

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Utilização do óxido de nióbio (V) quimicamente ligado à superfície da sílica gel
na determinação de Cu e Cd em matrizes aquosas por espectrometria de
absorção atômica**

ALUNA: Dilma Budziak

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

**Florianópolis
Estado de Santa Catarina - Brasil
Julho - 2003**

Agradecimentos

- Aos meus pais, que sempre incentivaram meus projetos.
- Ao Prof. Dr. Eduardo Carasek pela orientação e atenção.
- Ao Prof. Dr. Edgard Ganzarolli e ao doutorando Edson Luiz da Silva pelo auxílio e sugestões.
- Aos amigos do laboratório 209.
- Aos professores do Departamento de Química, que de alguma forma contribuíram para a minha formação
- Ao CNPq, pela bolsa de pesquisa.
- A Deus por tudo...

Sumário

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos do Trabalho.....	3
3. Revisão da Literatura	
3.1. Espectrometria de absorção atômica em chama.....	4
3.2. Pré-concentração com minicolunas de empacotamento.....	6
3.3. Extração por fase sólida (SPE).....	7
3.4. Sorventes.....	8
4. Materiais e Métodos	
4.1. Instrumentação.....	9
4.2. Reagentes.....	9
4.3. Sistema de pré-concentração em fluxo.....	10
5. Resultados e Discussão	
5.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo.....	12
5.2. Estudo de Interferentes.....	17
5.3. Estudo de saturação da coluna.....	18
5.4. Figuras analíticas de mérito.....	19
6. Conclusão.....	22
7. Bibliografia.....	23

Índice de figuras

Figura 1 - Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica.....	5
Figura 2 - Sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração.....	11
Figura 3 - Estudo do pH da solução amostra para a pré-concentração de cobre e cádmio.....	13
Figura 4 - Estudo da vazão da solução amostra na etapa de pré- concentração para cobre e cádmio.....	14
Figura 5 - Estudo da concentração da solução de ácido nítrico na etapa de eluição dos analitos.....	15
Figura 6 - Estudo da vazão do eluente na etapa de eluição do cobre e cádmio.....	16
Figura 7 - Estudo do volume de eluente na etapa de eluição do cobre e cádmio.....	17
Figura 8 - Estudo da saturação da minicoluna, contendo 100 mg do adsorvente, com os íons cobre e cádmio.....	19

Índice de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.....	9
Tabela 2 - Limite tolerável da concentração do íon interferente na pré-concentração de uma solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e cádmio.....	18
Tabela 3 - Teste de recuperação do cobre em amostras aquosas.....	20
Tabela 4 - Teste de recuperação do cádmio em amostras aquosas.....	21

Resumo

O sistema de pré-concentração em fluxo estudado utilizou uma bomba peristáltica, um injetor comutador e uma minicoluna de Teflon. A minicoluna foi preenchida com 100 mg de sílica-gel modificada com óxido de nióbio (V). As etapas de pré-concentração e eluição foram realizadas em fluxo. A solução da amostra foi tamponada a pH 5 com tampão de Sørensen e a eluição do analito foi realizada com HNO_3 1 mol L^{-1} , que fluiu pela minicoluna em sentido inverso ao fluxo da amostra. O eluato foi coletado para posterior análise por FAAS e as leituras de absorvância foram realizadas como área de pico. A pré-concentração foi realizada com 10,0 mL de uma solução de cádmio 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e uma solução de cobre 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros otimizados foram: pH da solução amostra, vazão da amostra, concentração de eluente, vazão de eluente e volume de eluente. Também foi realizado um estudo de possível interferência dos seguintes íons: Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ag^+ e Fe^{3+} . A minicoluna foi regenerada pela passagem de HNO_3 2 mol L^{-1} em uma vazão de 1,9 mL min^{-1} por 2 min. A faixa dinâmica linear para cobre e cádmio foi de 6,2 a 600,0 e 3,1 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os fatores de pré-concentração e recuperação para o cobre foram de 17,3 e 0,85 e, para o cádmio 19,9 e 0,98 respectivamente, para um tempo de pré-concentração de 2 min. O método apresentou um desvio padrão relativo (RSD) de 1,4 % (n=7) para ambos os metais, com uma solução 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de analito e um limite de detecção (3σ) de 0,5 e 0,96 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre e cádmio, respectivamente. Uma amostra certificada SRM 1643d, contendo $20,5 \pm 3,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e $6,47 \pm 0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio foi analisada e o valor encontrado foi de $21,6 \pm 1,4$ e $5,89 \pm 0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ para cobre e cádmio, respectivamente.

1. Introdução

Uma preocupação crescente com relação à questão ambiental é o controle de dejetos químicos, entre estes os poluentes inorgânicos, que vêm ocorrendo nos últimos anos. Uma atuação importante da Química Analítica é o monitoramento destes poluentes que se encontram na natureza em quantidades ínfimas e que, por seus efeitos cumulativos no organismo constituem-se em sérios riscos à saúde. Entre estes poluentes estão os resíduos de metais pesados, os quais são largamente usados para propósitos industriais e agrícolas em todo mundo e, conseqüentemente, podem ser encontrados em vários pontos do meio ambiente, tais como solo, sedimentos e águas. A análise quantitativa destes poluentes em concentrações ínfimas tem exigido o desenvolvimento de métodos analíticos para determinações quantitativas compatível com os crescentes níveis de exigência. À medida que se adotam controles mais rigorosos dos poluentes ambientais, torna-se mais importante o seu monitoramento, preferencialmente através de métodos analíticos simples, rápidos e eficientes, e que consigam detectar e quantificar em níveis cada vez mais baixos uma ampla faixa de contaminantes. Desde modo uma variedade de técnicas e instrumentos têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados para análises de contaminantes em matrizes ambientais.

