



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0802679-3 B1



(22) Data do Depósito: 31/07/2008

(45) Data de Concessão: 06/10/2020

(54) Título: TUBO PARA ATOMIZAÇÃO, DISPOSITIVO COMPREENDENDO TUBO PARA ATOMIZAÇÃO E MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÁTOMOS

(51) Int.Cl.: G01N 21/72.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP.

(72) Inventor(es): MARCO AURÉLIO ZEZZI ARRUDA; EDUARDO COSTA DE FIGUEIREDO; ALINE KLASSEN.

(57) Resumo: TUBO PARA ATOMIZAÇÃO, DISPOSITIVO COMPREENDENDO TUBO PARA ATOMIZAÇÃO E MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÁTOMOS. A presente invenção descreve um tubo para atomização de hidretos, bem como um dispositivo compreendendo tal tubo para atomização. Especificamente, o dispositivo da presente invenção é um tubo acoplado ao queimador de um espectrômetro de absorção que permite a atomização de espécies voláteis (eg. hidretos) A presente invenção também descreve um método para determinação de átomos em uma amostra através da atomização em um tubo acoplado ao espectrômetro de absorção atômica

TUBO PARA ATOMIZAÇÃO, DISPOSITIVO COMPREENDENDO TUBO PARA ATOMIZAÇÃO E MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÁTOMOS.

Campo da Invenção

5 O presente pedido de Patente de Invenção pertence ao campo dos dispositivos destinados à análise de compostos. Em especial, a presente invenção descreve um tubo para atomização, preferencialmente de hidretos, bem como um dispositivo compreendendo tal tubo para atomização. Em um aspecto geral, a presente invenção é um tubo acoplado ao queimador de um espectrômetro de absorção que permite a atomização de espécies voláteis (eg. hidretos).

10 A presente invenção também descreve um método para determinação de átomos em uma amostra através da atomização em um tubo metálico e detecção através de espectrometria de absorção atômica

Fundamentos da Invenção

15 O processo de formação de átomos gasosos no estado fundamental denominado atomização pode ser obtido via chama, eletrotérmica ou por reação química específica como a geração de vapor frio de Hg. Atomizadores eletrotérmicos compreendem principalmente os tubos de grafite, filamentos de tungstênio, filamentos de quartzo (para a atomização de hidretos) e tubos metálicos ou cerâmicos.

20 A espectrometria de absorção atômica que permite a geração de hidretos (HG-AAS) tem como princípio básico a propriedade que alguns elementos (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se, Te) possuem de gerarem hidretos voláteis à temperatura ambiente. Essa técnica foi introduzida por Holak em 1969, e hoje é referência para a quantificação de alguns elementos devido às características notáveis como a alta sensibilidade e seletividade. Embora a HG-AAS já seja uma técnica consolidada em química analítica, nenhum estudo foi direcionado à obtenção de

25

novos ambientes de atomização dos hidretos, sendo o quartzo o único material empregado na construção dos atomizadores.

Os tubos de quartzo têm apresentado bons resultados, mas sua utilização esbarra em alguns problemas como o elevado custo de aquisição (ca. R\$ 2000,00/tubo), a necessidade periódica de condicionamento, a fragilidade física e o pequeno número de pessoas capazes de manipular o quartzo. Além disso, os crescentes desafios da química analítica no tocante à quantificação de elementos em amostras complexas, bem como o entendimento de mecanismos de interferência justifica a busca por novos materiais para a construção de atomizadores para hidreto, objetivando melhorar a performance da técnica e reduzir o custo. Nesse contexto, o emprego de tubos metálicos torna-se uma alternativa viável na construção de atomizadores para hidretos, porque além de propiciarem um novo ambiente de atomização, também apresentam baixo custo (ca. R\$ 7,00/tubo), alta resistência física e necessidade de somente um condicionamento inicial. Esses tubos já têm sido utilizados, com sucesso, em uma técnica intitulada de espectrometria de absorção atômica com tubo na chama (*Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry* - TS-FF-AAS) (Gaspar et al 2000). Contudo, nessa técnica, a amostra é inserida, dentro do tubo, na forma líquida. Esse líquido, ao ser aquecido pela temperatura da chama do equipamento de absorção atômica, forma um spray térmico, cujas micro-gotas vão sendo gradativamente vaporizadas, e posteriormente os elementos são atomizados. Cabe ressaltar que, a diferença marcante entre a técnica TS-FF-AAS e a tecnologia aqui proposta, está justamente na natureza física pela qual a amostra é inserida para atomização. Na TS-FF-AAS a amostra encontra-se na forma líquida, enquanto na tecnologia proposta a amostra encontra-se na forma gasosa.

