

**EDSON LUIZ DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM ÁGUA E EM ÁLCOOL  
COMBUSTÍVEL POR FI-FAAS, COM SPE USANDO SÍLICA  
MODIFICADA COM ÓXIDO DE NIÓBIO OU  
3(1-IMIDAZOLIL)PROPIL**

**Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do  
título de Doutor em Química Analítica na Universidade  
Federal de Santa Catarina.**

**Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha.**

**FLORIANÓPOLIS 2004**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA  
DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM ÁGUA E EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL  
POR FI-FAAS, COM SPE USANDO SÍLICA MODIFICADA COM ÓXIDO DE NIÓBIO  
OU 3(1-IMIDAZOLIL)PROPIL**

**EDSON LUIZ DA SILVA**

**Esta tese foi julgada adequada para obtenção do grau de Doutor em Química e aprovada  
em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.**

.....  
**Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (Orientador - Química Analítica - UFSC)**

.....  
**Prof. Dr. Faruk J. Nome Aguilera (Coordenador de Pós-graduação de Química - UFSC)**

**BANCA EXAMINADORA:**

.....  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Georgina Giné Rosias - Relatora (CENA - USP - SP)**

.....  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Isabel Maretti Silveira Bueno (IQ - Unicamp - SP)**

.....  
**Prof. Dr. Adilson José Curtius (Química Analítica - UFSC)**

.....  
**Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza (Química Analítica - UFSC)**

.....  
**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vera Lúcia A. F. Bascuñan (Físico-Química - UFSC)**

**Florianópolis, março de 2004.**

## AGRADECIMENTOS

- Aos professores do Departamento de Química e colegas de trabalho, os quais colaboraram de forma direta ou indiretamente neste trabalho.
- Ao Prof. Eduardo Carasek, pelas oportunidades e experiências proporcionadas.
- Ao Prof. Adilson Curtius, por ceder os materiais certificados empregados nas metodologias propostas.
- Ao doutorando Amarildo Otávio Martins e aos Profs. Edgard Moreira Ganzarolli, Sílvia Denofre de Campos, Valfredo Tadeu de Fávere e Antoninho Valentini, pelos trabalhos realizados em conjunto.
- Aos professores membros da banca, pela paciência e dedicação que tiveram para fazer as devidas correções do presente trabalho.
- À minha família e parentes, pelo apoio que recebi no decorrer destes anos.
- Aos amigos da Secretaria, Jadir e Graça, pelo apoio sempre sorridente.
- Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida, sendo o meu suporte financeiro.
- À minha esposa, pelo seu carinho e compreensão nos momentos que encontrei dificuldades, compartilhando comigo todos os momentos de aflição ou alegria neste último ano de doutorado.
- E, especialmente a Deus, pois através dele obtive perseverança para alcançar este objetivo tão importante de minha vida.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xviii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>1.1. Objetivos.....</b>	<b>05</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>06</b>
<b>2.1. Metais.....</b>	<b>06</b>
<b>2.2. Álcool combustível.....</b>	<b>07</b>
<b>2.3. Espectrometria de absorção atômica.....</b>	<b>09</b>
<b>2.3.1. Espectrômetro de absorção atômica com chama.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.2. Interferências na atomização em chama.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.3. Medidas e correção do fundo.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.4. Técnicas de calibração.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4. Técnicas de pré-concentração.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5. Materiais adsorventes.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.1. Sílica gel.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5.2. Sílica gel funcionalizada com óxido de nióbio.....</b>	<b>33</b>
<b>2.6. Sistema de pré-concentração em linha com minicoluna</b>	<b>35</b>
<b>acoplada à F AAS.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6.1. Etapa de pré-concentração.....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.2. Etapa de eluição.....</b>	<b>37</b>

2.6.3. Minicolunas de empacotamento.....	37
2.7. Análise por injeção em fluxo.....	38
2.7.1. Princípios básicos de um sistema FI.....	39
2.7.2. Sistema FI.....	40
2.7.3. Injetores.....	40
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
3.1. Instrumentação.....	43
3.2. Reagentes.....	43
3.3. Preparação do material adsorvente.....	44
3.4. Procedimento do sistema de pré-concentração FI fora de linha	46
3.5. Procedimento do sistema de pré-concentração FI em linha.....	48
3.6. Procedimentos para construir a curva de calibração sem pré- concentração.....	50
3.6.1. Procedimento para obter a recuperação do analito.....	53
3.7. Pré-tratamento das amostras de água.....	54
3.8. Pré-tratamento do material certificado.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Aplicação de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> em um sistema de pré-concentração	56
FI para determinação fora de linha de Cu(II) e Cd(II) em matriz	56
aquosa por F AAS.....	56
4.1.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo.....	56
4.1.2. Seletividade do procedimento proposto.....	63
4.1.3. Parâmetros analíticos de mérito.....	65
4.1.4. Aplicação do procedimento de pré-concentração	66
proposto.....	66

4.1.5. Análise de material certificado.....	67
4.2. Aplicação de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> em um sistema de pré-concentração	68
FI em linha para determinação de Cu(II), Cd(II) e Co(II) em	68
matriz aquosa por F AAS.....	68
4.2.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo.....	68
4.2.2. Seletividade do procedimento proposto.....	72
4.2.3. Parâmetros analíticos de mérito.....	74
4.2.4. Aplicação do procedimento de pré-concentração	76
proposto.....	76
4.2.5. Análise de material certificado.....	78
4.3. Aplicação de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> em um sistema de pré-concentração	80
FI em linha para determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II)	80
em matriz alcoólica por F AAS.....	80
4.3.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo.....	80
4.3.2. Parâmetros analíticos de mérito.....	83
4.3.3. Aplicação do procedimento de pré-concentração	85
proposto.....	85
4.4. Aplicação da sílica modificada com 3(1-imidazolil)propil em	91
um sistema de pré-concentração FI em linha para	91
determinação de Cu(II) em água por F AAS.....	91
4.4.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo.....	91
4.4.2. Seletividade do procedimento proposto.....	95
4.4.3. Estudo da força iônica no processo de pré-concentração	96
em linha.....	96
4.4.4. Parâmetros analíticos de mérito.....	97

4.4.5. Aplicação do procedimento de pré-concentração proposto.....	102
4.4.6. Análise de material certificado.....	105
5. CONCLUSÕES.....	106
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
APÊNDICE.....	119

## LISTA DE FIGURAS

1. Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica..... 13
2. Representação simplificada de uma lâmpada de catodo oco..... 15
3. Estrutura proposta para o antimônio(V) como óxido ancorado sobre a superfície da sílica. O Sb é representado como coordenativamente insaturado, e isto é responsável pela acidez de Lewis..... 33
4. Sistema de pré-concentração em fluxo com detecção fora de linha dos analitos por F AAS. (A): sistema na etapa de pré-concentração e (B): sistema na etapa de eluição..... 47
5. Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, L: via aberta, D: via fechada, MC: minicoluna contendo o adsorvente, R: retorno do fluxo da amostra ou eluente. Círculo hachurado: válvula ligada e círculo em branco: válvula desligada..... 50
6. Sistema em linha usado para construir a curva de calibração sem pré-concentração. (A): injetor na posição de preenchimento da alça. (B): injetor na posição de eluição. V<sub>1-4</sub>: válvulas solenóides, L: via aberta, D: via fechada, R: fluxo de retorno. Círculo hachurado e branco: válvula ligada e desligada, respectivamente..... 52
7. Efeito do pH na adsorção de soluções contendo 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de 3,2 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 600  $\mu\text{L}$  de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>..... 57



8. Estudo do comportamento do sinal analítico de cádmio(II) em relação ao pH da solução de pré-concentração, sem e com adição do tampão. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de 3,2 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 600 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>..... 58
9. Efeito da vazão da amostra na pré-concentração de soluções contendo 200 µg L<sup>-1</sup> de cobre(II) e 100 µg L<sup>-1</sup> de cádmio(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados. Os analitos foram eluídos com 600 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>..... 59
10. Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na dessorção do analitos retidos na minicoluna de pré-concentração. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 600 µL de HNO<sub>3</sub> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>..... 60
11. Efeito da vazão de HNO<sub>3</sub> na eluição dos analitos na minicoluna. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 600 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>..... 61
12. Efeito do volume de HNO<sub>3</sub> na eluição dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>..... 62
13. Estudo da saturação da minicoluna, contendo 100 mg do adsorvente, com os

