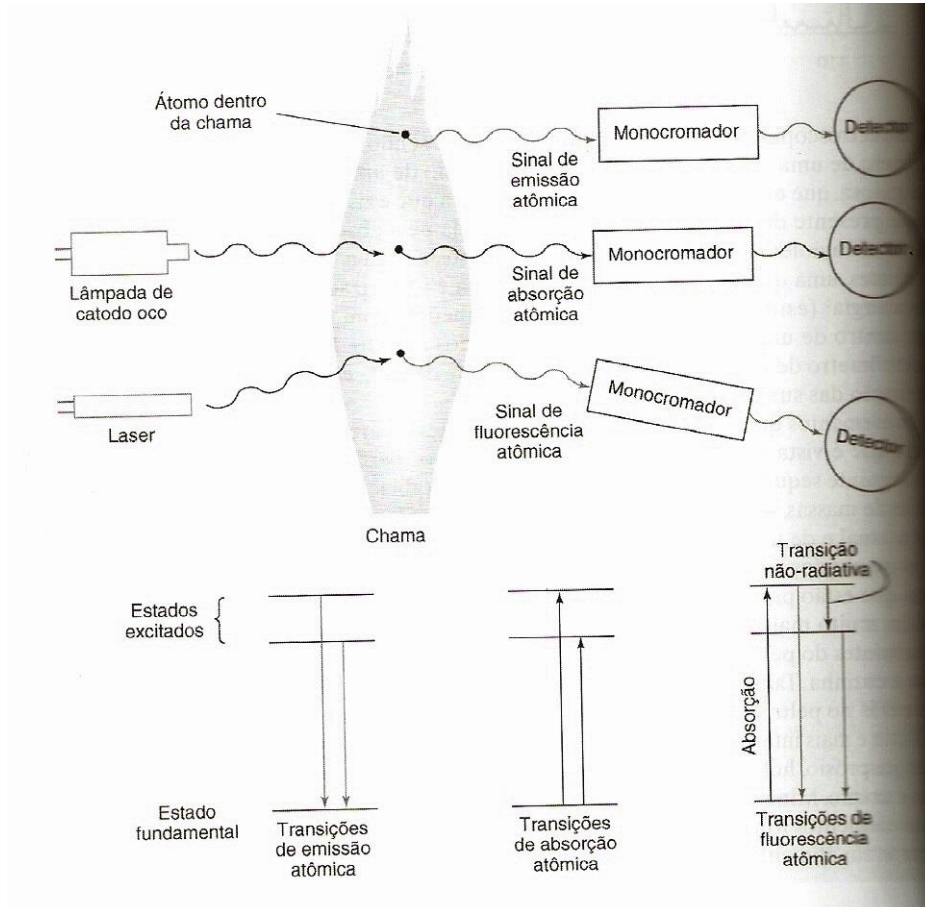


Espectroscopia atômica

- As amostras são vaporizadas na faixa de 2000-8000K decompondo-se em átomos.
- As concentrações dos átomos no vapor são determinadas pela medida da absorção ou da emissão de radiação em determinados comprimentos de onda, característicos dos elementos.
- Tem alta sensibilidade
- $\mu\text{g g}^{-1}$ até pg g^{-1}

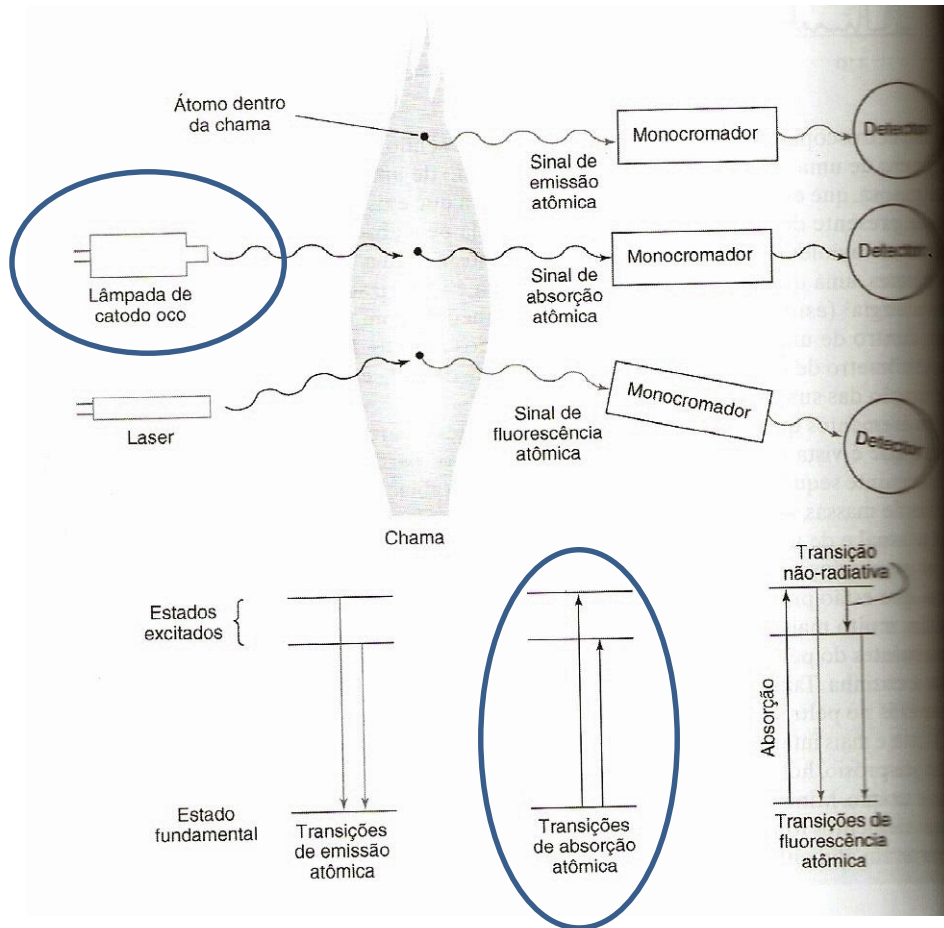
Uma visão geral



- Uma amostra líquida é aspirada (sugada) para dentro de uma chama cuja temperatura é de 2000-3000K.

- O líquido evapora e o sólido restante é **atomizado** na chama.

Uma visão geral



- Uma amostra líquida é aspirada (sugada) para dentro de uma chama cuja temperatura é de 2000-3000K.

- O líquido evapora e o sólido restante é **atomizado** na chama.

Largura da banda de radiação

– atômica x molecular

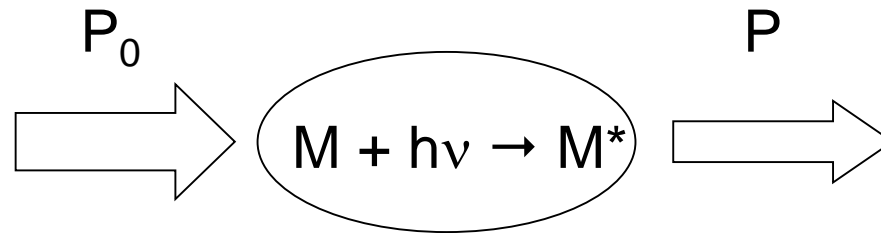
✓ Os espectros de absorção óptica de líquidos e sólidos têm, normalmente, larguras de banda de ~ 100 nm.

✓ Ao contrário, um espectro proveniente de átomos no estado gasoso é constituído por linhas finas com larguras de banda de $\sim 0,001$ nm.

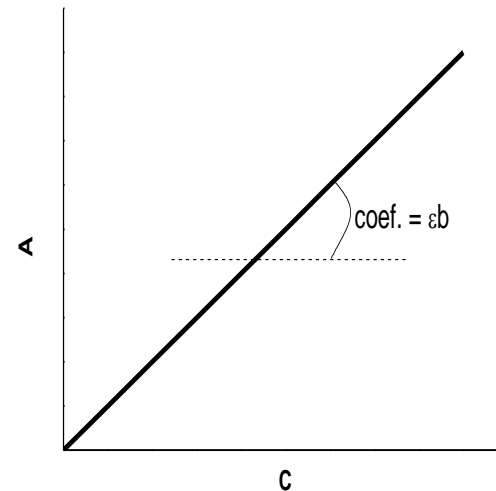
✓ Como as linhas são estreitas, praticamente não existem superposições entre os espectros de elementos diferentes em uma mesma amostra.

Princípio

Absorção de radiação por átomos gasosos no estado fundamental ocasionando transições eletrônicas.



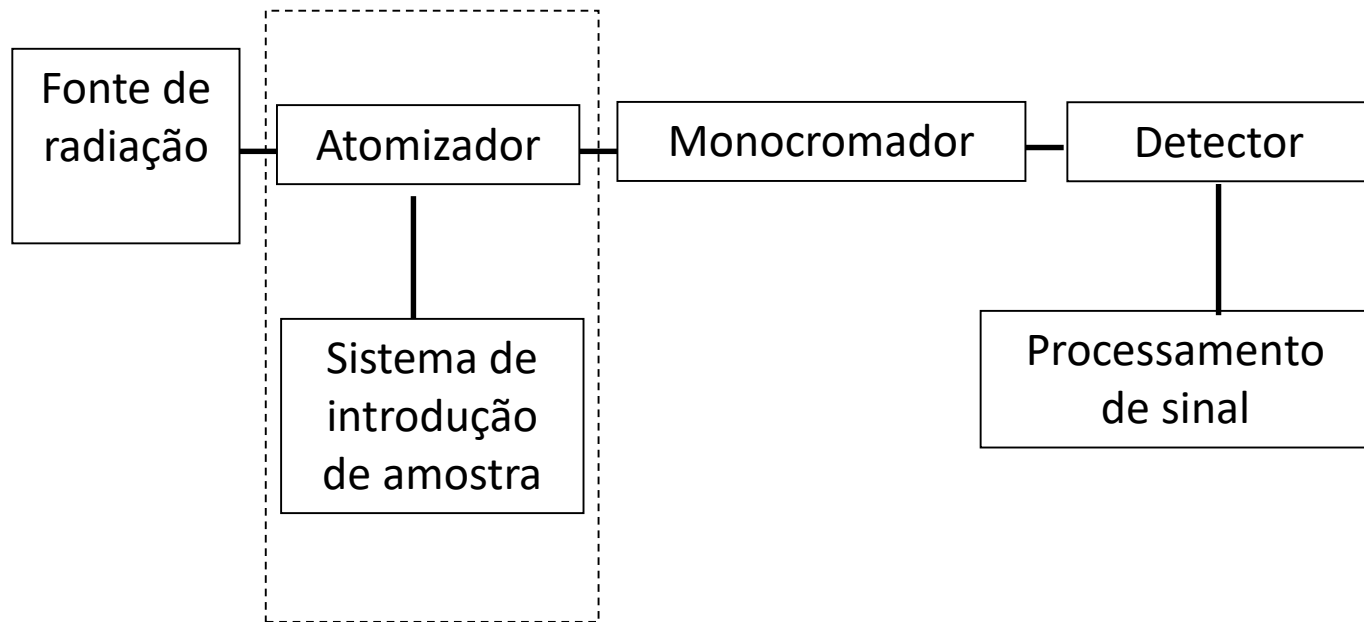
$$A = \log (P_0/P) = \epsilon bc \quad \text{LEI DE BEER}$$



Espectrometria de absorção atômica

- O método baseia-se na absorção de energia por átomos neutros, não excitados, em estado gasoso
- Na absorção atômica → o elemento é levado a condição gasosa e por esta se faz passar um feixe de radiação com λ que pode ser absorvido
- Uma certa espécie atômica neutra e no estado fundamental → é capaz de absorver radiações com λ igual ao da emissão
- Condições no atomizador → a população dos átomos se mantém, predominantemente, no estado fundamental. Apenas uma pequena fração dos átomos sofrem excitação

Espectrofotômetro de absorção atômica



De acordo com o sistema de introdução e atomização da amostra dois tipos de espectrofotômetros se destacam:

1. com chama (*FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
2. com atomização eletrotérmica (*ETAAS – Eletrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