O estado da técnica compreende diversos documentos que propõem soluções para a questão da quantificação de íons metálicos através da geração de hidretos ou por técnicas que usam tubo aquecidos.

O documento US 6,391,647 revela um método de espectroscopia por absorção atômica que compreende um atomizador aquecido. Especificamente, o atomizador descrito neste documento é um atomizador de quartzo ou de cerâmica. A presente invenção difere deste documento pelo fato do atomizador ser um atomizador de uma liga metálica resistente a altas temperaturas, especificamente, de uma liga metálica níquel-cromo-ferro.

Pode-se citar também o documento WO 2001/22067, que descreve um tubo atomizador de quartzo acoplado ao queimador, onde tal tubo compreende uma abertura para entrada de amostra. É ainda previsto um cilindro de metal para recobrir o cilindro de quartzo como uma jaqueta. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não utilizar cilindros de quartzo, mas sim somente cilindros de metal.

O documento EP 356566 descreve um atomizador de grafite que compreende um capilar para introdução da amostra. A presente invenção difere deste documento por utilizar um atomizador metálico, e não de grafite.

O artigo de Lobo e colaboradores (Ecl. Quim., São Paulo, 30(2): 61-68, 2005) descreve um sistema que compreende um tubo metálico para atomização de estanho. Entretanto, nesse trabalho a amostra é inserida na forma líquida e não como hidreto volátil. Trata-se portanto da técnica TS-FF-AAS.

Portanto, não foi encontrado na literatura nenhum documento que antecipe ou sequer sugira as particularidades da presente invenção.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção proporciona um tubo metálico capaz de proporcionar um novo ambiente de decomposição/atomização de hidretos.

Em um aspecto adicional, a presente invenção provê um tubo metálico que possui como vantagens o baixo custo de produção, a alta resistência física (choques térmicos e físicos) e a facilidade de confecção.

Dessa forma, é um objeto da presente invenção um tubo para atomização de compostos, preferencialmente de hidretos, composto por uma liga metálica

resistente a altas temperaturas posicionada sobre um queimador, compreendendo meios para inserção da amostra volátil e opcionalmente uma pluralidade de furos que permitam a entrada da chama.

É ainda um objeto adicional da presente invenção um dispositivo para atomização de hidretos compreendendo:

- a) um tubo para atomização de compostos;
- b) meios para inserção de compostos voláteis no tubo para atomização;
- c) um queimador; e
- d) meios para posicionar o tubo atomizador sobre o queimador.

É um adicional objeto da presente invenção um método para determinação de átomos compreendendo as etapas de:

- a) direcionar um composto volátil a um tubo para atomização;
- b) atomizar o composto volátil ; e
- c) detectar o átomo presente no composto.

Os versados na arte saberão valorizar as informações aqui descritas à luz da descrição das Figuras, da Descrição Detalhada e dos Exemplos mostrados a seguir.

Breve Descrição das Figuras

A **Figura 1** mostra um sistema composto por bomba peristáltica (1), injetor comutador (2), separador gás-líquido (3), capilar cerâmico (4) e tubo metálico (5) acoplado no queimador (6) do equipamento de absorção atômica, (7) amostra/padrão, (8) BH_4^- , (9) alças de amostragem, (10) descarte, (11) água Milli-Q como soluções carregadoras, (12) reator, (13) argônio.

