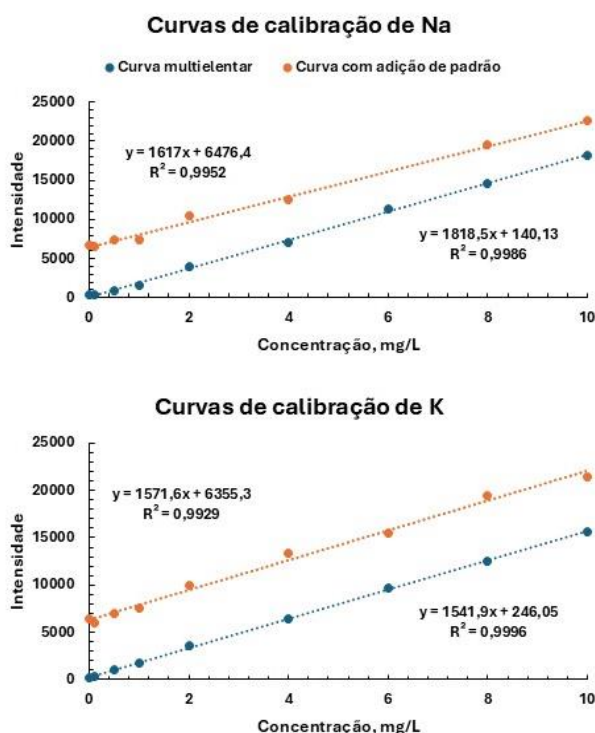
Elemento	Na	K
Concentração da amostra diluída, mg/L	4,5	4,8
Concentração teórica do Spike, mg/L	2,0	4,0
Concentração da amostra + spike, mg/L	6,4	9,0
Recuperação, %	94	104

Fonte: Autor, 2024.

O ensaio de recuperação demonstrou ser eficaz na recuperação de sódio e potássio na água mineral, com recuperação de 94% ($1,9 \text{ mg L}^{-1}$) para sódio e 104% ($4,2 \text{ mg L}^{-1}$) para potássio. Esses valores de recuperação obtidos para sódio e potássio, estão dentro do intervalo de recuperação aceito (90-110%), sugeridos pelo manual da Association of Official Analytical Chemists (AOAC), o que indica que os resultados obtidos apresentam boa exatidão.

4.9. CALIBRAÇÃO INTERNA

As curvas de calibração multielementar e de adição de padrão, para Na e K estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Comparação das curvas de calibração.

Fonte: Autor, 2024.

A determinação da concentração de cada analito na água mineral analisada foi obtida da curva de adição de padrão, através da razão entre a intensidade do sinal analítico na intersecção do eixo X e do coeficiente angular da reta multiplicado pelo fator de diluição.

Os valores da concentração real experimental de cada analito na amostra, e a concordância entre o valor da concentração real experimental e teórica, estão apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 – Avaliação das concentrações de Na e K na curva de calibração interna.

Elemento	Na	K
Intensidade do sinal na intersecção do eixo X	6476,4	6355,3
Coeficiente angular da reta	1617,0	1571,6
Concentração na amostra, mg/L	4,0	4,0
Fator de diluição	10	10
Concentração obtida experimentalmente, mg/L	40,1	40,4
Concentração informada no rótulo, mg/L	38,8	41,9
Concordância, %	103	96

Fonte: Autor, 2024.

A calibração interna permitiu determinar as concentrações experimentais de sódio ($40,1 \text{ mg L}^{-1}$) e potássio ($41,9 \text{ mg L}^{-1}$) nas amostras, apresentando boa concordância com os valores teóricos indicados nos rótulos (103% e 96%, respectivamente).

Para a verificação dos efeitos da matriz, na sensibilidade do sistema de detecção, foram verificadas como apresentado no Quadro 10, a concordância dos valores dos coeficientes de inclinação da curva de adição de padrão com o da curva de calibração externa multielementar, apresentadas na Figura 24. Foi possível constatar que a matriz causa perda de sensibilidade significativa para o sódio, superior a 10%, o que pode ser um indicativo de que algum constituinte da matriz poderia estar suprimindo sua excitação, enquanto para o potássio não há interferências consideráveis.