Introdução da amostra

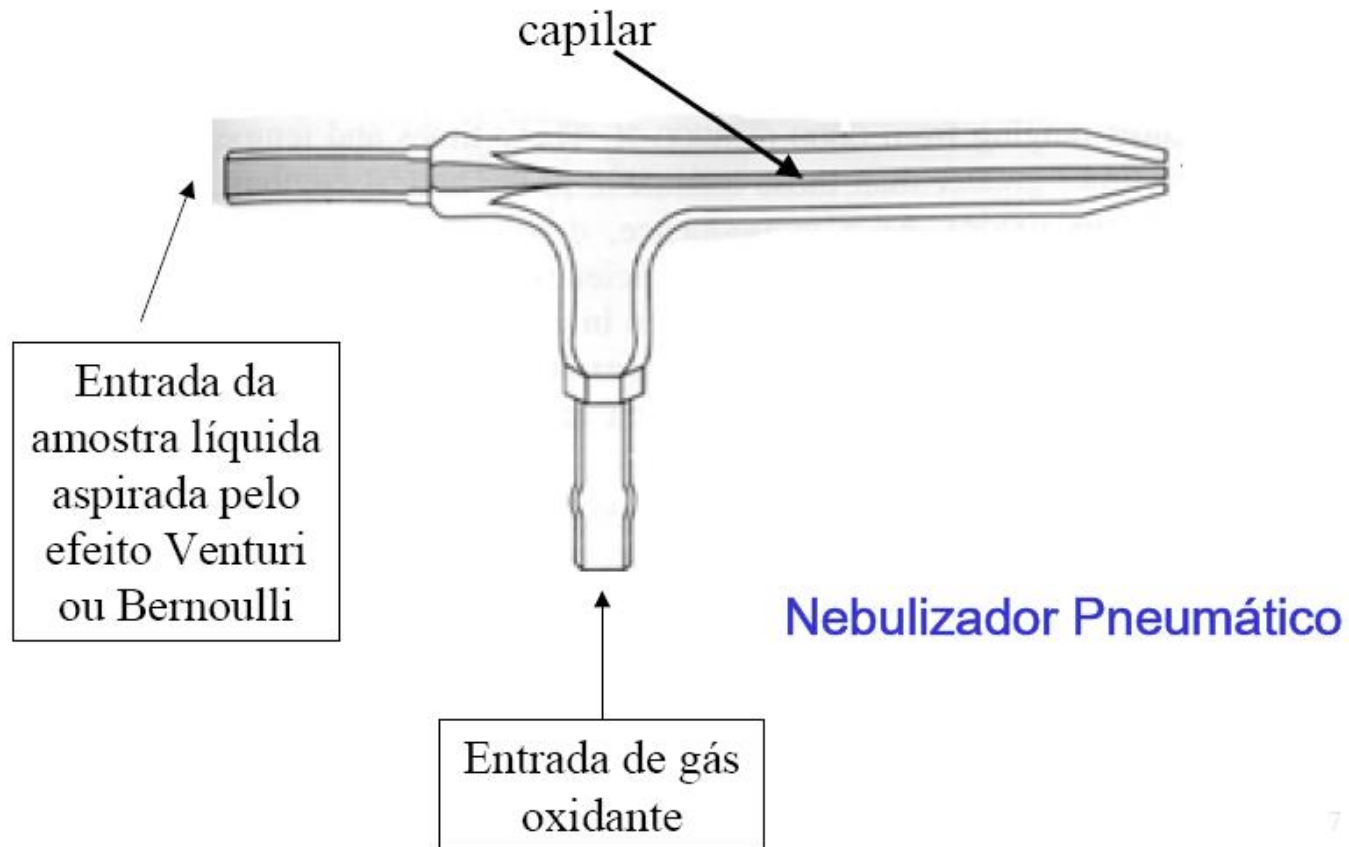
Essa etapa limita a exatidão, a precisão e os limites de detecção das medidas.

Objetivo → transferir uma porção reprodutível e representativa de uma amostra em um atomizador, com alta eficiência e sem efeitos adversos de interferência.

Dependente do estado físico e químico do analito e da matriz da amostra

Introdução de amostras em solução

Nebulização



Nebulizador

Requisitos básicos:

Ajustáveis:

- Otimizáveis para reagentes orgânicos e aquosos.
- O ajuste da mistura de gases não deve interferir na performance do nebulizador.

Resistente a Corrosão:

- Deve ser resistente a ácidos, bases e reagentes orgânicos.

Eficiente e Preciso:

- Deve apresentar alta sensibilidade e um mínimo de interferência.

Outros nebulizadores

Nebulizadores ultra-sônicos:

A amostra é bombardeada para a superfície de um cristal pizoelétrico que vibra a uma frequência de 20kHz a vários MHz.

Tais nebulizadores produzem aerossóis mais densos e mais homogêneos que os produzidos pelos nebulizadores pneumáticos.

Vaporizadores eletrotérmicos (líquido ou sólido):

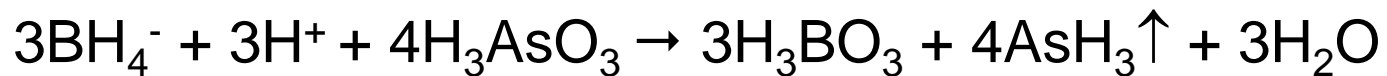
É um vaporizador localizado em uma câmara fechada através da qual um gás inerte, como o argônio, flui levando a amostra vaporizada para o atomizador.

Geração de hidretos:

Fornecem um método para introdução de amostras que contém arsênio, estanho, selênio, bismuto, chumbo em um atomizador na forma de gás.

Geração de hidretos

A geração rápida de hidretos voláteis pode ser conseguida pela adição de uma solução aquosa acidificada da amostra em um pequeno volume de solução aquosa a 1% de borohidreto de sódio contido em um recipiente de vidro; uma reação típica é dada pela equação:



Introdução de amostras sólidas

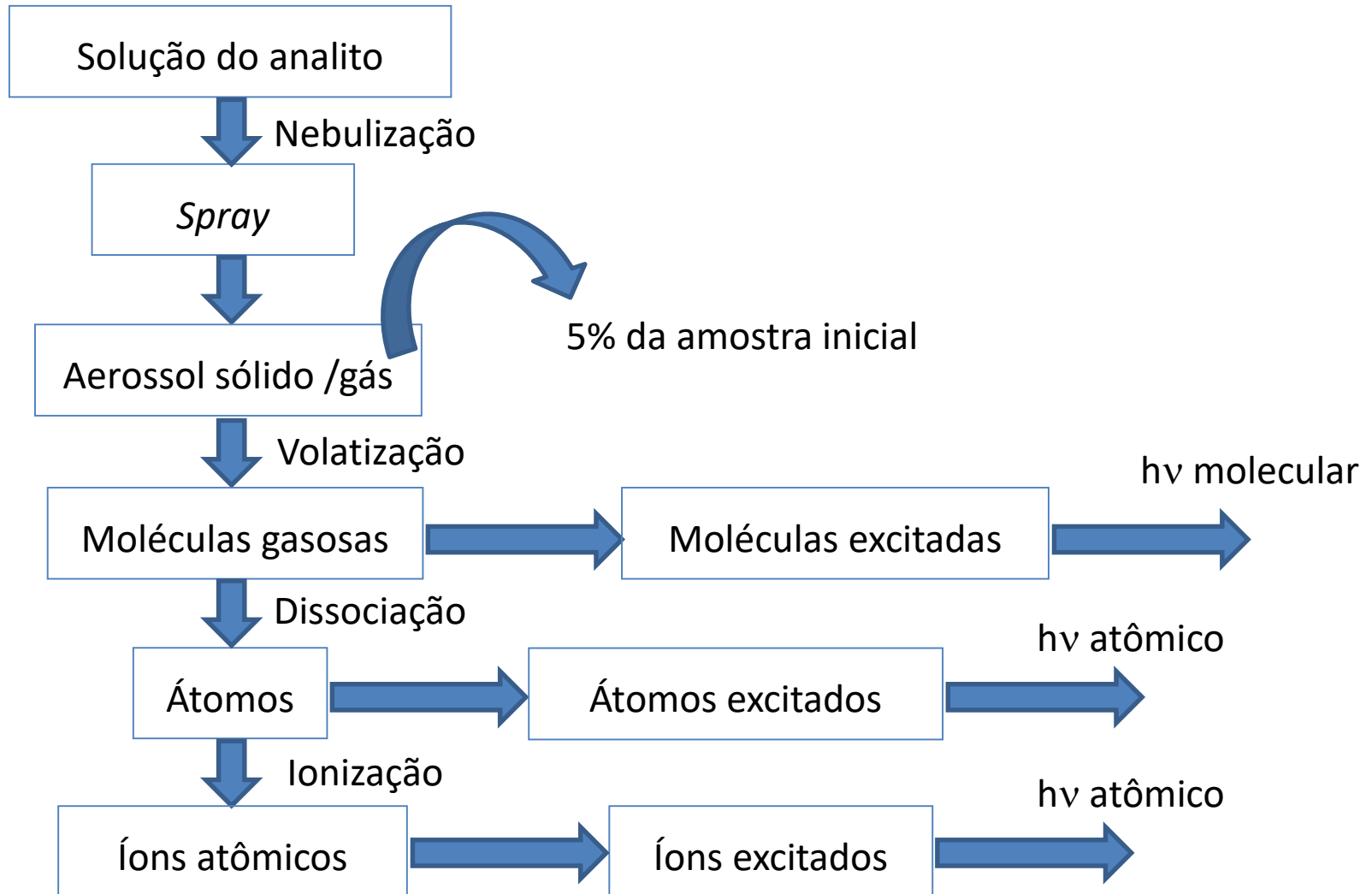
A introdução de sólidos na forma de pós, metais ou materiais particulados em atomizadores de chama tem a vantagem considerável de evitar a etapa tediosa e que consome tempo de dissolução e decomposição da amostra.

Sofrem dificuldades com relação a calibração, condicionamento da amostra, precisão e exatidão.

Várias técnicas:

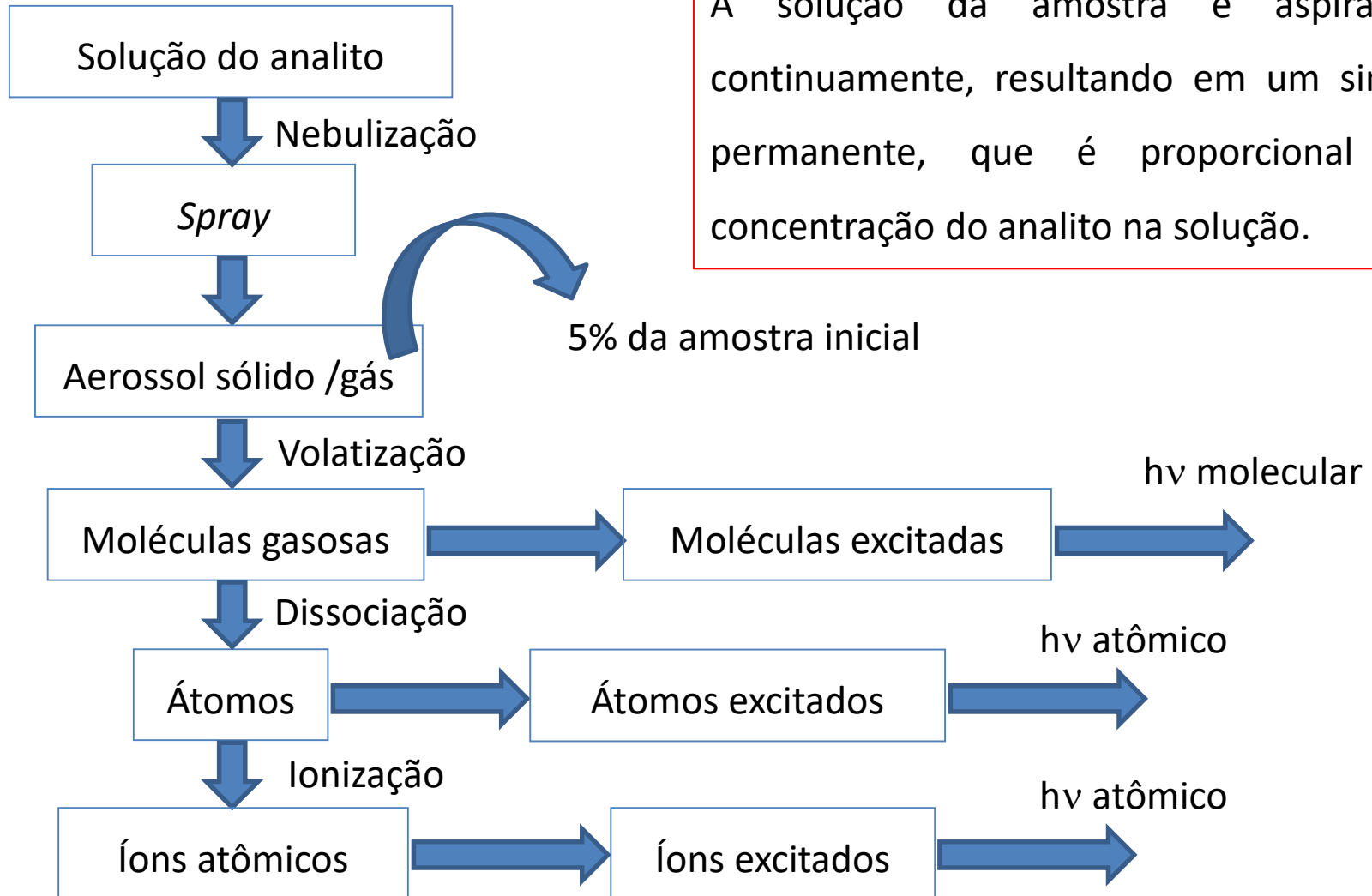
- 1) *Inserção direta da amostra*: colocada fisicamente no atomizador
- 2) *Vaporização eletrotérmica da amostra* e transferência para a região do atomizador (através de um gás inerte)
- 3) *Ablação do sólido por arco/centelha ou laser* de forma a produzir um vapor que seja então varrido para o atomizador