A **Figura 2** mostra um tubo metálico (5), uma pluralidade de furos (14) presentes no atomizador, onde os furos proporcionam entrada parcial da chama, furo lateral (15) onde é inserido o capilar cerâmico (4).

A **Figura 3** mostra o acoplamento do tubo metálico (5) sobre o queimador (6) do equipamento de absorção atômica, (4) capilar cerâmico, (16) suportes

laterais de aço inox, (17) hastes cerâmicas cilíndricas, (18) orifício de saída de chama.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos mostrados a seguir não tem a intenção de limitar o escopo da invenção, mas apenas de mostrar uma forma de concretização dentre várias outras possíveis.

O tubo da presente invenção apresenta resultados semelhantes ao tubo de quartzo em termos de sensibilidade analítica. Contudo, são conseguidas relevantes vantagens como a simplicidade de montagem do sistema, o baixo custo de aquisição e manutenção, o elevado tempo de vida útil e a boa resistência a choques térmicos e físicos. Por fim, cabe enfatizar que a principal vantagem do tubo metálico se comparado ao tubo de quartzo, é realmente a criação de um novo ambiente de decomposição/atomização de hidretos. Esse fato vem a abrir um vasto campo de investigação na área de geração de hidretos. Esse novo ambiente torna-se um atrativo à técnica, com possíveis investigações de novas rotas de atomização e mecanismos de interferência de fase gasosa.

Tubo Atomizador

O tubo para atomização de compostos da presente invenção é composto por uma liga metálica resistente a altas temperaturas, temperaturas essas capazes de proporcionar a atomização de compostos.

As ligas metálicas úteis na presente invenção incluem, mas não se limitam a ligas capazes de suportar temperaturas elevadas, como aço e superligas, em especiais as ligas de níquel-austenítico, como as ligas Incomel®. Em uma realização preferencial, a liga utilizada é a Incomel 600, cuja composição está descrita na tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Composição da liga Inconel 600®

Elemento	% m/m
Níquel	75,60
Cromo	15,20

Ferro	8,00
Manganês	0,36
Alumínio	0,28
Silício	0,21
Titânio	0,21
Cobalto	0,03
Carbono	0,03
Cobre	0,02
Boro	< 0,01
Fósforo	< 0,01
Enxofre	< 0,01

O tubo da presente invenção pode ser um cilindro, onde seu diâmetro interno varia em uma faixa que vai de 7,0 mm a 12,0 mm, sendo 10,0 mm um valor preferencial, seu diâmetro externo varia em uma faixa que vai de 9,0 mm a 15,0 mm, sendo 12,0 mm um valor preferencial, e seu comprimento varia em uma faixa que vai de 50 mm a 150 mm, sendo 100 mm um valor preferencial.

O tubo da presente invenção possui ainda meios para inserção da amostra volátil, onde tais meios podem ser, por exemplo, um orifício no tubo e um tubo de cerâmica capaz de conectar um separador gás-líquido ao tubo metálico. Em uma realização preferencial, tal orifício possui um diâmetro de aproximadamente 2,0 mm.

O tubo da presente invenção possui opcionalmente uma pluralidade de furos em sua extensão capazes de permitir a entrada parcial da chama do queimador dentro do tubo. Tais furos podem ter diversos formatos, como por exemplo, circular, oval, retangular, dentre outros. Um exemplo de tubo compreendendo tais furos pode ser visto na Figura 2.

O acoplamento do tubo (5) no queimador (6) do equipamento de absorção atômica foi feito empregando-se dois suportes laterais de aço inox (16), como esquematizado na Figura 3. Em uma realização preferencial, quatro hastes cerâmicas cilíndricas (17) de 2 mm de diâmetro externo acopladas aos suportes laterais (16) sustentam o tubo metálico (5) a uma distância de 5 mm da face do

queimador onde está o orifício de saída da chama (18). Ressalta-se que esses suportes (16) foram construídos para o queimador (6) de um equipamento de absorção atômica com chama (FAAS) Perkin-Elmer modelo AAnalyst 300. Eles devem ser feitos de forma a respeitar a distância de aproximadamente 5 mm entre o tubo (5) e o queimador (6), e também não devem obstruir a passagem da chama pelo tubo metálico (5).