Quadro 10 – Verificação dos efeitos da matriz na sensibilidade do sistema de detecção do sinal analítico.

Elemento	Calibração externa	Adição de padrão	Concordância, %
Na	1818,5	1571,6	86,4
K	1541,9	1627,8	105,6

Fonte: Autor, 2024.

Para verificar os impactos da matriz nas medidas de detecção, foi novamente realizado um teste de hipóteses com 95% de confiança, onde:

- H_0 : As inclinações das curvas são iguais.
- H_1 : As inclinações das curvas são diferentes.

No quadro 11, estão apresentados os valores obtidos para o teste de hipóteses.

Quadro 11 – Teste de hipóteses para comparação entre as curvas de adição de padrão e multielementar.

Teste estatístico para as curvas de Na			Teste estatístico para as curvas de K		
Cálculos:	adição de padrão	multielementar	Cálculos:	adição de padrão	multielementar
Inclinação	1617,0	1818,5	Inclinação	1571,6	1541,9
Número de amostras	8	9	Número de amostras	9	9
Erro padrão da regressão	463,8	273,5	Erro padrão da regressão	527,1	127,3
Erro padrão da inclinação	45,6	26,0	Erro padrão da inclinação	50,2	12,1
Diferença entre as inclinações	201,4		Diferença entre as inclinações	29,7	
Erro padrão da diferença entre as inclinações	52,5		Erro padrão da diferença entre as inclinações	51,6	
T-estatístico	3,8		T-estatístico	0,6	
Graus de liberdade	13		Graus de liberdade	14	
p-valor	0,0021		p-valor	0,5745	

Comparando as inclinações das curvas monoelementar e multielementar para sódio e potássio. O valor de p-valor obtido rejeitou a hipótese H_0 de que as inclinações das curvas de calibração monoelementar e multielementar para sódio são iguais, logo a hipótese H_1 de que a inclinação das curvas de calibração é diferente, foi aceita. Já para o potássio, o valor de p-valor obtido, aceitou a hipótese H_0 , confirmando que a inclinação das curvas é igual.

Apesar das curvas de calibração interna e de calibração externa multielementar de potássio apresentarem inclinações (sensibilidades) estatisticamente semelhantes, quando aplicadas à amostra de água mineral, os resultados de concentração obtidos foram discrepantes. A análise dos dados indica que a adição de padrão a curva de calibração interna proporciona um aumento significativo do sinal analítico em todos os pontos da curva, resultando em uma melhoria substancial na razão sinal/ruído,

reduzindo o desvio padrão. Essa característica da curva de calibração interna a torna mais precisa para a quantificação do potássio em matrizes complexas, como a amostra de água mineral analisada.

4.10. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os limites de detecção e quantificação para sódio e potássio foram determinados por meio da análise de dez replicatas do branco analítico (água de osmose reversa). Utilizando os critérios de 3 e 10 vezes o desvio padrão para estimar os limites de detecção e quantificação, respectivamente, foram obtidos os valores apresentados no Quadro 12. Os limites de detecção indicam a menor quantidade de cada elemento que pode ser detectada com confiança pelo método, enquanto os limites de quantificação representam a menor concentração que pode ser determinada com precisão e exatidão.

Quadro 12 – Limites de detecção e quantificação.

Elemento	Na	K
Limite de detecção, mg/L	0,2	0,01
Limite de quantificação, mg/L	0,2	0,03

Fonte: Autor, 2024.

Os limites de detecção e quantificação determinados neste estudo para o equipamento desenvolvido mostraram-se comparáveis aos valores encontrados na literatura. Maia (2017), em seu trabalho, reportou limites de detecção de 0,5 mg L⁻¹ para Na e 0,3 mg L⁻¹ para K, enquanto os limites de quantificação foram de 2,0 mg L⁻¹ para Na e 0,9 mg L⁻¹ para K. Resultados similares foram obtidos por Fernandes (2014) em um fotômetro portátil, o que valida o desempenho do equipamento desenvolvido neste trabalho.