- íons cobre(II) e cádmio(II). 10,2 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 500 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup> ..... 63
- 14.** Efeito do pH na adsorção de soluções contendo 100 µg L<sup>-1</sup> de cobre(II), 50 µg L<sup>-1</sup> de cádmio(II) e 100 µg L<sup>-1</sup> de cobalto(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>..... 68
- 15.** Efeito da vazão na pré-concentração de soluções contendo 100 µg L<sup>-1</sup> de Cu(II), 50 µg L<sup>-1</sup> de Cd(II) e 100 µg L<sup>-1</sup> de Co(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados com pH 9 para Cu<sup>2+</sup> e 5 para Cd<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>. Os analitos foram eluídos com solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>..... 69
- 16.** Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na dessorção dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. Cu<sup>2+</sup>: 100 µg L<sup>-1</sup>, Cd<sup>2+</sup>: 50 µg L<sup>-1</sup>, Co<sup>2+</sup>: 100 µg L<sup>-1</sup>. 10 mL da solução de trabalho com pH 9 para Cu<sup>2+</sup> e 5 para Cd<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> foram pré-concentrados em uma vazão de 7,2 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com HNO<sub>3</sub> em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>..... 70
- 17.** Efeito da vazão de HNO<sub>3</sub> na eluição dos analitos retidos na minicoluna. Adsorvente: 0,1 g. Cu<sup>2+</sup>: 100 µg L<sup>-1</sup>, Cd<sup>2+</sup>: 50 µg L<sup>-1</sup>, Co<sup>2+</sup>: 100 µg L<sup>-1</sup>. 10 mL da solução de trabalho com pH 9 para Cu<sup>2+</sup> e 5 para Cd<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> foram pré-concentrados em uma vazão de 7,2 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com HNO<sub>3</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup>..... 71
- 18.** Efeito da concentração de NaCl na pré-concentração de 45 µg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, 20 µg L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> e 50 µg L<sup>-1</sup> de Co<sup>2+</sup>. Adsorvente: 0,1 g. 14,4 mL da

- 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Co}^{2+}$ . Adsorvente: 0,1 g. 14,4 mL da solução analítica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,2  $\text{mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  0,25  $\text{mol L}^{-1}$ . O pH da amostra e a vazão do eluente foram aqueles otimizados..... 73
- 19.** Efeito da vazão na pré-concentração de soluções etanólicas contendo 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II), 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobalto(II) e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de zinco(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados. Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  0,5  $\text{mol L}^{-1}$  em uma vazão de 5  $\text{mL min}^{-1}$ ..... 81
- 20.** Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na dessorção dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. Cu(II): 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Cd(II): 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Co(II): 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Zn(II): 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  em uma vazão de 5  $\text{mL min}^{-1}$ ..... 82
- 21.** Efeito da vazão de  $\text{HNO}_3$  na eluição dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. Cu(II): 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Cd(II): 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Co(II): 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Zn(II): 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  0,5; 0,1; 0,025 e 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente..... 83
- 22.** Comportamento do sinal analítico pela adição de água nas soluções padrão e amostra. Adsorvente: 0,1 g. Cu(II): 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Cd(II): 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . 7,5 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Cobre(II) e cádmio(II) foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  0,5 e 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, em vazão de 5  $\text{mL min}^{-1}$ ..... 86

- 23.** Efeito do pH da amostra na pré-concentração de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .  
Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) foi pré-concentrada em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  ..... 92
- 24.** Efeito da vazão na pré-concentração de uma solução de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .  
Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada. O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  ..... 93
- 25.** Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na dessorção de cobre(II). Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$  em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  ..... 94
- 26.** Efeito da vazão de  $\text{HNO}_3$  na eluição de cobre(II). Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$   $0,5$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para área de pico e altura de pico, respectivamente..... 95
- 27.** Efeito da concentração de NaCl na pré-concentração de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .  
Adsorvente: 0,13 g. 11,2 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$   $0,5$  e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para área de pico e altura de pico, respectivamente, com uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  ..... 97

## LISTA DE TABELAS

1. Agentes quelantes imobilizados sobre a superfície de resinas Amberlite.....	29
2. Aplicação da sílica gel imobilizada com moléculas orgânicas para a pré-concentração de íons metálicos.....	30
3. Limite tolerável da concentração do íon concomitante na pré-concentração de uma solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre(II) e cádmio(II).....	64
4. Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em fluxo para a determinação fora de linha de cobre(II) e cádmio(II) por F AAS.....	66
5. Teste de recuperação do cobre(II) e cádmio(II) em amostras aquosas.....	67
6. Resultados obtidos da análise de material certificado.....	67
7. Níveis de concentração tolerável de cátions concomitantes na pré-concentração de soluções 45, 20 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu(II), Cd(II) e Co(II), respectivamente.....	72
8. Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha para determinação de Cu(II), Cd(II) e Co(II) por F AAS.....	76
9. Recuperação de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) em amostras de água.....	77
10. Resultados obtidos da análise de material certificado.....	79
11. Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha para determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) por F AAS.....	84
12. Recuperação de cobre(II) e cádmio(II) em amostras de álcool combustível.....	88
13. Recuperação de zinco(II) e cobalto(II) em amostras de álcool combustível.....	89
14. Concentração de zinco(II) nas amostras de álcool combustível.....	90
15. Dados analíticos obtidos das equações das curvas de calibração com e sem adição de NaCl nas soluções de pré-concentração.....	98

<b>16.</b> Valores obtidos dos fatores de enriquecimento e recuperação pela metodologia proposta, conforme o procedimento usado para construir a curva de calibração sem a pré-concentração do analito.....	100
<b>17.</b> Recuperação de cobre(II) em amostras de água.....	103
<b>18.</b> Determinação de cobre(II) em material certificado.....	105

**LISTA DE ABREVIATURAS**

F AAS.....	espectrometria de absorção atômica com chama
SPE.....	extração por fase sólida
FI.....	injeção em fluxo
ICP OES.....	espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
AAS.....	espectrometria de absorção atômica
EDTA.....	ácido etilenodiaminotetraacético
HG AAS.....	espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos
GF AAS.....	espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
STPF.....	forno com plataforma de temperatura estabilizada
ET AAS.....	espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica
ICP-MS.....	espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
UV-VIS.....	ultravioleta-visível
pzc.....	ponto de carga zero ou ponto isoelétrico
CENA .....	Centro de Energia Nuclear na Agricultura
d.i.....	diâmetro interno
v/v.....	volume sobre volume
V <sub>1</sub> .....	válvula 1
NIST.....	National Institute of Standards and Technology
RSD.....	desvio padrão relativo
EF.....	fator de enriquecimento experimental
RF.....	eficiência de retenção ou fator de recuperação
n.....	número de replicatas
LD.....	limite de detecção

SD..... desvio padrão

SRM..... material de referência padrão

r..... coeficiente de correlação linear



## RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais traço em matrizes aquosas e amostras de álcool combustível, empregando sistemas de pré-concentração por injeção em fluxo (FI) e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Os sistemas de pré-concentração são constituídos de uma bomba peristáltica, um injetor proporcional para o sistema fora de linha ou quatro válvulas solenóides de três vias para o sistema em linha, e uma minicoluna contendo o adsorvente. As válvulas solenóides foram controladas por um programa de computador. Os sistemas FI foram operados baseando-se em tempo. Após o estágio de pré-concentração, uma solução de  $\text{HNO}_3$  passou através da minicoluna para desorver os analitos, que foram posteriormente determinados por F AAS. Variáveis químicas e de fluxo, parâmetros analíticos de mérito e os efeitos de concomitantes foram estudados nos procedimentos desenvolvidos. A exatidão dos métodos propostos foi avaliada pelo teste de recuperação aplicado nas amostras analisadas, e também pela análise de um material certificado. Neste trabalho, a sílica modificada com óxido de nióbio(V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) foi usada para pré-concentrar  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  de amostras aquosas, sendo os analitos determinados fora de linha ou em linha por F AAS. A sílica  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  foi também usada para a pré-concentração e a determinação em linha de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Zn(II)}$  em amostras de álcool combustível. Também foi proposto um procedimento para a determinação em linha de traços de  $\text{Cu(II)}$  em matrizes aquosas por F AAS. O metal foi pré-concentrado em uma minicoluna preenchida com sílica gel quimicamente modificada com grupos 3(1-imidazolil)propil.

**ABSTRACT**

This work describes the development of analytical methodologies for the determination of trace levels of metal ions in aqueous matrices and samples of fuel alcohol, using flow injection (FI) preconcentration systems and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The flow manifolds were made up of a peristaltic pump, an injector-commutator for the off-line system or four three-way solenoid valves for the on-line system, and a minicolumn packed with the sorbent. Solenoid valves were controlled by a microcomputer running software written in Quick Basic 4.5. The flow system was operated in a time-based mode. After the sample loading step, a HNO<sub>3</sub> solution passed through the minicolumn eluting the analytes, which were subsequently determined by FAAS. Chemical and flow variables, analytical figures of merit and the effect of concomitant ions were studied in the proposed procedures. The accuracy of the preconcentration systems was evaluated by recovery test on the analyzed samples and by analysis of a certified material. The niobium(V) oxide chemically adsorbed on silica gel surface (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>) was used in this work for the enrichment of copper and cadmium from aqueous samples, and its determination off-line or on-line by FAAS. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> was also used for the preconcentration and determination on-line of copper(II), cadmium(II), cobalt(II) and zinc(II) in samples of fuel alcohol. A procedure for the determination of trace levels of copper(II) in an aqueous matrix, by on-line preconcentration with a minicolumn packed with silica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups was also proposed.