Compostos Atomizados

Os elementos a serem atomizados úteis na realização da presente invenção incluem todos aqueles capazes de gerar espécies voláteis mediante reações químicas. Em especial, tais elementos são escolhidos do grupo que compreende os hidretos voláteis, como por exemplo os compostos escolhidos do grupo que compreende hidretos de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te e mistura dos mesmos.

Em uma realização preferencial, os hidretos voláteis são os hidretos de As, Sb, Bi, Se e mistura dos mesmos.

Método para Determinação de Átomos

A presente invenção provê ainda um método para determinação de átomos compreendendo as etapas de:

- a) direcionar um composto volátil a um tubo para atomização;
- b) atomizar o composto volátil ; e
- c) detectar o átomo presente no composto.

O direcionamento do composto volátil se dá por qualquer meio conhecido do estado da técnica, sendo preferencial o arraste por meio de um gás inerte, como por exemplo o argônio, através de um tubo de cerâmica, que se conecta ao tubo atomizador, cujas características estão descritas acima.

A atomização do se dá dentro do tubo atomizador, aquecido pelo queimador do espectrômetro de absorção atômica, e a detecção é feita por detectores comumente conhecidos no estado da técnica.

Exemplo 1. Sistema para análise de As,Sb,Se e Bi

O sistema proposto é constituído de quatro partes, conforme Figura 1. A primeira parte é uma bomba peristáltica (1) responsável pela propulsão dos reagentes/amostras pelo sistema. A segunda parte constitui-se de um injetor comutador 2:3:2 (2) usado para a injeção de volumes constantes de amostra/padrão e BH_4^+ . A terceira parte é um separador gás-líquido (3) usado para a separação do hidreto gasoso do restante da solução. A parte final do sistema é constituída de um capilar cerâmico (4) inserido dentro de um tubo metálico (5) acoplado sobre o queimador (6) do equipamento de absorção atômica. Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno foram empregados como linhas de transmissão, e tubos de Tygon® foram acoplados à bomba peristáltica para a propulsão das soluções.

Inicialmente, com a parte central do injetor (2) na posição indicada na figura 1, a amostra/padrão (7) e o BH_4^- (8) preenchem as alças de amostragem (9) e o excesso de solução é conduzido ao descarte (10). Posteriormente, a parte central do injetor (2) é movida de modo que as alças (9) fiquem conectadas às soluções carregadoras (11) compostas por água Milli-Q. Os volumes de amostra/padrão e BH_4^- contidos nas alças (9) são transportados até o reator (12) onde o hidreto é formado. Esse por sua vez é conduzido até o separador gás-líquido (3) e arrastado por um fluxo constante de argônio (13) até o capilar cerâmico (4) que desemboca no tubo metálico (5) aquecido pela chama do equipamento de absorção atômica.

Diversas variáveis químicas e físicas foram estudadas para os quatro elementos, sendo que os valores otimizados, em função do maior sinal analítico, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores otimizados das variáveis físicas e químicas do sistema para arsênio, antimônio, bismuto e selênio.

Variáveis	Elementos			
	As	Sb	Bi	Se

Tipo de ácido usado no preparo dos padrões/amostra	HCl	HCl	HCl	HCl
Concentração do ácido usado no preparo dos padrões/amostra/ mol L ⁻¹	1,4	1,0	0,3	7,0
Concentração de BH ₄ ⁻ / % m/v	0,7	1,0	1,0	0,5
Concentração de NaOH usado no preparo da solução de BH ₄ ⁻ / % m/v	0,8	0,8	0,5	1,0
Comprimento da bobina de reação / cm	30	50	90	30
Volume injetado / µL	1600	2000	1600	1600
Vazão das soluções carregadoras (C ₁ e C ₂) / mL min ⁻¹	11,4	13	11,3	10
Vazão de argônio / mL min ⁻¹	40	16	150	68,2
Área total dos seis furos da parede inferior do tubo metálico / mm ²	43	60	19	91
Diâmetro interno do capilar / mm	1,5	1,0	1,5	1,5
Vazão de acetileno na chama / L min ⁻¹	3	3	3	1
Vazão de ar na chama / L min ⁻¹	10	10	10	15
Vazão de nebulização / mL min ⁻¹	2	3	3	1