Nas últimas décadas, instrumentos sofisticados têm sido desenvolvidos para a detecção de poluentes a nível de traços. Neste campo, a espectrometria de absorção atômica, que é uma técnica altamente seletiva para a determinação de espécies metálicas, tem sido constantemente aperfeiçoada. O uso da espectrometria de absorção atômica é muito adequado para a quantificação de poluentes metálicos, pois devido a sua característica altamente específica pode eliminar parte das etapas, trabalhosas e demoradas, de limpeza e pré-concentração da metodologia analítica. Em relação a forma de atomização, a técnica com chama (FAAS, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) oferece uma análise simples, rápida, precisa e de baixo custo. Entretanto, a FAAS apresenta limitações de detectabilidade devido a muitos fatores, entre os quais a rápida e contínua passagem do átomo analito pela chama onde é feita a medida de absorção durante a aspiração da amostra e a pobre eficiência do sistema nebulizador/queimador.

Assim, devido as limitações de detectabilidade da FAAS comumente a análise de amostra aquosa demanda métodos prévios de preparação da amostra, para isolar e

principalmente concentrar os compostos de interesse antes da sua detecção [1,2]. Um número de técnicas incluindo a co-precipitação [3], uso de co-precipitantes orgânicos [4], extração com solventes quelantes [5-8], resinas trocadoras de íons quelantes [9], eletrólises [10] e ponto nuvem [11] tem sido usado para a pré-concentração de metais traço.

No presente projeto objetiva-se o trabalho com um novo material para a extração e pré-concentração seletiva de metais e, simultaneamente uma limpeza da amostra que, com baixos custos permitam aumentar a capacidade técnica de dosagem da FAAS. Neste estudo utilizar-se-á as propriedades do óxido de nióbio (V) enxertado sobre a superfície da sílica gel para a quantificação de traços de metais. A avaliação deste novo material será feita através de análises quantitativas de cobre e cádmio através de um sistema em fluxo e detecção com FAAS.

2. Objetivos do Trabalho

(A) Elaborar um sistema em fluxo contendo sílica gel impregnada com óxido de nióbio (V) e testá-lo quanto a sua flexibilidade operacional.

(B) Avaliar os parâmetros operacionais de um sistema em fluxo contendo sílica gel impregnada com óxido de nióbio (V) para a extração/pré-concentração de metais em níveis de traços de soluções aquosas.

(C) Avaliar rendimento, precisão, exatidão e limites de detecção das extrações com o sistema em fluxo elaborado no item A.

3. Revisão da literatura

3.1. Espectrometria de absorção atômica em chama

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica altamente seletiva para a determinação de espécies metálicas e semimetálicas. Em relação à forma de atomização, a AAS em chama apresenta um sistema de detecção relativamente simples, quando comparado com outras técnicas, como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), que requer equipamento mais caro e também pode ser mais sensível à interferência de matriz. A técnica de FAAS tem sido extensivamente usada, pois oferece uma análise simples, rápida, precisa, exata e de baixo custo para a detecção de metais e metalóides [12].

A técnica de AAS baseia-se na absorção de energia radiante pelas espécies atômicas neutras, geralmente, não excitadas, no estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características, devido às transições eletrônicas nos orbitais mais externos do átomo. A maioria destas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do visível e ultravioleta [13].

Em determinações por FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante de uma mistura da solução amostra e os gases combustível e comburente. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C, onde os átomos do elemento de interesse são convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, que absorvem radiação de comprimentos de onda característicos. Esta radiação absorvida pelo analito pode ser medida, e a quantidade do analito é determinada através de uma curva de calibração.

Espectrômetro é a combinação de todos dispositivos óticos e mecânicos requeridos para a geração, condutância, dispersão, isolamento e a detecção da energia radiante. A FAAS é basicamente constituída por uma fonte de radiação eletromagnética, um sistema nebulizador-combustor, um sistema ótico e um sistema fotomultiplicador-detector. O esquema básico de um espectrômetro é mostrado pelo seguinte diagrama, contido na Figura 1:

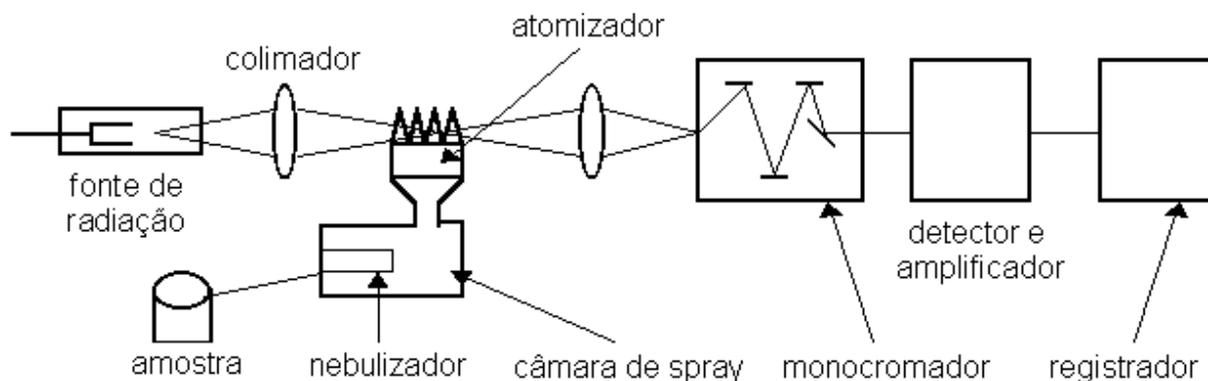


Figura 1: Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica.

A fonte de radiação emite um espectro de linhas finas características do analito. A emissão do feixe de luz da fonte é modulada. O sinal modulado passa através do vapor atômico presente no atomizador, e parte desta energia é absorvida pelo analito. O monocromador separa a linha analítica de outras radiações provenientes da fonte de radiação. A linha analítica isolada chega ao detector, e é convertida em sinal elétrico. O sinal modulado é amplificado por um amplificador seletivo, e finalmente registrado por um dispositivo de leitura [12].

No sistema nebulizador-combustor estão incluídos o queimador, nebulizador, câmara de nebulização e o sistema de fornecimento dos gases.

Define-se como nebulização a capacidade de conduzir a solução amostra ao estado físico de aerossol, ou seja, gotículas muito finas e homogêneas. Os gases combustível e oxidante são pré-misturados na câmara de mistura, quando um queimador de pré-mistura é usado. A solução amostra passa pelo nebulizador e chega à câmara de mistura na forma de aerossol. As gotículas maiores do aerossol formado são separadas e descartadas neste compartimento. Uma mistura homogênea, com gotículas de aproximadamente 20 μm de diâmetro, é introduzida na chama. Grande parte da solução amostra não alcança a chama, aproximadamente 95%, em virtude da seleção do diâmetro das gotículas que ocorre na câmara de nebulização.