## 1. INTRODUÇÃO

Metais em concentrações traço ocorrem na biosfera natural. Alguns deles são considerados essenciais, porém, em altas concentrações são tóxicos e a faixa entre essencialidade e toxicidade é freqüentemente muito pequena. Neste sentido, os métodos analíticos sensíveis têm um papel fundamental para avaliar o impacto ambiental de poluentes metálicos [1].

A quantificação de metais em baixas concentrações ( $\leq \mu\text{g L}^{-1}$ ) é um dos objetivos mais importantes em química analítica. Este interesse é também demonstrado em áreas diferentes tais como biologia e medicina. As técnicas de espectrometria atômica são extensivamente empregadas para a quantificação de espécies metálicas [2]. Em particular, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras [3]. Porém, uma etapa de pré-concentração é freqüentemente requerida, quando esta técnica é utilizada para determinar íons metálicos em baixas concentrações [4]. Portanto, muitos procedimentos de enriquecimento têm sido desenvolvidos para a pré-concentração de metais traço de diversas matrizes. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, coprecipitação, precipitação e extração por fase sólida (SPE) [5,6].

As técnicas de SPE e de extração líquido-líquido são amplamente aplicadas para a separação e pré-concentração de metais entre uma variedade de métodos. A primeira apresenta algumas vantagens sobre a outra, tais como, menor geração de resíduos, recuperação fácil da fase sólida, obtenção de fatores de pré-concentração mais altos, fácil acomodação da fase sólida em uma minicoluna acoplada a um sistema de pré-concentração em fluxo contínuo e, geralmente, não requer o uso de solventes tóxicos [4,7]. Outra vantagem importante desta técnica é a possibilidade de usar um

sistema de detecção relativamente simples, como F AAS, ao invés de técnicas sem chama, que requerem equipamentos mais sofisticados [8].

A separação e pré-concentração em linha por injeção em fluxo (FI), com minicolunas contendo um adsorvente apropriado, é um procedimento muito empregado para aumentar a sensibilidade e seletividade na determinação analítica de metais traço. Este método exibe alguns aspectos extremamente favoráveis em relação aos sistemas em batelada, tais como: maior frequência analítica, melhor eficiência e repetibilidade de enriquecimento, consumo baixo de reagentes e amostras, menor risco de contaminação e operação automatizada simples. Atualmente, muitos sistemas de pré-concentração FI em linha têm sido acoplados à F AAS, devido ao baixo custo deste equipamento e sua alta velocidade analítica [9,10].

A adsorção de elementos traço sobre fases estacionárias tem sido uma técnica de separação e pré-concentração valiosa, pois fornece fatores de pré-concentração altos, quando comparados com outras técnicas, e freqüentemente permite uma determinação analítica livre de interferências [11]. Logo, há um interesse crescente no desenvolvimento de novos materiais adsorventes e aplicá-los em sistemas de pré-concentração em coluna. O objetivo principal da pesquisa nesta área é desenvolver matrizes com boa seletividade e alta capacidade de retenção de íons metálicos [12].

Uma tendência atual é a modificação de suportes clássicos para a obtenção de materiais mais versáteis e de baixo custo, com características bem definidas. Entre os suportes mais usados está a sílica gel, que vem sendo modificada com grupos organofuncionais para a pré-concentração de íons metálicos [13,14]. A sílica gel, como suporte para a imobilização de reagentes analíticos, tem sido muito empregada devido às suas características, tais como: boa estabilidade mecânica, química e térmica, porosidade e tamanho de partículas bem definidos, e ausência de entumescimento na

presença de solventes [13,15]. Também a imobilização de reagentes sobre a sua superfície é relativamente simples, especialmente quando comparada à imobilização de reagentes sobre polímeros orgânicos [16].

Com relação à sílica inorganicamente funcionalizada, há poucos trabalhos na literatura que relatam suas propriedades de adsorção de íons metálicos. Nagata et al. [13] estudaram parâmetros de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Hg(II), presentes em meio aquoso, sobre a sílica quimicamente modificada com fosfato de zircônio(IV). Os experimentos foram realizados pela técnica em batelada. Este material também foi aplicado para a pré-concentração de Cu(II) e Pb(II) em amostras de água, usando a técnica em coluna. Os metais foram determinados por F AAS [1]. Vassileva e Furuta [17] desenvolveram um sistema FI em linha, empregando uma minicoluna empacotada com óxido de zircônio(IV), para a pré-concentração e determinação simultânea de vários metais por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Denofre et al. [18] investigaram isoterms de adsorção de Co(II), Ni(II) e Cu(II) em meio aquoso pela técnica em batelada, usando como material extrator a sílica gel inorganofuncionalizada com óxido de nióbio(V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ).

A determinação de metais traço em águas naturais é de grande importância para estudos bioquímicos, ambientais e geoquímicos [19]. A quantificação de metais pesados nestas águas é uma tarefa para químicos analíticos, freqüentemente solicitada por ambientalistas para avaliação e interpretação dos fenômenos de sistemas aquáticos [20]. Porém, em muitos casos, a instrumentação analítica disponível não é sensível suficiente para análise de quantidades traço. No trabalho proposto desta tese, Cu(II) e Cd(II) a nível de traços em matrizes aquosas foram quantificados por F AAS, após o estágio de pré-concentração FI fora de linha [21] e em linha [22], utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  como material adsorvente. A sílica gel organofuncionalizada com 3(1-

imidazolil)propil foi também usada para a pré-concentração FI de Cu(II) em amostras aquosas, e subsequente eluição e determinação em linha por F AAS [23]. Em um trabalho prévio, este adsorvente foi sintetizado e empacotado em uma coluna de vidro, para pré-concentrar íons metálicos de soluções etanólicas [24].

O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais traço em álcool combustível tem sido um aspecto relevante. Esta determinação analítica geralmente requer um passo de pré-concentração, tal como a evaporação do solvente até *secura*. Este procedimento convencional é tedioso e demorado [14,24]. A literatura dificilmente relata trabalhos de pré-concentração FI em linha para a determinação de metais traço em matrizes alcoólicas. Alguns trabalhos citados na literatura descrevem métodos de pré-concentração em batelada e / ou em coluna [14,16,25-29], procedimentos que requerem um tempo de análise relativamente alto, quando comparados com sistemas de pré-concentração em linha. Este trabalho de tese descreve uma nova metodologia para a determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) a nível de traços em álcool combustível por F AAS. Os analitos foram previamente enriquecidos em um sistema de pré-concentração FI em linha, contendo uma minicoluna empacotada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> [30]. Em continuação do trabalho de tese, a sílica gel modificada com 3(1-imidazolil)propil também será empregada para a pré-concentração de metais traço em álcool combustível. Os analitos serão determinados em linha por F AAS.

## 1.1. Objetivos

### Geral:

- Desenvolver procedimentos analíticos para a determinação de metais traço em matrizes aquosas e em amostras de álcool combustível por F AAS, empregando sistemas de pré-concentração FI acoplados a uma minicoluna, contendo sílica inorgano ou organofuncionalizada com óxido de nióbio(V) ou 3(1-imidazolil)propil, respectivamente. Estudar as variáveis químicas e de fluxo, os parâmetros analíticos de mérito e os interferentes das metodologias propostas.

### Específicos:

- Aplicar  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  em sistemas de pré-concentração FI fora de linha e em linha para a determinação de Cu(II) e Cd(II) em amostras aquosas por F AAS, e comparar a eficiência destes dois procedimentos.
- Aplicar  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  em um sistema de pré-concentração FI em linha para a determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) em álcool combustível por F AAS.
- Aplicar sílica modificada com 3(1-imidazolil)propil em um sistema de pré-concentração FI em linha para a determinação de Cu(II) em água por F AAS. Avaliar as leituras de área de pico e altura de pico para o método proposto, e também investigar quatro procedimentos para a construção da curva de calibração sem a pré-concentração do analito.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Metais

Vários estudos ambientais indicam que a atividade do homem tornou-se o fator mais importante no ciclo bioquímico de metais pesados. A mobilização destes poluentes para a biosfera tem alcançado níveis preocupantes. A presença destes metais no meio ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos [31].

Por definição, metais pesados são elementos que possuem peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . A expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para microorganismos, plantas e animais, porém, em concentrações altas, são considerados perigosos, pois são introduzidos na cadeia alimentar [32].

*Cobre* é considerado um elemento essencial para animais, plantas e microorganismos. Porém, apresenta uma variedade de efeitos biológicos, que podem ser tanto benéficos quanto tóxicos, dependendo da sua concentração no meio. É usualmente empregado como algicida e herbicida e na produção de ligas metálicas [6]. Este metal tem sido freqüentemente determinado por F AAS, pois é um elemento de fácil atomização e, geralmente, não apresenta interferências em uma chama de ar-acetileno [33].