Atomização por chama (FAAS)



Atomização por chama (FAAS)

A solução da amostra é aspirada continuamente, resultando em um sinal permanente, que é proporcional à concentração do analito na solução.



Tipos de chama

Gás combustível

Gás oxidante

Temperaturas / °C

Gás natural

Ar

1700-1900

Gás natural

Oxigênio

2700-2800

Hidrogênio

Ar

2000-2100

Hidrogênio

Oxigênio

2550-2700

Acetileno

Ar

2100-2400

Acetileno

Oxigênio

3050-3150

Acetileno

Óxido nitroso

2600-2800

Tipos de chama

Gás combustível

Gás oxidante

Temperaturas / °C

Gás natural

Ar

1700-1900

Gás natural

Oxigênio

2700-2800

Hidrogênio

Ar

2000-2100

Hidrogênio

Oxigênio

2550-2700

Acetileno

Ar

2100-2400

Acetileno

Oxigênio

3050-3150

Acetileno

Óxido nitroso

2600-2800

Tipos de chama

Gás combustível

Gás oxidante

Temperaturas / °C

Gás natural

Ar

1700-1900

Gás natural

Oxigênio

2700-2800

Hidrogênio

Ar

2000-2100

Hidrogênio

Oxigênio

2550-2700

Acetileno

Ar

2100-2400

Acetileno

Oxigênio

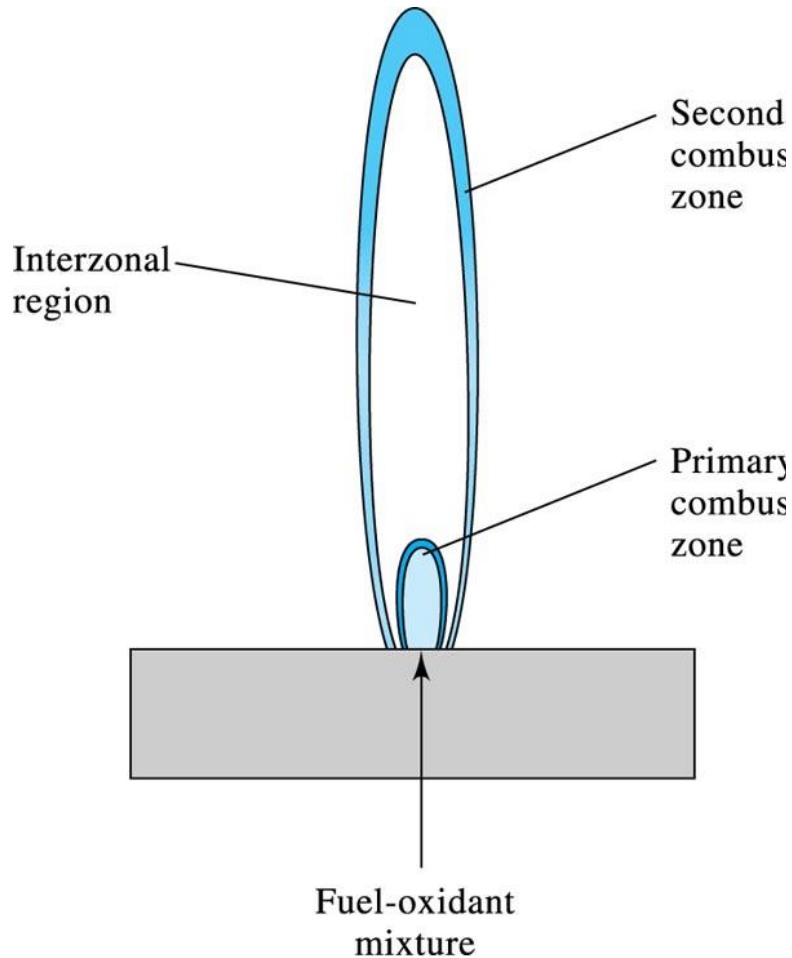
3050-3150

Acetileno

Óxido nitroso

2600-2800

Chama



Primária → equilíbrio térmico não é atingido nesta região → raramente usada

Entre zonas → pode atingir vários cm em altura em fontes ricas em combustível; é rica em átomos livres; parte mais usada

Secundária → os produtos do núcleo interno são convertidos a óxidos moleculares estáveis que são dispersados nas vizinhanças

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Aparência e tamanho → razão combustível / oxidante

$T_{\text{máx}}$ → 1 cm da zona primária

Condições da chama

- Ar-acetileno (Oxidante)

Pobre em combustível

Cor azul

Chama quente

- Ar-acetileno (reduzora)

Rica em combustível

Cor amarela

Chama fria

- Óxido nítrico – acetileno

Pobre em combustível

Cor azul

- Óxido nítrico - acetileno

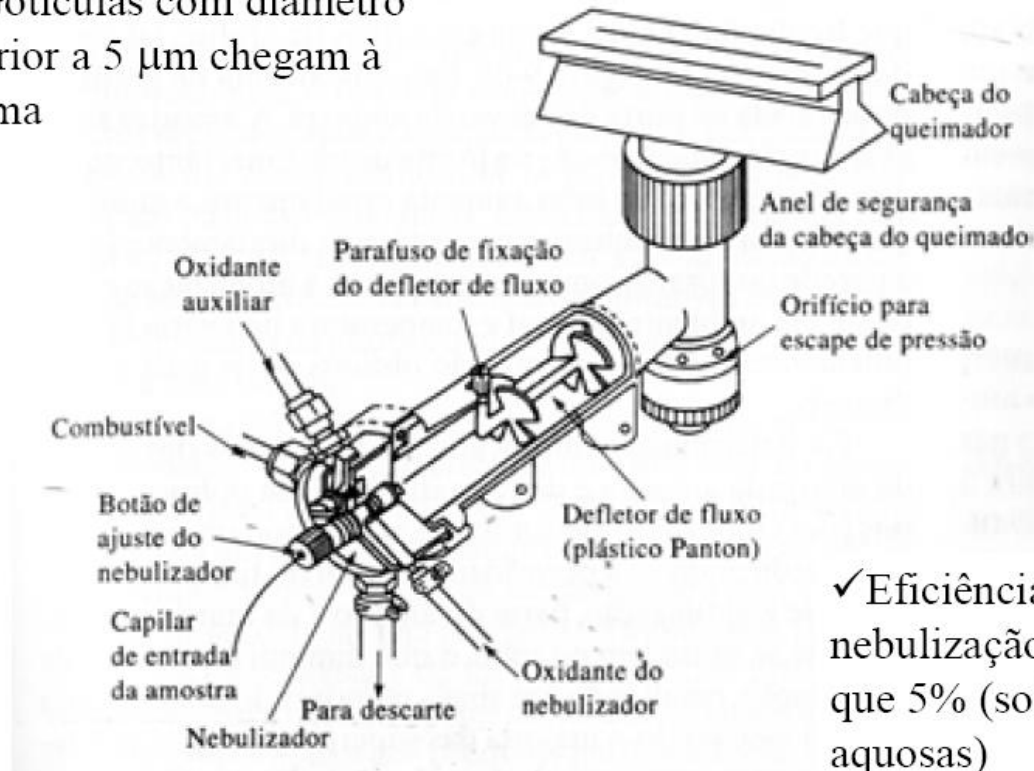
Rica em combustível

Cor rosada 2-3 cm acima do
queimador

Demasiadamente rica se ficar
branca

Nebulizador e atomizador por chama

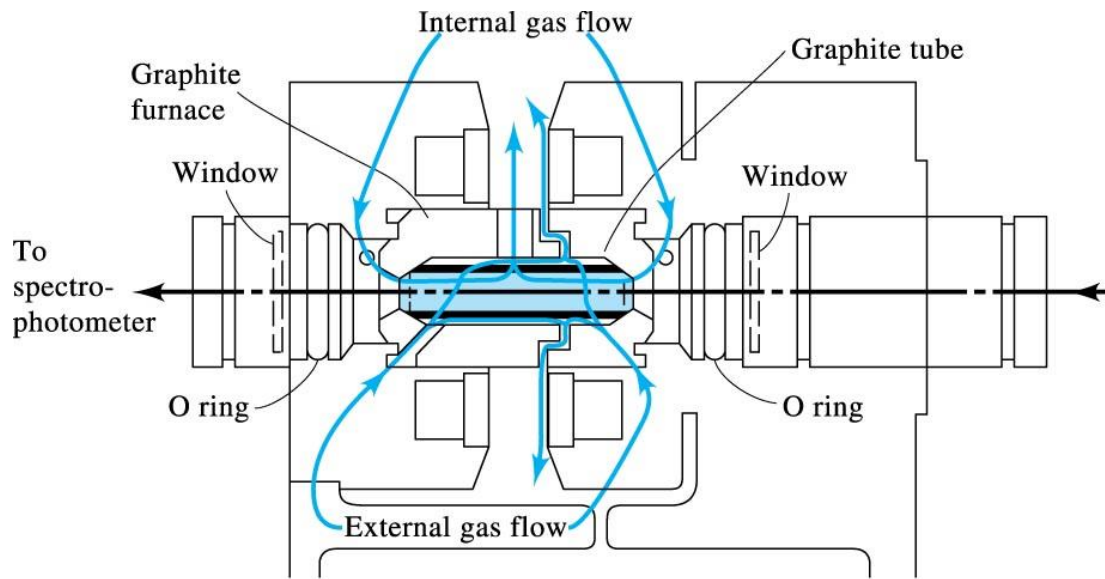
✓ Gotículas com diâmetro inferior a $5\ \mu\text{m}$ chegam à chama



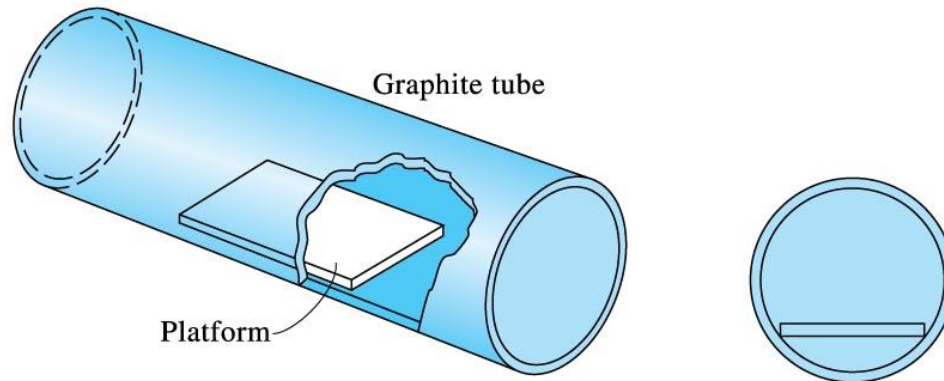
✓ Eficiência de nebulização menor que 5% (soluções aquosas)