O processo de atomização, em uma chama, ocorre de acordo com as seguintes etapas: o solvente evapora-se rapidamente na chama e um aerossol sólido é formado. As partículas sólidas fundem e vaporizam-se, e o vapor resultante consiste de moléculas separadas ou agregadas, que tendem a dissociar-se em átomos livres.

Em todo processo analítico sempre haverá a possibilidade de ocorrer algum tipo de interferência. A técnica de AAS é muito específica, ou seja, com poucas

interferências, que podem ser divididas em interferências químicas, de ionização, de matriz, de emissão, espectrais e de absorção de fundo [14].

3.2. Pré-concentração com minicolunas de empacotamento

Um problema comum, em análise de metais, é encontrar uma técnica analítica que seja sensível suficiente para a detecção do analito. Se não há técnica disponível e a quantidade de amostra não é limitada, uma alternativa é aumentar a concentração do analito através de um procedimento de pré-concentração. Isto é obtido pela transferência do analito de uma fase de grande volume para outra de volume muito menor [15].

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a pré-concentração de metais traço, em matrizes biológicas e ambientais [16]. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, coprecipitação, precipitação e extração por fase sólida usando vários tipos de sorventes (resinas de sorção, carvão ativado, quitosana, espuma de poliuretano, sílica gel quimicamente modificada com reagentes analíticos e resinas modificadas com agentes quelantes). Alguns desses métodos requerem considerável manipulação da amostra e longo tempo de análise [16,17].

As separações não cromatográficas, baseadas na adsorção e troca iônica, têm sido extensivamente usadas para aumentar a seletividade e sensibilidade de métodos analíticos. Embora a maioria dos métodos tenham algum tipo de operação em fluxo contínuo, eles são na maior parte procedimentos em batelada, tornando-se tediosos e demorados.

Atualmente, uma variedade de métodos têm sido relatados, adaptando métodos de pré-concentração em sistemas de injeção em fluxo, para a determinação de metais traço por FAAS. Estes métodos usualmente empregam uma minicoluna preenchida com uma fase estacionária sólida, como, por exemplo, C₁₈ [18].

Ruzicka e Arndal demonstraram que, a extração com sorvente sólido pode ser empregada como uma alternativa da extração com solvente, e também evidenciaram a versatilidade de sistemas de injeção em fluxo acoplados com colunas de pré-concentração.

A técnica de sorção em coluna, em sistemas de injeção em fluxo, é mais fácil de operar do que outros métodos de separação. Esta técnica é extremamente versátil,

devido à disponibilidade de uma faixa ampla de sorventes, sistemas complexantes e eluentes.

Em procedimentos de pré-concentração em coluna por injeção em fluxo, a solução amostra é bombeada através da minicoluna, com auxílio de uma bomba peristáltica. A espécie analítica é extraída da solução pelos sítios ativos do material sólido contido na minicoluna.

No processo de eluição, o analito é extraído da fase sólida através da passagem de um eluente apropriado pela coluna. A solução resultante, contendo o analito e o eluente, é denominada de eluato.

Uma propriedade muito importante do eluente é não atacar o material sorvente, que deverá manter as suas características de sorção inalteradas após, pelo menos, centenas de eluições. Ácidos e bases com elevadas concentrações podem ser eluentes efetivos, sem danificar o material sorvente. Porém, eles podem causar problemas em alguns detectores, como, por exemplo, o sistema de nebulização em FAAS, através de corrosões.

No espectrômetro de absorção atômica, os solventes orgânicos sendo utilizados como eluente, podem aumentar a sensibilidade de uma determinação analítica. Este efeito já é bem conhecido na técnica de FAAS [19].

3.3 Extração por fase sólida (SPE)

A SPE é uma técnica de pré-concentração de importância crescente na determinação de metais traço [20], devido à disponibilidade e fácil recuperação do material sorvente, fatores de pré-concentração altos, fácil adaptação da minicoluna de pré-concentração em sistemas de fluxo contínuo e, geralmente, não requer o uso de solventes tóxicos [21,22].

A separação de elementos traço antes de sua determinação, por um sorvente sólido, tem como objetivo aumentar a concentração do analito, de modo que o mesmo possa ser detectado com um determinado nível de confiança, e também remover concomitantes da solução amostra, minimizando interferências de matriz [23].

3.4 Sorventes

Reagentes quelantes podem ser quimicamente ligados ou imobilizados sobre matrizes suportes, resultando fases sólidas quelantes ou complexantes [24]. O uso de reagentes específicos, como um agente modificador de superfícies sólidas, permite aumentar a seletividade e sensibilidade de uma determinação analítica. Os sorventes podem ser modificados via troca iônica, impregnação, adsorção ou ligação covalente por reagentes analíticos [23].

Nos últimos anos, a superfície de sólidos inorgânicos tem sido modificada com grupos organofuncionais, com a finalidade de empregar este material sorvente na pré-concentração de íons metálicos [25]. A imobilização de reagentes analíticos, sobre a superfície da sílica, oferece algumas vantagens distintas em relação à imobilização de reagentes sobre polímeros orgânicos, como menor tempo de equilíbrio, excelente resistência do material sorvente ao entumescimento em diferentes solventes, e facilidade da modificação da superfície da sílica com agentes químicos [23].

A sílica gel, como suporte para a imobilização de reagentes analíticos, tem sido bastante empregada devido às suas características, tais como, boa estabilidade mecânica, química e térmica, e ausência de entumescimento na presença de solventes [26]. Também a imobilização de reagentes sobre a sua superfície é relativamente simples, especialmente quando comparada à imobilização de reagentes sobre polímeros orgânicos [24].