*Cádmio* é um elemento constituinte natural da crosta terrestre, que é absorvido pelas plantas e transferido aos animais através da cadeia alimentar [7]. Geralmente encontra-se em quantidades traço no meio ambiente, e a principal fonte de contaminação ocorre por emissão através de processos industriais. A maior parte do metal produzido é aplicada na construção de baterias. Também é usado como



anticorrosivo para ferro e outros metais, e estabilizante para PVC. O corpo humano adulto contém aproximadamente 30 mg de cádmio, e de acordo com a literatura, ainda não foi comprovado que este elemento seja essencial para os processos metabólicos. É considerado um metal tóxico e potencialmente carcinogênico, e possui a capacidade de acumular-se nos organismos vivos. Cádmio pode ser facilmente atomizado e, portanto, determinado por F AAS sem qualquer interferência expressiva em uma chama de ar-acetileno.

*Cobalto* está presente como um elemento traço na maioria dos solos e ocorre em muitos minerais. É usado na produção de ligas resistentes ao calor e ligas magnéticas, na manufatura de pigmentos no vidro, cristal, esmalte e cerâmica. É um elemento traço essencial, sendo o átomo central da vitamina B<sub>12</sub>. Esta vitamina é responsável pela produção dos glóbulos vermelhos. O cobalto pode ser quantificado sem dificuldade em uma chama de ar-acetileno [33].

*Zinco* é um metal de grande importância para o ser humano, plantas e animais. Este elemento desempenha uma função importante em vários processos bioquímicos. Seus compostos possuem atividade bactericida e também têm sido empregados em soluções como agentes antisépticos e desinfectantes. Contudo, se sua concentração estiver acima do limite tolerável, este metal pode ter uma função importante no desenvolvimento de várias alterações ao corpo humano, incluindo distúrbios no metabolismo de energia ou aumento no stress oxidativo [34]. Este elemento é comumente determinado por espectrometria de absorção atômica (AAS) [33].

## **2.2. Álcool combustível**

O petróleo e seus derivados tornaram-se a principal fonte de energia mundial como combustível para transporte e indústrias [35]. O álcool etílico tem sido uma boa

alternativa como combustível de automóveis em alguns países. No Brasil, alguns anos atrás, um programa governamental, o Proálcool, substituiu uma parte significativa da frota dos automóveis à gasolina por aqueles propulsionados a álcool. A presença de alguns íons metálicos em álcool combustível, exceto no caso de aditivos, é geralmente indesejável, porque estes elementos podem causar corrosão nos motores, prejudicar a eficiência do combustível devido a reações oxidativas de decomposição e gerar poluição ambiental. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos, para a determinação de metais traço em álcool combustível, tem recebido atenção crescente, pois este líquido orgânico é extensivamente usado [14,24,36].

O procedimento convencional para determinar metais traço em soluções etanólicas é geralmente tedioso e demorado. Métodos de pré-concentração alternativos têm sido propostos, que empregam sílica gel organofuncionalizada para a pré-concentração de íons metálicos pela técnica em coluna, tais como:

- Lessi et al. [14] usaram a sílica gel modificada com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para adsorver e determinar Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) e Fe(III) de etanol combustível por AAS, empregando a técnica em batelada e em coluna;
- Moreira e Gushikem [24] empregaram 2 g de sílica funcionalizada com 3(1-imidazolil)propil empacotada em uma coluna de vidro (40 cm x 0,7 cm), para pré-concentrar e quantificar íons metálicos em etanol comercial por AAS;
- Dias Filho et al. [25] investigaram a pré-concentração e a determinação de Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Fe(III) em etanol comercial por F AAS, usando uma coluna de vidro (20 cm x 0,8 cm) preenchida com 2 g de sílica gel modificada com benzimidazol;
- Kubota et al. [26] descreveram a aplicação da sílica gel, imobilizada com agente complexante iminosalicil, para a adsorção de vários íons metálicos em etanol. Os

analitos foram pré-concentrados em uma coluna de vidro (13 cm x 0,6 cm) contendo 1 g do material adsorvente, e posteriormente determinados por titulação complexométrica com EDTA;

- Prado et al. [27] utilizaram uma coluna de vidro (2 cm x 0,5 cm) empacotada com 0,2 g de sílica gel quimicamente modificada com um herbicida, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, para a pré-concentração e a quantificação de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II) em amostras de álcool e água por ICP OES;
- Gomes et al. [28] relataram a síntese, a caracterização e o emprego da sílica gel imobilizada com grupos 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol. Os metais Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), presentes em etanol combustível, foram pré-concentrados em uma coluna de vidro (15 cm x 0,6 cm) preenchida com 2 g da sílica modificada, e subsequentemente determinados por F AAS.

### **2.3. Espectrometria de absorção atômica**

A espectrometria atômica apresenta três formas de medida da radiação: emissão, fluorescência e absorção atômica [37]. A 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, devidas às transições eletrônicas nos orbitais mais externos do átomo. A maioria destas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do visível e ultravioleta [38]. Em AAS, que é uma técnica muito seletiva para a determinação de elementos inorgânicos, o analito pode ser transformado em átomos livres no estado gasoso pela técnica de chama, atomização eletrotérmica ou geração de vapor químico [37].

**A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos** (HG AAS) tem sido freqüentemente empregada para a determinação de germânio, estanho, chumbo, arsênio, antimônio, bismuto, selênio e telúrio, os quais formam hidretos voláteis. Este método consiste nos seguintes passos sucessivos: o hidreto é gerado por redução química do analito presente na solução amostra. O metal, na forma de hidreto, é coletado pelo sistema em batelada ou por injeção em fluxo. O hidreto volátil é carregado por um fluxo de gás inerte até o atomizador, onde é dissociado para formar o gás atômico e o sinal de absorvância é medido. Geralmente, a atomização ocorre em tubos de quartzo aquecidos eletricamente ou em uma chama. Pelo uso desta técnica, praticamente não há absorção de fundo causada por moléculas e partículas, pois a medida do sinal analítico é realizada na ausência dos concomitantes da matriz [33,37]. Porém, a HG AAS apresenta sensibilidade limitada para a quantificação de baixas concentrações da espécie analítica [2].

**A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite** (GF AAS) tem sido muito aplicada para a determinação de metais traço em diversas amostras ambientais e biológicas, devido a sua alta sensibilidade, pois toda amostra colocada no forno de grafite é atomizada em um curto período de tempo, e o tempo de residência da espécie atomizada no caminho óptico é maior, quando comparado com a F AAS. Apesar da alta sensibilidade, as análises por GF AAS são mais dispendiosas e um tempo de dois ou três minutos é algumas vezes requerido para a medida analítica, contra apenas poucos segundos para F AAS [2,33].

Esta técnica ganhou um grande impulso após a introdução do conceito STPF (forno com plataforma de temperatura estabilizada) proposto por Slavin e Manning, em 1981, o qual está relacionado com a obtenção de melhores condições isotérmicas do atomizador, proporcionando maior precisão e exatidão das medidas analíticas.

Atualmente, o conceito STPF é praticamente utilizado por todos os usuários da técnica de GF AAS [33,39].

A unidade do atomizador de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite consiste de um tubo de grafite aquecido eletricamente, um fluxo de gás inerte através do tubo, um pirômetro para controlar a temperatura e uma unidade de controle para o programa de temperatura. Durante uma análise por GF AAS, uma determinada quantidade de amostra é depositada no tubo de grafite. O forno de grafite é aquecido através de um programa de temperatura para remover o solvente e concomitantes da matriz, antes do estágio de atomização do analito, o que irá resultar em maior sensibilidade e precisão. Geralmente, o programa consiste de uma rampa de temperatura e tempo de permanência para as etapas de secagem e pirólise, para obter-se uma rápida volatilização do solvente e concomitantes sem a perda do analito. Na atomização do analito, o tubo é aquecido rapidamente, aproximadamente  $1500\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , pois uma atomização rápida e um tempo de residência longo do analito, no volume de absorção, proporcionam maior sensibilidade. A absorção da linha analítica de emissão pelo elemento de interesse produz um sinal transiente, que é proporcional à massa do analito presente na amostra [33].

**A espectrometria de absorção atômica com chama** é uma técnica notável devido a sua alta especificidade e seletividade [7], proporcionando uma análise com razoável precisão e exatidão. Em relação à forma de atomização, a F AAS apresenta um sistema de detecção relativamente simples, quando comparada com outras técnicas, como, por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), que requer equipamento mais sofisticado e também pode ser mais sensível à interferência de matriz [37]. Também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de

amostras [3], pois está disponível na maioria dos laboratórios, devido ao baixo custo do equipamento e sua alta velocidade analítica [40]. Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações com relação à sensibilidade do instrumento, devido à eficiência de amostragem limitada e ao tempo de residência curto do analito na chama, que é menor do que 1 ms. A eficiência de amostragem pobre ocorre porque apenas uma pequena parte da solução nebulizada alcança a chama. Por causa destes fatores, a F AAS apresenta limites de quantificação na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$  [2].

Em determinações analíticas por F AAS, 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, os quais 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.