- chama relativamente estática e de comprimento longo
- reprodutível
- baixa eficiência → grande parte → dreno

Atomização eletrotérmica (ETAAS)



(a)



(b)

melhoria na sensibilidade →
amostra inteira é atomizada
em um período curto

tempo de permanência →
~1s

Etapas de atomização eletrotérmica

Programa típico de temperatura do forno de grafite:

1) Secagem (50-200°C)

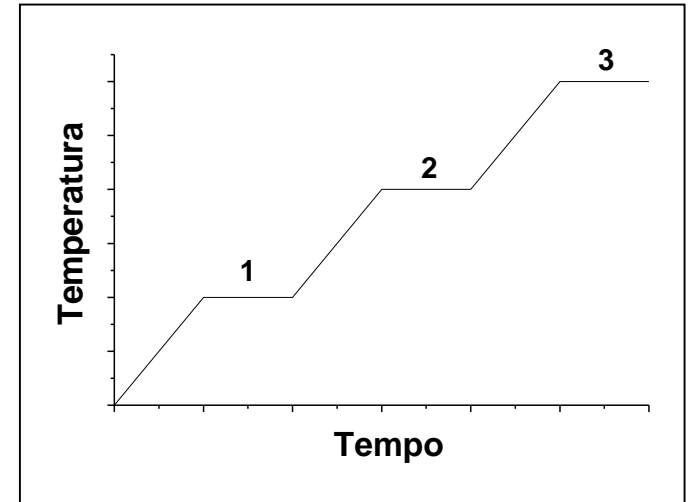
Eliminação do solvente

2) Calcinação (200-800°C)

Eliminação da matriz (mineralização ou pirólise)

3) Atomização (2000-3000°C)

Produção de vapor atômico

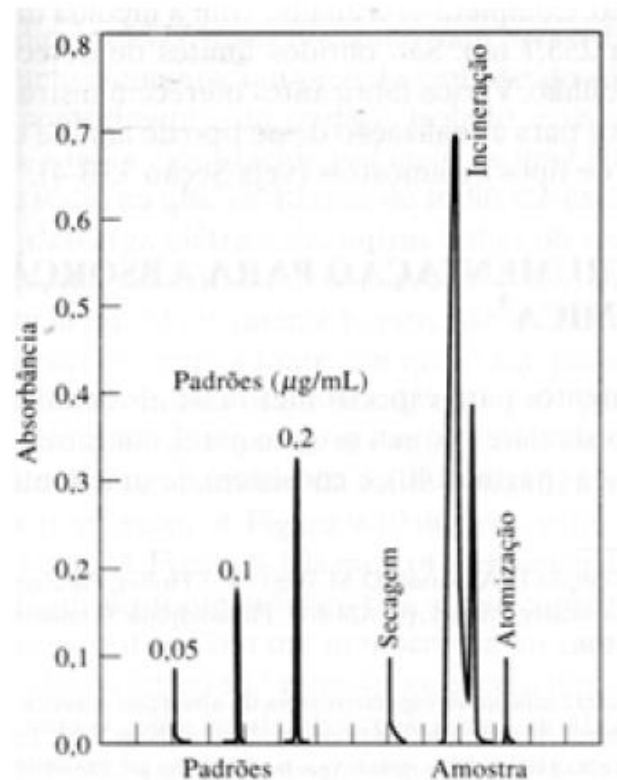


Utilização de gases de purga (argônio)

- Remoção de gases produzidos na secagem e calcinação
- Reduzir a oxidação do tubo
- Evita a produção de gases tóxicos durante a atomização

Exemplo

Resultado típico obtido para a determinação de Pb em suco de laranja (2 μL) com espectrofotômetro equipado com atomizador eletrotérmico. Tempo de secagem e calcinação de 20 s e 60 s, respectivamente.



Modificadores químicos

Compostos adicionados na amostra ou no forno de grafite para reduzir perda do analito através da diminuição da sua volatilidade ou do aumento de volatilidade da matriz durante a pirólise.

Exemplos:

- ❖ O uso de NH_4NO_3 como modificador químico reduz a formação de partículas de NaCl pela formação de NH_4Cl e NaNO_3
- ❖ A adição de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ reduz a volatilidade do Sn (800°C), o que permite atingir temperaturas de pirólise de até 1400°C
- ❖ O modificador de matriz $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aumenta a temperatura da atomização do Al

Características desejáveis dos modificadores químicos

- ✓ Aplicável a um grande número de analitos ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ é o mais utilizado)
- ✓ Deve ser encontrado em forma altamente pura e não deve conter quantidades mensuráveis do analito
- ✓ Deve ser refratário ou formar compostos refratários durante a pirólise
- ✓ Não deve reduzir o tempo de vida útil do forno de grafite

Vantagens e desvantagens

Vantagens da Atomização Eletrotérmica

- Alta sensibilidade (10^{-10} a 10^{-13} g do analito)
- Emprego de pequenas quantidade de amostra (0,5 a 100 μ L)
- Permite o emprego de amostras sólidas, o que dispensa a dissolução da mesma

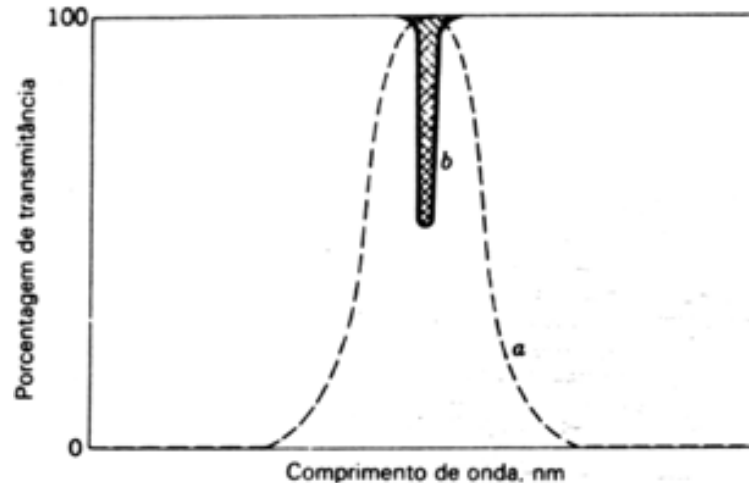
Desvantagens da Atomização Eletrotérmica

- A precisão (10%) é menor que na atomização com chama (1%), embora o uso de auto amostrador tem melhorado esse aspecto negativo
- A atomização incompleta causa efeito de memória
- O analito pode ser perdido na etapa de pirólise, na forma de substâncias voláteis
- Maior tempo para alcançar a atomização da amostra

Fontes

Por que não é recomendável o uso de fontes de radiação contínuas em AA?

Absorção atômica de uma fonte contínua com monocromador é sujeita a desvios da Lei de Beer



a) banda de comprimentos de ondas de uma fonte contínua passada pelo monocromador

b) linha de absorção por uma espécie atômica em uma chama

Fonte de radiação

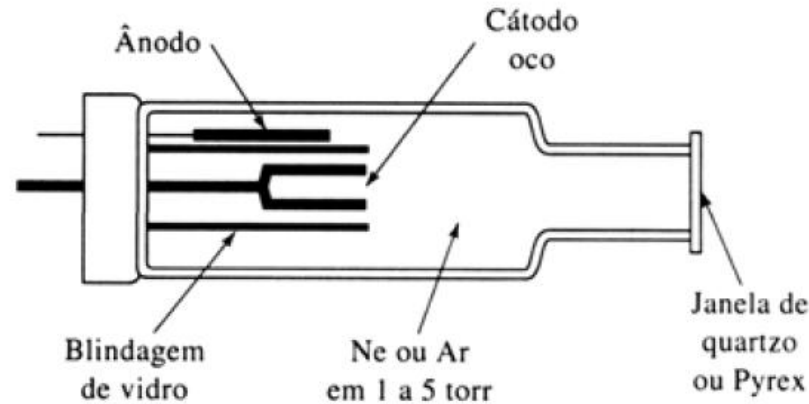
Os monocromadores geralmente não conseguem isolar linhas mais estreitas que 10^{-3} a 10^{-2} nm. Para produzirmos linhas estreitas com frequência correta, usamos uma lâmpada de cátodo oco contendo um vapor do mesmo elemento que sendo analisado.

Uma lâmpada de cátodo oco, contém gases Ne ou Ar, em uma pressão de ~130-700 Pa.

O cátodo é feito do elemento cujas linhas de emissão são desejadas.

Quando se aplica um potencial (600 – 1000 V) entre os eletrodos → íons do gás nobre são formados e acelerados na direção do cátodo → uma parte do átomos do elemento do cátodo são excitados pela colisão emitindo radiação com λ característico do elemento.

A lâmpada de catodo oco



Resumo dos processos em lâmpada de catodo oco com Ne como gás de enchimento:

1- **Ionização:** $\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + e^-$

2- **Ablação:** ("sputtering"): $M_{(s)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}$

3- **Excitação:** $M_{(g)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}^*$

4- **Emissão:** $M_{(g)}^* \rightarrow M_{(g)} + h\nu$

Fonte de radiação

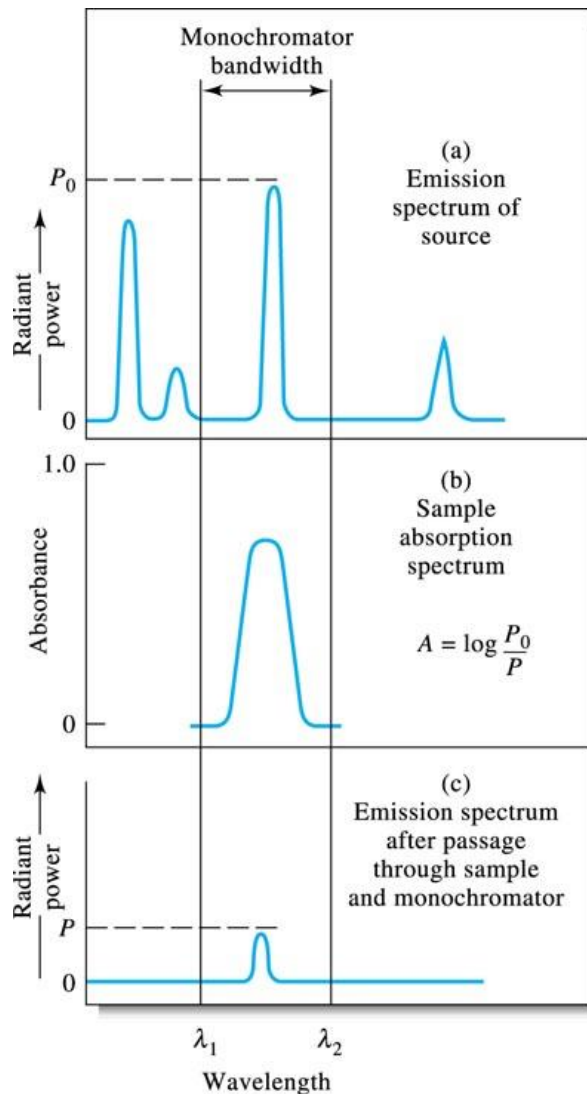


Figura 28-15 Absorção atômica de uma linha de emissão de uma fonte. A fonte de linhas em (a) é muito estreita. Uma linha é isolada pelo monochromador. A linha é absorvida pela linha de absorção mais larga do analito na chama (b) resultando na atenuação (c) da radiação da fonte. Uma vez que a maior parte da radiação da fonte ocorre no pico da linha de absorção, a lei de Beer é obedecida.