Considerando o excelente desempenho demonstrado pela sílica gel organofuncionalizada, alguns pesquisadores iniciaram estudos no campo da inorganofuncionalização [26]. Os grupos silanóis, presentes na superfície da sílica, podem reagir com haletos ou alcóxidos metálicos. Métodos de preparação, usando estes reagentes para obtenção de óxidos metálicos, dispersos como filme em monocamada sobre a sílica, tem recebido atenção crescente nos últimos anos [27]. Nagata et al. [28] estudaram parâmetros de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Hg(II) sobre a sílica quimicamente modificada com fosfato de zircônio (IV), usando sistemas em batelada. Denofre et al. [29] investigaram isotermas de adsorção de Co(II), Ni(II) e Cu(II) pela técnica em batelada, usando como material sorvente a sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio (V).

4. Materiais e Métodos

4.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Varian, Victória, Austrália), equipado com atomizador em chama e lâmpada de catodo oco da Hitachi, HLA – 4S, foi usado para a determinação de cobre (II) e cádmio (II). As leituras de absorvância integrada foram realizadas conforme as condições operacionais mostradas na Tabela 1. Uma bomba peristáltica da Ismatec - IPC, dotada de 8 canais e provida de tubos de Tygon[®], foi usada para bombear todas as soluções nas etapas de pré-concentração e eluição. Um pH-metro Mettler Toledo 320 foi usado para ajustar o pH das soluções. Um injetor comutador manual foi usado para comutar a posição da minicoluna nos passos de pré-concentração e eluição.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.

Parâmetro	Cobre	Cádmio
Comprimento de onda (nm)	324,7	228,8
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	4,0
Largura da fenda (nm)	0,5	0,5
Altura do queimador (mm)	13,5	13,5
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	1,5	1,5
Vazão de ar (L min ⁻¹)	13,5	13,5
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	5,0	5,0

4.2. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água desionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q[®] da Millipore[®] (Bedford, MA, USA). Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Toda a vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro, mantida durante uma noite em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e a seguir rinsada com água desionizada.

Soluções de calibração de cobre e cádmio foram preparadas, diariamente, a partir de diluições adequadas de uma solução estoque (grau absorção atômica) de cobre (II) e cádmio (II) 1000 mg L⁻¹ (Carlo Erba, Milão, Itália) com água.

Solução de ácido nítrico utilizada como eluente, foi preparada pela diluição de ácido nítrico concentrado (Carlo Erba, Milão, Itália) com água.

Solução Tampão tris(hidroximetil)aminometano (HOCH₂)₃CNH₂ 0,05 mol L⁻¹ (Aldrich, Milwaukee, USA) foi preparada pela dissolução de 0,6 g do reagente em água e o pH foi ajustado em 8,5 com solução de ácido nítrico 0,01 mol L⁻¹, sendo o volume final de 100 mL.

Solução Tampão ácido acético – acetato (pH = 4,5) foi preparada pela mistura de soluções de ácido acético 2 mol L⁻¹ (Carlo Erba, Milão, Itália) e acetato de sódio 2 mol L⁻¹ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) na razão de 1 : 0,75, respectivamente.

Solução Tampão de Sørensen (Na₂HPO₄ – KH₂PO₄) foi preparada pela mistura das soluções de dihidrogenofosfato de potássio 0,067 mol L⁻¹ e monohidrogenofosfato de sódio 0,084 mol L⁻¹ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) na razão de 1 : 0,02, respectivamente.

Amostra de água certificada CRM 1643d do NIST - National Institute of Standard and Technology, USA - foi usada para verificar a exatidão do método proposto.

4.3 Sistema de pré-concentração em fluxo

As variáveis químicas e de fluxo foram estudadas em um sistema de pré-concentração em fluxo, conforme mostrado na Figura 2. Este sistema é constituído de uma bomba peristáltica, um injetor comutador manual e uma minicoluna de Teflon, com comprimento e diâmetro interno de 43 e 3 mm, respectivamente, preenchida com 100 mg de sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio (V). Uma pequena quantidade de lã de vidro, colocada nas extremidades da minicoluna, foi utilizada como suporte do material sorvente.

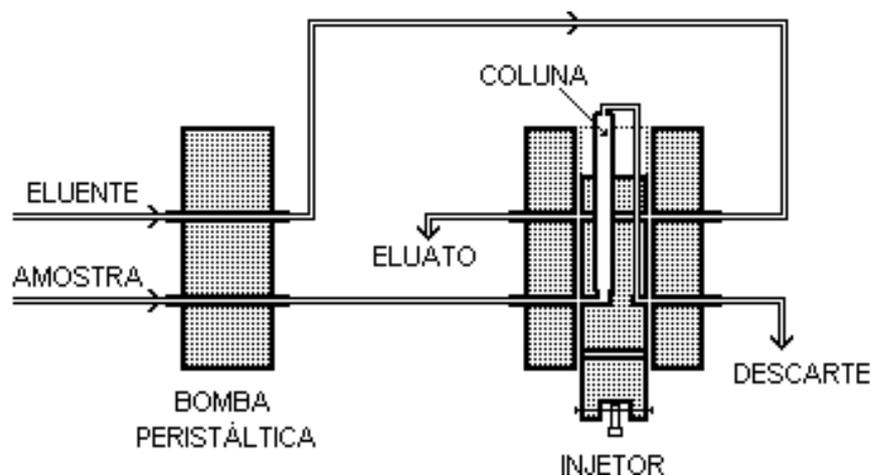


Figura 2 - Sistema de pré-concentração em fluxo com o injetor na posição de pré-concentração.

As etapas de pré-concentração e eluição foram realizadas em fluxo, e durante estes procedimentos evitou-se a entrada de ar no sistema de fluxos e na minicoluna, para melhorar a eficiência do material sorvente. Para a pré-concentração do analito, posicionou-se o injetor de forma tal que a amostra fluísse através da minicoluna, como mostra a Figura 2, sendo o efluente descartado. Durante a pré-concentração, não houve fluxo do eluente. Na etapa de eluição, comutou-se a posição do injetor, de modo que o eluente passasse pela minicoluna no sentido inverso ao de pré-concentração, sendo o eluato coletado em um pequeno frasco para posterior análise por FAAS. Para a determinação dos analitos, o eluato foi aspirado diretamente para o sistema de nebulização do espectrômetro. As leituras de absorvância foram realizadas como área de pico.

5. Resultados e Discussão

Inicialmente, antes da otimização dos parâmetros químicos e de fluxo no sistema de pré-concentração em fluxo, testes preliminares foram realizados como o estudo prévio da concentração, volume e vazão das soluções de trabalho e eluente, com o objetivo de fixar os parâmetros iniciais e, conseqüentemente, obter-se um bom sinal analítico.