O fenômeno de absorção atômica somente ocorrerá quando uma população de átomos estiver no estado fundamental gasoso, que irá receber a energia quantizada suficiente para resultar a excitação do elemento. No processo de excitação do átomo, o seu elétron de valência sofre uma transição para um orbital mais externo. A diferença de energia, nesta transição eletrônica, corresponde a um determinado comprimento de onda ou frequência, que é considerado como uma linha espectral no espectro de absorção. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal emitido deve ser proporcional à população dos átomos no estado fundamental gasoso [33,37].

### 2.3.1. Espectrômetro de absorção atômica com chama

Espectrômetro é a combinação de todos dispositivos ópticos e mecânicos requeridos para a geração, condução, dispersão, isolamento e a detecção da energia radiante. Um espectrômetro de absorção atômica com chama é basicamente constituído por uma fonte de radiação eletromagnética, um sistema nebulizador-queimador, um sistema óptico e um sistema fotomultiplicador-detector. O esquema básico de um espectrômetro é mostrado pelo diagrama contido na Figura 1.

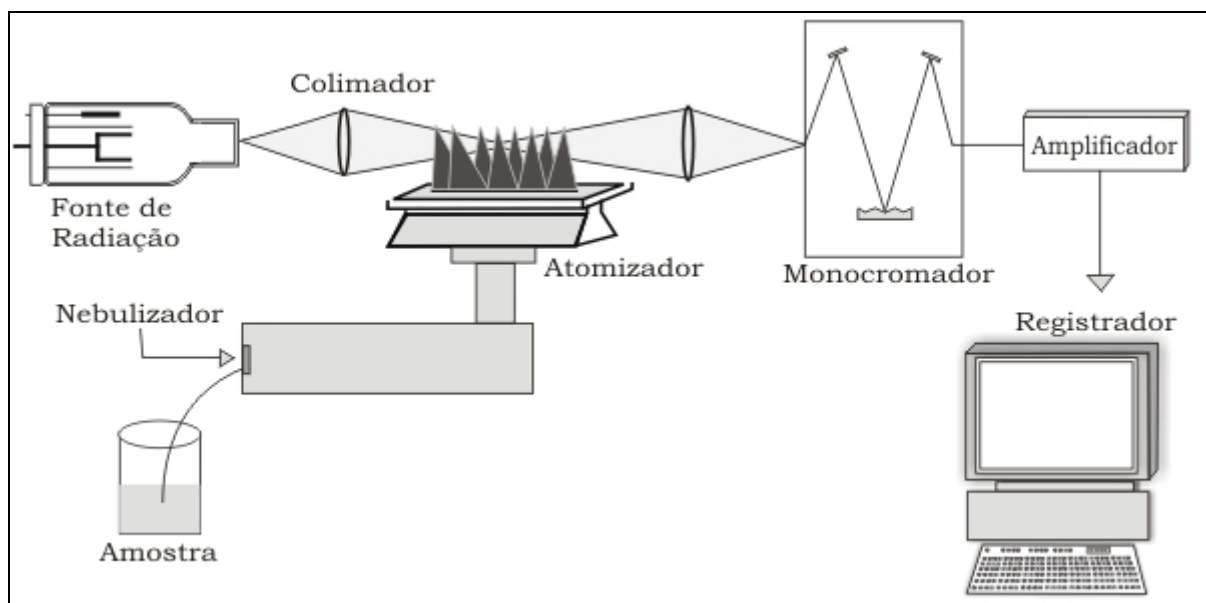


Figura 1 - Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica.

Conforme mostrado na Figura 1, a fonte de radiação emite um espectro de linhas finas características do analito. O feixe de luz emitido pela fonte é modulado. 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 [37].

**A fonte de radiação** em AAS é um dispositivo para gerar radiação eletromagnética. Existem dois tipos de fontes mais convencionais: de espectros contínuos e de espectros discretos. As fontes de espectros contínuos são empregadas em absorção atômica como corretores de fundo (background). As fontes de espectros discretos são utilizadas para gerar linhas de ressonância. Há dois tipos de fontes de espectros discretos, lâmpadas de descarga sem eletrodos e lâmpadas de catodo oco [39]. As lâmpadas de descarga sem eletrodos apresentam intensidade de radiação bem maior em relação às lâmpadas de catodo oco, porém, possuem como desvantagem o seu alto custo. Já as lâmpadas de catodo oco estão mais disponíveis no mercado, tornando-se acessíveis à maioria dos usuários desta técnica. Esta lâmpada apresenta uma forma cilíndrica. O catodo emissor é envolto por um envelope de borossilicato, preenchido com gás neônio ou argônio, pressurizado entre 133 e 666 Pa. O anodo é constituído de um material inerte, geralmente zinco, que absorve os elétrons. A parte frontal da lâmpada, denominada janela, é de quartzo ou sílica.

A Figura 2 mostra os componentes principais de uma lâmpada de catodo oco. A ionização do gás inerte ocorre quando um potencial da ordem de 300 V é aplicado através dos eletrodos, gerando uma corrente de aproximadamente 5 a 15 mA. Elétrons ( $e^-$ ) altamente energéticos emitidos pelo catodo ionizam o gás inerte (Ar):  $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$ . O íon  $Ar^+$  é acelerado ao catodo, retirando átomos metálicos ( $M_{(s)}$ ) da sua superfície:  $M_{(s)} + Ar^+ \rightarrow M_{(g)}$ . O metal gasoso ( $M_{(g)}$ ) é excitado por colisões com elétrons ou íons:  $M_{(g)} + e^-$  ou  $Ar^+ \rightarrow M^*$ . Quando o metal excitado ( $M^*$ ) retorna ao estado fundamental, emite radiação característica, ou seja, emissão de suas linhas espectrais. Esta energia emitida corresponde à diferença de energia em uma transição eletrônica do elemento de interesse. A intensidade de emissão da lâmpada possui



influência marcante sobre a razão sinal / ruído. A escolha dos valores de corrente, comprimento de onda e abertura de fenda é específica para cada elemento [33,37].

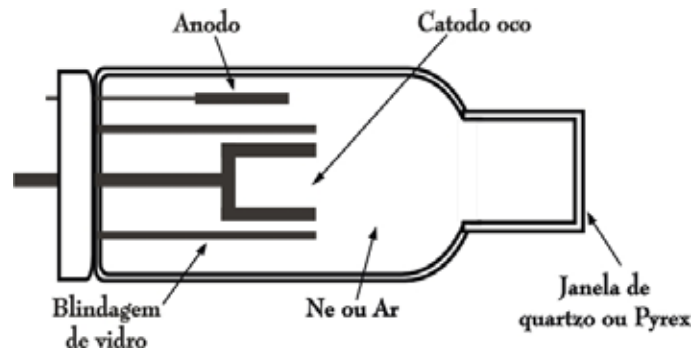


Figura 2 - Representação simplificada de uma lâmpada de cátodo oco.

**O sistema nebulizador-queimador** do espectrômetro é constituído de um nebulizador, uma câmara de nebulização, um queimador e um sistema de fornecimento dos gases. Define-se como nebulização o processo de conduzir a solução amostra ao estado físico de aerossol, ou seja, gotículas muito finas e homogêneas. O estado de aerossol, na técnica de chama, é obtido pelo uso de um sistema Venturi. 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  $\mu\text{m}$  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 queimador é parte integrante do sistema de nebulização dos espectrômetros de absorção atômica com chama. A função desta unidade é produzir átomos livres no estado fundamental gasoso, e mantê-los no volume de absorção por um período de tempo. Neste compartimento, a amostra se distribui de forma homogênea no feixe de radiação emitido pela lâmpada. O ambiente térmico, produzido pela chama,

desempenha um papel fundamental no processo de dissociação das espécies analíticas em átomos livres, que é a etapa determinante do fenômeno de absorção atômica. 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.

A composição química da chama e a proporção entre o comburente e combustível são fatores importantes, para a obtenção de bons resultados analíticos em determinações por F AAS. Na chama, dependendo da sua composição química, pode-se usar como gás oxidante o ar, óxido nitroso ou oxigênio diluído em nitrogênio ou argônio. Os gases combustíveis mais comuns são o acetileno, hidrogênio e propano. A chama de ar-acetileno é a chama mais comum, cuja temperatura máxima fica em torno de 2250 °C. A chama de óxido nitroso-acetileno é uma chama redutora. É aplicada para a determinação de elementos refratários, e sua temperatura é de aproximadamente 2700 °C. A chama de ar-hidrogênio (2050 °C) é empregada para elementos facilmente ionizáveis [33,37].

**O sistema óptico** (monocromador), em um espectrômetro de absorção atômica, tem a função de separar a linha analítica de outras linhas emitidas pela fonte de radiação. Consiste de duas fendas, uma de entrada e outra de saída, e um componente de dispersão, um prisma ou uma rede de difração, que tem a função de dispersar a radiação em comprimentos de onda individuais.

A técnica de AAS é muito seletiva, quando uma fonte de radiação específica do elemento de interesse é usada. É praticamente livre de interferências espectrais, causadas pela sobreposição de linhas atômicas de outros elementos com a linha analítica. Portanto, monocromadores de baixa resolução, em determinações por AAS,

são apropriados. A faixa de largura das fendas espectrais usualmente utilizada fica entre 0,2 e 2,0 nm [33,37].