Lâmpadas de descarga sem eletrodos

-São fontes úteis de espectros atômicos de linhas e fornecem intensidades radiantes maiores que as das lâmpadas de catodo oco.

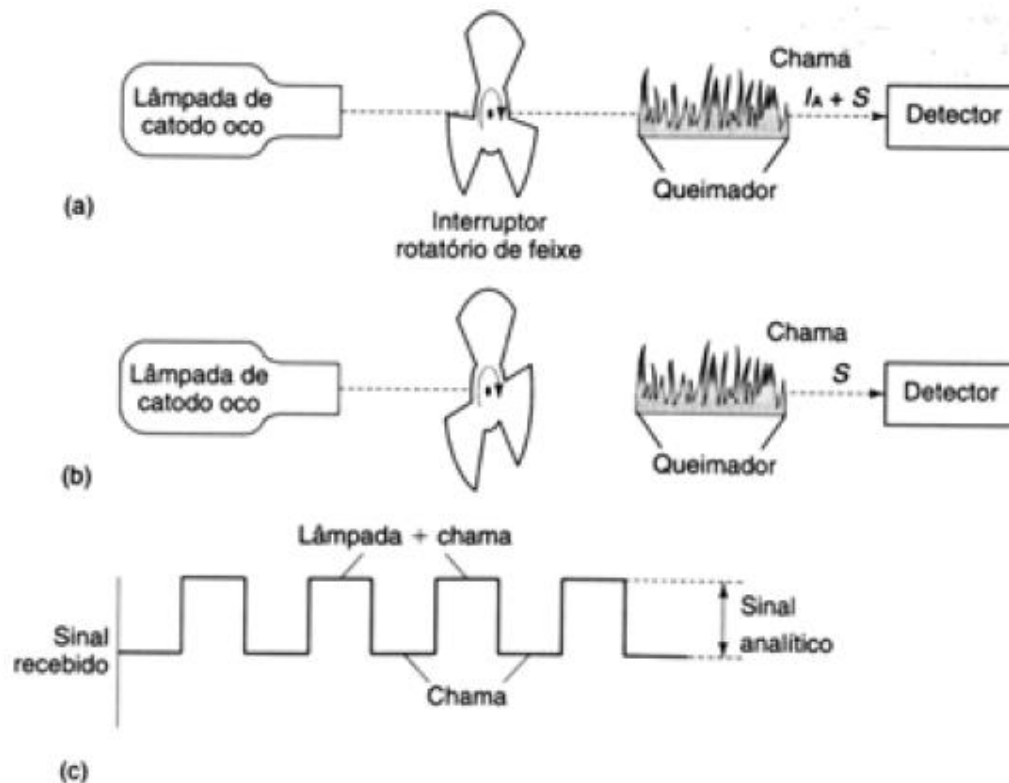
-Típica → é construída usando um tubo de quartzo selado contendo uns poucos torr de um gás inerte, como o argônio, e uma pequena quantidade do metal (ou seu sal) cujo espectro é de interesse.

-Não contém eletrodo mas é energizada por um campo intenso de radiofrequência ou de microondas.

-A ionização do argônio ocorre, fornecendo íons que são acelerados por um componente do campo de alta frequência até que ganhem energia suficiente para excitar átomos do metal do qual se busca obter o espectro.

Modulação da fonte

É necessário eliminar interferências causadas por emissão da radiação pela chama. Para isso é necessário modular a saída da fonte, de forma que sua intensidade flutue a uma frequência constante.



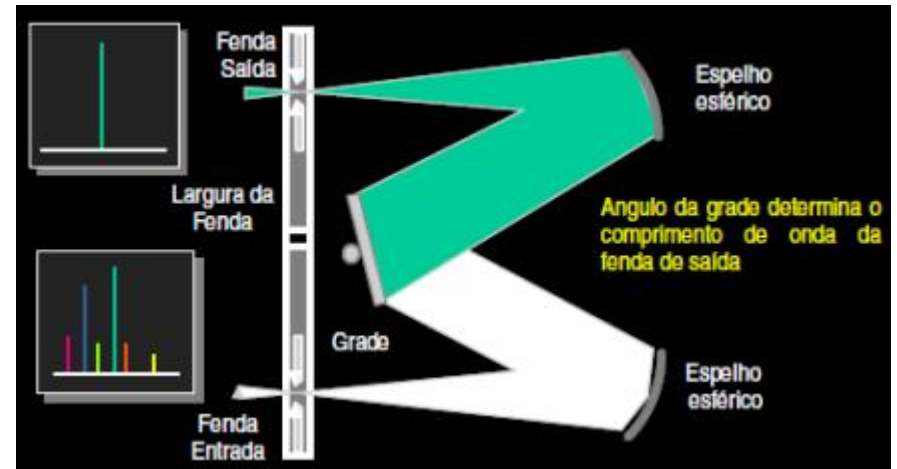
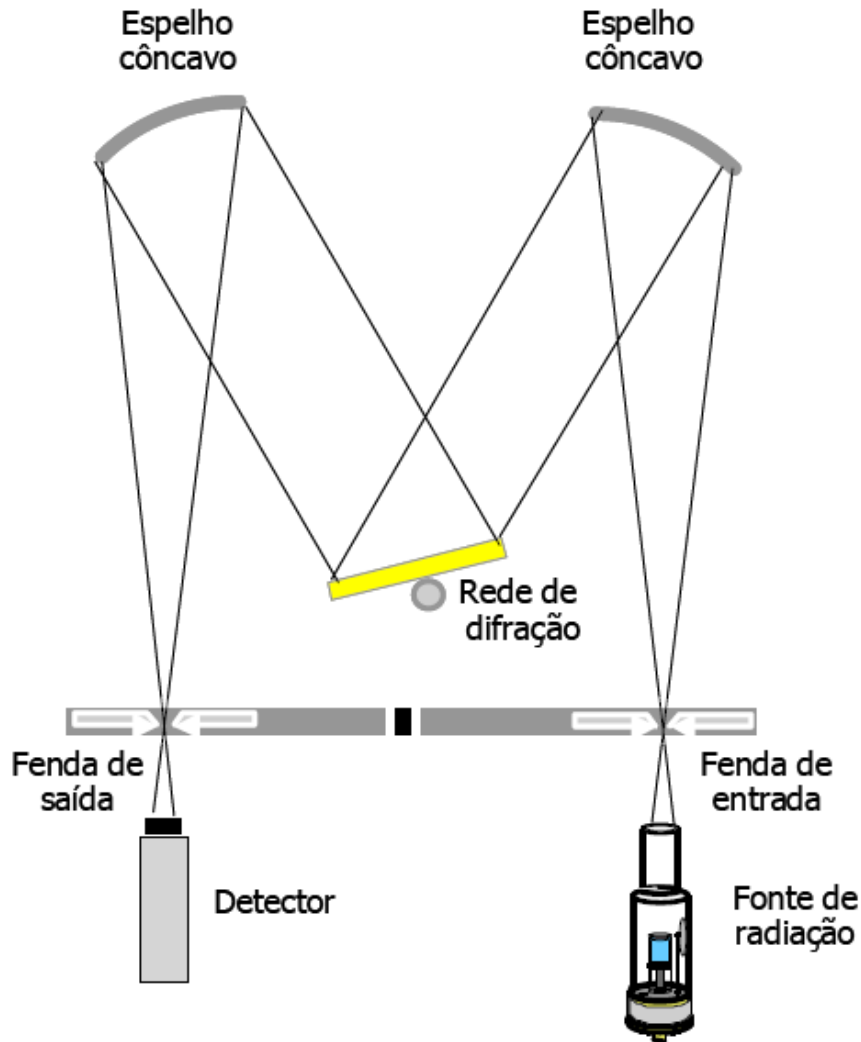
Seleção de comprimento de onda

O MONOCROMADOR separa a radiação com λ do elemento de interesse (analito) das radiações dos demais elementos da matriz e conduz até o DETECTOR

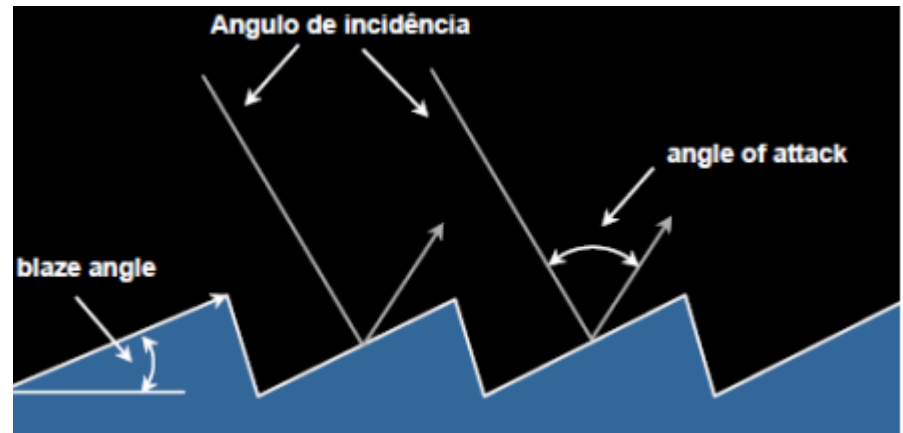
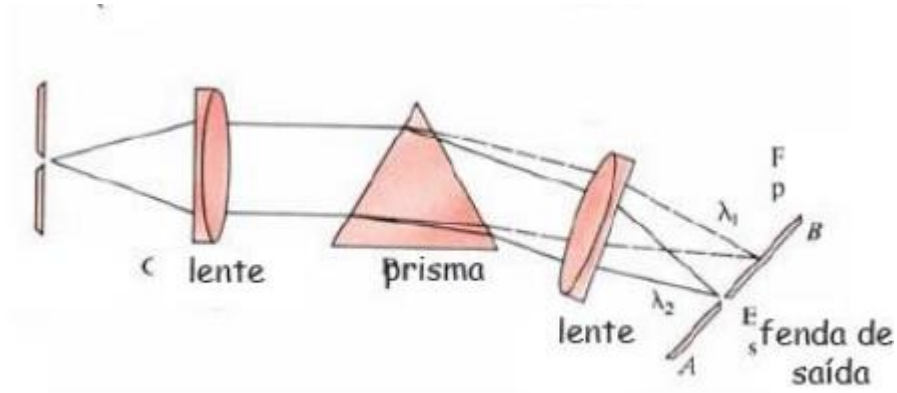
Situa -se depois do sistema de atomização, minimizando a radiação que alcança a fotomultiplicadora