5.1 Estudo das variáveis químicas e de fluxo

As variáveis químicas e de fluxo para a pré-concentração dos analitos foram otimizadas pelo método univariado, com a finalidade de se obter melhor sensibilidade e precisão. Todas as análises foram realizadas em triplicata e cada parâmetro otimizado foi usado em estudos posteriores. Os analitos cádmio (II) e cobre (II) foram estudados individualmente no sistema de pré-concentração.

Após os testes preliminares citados no item 5, os seguintes parâmetros foram fixados: 10 mL da solução de trabalho foi pré-concentrada em uma vazão de 3,2 mL min⁻¹, e o analito foi eluído com 500 µL de ácido nítrico 2 mol L⁻¹, sendo a vazão de 0,7 mL min⁻¹. A minicoluna foi regenerada pela passagem de uma solução de ácido nítrico 2 mol L⁻¹ em uma vazão de 1,9 mL min⁻¹, por um período de 2 minutos. As concentrações de cobre e cádmio foram 200 e 100 µg L⁻¹, respectivamente.

Inicialmente otimizou-se o pH da solução amostra. A faixa de pH estudada foi de 2 – 10. Foram utilizadas as seguintes soluções de tampão: ácido acético – acetato para a faixa de pH de 2 a 4, Sörensen (Na₂HPO₄ – KH₂PO₄) para pH 5 e 6 e tris(hidroximetil)aminometano (HOCH₂)₃CNH₂ para o intervalo de pH de 8 a 10. Foram adicionados 2,5 mL da solução tampão nas soluções de trabalho contendo o analito, e o pH foi ajustado com uma solução de ácido nítrico ou hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹, sendo o volume final da solução de 50 mL. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.

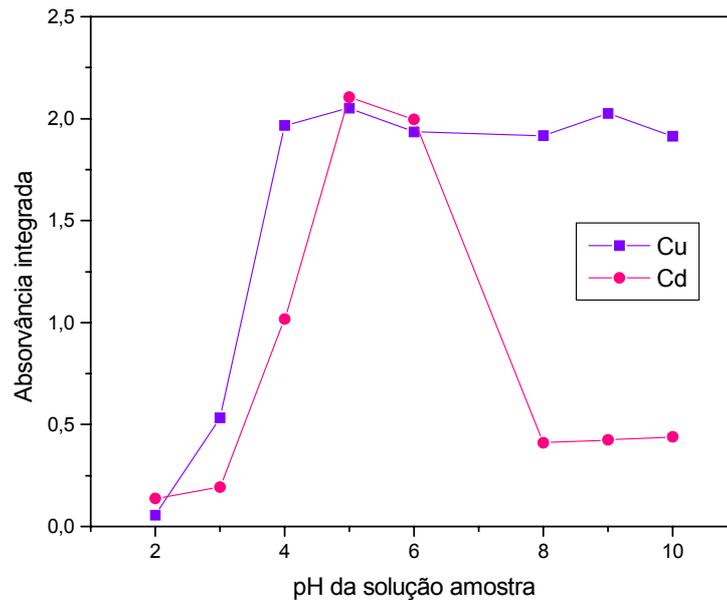


Figura 3 : Estudo do pH da solução amostra para a pré-concentração de cobre e cádmio.

De acordo com a Figura 3, entre pH 3,5 e 10 o sinal analítico do cobre é alto podendo ser pré-concentrado em uma faixa ampla de pH. O pH escolhido foi 5, que resultou um bom sinal analítico e RSD de 0,7 %. Em pH menores que 4, o sinal diminui expressivamente. Isto provavelmente significa que a concentração dos íons hidrônio é suficientemente alta para competir com os íons cobre pelos sítios ativos do adsorvente. O cádmio foi mais seletivo em relação ao pH da solução, e o pH ótimo foi 5, que resultou em maior sensibilidade.

A vazão da solução de trabalho para cobre e cádmio foi estudada na faixa de 1,35 – 6,72 mL min⁻¹, e os dados estão contidos na Figura 4.

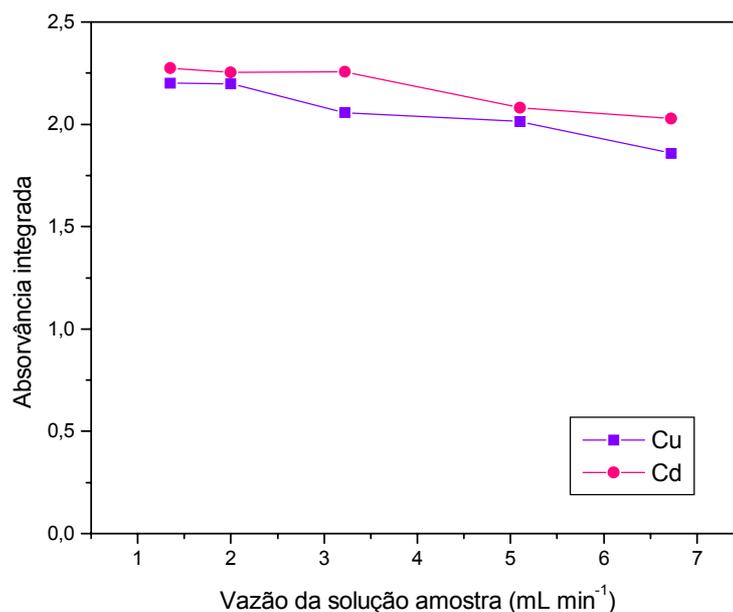


Figura 4 : Estudo da vazão da solução amostra na etapa de pré- concentração para cobre e cádmio.

O sinal de absorvância do cobre diminui com vazões acima de 2 mL min⁻¹, e para o cádmio, em vazões acima de 3,2 mL min⁻¹, de acordo com a Figura 4. Como a diminuição do sinal analítico, para ambos metais, não é tão expressiva, a vazão de trabalho escolhida foi de 5,1 mL min⁻¹, de modo a proporcionar uma maior frequência analítica. Nesta vazão foram obtidos RSD de 2,2 e 1,9 % para cobre e cádmio, respectivamente.