**O sistema fotomultiplicador - detector** em AAS é geralmente constituído de tubos fotomultiplicadores. Contêm um catodo foto-emissor e vários anodos. Um fóton energético chega à superfície do catodo, resultando a emissão de um elétron. O sinal é amplificado por processos secundários de emissão, e a amplificação depende da voltagem entre os eletrodos. O sinal óptico que alcança o detector consiste da radiação de linhas ressonantes e emissão do atomizador. A radiação originada da chama é constituída da emissão de banda molecular e dispersão da radiação por pequenas partículas. Somente o sinal de ressonância originado pela fonte de radiação é desejado, pois outra radiação que chega ao detector diminui o sinal analítico. Portanto, a fonte de radiação é modulada, e um amplificador, colocado depois do detector, é também modulado à mesma freqüência da fonte [37].

### 2.3.2. Interferências na atomização em chama

Em todo processo analítico sempre haverá a possibilidade de ocorrer algum tipo de interferência. O sinal da espécie de interesse é geralmente afetado por alguns componentes que acompanham o analito durante a determinação analítica. Os métodos espectrométricos são métodos relativos, ou seja, os sinais produzidos por soluções amostra e de referência são comparados entre si. Se as soluções amostra e de referência estão apresentando comportamento diferente na intensidade dos sinais, isto significa que algum tipo de interferência está ocorrendo [37,41,42]. Em F AAS, as interferências são classificadas em espectrais e não espectrais.

**As interferências espectrais** são causadas pelo isolamento incompleto da radiação da linha analítica, ou seja, por radiação estranha que está alcançando o

detector, ou absorção da linha analítica por átomos, moléculas ou partículas que não sejam o analito.

**As interferências não espectrais** alteram o número de átomos livres do analito no volume de absorção, e podem ser subdivididas em interferência de transporte, interferência na fase condensada e interferência na fase vapor.

A *interferência de transporte* baseia-se em alguma alteração das propriedades físicas da solução amostra em relação à solução de referência, como viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e temperatura, o que irá resultar em algum efeito na taxa de aspiração e nebulização das soluções, evaporação do solvente, vaporização do analito e espalhamento da luz. Este tipo de interferência pode ser minimizado, quando se procura igualar a composição química das soluções amostra e de referência. Porém, se a composição da amostra não é conhecida, e interferências de concomitantes são esperadas, o método de adição do analito seria uma alternativa muito conveniente para eliminar efeitos de matriz. O efeito de matriz, em uma determinada análise, pode ser observado por vários métodos. Entre estes, estão o teste da recuperação do analito, o teste da diluição, a análise de um material certificado e a comparação dos coeficientes angulares das curvas de calibração obtidas em diferentes meios.

A *interferência na fase condensada* ocorre devido a processos químicos na fase condensada, resultando em atomização incompleta do analito. Este tipo de interferência ocorre quando o analito forma, com outra espécie reativa, um novo composto termicamente mais estável, causando uma diminuição da dissociação do analito. Exemplos típicos são os metais alcalinos terrosos, quando determinados na presença de fosfatos, aluminatos ou silicatos. Esta interferência pode ser minimizada usando um reagente libertador, o qual se liga ao interferente, deixando o analito livre;

ou pelo uso de um agente protetor, que irá se combinar com o analito para formar um composto mais volátil e menos refratário do que com o interferente.

*A interferência na fase vapor* pode acontecer quando átomos vaporizados do analito reagem com outros átomos ou radicais presentes na fase gasosa. A ionização é um exemplo de interferência que ocorre na fase vapor. A ionização parcial de um elemento ocorrerá mais freqüentemente em chamas quentes e com elementos que possuem baixo potencial de ionização, o que irá afetar significativamente a sensibilidade e a linearidade de uma curva de calibração. Este tipo de interferência é comum para os metais alcalinos e alguns metais alcalinos terrosos, quando são determinados em uma chama de óxido nitroso-acetileno. Este efeito pode ser minimizado utilizando uma chama mais fria, como ar-acetileno, ou um supressor de ionização [33,37].

### **2.3.3. Medidas e correção do fundo**

O emprego de fontes de radiação de linhas específicas e amplificadores seletivos, com modulação da fonte de radiação, proporcionam uma boa seletividade e especificidade nas determinações por AAS. Contudo, a radiação que passa através do atomizador pode ser atenuada não apenas por absorção atômica, mas também por outros efeitos, tais como, espalhamento da radiação por partículas e absorção da radiação por moléculas gasosas, que constituem o fundo.

A presença de concomitantes na solução amostra pode causar interferência na determinação analítica, que irá resultar em um erro de medida se a interferência não for eliminada ou levada em consideração no cálculo, pelo uso de medidas adequadas. Uma maneira apropriada para corrigir a atenuação de fundo, ou seja, a absorção por moléculas gasosas ou partículas, seria o emprego de um corretor de fundo. Como não

há técnica que permita exclusivamente a medida de absorção atômica do analito, é necessário medir a absorção total e a absorção de fundo. A diferença entre estas absorções corresponde à absorção atômica do analito.

A correção de fundo pode ser feita com fontes contínuas ou empregando-se o efeito Zeeman. Quando se emprega corretor com fonte contínua, mede-se a absorção total sobre o perfil da linha analítica, enquanto que a absorção de fundo é medida sobre a banda da fonte contínua transmitida pela fenda de saída. A lâmpada de arco de deutério é a mais usada como corretor de fundo de fonte contínua. Apresenta algumas desvantagens e limitações, como, por exemplo, o ruído aumenta por um fator de dois ou três [33,37].

#### **2.3.4. Técnicas de calibração**

A calibração é uma operação que relaciona uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada, para um sistema de medida sob determinadas condições. As grandezas de entrada são grandezas analíticas que caracterizam os tipos de analito e suas quantidades ou concentrações. As grandezas de saída são representadas por valores medidos, ou seja, sinais analíticos [43]. A concentração de uma amostra não é uma grandeza física observável. Logo, em todo processo analítico, a concentração sempre será obtida de forma indireta, a partir de medidas de outras grandezas, como absorção ou emissão de luz, condutividade, e até mesmo pesos ou volumes, quando o método empregado é clássico [44].

O procedimento de calibração inclui a preparação e a medida das soluções de calibração. A relação entre a absorvância e a concentração do analito é dada pela função de calibração:  $y = f(x)$ , onde  $y$  é a absorvância e  $x$  a concentração do analito. A

representação gráfica da função de calibração é a curva de calibração. Na faixa ótima de trabalho há uma relação linear entre a absorvância e a concentração do analito.

A escolha de uma técnica de calibração apropriada, sob determinadas circunstâncias, pode minimizar interferências em uma determinação analítica; porém, se a escolha é inadequada, erros sistemáticos podem ocorrer nesta determinação.

**A técnica de calibração com soluções padrão** é a mais simples, rápida e comumente usada. Nesta técnica, a absorvância da solução de medida, preparada a partir da amostra teste, é comparada diretamente com os sinais das soluções de calibração. A concentração ou massa do analito na solução amostra teste é determinada por interpolação. O sinal analítico da amostra deve estar entre os sinais de absorvância das soluções de calibração. Geralmente, a função de calibração é determinada pelo cálculo dos mínimos quadrados, e a curva é realizada com no mínimo cinco pontos. Um pré-requisito para aplicação desta técnica é que, as soluções de calibração e amostra devem apresentar comportamento idêntico na unidade do atomizador, ou seja, ausência de interferência.

**A técnica de calibração com soluções padrão e matrização** “matriz matching” pode ser aplicada, se concomitantes presentes na solução amostra causam interferências usando a técnica padrão. As interferências podem ser minimizadas pela adição dos interferentes nas soluções de calibração. O branco da matrização é descontado apenas das soluções de calibração.

**A técnica do colchete** “bracketing” é uma variante da técnica de calibração padrão. A função de calibração é usualmente determinada usando duas soluções de calibração, de modo que suas concentrações sejam próximas àquela do analito na solução amostra. Esta técnica é geralmente empregada para a determinação exata de concentrações altas do analito. Como apenas uma pequena seção da curva de

calibração é usada, a interpolação linear pode ser aplicada igualmente na parte não linear da curva de calibração.

**A técnica de calibração por adição do analito** é muito conveniente para eliminar o efeito de matriz, sendo freqüentemente utilizada se a composição química da amostra não é conhecida, e interferências de concomitantes podem ocorrer na determinação analítica. Porém, não corrige interferências relacionadas com a contaminação ou perda do analito, interferências que dependem da concentração, tais como interferência de ionização e dissociação e, em particular, interferências espectrais. Além disso, este método é trabalhoso e consiste na adição de quantidades conhecidas do analito na solução amostra teste, que é previamente dividida em uma série de alíquotas. Em uma alíquota não se adiciona o analito, enquanto as demais são adicionadas massas crescentes do analito em intervalos eqüidistantes. Todas as alíquotas são diluídas ao mesmo volume final. Os sinais analíticos medidos são plotados contra os valores de concentração do analito adicionado. A concentração do analito, na solução amostra, é obtida pela extrapolação da reta até o eixo das concentrações, no ponto de intersecção, onde a absorvância é igual a zero. Esta concentração deve apresentar um valor intermediário da faixa linear da curva de calibração [33].