Resolução varia com abertura das fendas de entrada e de saída

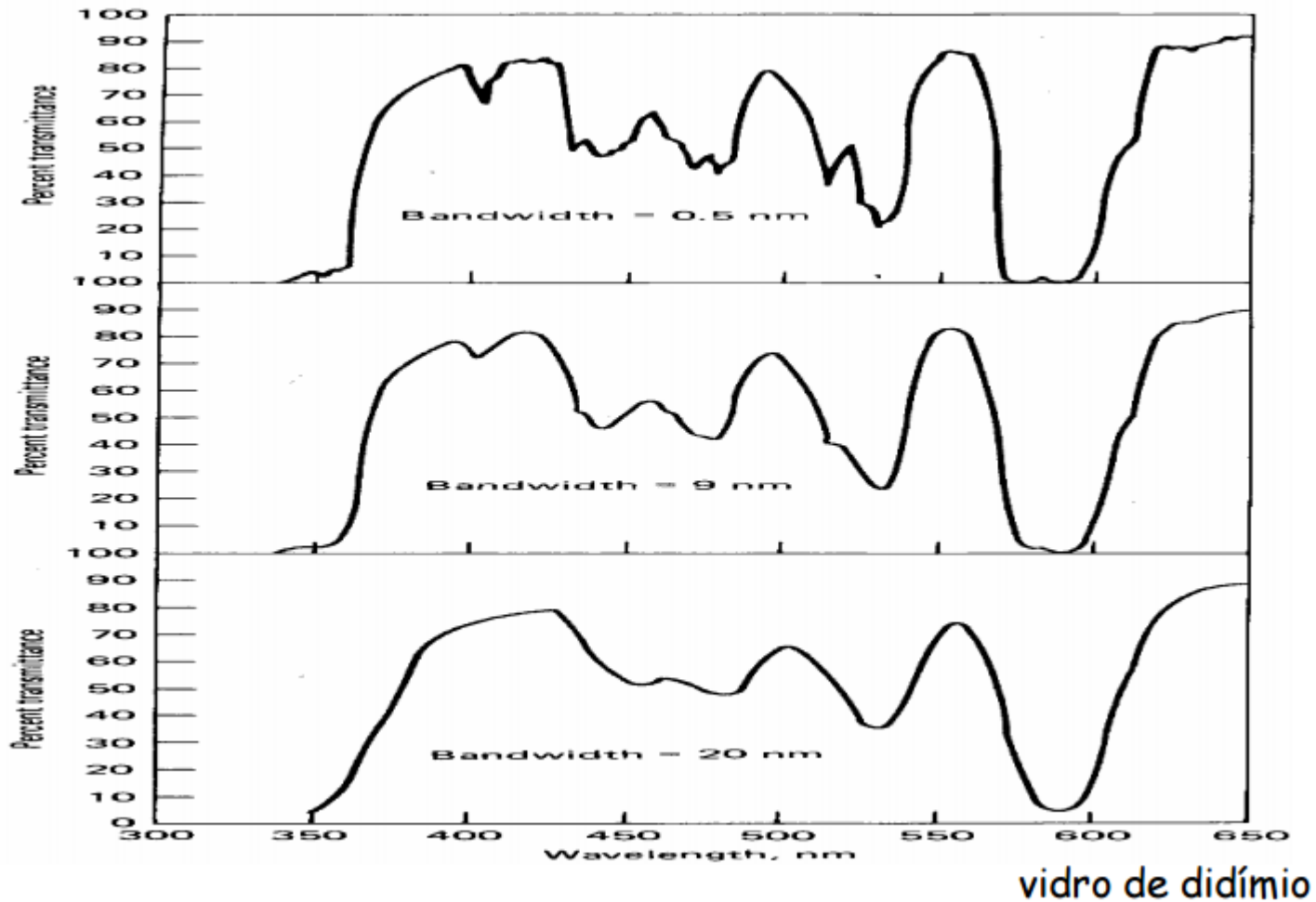
Seleção de comprimento de onda



Seleção de comprimento de onda

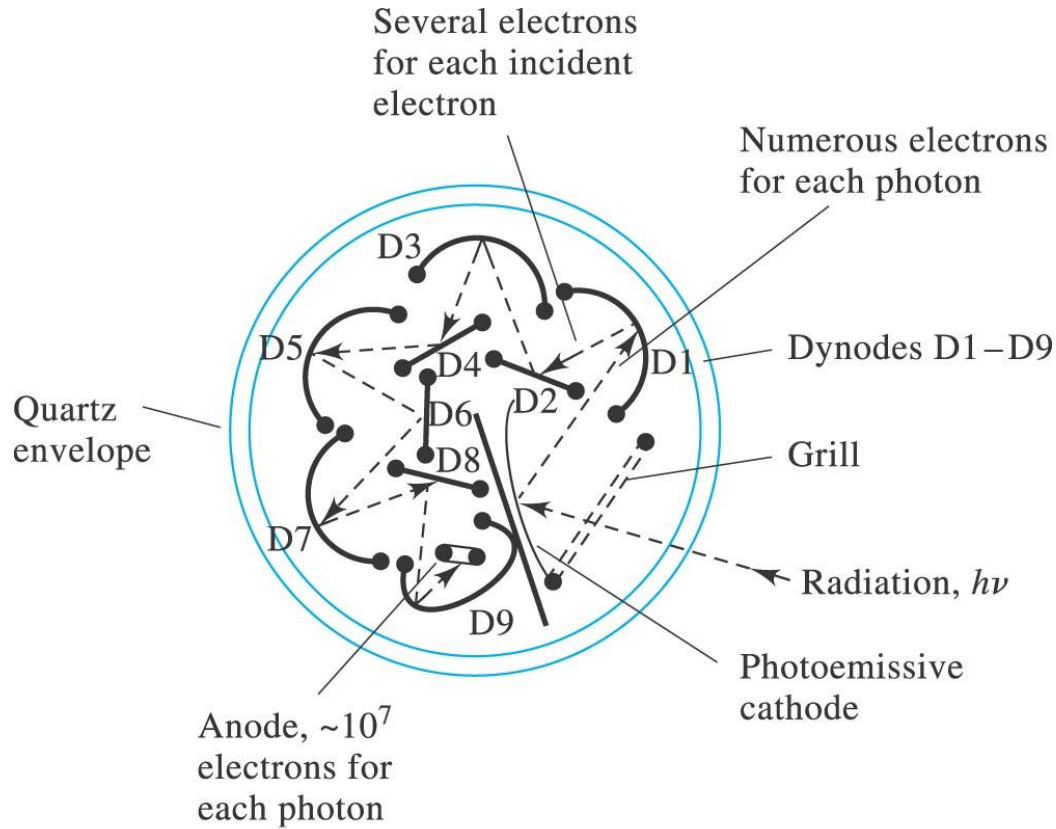


Efeito da largura da fenda

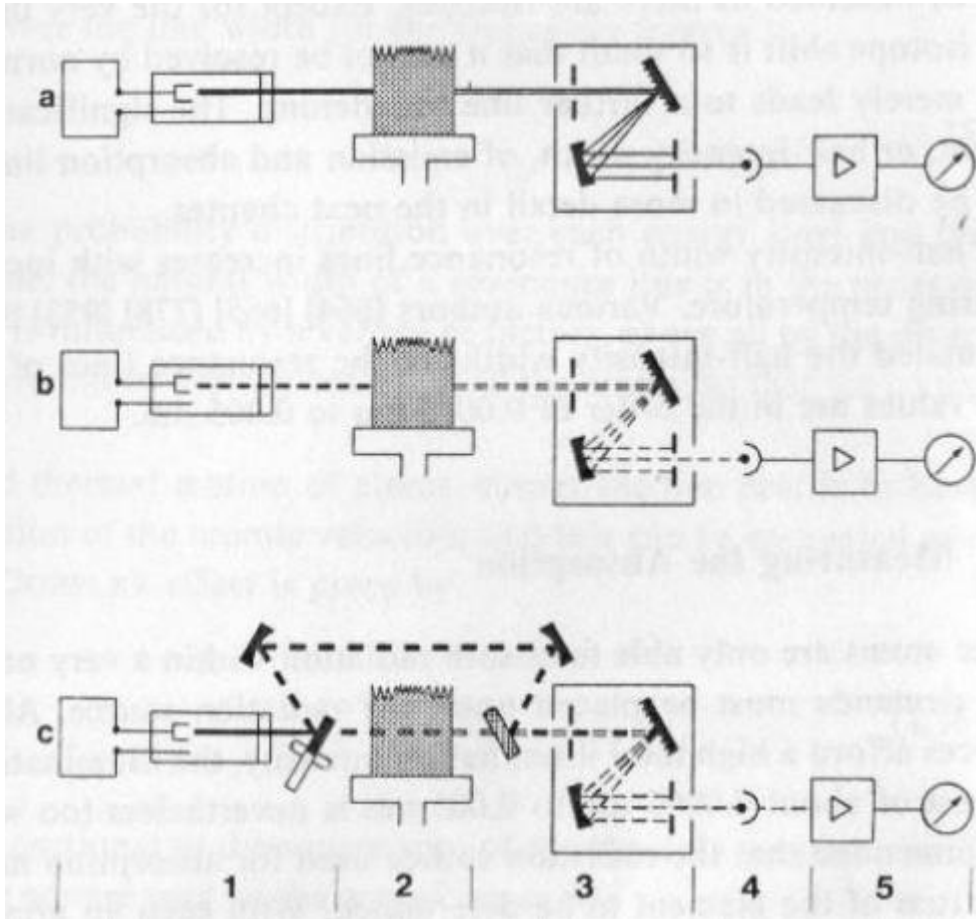


Fendas mais estreitas: melhor resolução
melhor potência de radiação

Detectors



Sistema óptico



a) Feixe simples - corrente direta

b) Feixe simples - corrente alternada

c) Duplo feixe – corrente alternada

1- Fonte de radiação; 2- Chama; 3- Monocromador; 4- Detector; 5- Sistema de medida elétrica

Feixe simples x duplo feixe

Feixe simples

Vantagens:

- ❖ Menor custo de fabricação
- ❖ Maior aproveitamento da luz

Limitações:

- ❖ Variação do sinal

Duplo feixe

Vantagens:

- ❖ Compensação automática da variação do sinal

Limitações:

- ❖ Maior custo de fabricação
- ❖ Menor aproveitamento da luz

Interferências

Não Espectrais

Qualquer interferência a qual afeta o sinal da amostra diferentemente aos padrões de calibração

Espectrais

Interferências que ocorrem quando a absorção medida na amostra é errônea devido a presença de outra espécie a qual também absorve radiação no mesmo comprimento de onda

Interferências não espectrais

Matriz (físicas)

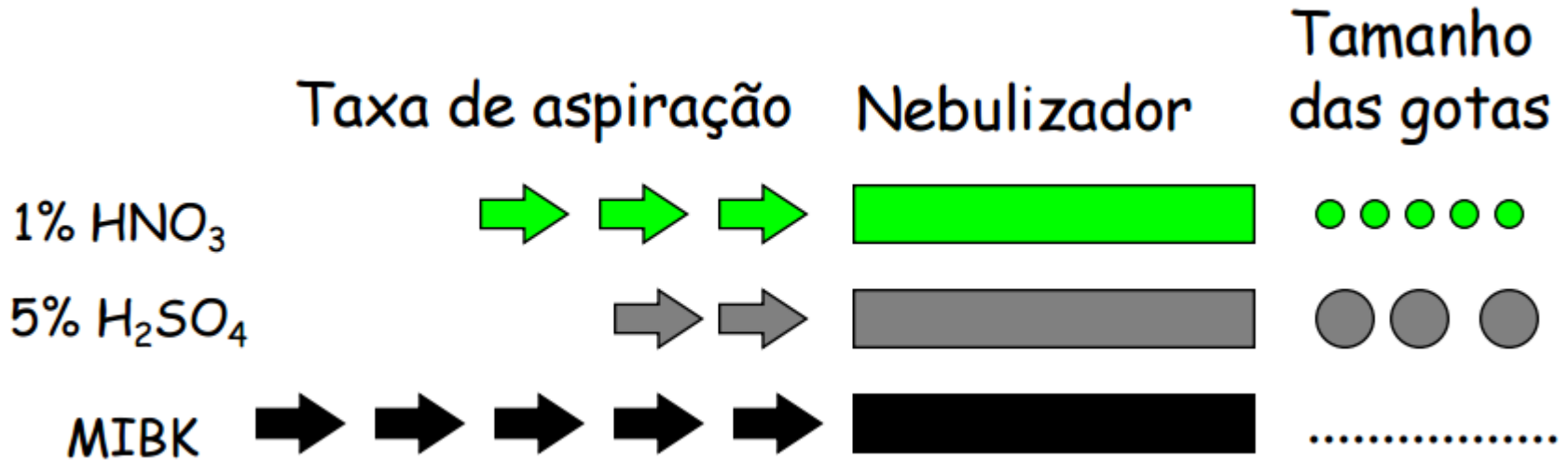
➤ Mudanças nas propriedades físicas das soluções

– Alimentação do nebulizador

- Densidade
- Viscosidade
- Tensão superficial

– Temperatura da chama

Interferências de matriz

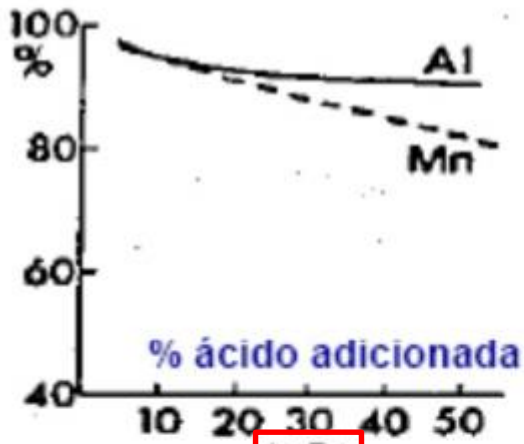


Viscosidade e a tensão superficial afetam a:

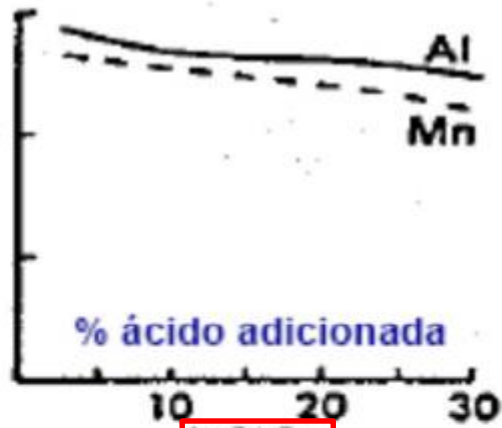
- Taxa de aspiração
- Tamanho das gotas
- Sensibilidade

Interferências de matriz

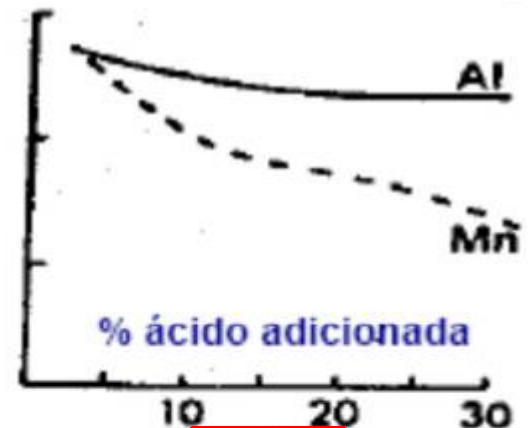
Tipos de ácidos empregados



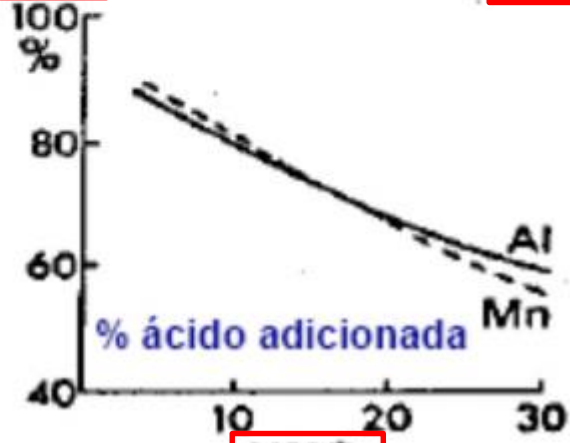
HCl



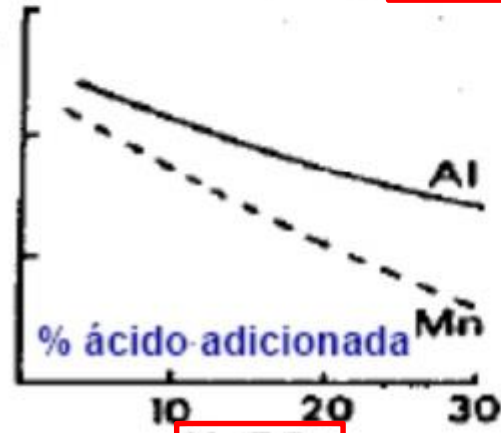
HClO₄



H₃PO₄



HNO₃



H₂SO₄

Interferências de matriz

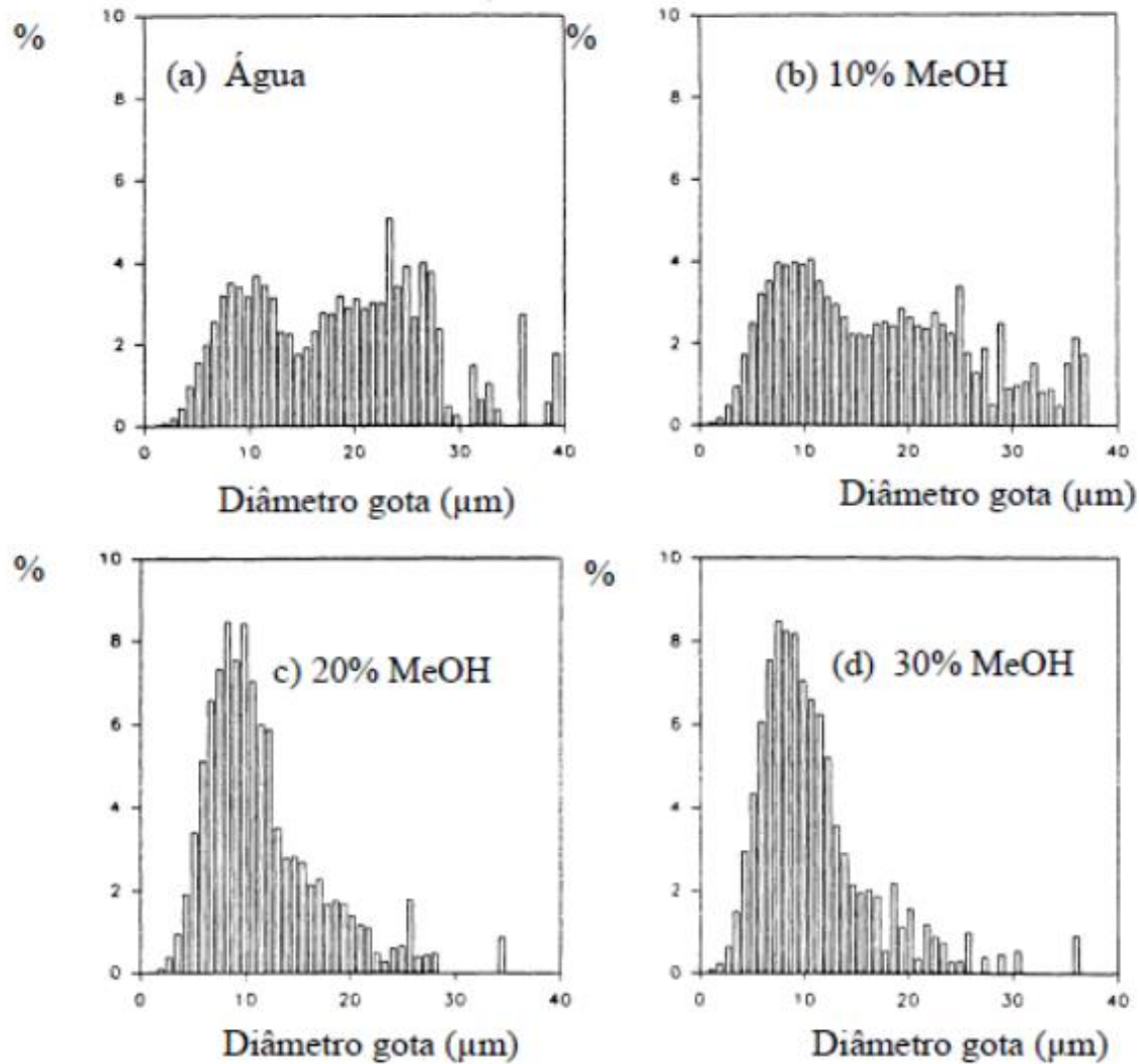


Figura 3.8 Efeito da concentração de metanol em solução aquosa na distribuição do tamanho de gotas.

Interferências de matriz

Interferências de distribuição espacial

- Partículas sólidas
- Produtos de combustão
- Expansão lateral da chama

Interferências – como corrigir?

➤ Ajuste de matriz → ajustar os padrões e o branco de acordo com a amostra

➤ Método da Adição Padrão

-Adições de quantidades conhecidas do analito na amostra (*spiking*)

-Elimina ou minimiza interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas

-A matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito.

Exemplo

A 10,0 mL de pinga foram adicionados 2,00 mL de uma solução padrão de 12 mg L^{-1} de cobre (amostra I). À outra porção igual da mesma pinga foram adicionados 2,00 mL de água destilada (amostra II). Em um espectrofotômetro de absorção atômica no qual o valor zero de absorbância foi ajustado com água destilada, as leituras foram obtidas.

Amostra I: 0,272

Amostra II: 0,191

Qual o teor de cobre na pinga? Justifique o procedimento.

Método da adição de padrão - limitações

- ✓ Todas as soluções devem estar dentro da faixa linear de trabalho
- ✓ A preparação da amostra é demorada
- ✓ O resultado da amostra é extrapolado – degrada a precisão e a exatidão, se as quantidades adicionadas não estiverem nas mesmas proporções a das amostras
- ✓ Não compensa as absorções devido ao background e interferências espectrais
- ✓ Pode não compensar interferências de matriz muito severas

Interferências químicas

Formação de compostos de baixa volatilidade

Exemplo: Íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} reduzem a velocidade de atomização de analitos como o Ca, pela formação de partículas refratárias de CaSO_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Esse tipo de interferência química pode ser eliminada ou minimizada através dos seguintes procedimentos:

- ❖ Uso de chamas com estequiometria adequada e/ou com temperaturas mais elevadas
- ❖ Adição de *agentes de liberação* (cátions que reagem preferencialmente com o interferente). Por exemplo, Sr é usado como agente de liberação na determinação Ca na presença de PO_4^{3-}
- ❖ Adição de *agentes de proteção*, que reagem com o analito formando compostos estáveis, porém voláteis. Exemplos desses compostos são o EDTA, 8-hidroxi-quinoleína, sal de amônio de ácido 1-pirrolidinedicarboditióico

Ionização do analito

- A ionização do analito causa redução de absorção



- A ionização aumenta com a temperatura envolvida na atomização
- Os metais alcalinos são facilmente ionizados e portanto a temperatura da chama ou do forno de grafite não deve ser muito elevada durante a atomização
- A ionização pode ser reduzida através da adição de um *supressor de ionização* (espécie que ioniza-se facilmente) que inibe a ionização do analito.
- K e o Cs são comumente utilizados como supressores de ionização

Interferências espectrais

Por serem muito finas (0,005 nm) são raras as sobreposições de linhas de absorção de elementos diferentes. No entanto, quando isto ocorre a interferência é facilmente evitada através da escolha de outra linha de absorção livre de interferência.

Interferências Espectrais Típicas

Elemento	λ (nm)	Elemento	λ (nm)
Al	308,216	V	308,211
Sb	231,147	Ni	231,095
Cu	324,754	Eu	324,755
Ga	403,307	Mn	403,307
Fe	271,903	Pt	271,904
Hg	253,652	Co	253,649

Sobreposição de linhas atômicas

➤ Diluir a matriz

– diminui a concentração de elementos que emitem

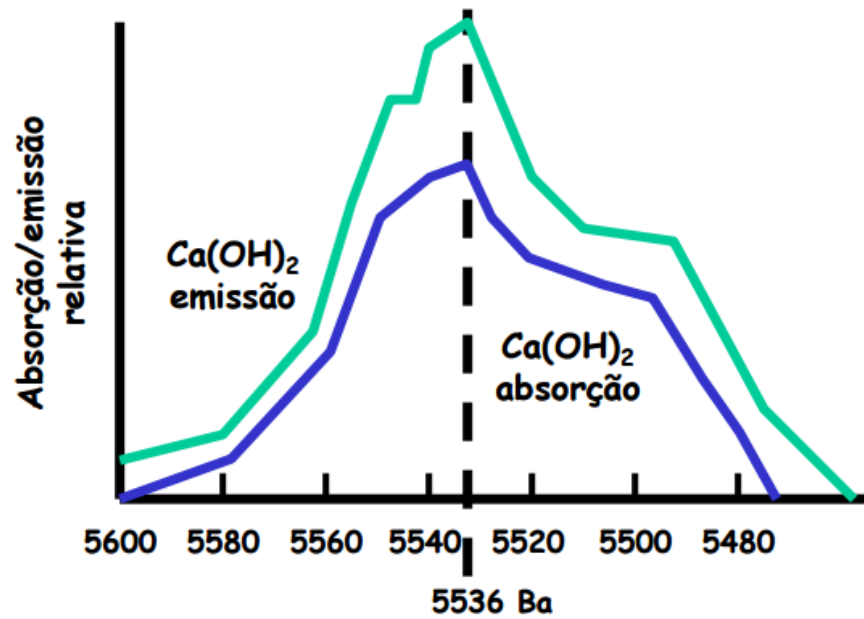
➤ Se possível, usar chama ar-acetileno

– a chama emite menos

➤ Usar fendas menores

– diminui a quantidade de radiação emitida pela chama que chega até o detector

Sobreposição de bandas moleculares



➤ Na determinação de Ba na presença de Ca, este gera bandas de absorção e emissão, devido à formação de Ca(OH)_2 , que se sobrepõem às linhas de emissão e/ou absorção atômica do Ba

➤ Este tipo de interferência pode ser evitada através de mudanças de estequiometria e temperatura da chama

Produtos particulados que espalham a radiação

-Óxidos refratários de Ti, Zr e W: partículas com diâmetros maiores que o comprimento de onda da radiação.