A concentração do eluente, uma solução de ácido nítrico, foi estudada na faixa de 0,25 – 3 mol L⁻¹, e os resultados são apresentados na Figura 5.

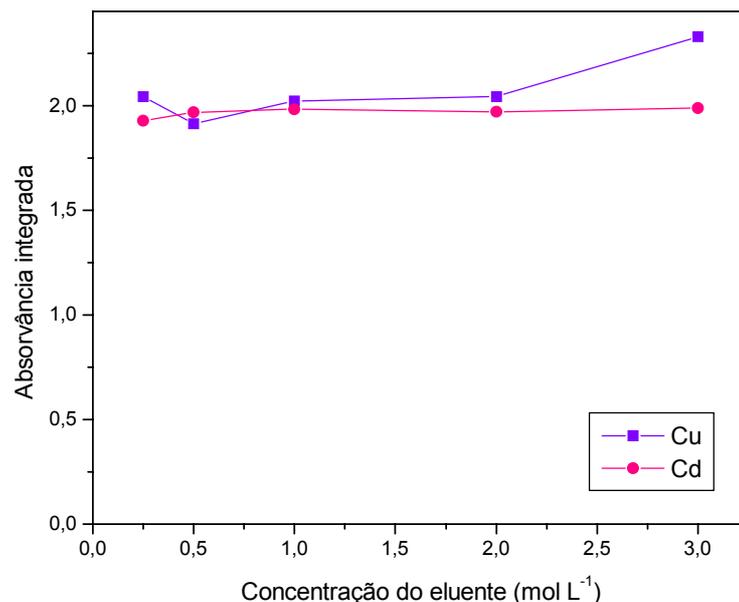


Figura 5: Estudo da concentração da solução de ácido nítrico na etapa de eluição dos analitos.

De acordo com a Figura 5, pode-se observar que não há diferença muito significativa entre os sinais analíticos do cobre até uma concentração de 2 mol L^{-1} . A concentração ótima da solução de ácido nítrico foi de 3 mol L^{-1} , resultando em sinal analítico maior e RSD de 1,6%. A diferença entre os sinais de absorvância do cádmio é insignificante, indicando que o processo de dessorção, deste analito, é praticamente independente da concentração do eluente na faixa estudada. A concentração de eluente escolhida foi de 1 mol L^{-1} , que resultou em RSD de 0,4%. Nos demais estudos de otimização, após a etapa de eluição do cobre e cádmio, a minicoluna foi regenerada pela passagem de uma solução de ácido nítrico 3 e 1 mol L^{-1} , respectivamente, em uma vazão de $1,9 \text{ mL min}^{-1}$, e por um período de 2 minutos.

A vazão de eluente para a eluição dos analitos foi estudada na faixa de $0,67 - 5,00 \text{ ml min}^{-1}$, e os resultados são mostrados na Figura 6.

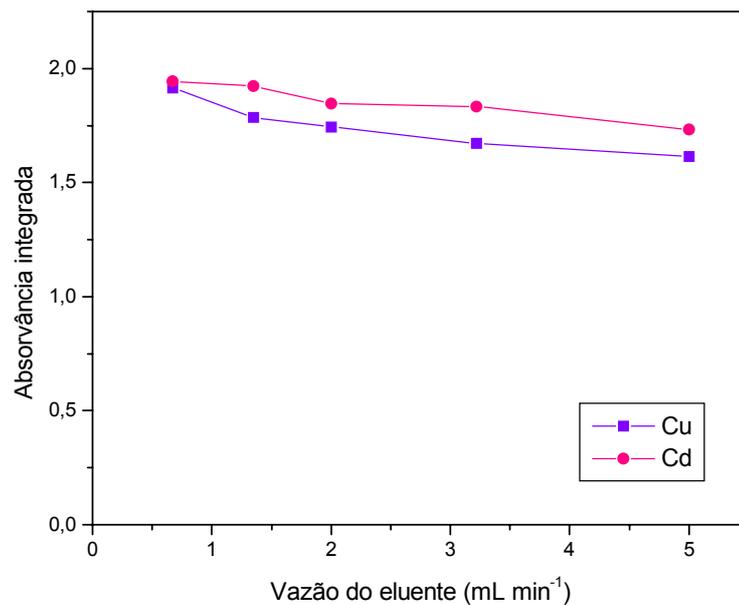


Figura 6: Estudo da vazão do eluente na etapa de eluição do cobre e cádmio.

Como pode ser visto na Figura 6, os sinais analíticos de cobre e cádmio diminuem com o aumento da vazão do eluente, porém esta diminuição não é tão significativa. Isto indica que a cinética de dessorção é relativamente rápida. A vazão ótima foi de 0,7 mL min⁻¹, pois resultou em sinal analítico maior para ambos analitos, e RSD de 0,8 e 0,7 % para cobre e cádmio, respectivamente.

O volume de eluente para a dessorção dos analitos foi estudado na faixa de 100 - 700 µL, conforme mostra a Figura 7.

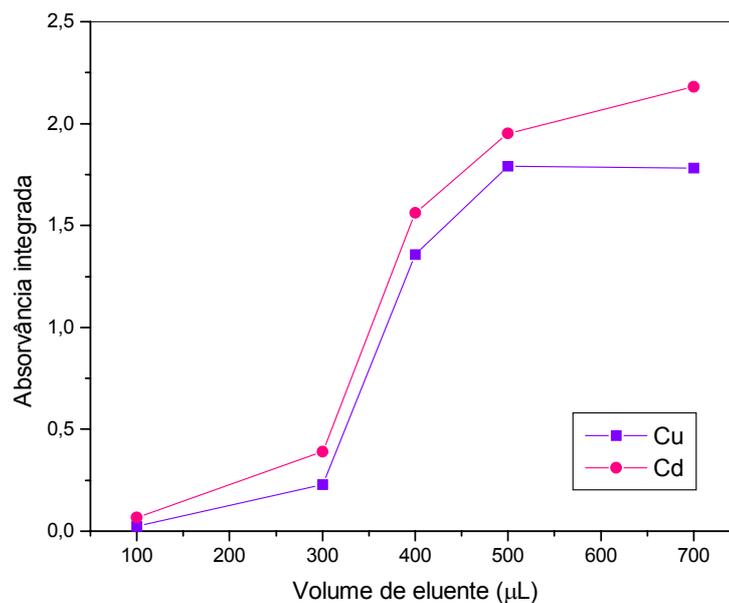


Figura 7 : Estudo do volume de eluente na etapa de eluição do cobre e cádmio.