#### **2.4. Técnicas de pré-concentração**

Um problema comum, em análise de metais traço, é encontrar uma técnica analítica que seja sensível suficiente para a detecção do analito. Se não há técnica disponível no laboratório e a quantidade de amostra não é limitada, uma alternativa seria aumentar a concentração do elemento de interesse 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 [45].

A pré-concentração de íons metálicos, para detecção por F AAS, ET AAS, HG AAS, ICP OES e ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado), pode-se basear em princípios eletroquímicos e processos de separação como precipitação, coprecipitação, extração líquido-líquido e SPE [2].

**A pré-concentração eletroquímica** é baseada nos princípios de eletrólise. Uma corrente elétrica passa através de uma cela eletroquímica contendo um sistema de eletrodos, onde ocorre a reação química. A cela eletroquímica apresenta duas configurações básicas, dois ou três eletrodos. Na primeira há um eletrodo de trabalho, onde a reação de interesse ocorre, geralmente uma reação de redução, e também um eletrodo secundário responsável pelo fornecimento de elétrons. Na segunda configuração, a cela é composta de dois eletrodos já mencionados e outro eletrodo de referência, sendo o mais comum Ag/AgCl. A presença deste eletrodo com potencial constante permite uma eletrodeposição seletiva. As principais vantagens dos sistemas de pré-concentração eletroquímica são baseadas na obtenção de fatores de enriquecimento altos, simplicidade e boa seletividade do sistema de análise. Porém, estes procedimentos apresentam limitações relacionadas ao controle de pH. Este controle é necessário porque em meio ácido, os íons hidrogênio são reduzidos a moléculas de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho, quando este opera como catodo [2].

**A pré-concentração por coprecipitação ou precipitação** é uma técnica de separação muito antiga, usada em análise química clássica. Porém, sua importância na química analítica moderna tem declinado, devido ao desenvolvimento de métodos de

separação mais versáteis e eficientes, tais como extração líquido-líquido e SPE, que podem ser facilmente automatizados [46].

A precipitação é caracterizada pela formação de um composto insolúvel. O procedimento de coprecipitação é comumente aplicado se a precipitação direta não pode separar a espécie de interesse, por causa de sua concentração muito baixa na solução amostra. O processo de coprecipitação pode estar associado com a adsorção do íon metálico na superfície de um determinado precipitado, ou a incorporação deste íon na estrutura do precipitado. Substâncias inorgânicas ou orgânicas podem ser consideradas como agentes coprecipitantes. As inorgânicas são compostos coloidais como  $\text{Hf}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , e  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , que permitem a coprecipitação do analito. Os agentes orgânicos mais usados são aqueles que formam quelatos com a espécie metálica de interesse.

O pH é um parâmetro de grande importância nos procedimentos de precipitação e coprecipitação, pois a seletividade do precipitado, contendo o analito, é controlada através da concentração de íons  $\text{H}^+$  na matriz aquosa. Após a etapa de pré-concentração, o precipitado é dissolvido com um volume pequeno de uma solução adequada, como ácido clorídrico, ácido nítrico, isobutilmetilcetona e outros.

Sistemas fora de linha são mais apropriados quando a coprecipitação é empregada, pois estes permitem que um volume maior de solução amostra seja manipulado. Porém, se o procedimento de precipitação é adotado, sistemas de pré-concentração em linha são mais convenientes, devido à pequena quantidade de precipitado obtido, que reduz a pressão nestes sistemas [2].

***A pré-concentração por extração líquido-líquido*** compreende a distribuição do metal entre duas fases de líquidos imiscíveis. Esta técnica é utilizada para a separação e pré-concentração de espécies inorgânicas e orgânicas. Uma das fases

líquidas é geralmente uma solução aquosa e a outra um solvente orgânico. A formação de um quelato é freqüentemente requerida, se a extração líquido-líquido é aplicada para separar e pré-concentrar íons metálicos [2,37]. Na fase aquosa, o metal reage com um agente complexante ou quelante. O complexo metálico é transferido para a fase orgânica [1]. Os processos de extração líquido-líquido são classificados como convencionais e não convencionais. No primeiro caso, a extração ocorre com as duas fases em contato de dois líquidos imiscíveis. No procedimento não convencional, há duas possibilidades:

- *Extração líquido-líquido por ponto nuvem*, que consiste na separação das fases por variar a temperatura de um sistema monofásico. Diferentes surfactantes, hidrofílicos e hidrofóbicos, são empregados neste procedimento. As moléculas de surfactantes podem ser agregadas, formando estruturas micelares. Estes sistemas são capazes de associar-se com algumas espécies metálicas. A separação das fases é realizada com uma temperatura específica. Uma das fases contém um volume pequeno do surfactante em alta concentração, no qual o metal é concentrado usualmente na forma de complexo ou quelato. A outra fase possui o surfactante na concentração próxima do valor da concentração micelar crítica. Esta separação permite a obtenção de fatores de enriquecimento altos. O procedimento ponto nuvem oferece muitas vantagens quando comparado com o processo de extração líquido-líquido convencional, como baixo custo, consumo menor de reagentes não tóxicos, boa sensibilidade, etc. Além disso, reagentes quelantes podem ser utilizados, permitindo um aumento na seletividade.
- *Extração líquido-líquido por membranas líquidas*, que se baseia na formação de um filme de solvente orgânico imobilizado sobre um suporte sólido hidrofóbico. Um sistema de membrana líquida é constituído de três fases, onde uma fase orgânica, imobilizada sobre um suporte hidrofóbico, é formada entre duas fases aquosas. Teflon<sup>®</sup> é bastante

utilizado para a construção da membrana, sendo saturado com solvente orgânico. As espécies metálicas são transportadas através da membrana (com líquido hidrofóbico em seus poros) como quelatos neutros. As características mais importantes deste procedimento são alta seletividade, bons fatores de enriquecimento e produção de resíduos não tóxicos [2].

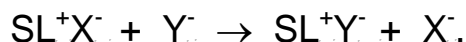
**A pré-concentração por extração por fase sólida**, quando aplicada à espectrometria atômica, apresenta algumas vantagens tais como simplicidade, maior frequência analítica e fatores de enriquecimento altos. Este procedimento baseia-se na retenção de uma espécie metálica por um adsorvente adequado, e posterior dessorção do metal por um solvente orgânico ou inorgânico [2]. A retenção dos íons metálicos pelo material adsorvente pode ocorrer de dois modos diferentes:

- Um agente complexante reage com a espécie metálica de interesse na solução amostra. O complexo formado é então adsorvido pelo material sólido com características de adsorção;
- O material sólido é modificado por um agente complexante adequado. O íon metálico é retido por este adsorvente quando em contato com o mesmo [1]. Neste último caso, a transferência do metal presente na solução para a interface sólido-solução ocorre, principalmente, devido à formação de uma ligação química metal-molécula orgânica imobilizada. O processo de transferência do íon metálico da solução para a fase sólida pode ser representado segundo a equação abaixo:



onde L representa um ligante neutro ancorado na matriz sólida (S). A equação indica que o cátion  $M^{Z+}$  adsorvido é acompanhado pelo seu contra-íon, e isto ocorre como se a espécie neutra  $MX_z$  estivesse sendo transferida para a superfície sólida. Quando o

ligante imobilizado L possui carga, o seu contra-íon pode sofrer reação de troca iônica, quando o sólido  $SL^+X^-$  for imerso em uma solução contendo o íon  $Y^{-1}$ :



Em solventes não aquosos, como os íons em solução estão normalmente associados, é possível ocorrer adsorção de ânions complexos ao invés de uma troca iônica, conforme mostra a equação a seguir [47]:



## 2.5. Materiais adsorventes

O enriquecimento de elementos inorgânicos, sobre um adsorvente sólido, tornou-se um procedimento analítico muito comum em análise de metais traço [12]. Trocadores iônicos e matrizes quelantes são as duas classes mais importantes dos extratores de fase sólida. Contudo, a última é mais atrativa por causa da sua seletividade [4]. Nesta classe, reagentes complexantes podem ser quimicamente ligados ou imobilizados sobre matrizes suportes, resultando fases sólidas quelantes ou complexantes. O uso de reagentes específicos, como um agente modificador de superfícies sólidas, permite aumentar a seletividade e sensibilidade de uma determinação analítica. Os adsorventes podem ser modificados via troca iônica, impregnação, adsorção ou ligação covalente por reagentes analíticos [48].

Polímeros orgânicos e inorgânicos têm sido extensivamente utilizados como suporte para a imobilização de reagentes analíticos. Os suportes orgânicos são compostos poliméricos sintéticos e de origem natural, como, por exemplo, a celulose. As resinas sintéticas possuem estruturas formadas por monômeros ligados entre si, resultando em área superficial alta. Os polímeros inorgânicos incluem a sílica gel, alumina, magnésia, zirconita e outras espécies de óxido [2,49].