-Combustão incompleta da matriz orgânica

Este tipo de interferência, embora também ocorra na chama, é crítica quando se emprega a atomização eletrotérmica.

Assim como a absorção molecular o espalhamento de luz é uma interferência espectral com origem na matriz da amostra e é chamada de efeito de fundo

Absorção do Background

- ❖ Não ocorre com muita frequência na AA por chama
- ❖ Absorção do background ocorre quando:
 - O comprimento de onda é menor que 250 nm
 - A quantidade de sólidos dissolvidos é maior que 1%
- ❖ A absorção do background é mais acentuada quando o analito está presente em baixas concentrações
 - Para baixos níveis de absorbância, mesmo uma pequena absorção do background irá proporcionalmente representar uma contribuição significativa em relação ao sinal total

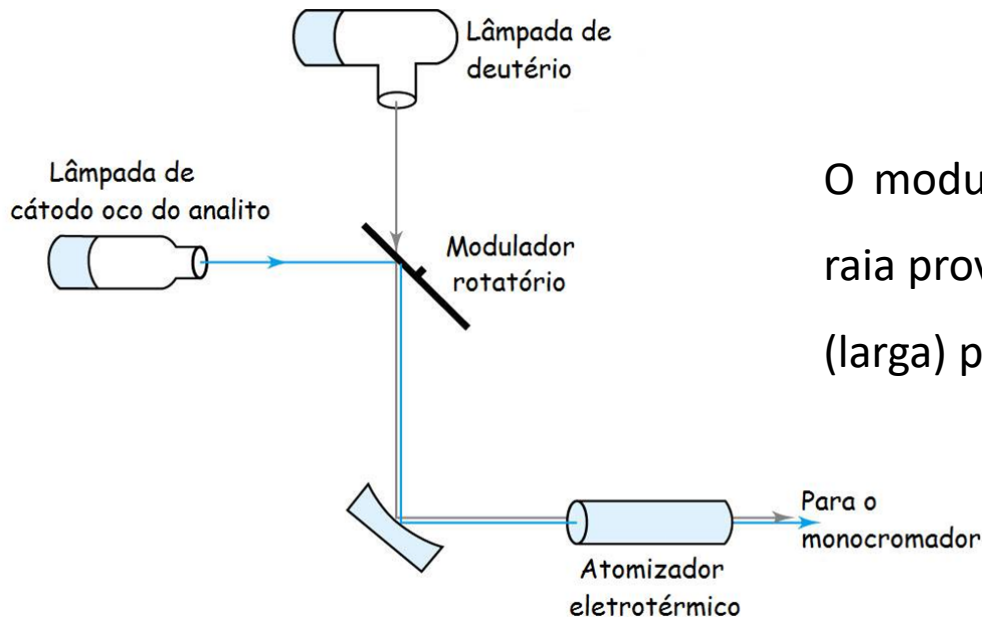
Correção de fundo

- Elimina o efeito da “absorção” causada pela dispersão da radiação, compostos moleculares, etc .
- As três técnicas de correção de background mais utilizadas são:
 - Correção de fundo baseada na auto-absorção: Smith-Heftje
 - Correção por fonte contínua (Deutério)
 - Correção por efeito Zeeman

Fonte contínua

✓ Usa 2 lâmpadas, uma de arco de deutério de alta intensidade que emite continuamente em uma larga faixa de comprimentos de onda, e outra de cátodo oco do elemento a ser determinado.

✓ É usado em muitos instrumentos e é satisfatório para a correção do efeito de fundo.



O modulador rotatório alterna a incidência da radiação proveniente da LCO com a radiação contínua (larga) proveniente da lâmpada de D_2 .

Fonte contínua - vantagens

- ✓ Simples
- ✓ Baixo custo
- ✓ Não há perda de sensibilidade
- ✓ Não requer fontes primárias especiais
- ✓ Boa exatidão para a maioria das determinações por chama

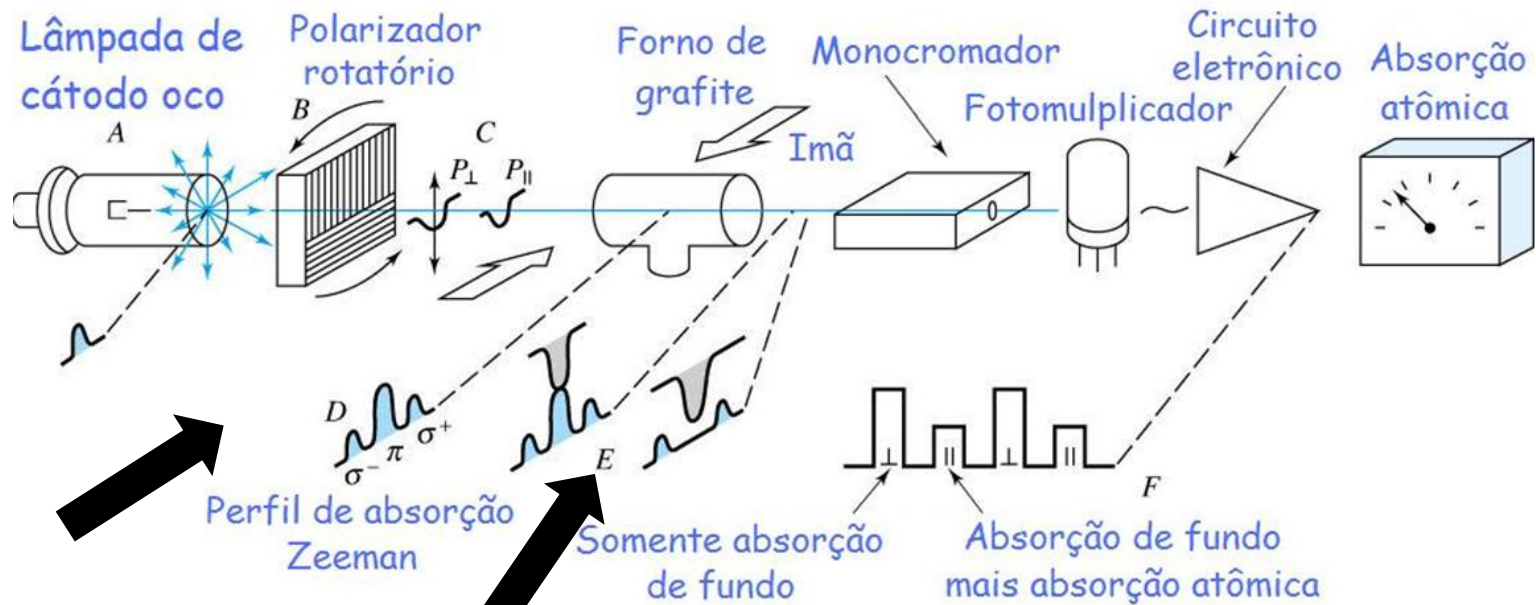
Fonte contínua - desvantagens

- ✓ Requer fonte de radiação adicional e eletrônica associada
- ✓ O corretor tradicional de deutério apresenta faixa de comprimento de onda limitado (perdas significativas acima de 320 nm). Para comprimentos de onda maiores pode ser necessário a fonte de tungstênio
- ✓ É necessário alinhar a fonte primária com a fonte contínua para obter correções exatas e precisas
- ✓ A intensidade da fonte primária e da fonte contínua devem ser aproximadamente iguais
- ✓ Pode ser inexato ou não adequado para correções de certas matrizes

Efeito Zeeman

Em um campo magnético intenso, os níveis de energia eletrônicos de um átomo dividem-se com produção de várias raias de absorção para a transição eletrônica.

Usada na absorção atômica de forno e pode reduzir a sensibilidade.



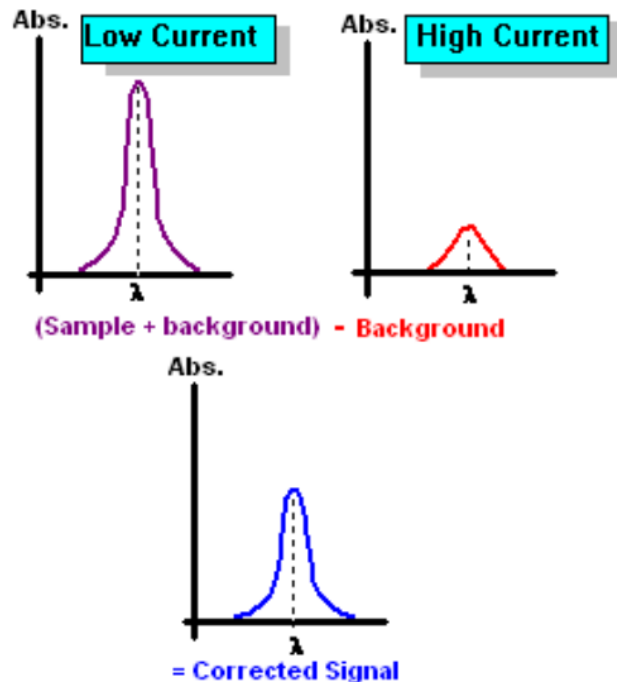
Um ímã de 11kg provoca o desdobramento dos níveis de energia eletrônico dos átomos.

Durante parte do ciclo com a radiação plano-polarizada, o analito e outras espécies absorvem. No outro ciclo somente as outras espécies absorvem.

Sistema Smith-Hieftje

Baseado na auto-absorção da radiação emitida pela LCO, quando operada em alta corrente:

- LCO baixa corrente (AA + BG)
- Pulso a alta corrente (ms)
- Correção é feita pela diferença entre os 2 sinais



Vantagens

- Simplicidade
- Correção em um amplo intervalo de comprimento de onda

Limitações

- Vida da lâmpada é reduzida
- Sistema possui somente uma fonte (problemas com alinhamento)

Aplicações

Elementos

Chama: ~64 elementos

Forno: ~55 elementos

Amostras

Ambiental: solos, águas, plantas, sedimentos...

Clínica: urina, cabelo, outros fluidos...

Alimentos: enlatados, sucos, ...

Industrial: fertilizantes, lubrificantes, minérios...

Análise quantitativa

Foi usado Mn como padrão interno para a medição de Fe por absorção atômica. Uma mistura padrão contendo $2,00 \mu\text{g Mn mL}^{-1}$ e $2,50 \mu\text{g Fe mL}^{-1}$ apresentou um quociente (sinal de Fe/sinal de Mn) = $1,05/1,00$. Foi preparada uma mistura com um volume de $6,00 \text{ mL}$ de mistura de $5,00 \text{ mL}$ de solução desconhecida de Fe com $1,00 \text{ mL}$ de uma solução contendo $13,5 \mu\text{g Mn mL}^{-1}$. A absorvância desta mistura no comprimento de onda do Mn foi $0,128$, e a absorvância no comprimento de onda do Fe foi $0,185$. Encontre a concentração molar da solução desconhecida de Fe.

Análise quantitativa

Foram medidas soluções de Ca^{2+} em água, cada uma delas contendo 1000 mg L^{-1} de cloreto de lantânio como agente de liberação, por absorção atômica de chama. Obtiveram-se os valores de absorbância a seguir. Estime o limite de detecção para Ca^{2+} neste procedimento analítico.

Absorbância	0,015	0,081	0,152	0,230	0,306
Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0