Embora os melhores resultados tenham sido obtidos com as condições otimizadas, alguns intervalos para os valores das variáveis podem ser utilizados, como comentado abaixo.

- 5 A concentração do ácido clorídrico usado no preparo das amostras/padrão (7) deve ser empregada sempre acima de um valor mínimo (aqueles indicados na tabela 2) característico para cada analito. É importante ressaltar que, em concentrações muito baixas de ácido, as interferências são favorecidas por parte de metais de transição e outros elementos formadores de hidretos que possam
- 10 estar presentes na amostra. As otimizações foram realizadas em uma faixa de 0,1 a 3 mol L⁻¹ para As; 0,1 a 4,0 mol L⁻¹ para Sb, 0,1 a 2 mol L⁻¹ para Bi e 7,0 mol L⁻¹

para Se pois em altas concentrações de ácido, prevalece a espécie Se(IV) (espécie geradora de hidreto).

Com relação ao redutor BH_4^- (8), ressalta-se que outras concentrações podem ser empregadas sem alteração significativa do sinal analítico. Essas concentrações são de 0,4 a 1%, de 0,1 a 2,0%, de 0,02 a 1,5%, e de 0,2 a 2% para As, Sb, Bi e Se, respectivamente.

As faixas de concentração de NaOH usado no preparo do BH_4^- (8) foram variadas de 0,2 a 1,5%, de 0,02 a 1,5%, de 0,2 a 1,5% e de 0,4 a 0,1%, para As, Bi, Sb e Se, respectivamente. Os valores listados na tabela 2 são os que apresentaram o valor máximo de sinal analítico, entretanto pode se trabalhar em toda a faixa estudada.

Diferentes comprimentos da bobina de reação (12) foram testados para os três analitos (10, 30, 50, 70 e 90 cm), os valores apresentados na tabela 2 são os que apresentaram melhor resposta analítica, entretanto os demais comprimentos também podem ser utilizados.

Os volumes injetados (9) no sistema variaram de 300 a 2000 μL , sendo que os sinais analíticos obtidos foram diretamente proporcionais a esses volumes. Dessa forma, quando não é necessária uma alta sensibilidade do método, outros volumes das alças de amostragem também podem ser empregados.

A faixa estudada da vazão da solução carregadora (11) foi de 6 a 13 mL min^{-1} . Os valores que apresentaram melhor resposta analítica, respectivamente, para As, Sb, Bi e Se, foram de, 11,4, 13, 11,3 e 10 mL min^{-1} . Entretanto é possível utilizar todos os valores da faixa estudada.

A vazão de argônio (13) foi avaliada de 10 a 200 mL min^{-1} para As, 10 a 70 mL min^{-1} para Sb, 10 a 200 mL min^{-1} para Bi e de 10 a 165 mL min^{-1} para Se. Todas as vazões podem ser empregadas apesar dos valores da tabela terem apresentado melhor resposta analítica.

As áreas totais dos seis furos inferiores (14) do tubo metálico (5) foram avaliadas variaram de 0 (sem furação) a 120 mm². Para As, o atomizador sem furo não propiciou qualquer sinal analítico sendo portanto descartado como condição de trabalho. Para Sb, somente o tubo de 60 mm² apresentou bons resultados.

- 5 Para Bi e Se, pode-se utilizar tubos metálicos (5) com qualquer área perfurada, apesar de tubos (5) com áreas de 19 e 91 mm² terem apresentado melhor sinal analítico.