É importante destacar que o equipamento será utilizado para quantificar amostras aquosas reais, nas quais as concentrações de sódio e potássio, em geral, excedem os limites de detecção e quantificação

4.11. SUGESTÃO PARA EXPERIMENTOS E MELHORIAS FUTURAS

Algumas sugestões experimentais interessantes, seriam a comparação entre os resultados encontrados com a otimização do equipamento usado neste trabalho e

um comercial, a fim de verificar inconsistências nos resultados. Sugere-se também a calibração do equipamento utilizando padrões com mais de 10 mg L^{-1} , a fim de verificar o seu funcionamento em análises mais concentradas que as realizadas.

Quanto ao equipamento e as otimizações que ainda podem ser feitas, propõe-se a continuação dos estudos para a determinação de Ca e Li com o conjunto desenvolvido, a colocação de uma barreira de vidro antes dos fototransistores, a fim de evitar a condensação de água nos filtros, que pode levar a perda de sensibilidade do equipamento. Além disso, no compartimento da chama poderia ser colocada uma lente, direcionando mais luz emitida pela chama para os sensores, aumentando assim a sensibilidade do equipamento.

5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento e avaliação da detecção do sinal analítico no fotômetro de emissão atômica por chama para a utilização em análises de amostras aquosas reais e para a utilização em âmbito acadêmico foi concluído de forma satisfatória. O sistema de detecção de sinal analítico implementado é de fácil operação, e permite que o usuário, realize a calibração da curva e obtenha as concentrações das amostras de forma instantânea e intuitiva.

Os resultados da análise de sódio e potássio na amostra de água mineral, obtidos pelo método de adição de padrão, demonstraram boa concordância com os valores de referência indicados no rótulo do produto. Contudo, a aplicabilidade desse método pode ser comprometida em situações em que o volume da amostra é limitado, ou quando há necessidade de obter resultados em um curto intervalo de tempo, devido ao tempo necessário para a construção da curva de calibração com o padrão interno.

Os resultados obtidos demonstram um avanço significativo nas medidas analíticas e para as práticas de ensino. No entanto, o sistema de detecção do sinal analítico ainda requer aprimoramentos para aumentar sua precisão. Uma forma de aperfeiçoar as medidas, seria usar lítio como padrão interno e monitorar seu sinal analítico para compensar as variações instrumentais e de matiz.

REFERÊNCIAS:

AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Gaithersburg: AOAC International, 2016.

ARAÚJO, Hiram; ÍRIS, Ademário. **Análise Instrumental - Uma Abordagem Prática**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2021. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637486/>. Acesso em: 15 jan. 2024.

DE CARVALHO, Juliana Bezerra Regis. **Construção de um espectrofotômetro de baixo custo com possibilidade de aplicação na formação acadêmica de licenciados em química**. Pernambuco: UFPE, 2022. 89f. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química. Universidade Federal de Pernambuco. Caruaru, 2022.

FERNANDES, Julys Pablo Atayde. **Desenvolvimento de um protótipo de fotômetro de chama portátil**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson, 2011. Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em: 20 mar. 2024.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. Boston: Cengage Learning, 2018.

HARRIS, Daniel C.; LUCY, Charles A. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2023. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521638544/>. Acesso em: 09 mai. 2024.

MAIA, Lucas Barros. **Desenvolvimento de espectrômetro de emissão em chama de baixo custo dedicado à determinação de Na, K e Li**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso, Química com Atribuições Tecnológicas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª edição norte-americana**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2015. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522121373/> . Acesso em: 17 jan. 2024.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F.J.; e outros. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2023. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786555584387/> . Acesso em: 07 abr. 2024.

SP Labor. **O que é espectrofotômetro de chama? O que faz?** São Paulo: 2023. Disponível em: <https://www.splabor.com.br/blog/equipamentos-para-laboratorio/o-que-e-um-fotometro-de-chama-e-qual-sua-funcao-no-laboratorio/#:~:text=O%20funcionamento%20de%20um%20fot%C3%B4metro,especialmente%20metais%2C%20em%20uma%20amostra> . Acesso em: 07 abr. 2024.

PIASSALONGA, Gabriel Baroffaldi. **Desenvolvimento de dispositivo de baixo custo aplicado em análises químicas**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2021. 53f. Monografia apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bacharel em Química, Araraquara, 2021.