Conforme mostra a Figura 7, o volume ótimo para a eluição do cobre foi de 500 µL, pois resultou um bom sinal analítico e RSD de 0,8 %. Em volume maior (700 µL), o sinal praticamente permaneceu constante, significando que 500 µL do eluente é suficiente para a dessorção completa do analito cobre. Uma sensibilidade maior foi obtida com um volume de 700 µL de eluente, para o analito cádmio. Para diminuir o tempo de análise, o volume escolhido foi de 500 µL. Neste volume foi possível obter ainda um bom sinal analítico e RSD de 0,8 %. Em volumes menores do que 500 µL de eluente, para ambos analitos, o sinal de absorvância diminuiu significativamente, indicando que grande parte do analito permanece retido no material sorvente. O sinal de absorvância foi medido como área de pico.

5.2 Estudo de interferentes

Para avaliar a seletividade do método, realizou-se um estudo de interferentes dos seguintes íons: Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ag^+ e Fe^{3+} . Neste procedimento, adicionou-se o íon interferente nas soluções de trabalho, cuja concentração dos analitos cobre e cádmio foi de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. A faixa de concentração do interferente estudada foi de $0,5 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ e o volume da solução de

pré-concentração foi de 10 mL. As análises foram realizadas em triplica, usando as variáveis otimizadas, e os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Limite tolerável da concentração do íon interferente na pré-concentração de uma solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e cádmio.

Interferente	Limite de concentração ^a (mg L^{-1})	
	Cobre	Cádmio
Sódio	Não interfere ^b	Não interfere
Zinco	Não interfere	20
Cálcio	Não interfere	20
Magnésio	Não interfere	20
Bário	Não interfere	-
Cobalto	Não interfere	10
Mercúrio	Não interfere	Não interfere
Chumbo	10	-
Bismuto	5	10
Alumínio	1	1
Cádmio	1	-
Prata	-	Não interfere
Ferro	-	20

^a concentração tolerável de modo a não interferir na pré-concentração do analito.

^b não interfere até uma concentração de 100 mg L^{-1} na pré-concentração do analito.

De acordo com os dados da Tabela 2, o método apresentou boa seletividade para a faixa de concentração do interferente estudada.

5.3. Estudo de saturação da coluna

Realizou-se um estudo da saturação do sorvente, contido na minicoluna, com os íons cobre e cádmio, conforme os parâmetros já otimizados. A pré-concentração foi realizada com 10 mL da solução de trabalho, variando-se a concentração do analito. A minicoluna, contendo 100 mg do adsorvente, tornou-se saturada com uma solução de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre (II), conforme mostra a Figura 8.

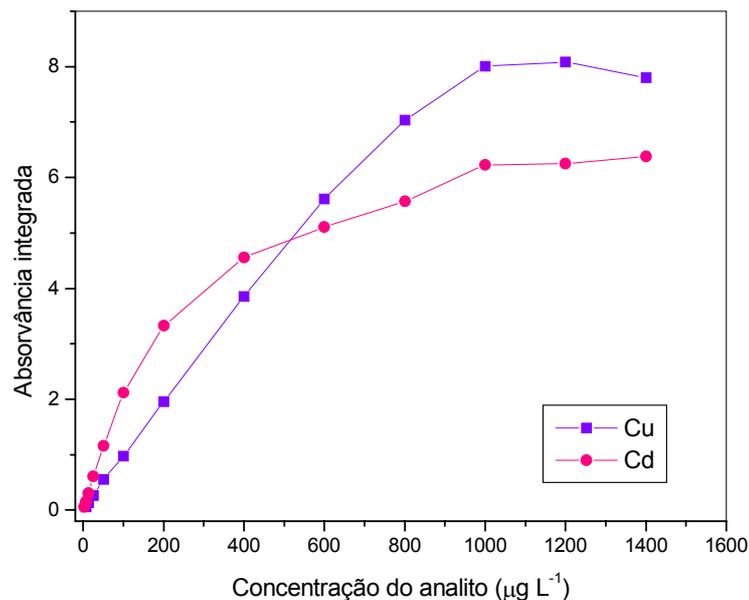


Figura 8: Estudo da saturação da minicoluna, contendo 100 mg do adsorvente, com os íons cobre e cádmio.

5.4. Parâmetros analíticos de mérito

Foram construídas as curvas de calibração de acordo com os parâmetros otimizados, e o volume pré-concentrado da solução de calibração foi de 10 mL. Cada ponto da curva foi feito em triplicata, e as faixas de concentração linear de trabalho para cobre e cádmio foram de 6,2 a 600,0 e 3,1 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Utilizando-se uma faixa de concentração de 6,2 a 200,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre, a equação da curva foi $y = 0,02342 + 0,00969 x$, e o coeficiente de correlação linear 0,99938. O y é a leitura de absorvância como área de pico e x a concentração do analito em $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração, sem a pré-concentração do cobre, também foi construída para calcular os fatores de enriquecimento e recuperação, e resultou a seguinte equação: $y = 0,00947 + 5,6 \times 10^{-4} x$, cujo coeficiente de correlação linear foi de 0,99985. Os fatores de pré-concentração e recuperação foram 17,3 e 85%, respectivamente, para um tempo de pré-concentração de dois minutos.

Na faixa de concentração de 3,1 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio, a equação da curva de calibração com pré-concentração foi $y = 0,06088 + 0,02088x$, e o coeficiente de correlação linear 0,99869. A curva de calibração, sem a pré-concentração do analito, resultou a seguinte equação: $y = 0,06399 + 0,00105x$, cujo coeficiente de correlação

linear foi de 0,99899. Os fatores de pré-concentração e recuperação para cádmio foram 19,9 e 98%, respectivamente.

O método proposto apresentou RSD de 1,4% (n=7) para ambos metais, quando uma solução 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ do analito foi pré-concentrada nas condições otimizadas. Os limites de detecção (3σ) foram 0,5 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre e cádmio, respectivamente, para um tempo de pré-concentração de 2 minutos.