- 10 As faixas de vazão de acetileno e de ar estudadas variaram de 1 a 4 L min⁻¹ e de 8 a 12 L min⁻¹, respectivamente, para todos os analitos. Todas as vazões podem ser empregadas com exceção de 4 L min⁻¹ de acetileno devido à omissão do sinal analítico.

Reivindicações

- 1) Tubo para atomização **caracterizado** por compreender:
 - comprimento variável entre 50 mm e 150 mm, preferencialmente 100 mm;
 - seção transversal cilíndrica, oval e/ou quadrada e por apresentar diâmetro interno variável entre 7,0 mm e 12,0 mm, preferencialmente 10 mm;
 - diâmetro externo variável entre 9,0 mm e 15,0 mm, preferencialmente 12 mm;
 - meios para inserção da amostra, preferencialmente um orifício com diâmetro de 2,0 mm no tubo para atomização, preferencialmente um tubo de cerâmica capaz de conectar um separador gás-líquido ao tubo metálico;
 - pluralidade de furos em sua extensão e por ser utilizado em um equipamento de absorção atômica com chama;
 - liga metálica resistente a altas temperaturas posicionada sobre um queimador, compreendendo meios para inserção de espécies voláteis, preferencialmente pela liga metálica selecionada do grupo que compreende aço, ligas de níquel-austenítico, e mistura das mesmas e ser preferencialmente composta de 75,6% de níquel, 15,2% de cromo e 8,0% de ferro;
 - amostra a ser atomizada ser selecionada dentre compostos capazes de gerar espécies voláteis e se selecionadas do grupo que compreende hidretos de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te e mistura dos mesmos.
- 2) Dispositivo para atomização **caracterizado** por compreender:
 - a) um tubo para atomização de elementos, conforme descrito na reivindicação 1;
 - b) meios para inserção de compostos voláteis no tubo para atomização;
 - c) um queimador; e
 - d) meios para posicionar o tubo atomizador sobre o queimador.

3) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo meio para posicionar o tubo atomizador sobre o queimador compreender dois suportes laterais de aço inox.

Figura 1

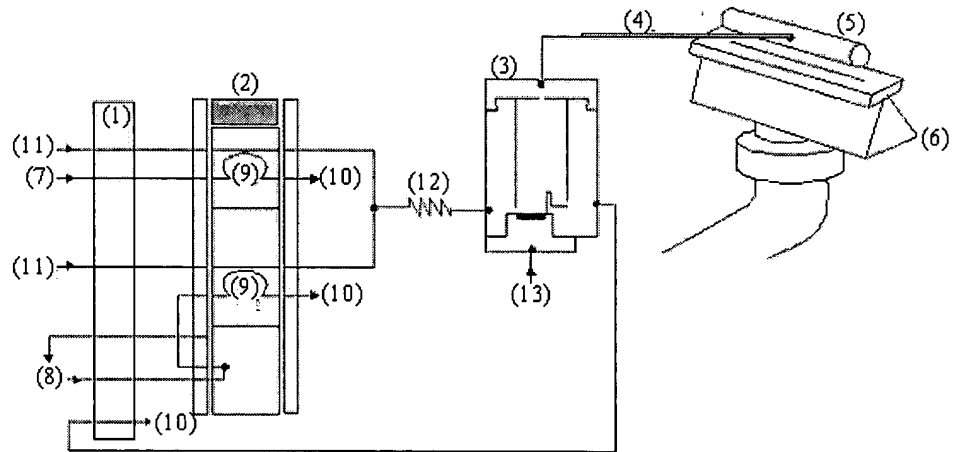


Figura 2

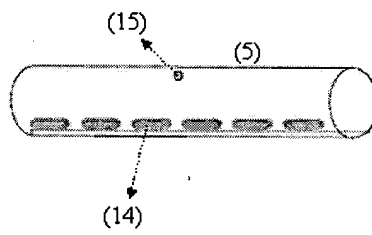


Figura 3