Para avaliar a exatidão do método, foi analisada uma amostra certificada SRM 1643d – Trace Elements in Water, do NIST – contendo $20,5 \pm 3,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre e $6,47 \pm 0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio. Os valores encontrados foram $21,6 \pm 1,4$ e $5,89 \pm 0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ para cobre e cádmio, respectivamente. O método apresentou exatidão relativamente boa, pois os valores encontrados estão próximos dos valores certificados.

O método não foi sensível suficiente para a determinação de cobre e cádmio nas amostras reais analisadas. O tempo de pré-concentração foi alterado de dois para quatro minutos, mesmo assim não foi possível detectar o analito.

Foi realizado o teste de recuperação nestas amostras pela técnica de enriquecimento, e os resultados estão contidos nas Tabelas 3 e 4. Os analitos cobre e cádmio foram analisados com um tempo de pré-concentração de 4 e 2 minutos, respectivamente, e a faixa de concentração da curva de calibração foi de 5 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 3 : Teste de recuperação do cobre em amostras aquosas.

Amostra	Cu²⁺ adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu²⁺ encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água da Lagoa	10	$10,68 \pm 0,08$	106,8
Do Peri	20	$18,97 \pm 0,23$	94,8
	35	$33,88 \pm 0,17$	96,8
Água potável	10	$11,58 \pm 0,01$	115,8
	20	$20,98 \pm 0,04$	104,9
	35	$36,02 \pm 0,07$	102,9

Tabela 4 : Teste de recuperação do cádmio em amostras aquosas.

Amostra	Cd²⁺ adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd²⁺ encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água da Lagoa	10	9,77 \pm 0,32	97,7
Do Peri	20	19,65 \pm 0,53	98,2
	35	33,84 \pm 0,58	96,7
Água potável	10	11,28 \pm 0,38	112,8
	20	21,64 \pm 0,39	108,2
	35	35,49 \pm 0,50	101,4

Analisando os dados da Tabela 3 e 4, o método não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, pois a recuperação do analito, no sistema de pré-concentração em fluxo, apresentou valores dentro de uma faixa aceitável.

6. Conclusão

A técnica de extração em fase sólida, utilizando uma minicoluna empacotada com sílica modificada com óxido de nióbio, mostrou-se eficiente na pré-concentração em fluxo de cobre e cádmio em amostras aquosas.

O método apresentou simplicidade, rapidez analítica, exatidão e precisão, possibilitando a determinação de baixos níveis de cobre (II) e cádmio (II) por FAAS.

7. Bibliografía

- [1] Saran, R., Basu Baul, T.S., Srinivas, P., Khathing, D.T., *Anal. Letters*, 25 (1992) 1554
- [2] Subramanian, K. S., *Spectrochimica Acta Part B*, 51 (1996) 291
- [3] Martínez-Jiménez, P., Gallego, M. and Valcárcel, M., *Analyst*, 12 (1987) 1233.
- [4] Kuznetsov, V.I., *Zh. Analit. Khim.*, 9 (1954) 199.
- [5] Jan, T.K. and Yound, D.R., *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1250.
- [6] Danielsson, L., Magnusson, B. and Westerlund, S., *Anal. Chim. Acta*, 98 (1978) 47.
- [7] Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Desaulniers, A. and Russell, D.S., *Talanta*, 27 (1980) 85.
- [8] Saran, R., Basu Baul, T.S., Srinivas, P. and Khathing, D.T., *Anal. Letters*, 25 (1992) 1545.
- [9] Florence, T.M. and Batley, G.E., *Talanta*, 23 (1976) 179.
- [10] Batley, G.E. and Matousek, J.P., *Anal. Chem.*, 49 (1977) 2031.
- [11] da Silva, M.A.M., Frescura, V.L.A., Aguilera, F.J.N. and Curtius, A.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 1369.
- [12] Lajunen, L. H. J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
- [13] Beaty, R. D., Kerber, J. D., *Concepts, Instrumentation and Technique in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer, 1993.
- [14] *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry*, Perkin Elmer, USA, 1994.
- [15] Anderson, R., Chapman, N. B., *Sample Pretreatment and Separation*, Thames Polytechnic, London, 1991.
- [16] Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., Moreira, B. C., Costa, A. C. S., Santelli, R. E., *Anal. Chim. Acta*, 403 (2000) 259.
- [17] Ferreira, S. L. C., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Araújo, N. M. L., Costa, A. C. S., *Talanta*, 50 (2000) 1253.
- [18] Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A., *Talanta*, 54 (2001) 935.
- [19] Fang, Z., *Flow Injection Separation and Preconcentration*, John Wiley, Chichester, 1993.
- [20] Peña, Y. P., López, W., Burguera, J. L., Burguera, M., Galignani, M., Brunetto, R., Carrero, P., Rondon, C., Imbert, F., *Anal. Chim. Acta*, 403 (2000) 249.

- [21] Melo, M. H. A., Ferreira, S. L. C., Santelli, R. E. *Microchemical Journal*, 65 (2000) 59.
- [22] Lemos, V. A., Santelli, R. E., Carvalho, M. S., Ferreira, S. L. C. *Spectrochimica Acta Part B*, 55 (1998) 1497.
- [23] Zaporozhets, O., Petruniok, N., Bessarabova, O., Sukhan, V., *Talanta*, 49 (1999) 899.
- [24] Garg, B. S., Sharma, R. K., Bist, J. S., Bhojak, N., Mittal, S., *Talanta*, 48 (1999) 49.
- [25] Lessi, P., Dias Filho, N. L., Moreira, J. C., Campos, J. T. S., *Anal. Chim. Acta*, 327 (1996) 183.
- [26] Denofre, S., *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 1991.
- [27] Gushikem, Y., Rosatto, S. S., *J. Braz. Chem. Soc.*, 12 (2001) 695.
- [28] Nagata, N., Kubota, L. T., Bueno, M. I. M. S., Zamora, P. G. P., *J. Colloid Interface Science*, 200 (1998) 121.
- [29] Gushikem, Y., Denofre, S., Kawano, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Tran.*, 89 (1993) 1057.