Fulerena, principalmente  $C_{60}$ , é um dos materiais sintéticos usualmente empregados para a pré-concentração de metais. Geralmente, este extrator é mais eficiente do que outros materiais adsorventes, tais como carvão ativado e sílica gel. Zeólitas são bons trocadores catiônicos, porque apresentam estruturas tri-dimensionais com cargas elétricas negativas. Podem ser obtidos na forma natural ou sintética. Espumas de poliuretano são também classificadas como materiais potenciais para a pré-concentração de íons metálicos. Podem ser usadas como resinas quelantes, quando grupos químicos específicos são imobilizados sobre esta matriz [2].

A imobilização de ligantes quelantes sobre resinas poliméricas resulta em matrizes com capacidade de sorção moderada [4]. Uma série de resinas Amberlite comercialmente disponíveis tem sido usada como suporte para reagentes quelantes. Algumas matrizes quelantes relatadas, que foram desenvolvidas usando tais suportes, são mostradas na Tabela 1.

Um dos grupos de adsorvente de maior interesse é o das sílicas quimicamente modificadas. 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 ao entumescimento em diferentes solventes, e facilidade de modificação da superfície da sílica com reagentes analíticos [48]. A sílica gel, modificada com grupos orgânicos, tem sido objeto de interesse considerável. Vários trabalhos publicados, usando a sílica modificada para a pré-concentração de íons metálicos, são relatados na Tabela 2.

Tabela 1 - Agentes quelantes imobilizados sobre a superfície de resinas Amberlite.

<b>Agente quelante</b>	<b>Suporte</b>	<b>Referência</b>
Calmagita <sup>a</sup>	Amberlite XAD-2	[5]
2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol	Amberlite XAD-2	[7]
2-(2-benzotiazolilazo)-2-p-cresol	Amberlite XAD-2	[10]
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol	Amberlite XAD-2	[20]
Ácido 3,4-dihidroxibenzóico	Amberlite XAD-2	[50]
1-(2-piridilazo)-2-naftol	Amberlite XAD-2	[51]
o-vanilintiosemicarbazona	Amberlite XAD-2	[52]
Violeta de pirocatecol	Amberlite XAD-2	[53]
Vermelho de alizarina S	Amberlite XAD-2	[54]
Ácido salicílico	Amberlite XAD-2	[55]
Ácido cromotrópico	Amberlite XAD-2	[56]
Tiron <sup>b</sup>	Amberlite XAD-2	[57]
o-aminofenol	Amberlite XAD-2	[58]
Ditiocarbamatos	Amberlite XAD-2	[59]
Alamina 336	Amberlite XAD-2	[60]
N-hidroxi-etil-etenodiamina	Amberlite XAD-4	[61]
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	Amberlite XAD-4	[62]
Dimetilgloxal bis-(4-fenil-3-tiosemicarbazona)	Amberlite XAD-7	[63]
Glioxalditiosemicarbazona	Amberlite XAD-7	[63]
Laranja de xilenol	Amberlite XAD-7	[64]
8-(benzenosulfonamida)-quinolina	Amberlite XAD-7	[65]

<sup>a</sup>Ácido 1-(1-hidróxi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sulfônico; <sup>b</sup>Ácido 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-dissulfônico.

Tabela 2 - Aplicação da sílica gel modificada com moléculas orgânicas para a pré-concentração de íons metálicos.

Molécula orgânica	Sistema	Íons metálicos	Detecção	Ref. <sup>a</sup>
Resacetofenona	Batelada/coluna	Cu, Pb, Ni, Cd..	F AAS	[4]
Amidinotioreido	FI em linha	Ag, Au, Pt	F AAS	[9]
3-aminopropiltriétoxissilano	Batelada/coluna	V, Mn, Ag, Pb	GF AAS	[11]
o-vanilina	Batelada/coluna	Cu, Co, Fe, Zn	AAS	[16]
8-quinolinol	FI em linha	Co	-	[19]
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol	Batelada	Zn ,Cu	DRS	[48]
Derivados de ditiocarbamatos	Batelada/coluna	Hg	AAS	[49]
Grupos funcionais octadecil	FI	Cd, Cu, Pb	F AAS	[66]
8-hidroxiquinoleína	Coluna	Cd, Pb, Zn, Cu..	GF AAS	[67]
2-mercaptobenzotiazol	FI em linha	Ag	F AAS	[68]
DBR-SG <sup>b</sup>	Coluna	Ni, Cd, Zn	ICP OES	[69]
N-acil, N'-benzoiltioréia	Batelada	Ni, Cu, Zn, Cd	AAS	[70]
mono-, di-, tri- e tetraamino	Batelada	Co, Ni, Zn, Cu..	-	[71]
1,10 – fenantrolina	Batelada	Fe, Cu, Ag	UV-VIS	[72]
DMABR-SG <sup>c</sup>	Batelada/coluna	Ag, Au, Pd	AAS	[73]
C <sub>18</sub> <sup>d</sup>	Batelada/coluna	Cu, Ni, Co	F AAS	[74]
Macrociclo	FI em linha	Pb	GF AAS	[75]
DDATD <sup>e</sup>	Batelada	Zn, Cu, Co	XRF	[76]
ABMBT-SG <sup>f</sup>	Batelada/coluna	Hg	UV-VIS	[77]
Purpurogalina	Batelada	Fe	F AAS	[78]
8-hidroxiquinoleína	Batelada/coluna	Cu, Pb, Ni, Fe..	F AAS	[79]
Picloram <sup>g</sup>	Batelada/coluna	Cu, Ni, Zn, Cd	ICP OES	[80]
1,8-dihidroxi-antraquinona	Batelada/coluna	Pb, Zn, Cd	F AAS	[81]

<sup>a</sup>Referência; <sup>b</sup>p-dimetilaminobenzilidenorodanina; <sup>c</sup>3-metil-1-fenil-4-estearoil-5-pirazolone; <sup>d</sup>Iodeto de didecilaminoetil-β-tridecilamônio; <sup>e</sup>Aminopropilbenzoilazo-2-mercaptobenzotiazol; <sup>f</sup>Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico.



### 2.5.1. Sílica gel

A sílica gel é um polímero inorgânico amorfo, que possui grupos siloxanos internos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) distribuídos na superfície. Devido à baixa acidez dos grupos silanóis, a interação entre a maioria dos íons metálicos e a superfície da sílica é muito fraca. Com o objetivo de melhorar a interação de íons metálicos com a superfície deste material adsorvente, a sílica gel tem sido modificada com uma variedade de agentes quelantes ou complexantes para a pré-concentração de metais traço [11,27].

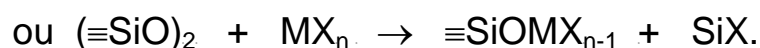
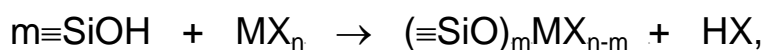
A sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais tem sido objeto de interesse considerável. O átomo de hidrogênio ativo, dos grupos silanóis, tem a capacidade de reagir com agentes contendo funções organosilil, resultando alguma natureza orgânica no suporte precursor inorgânico. Esses grupos covalentemente ligados são resistentes à remoção da superfície por solventes orgânicos ou água. O principal sucesso de tal superfície inorgânica sólida, modificada com grupos organofuncionais, é a imobilização do grupo reativo desejado, que origina uma maior versatilidade desta superfície para o desenvolvimento de várias funções. Portanto, a sílica gel quimicamente modificada pode ser usada em várias áreas da química, como catálise heterogênea, troca iônica, fase estacionária em cromatografia, catálise de enzimas, biotecnologia, eletroquímica e pré-concentração de íons metálicos [27,47].

A adsorção de reagentes químicos pela superfície da sílica pode ser dificultada pela presença de água. Há mais de um tipo de ligação envolvendo as moléculas de água com a superfície da sílica: moléculas de água ligadas aos grupos silanóis por ligações de hidrogênio, e moléculas ligadas através de ligações coordenadas, isto é, entre um par de elétrons livres do oxigênio da água e o orbital vazio do átomo de silício.

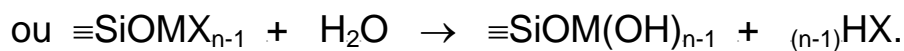
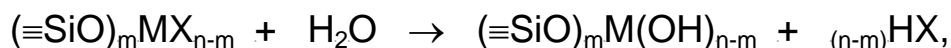
Estas moléculas de água, ligadas à superfície da sílica, podem ser eliminadas por aquecimento entre 100 e 200 °C, resultando a ativação da sílica.

Considerando o excelente desempenho demonstrado pela sílica gel organofuncionalizada, alguns pesquisadores iniciaram estudos no campo da inorganofuncionalização [15]. 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, têm recebido atenção crescente nos últimos anos, devido à boa estabilidade e alta capacidade de troca iônica destes materiais [82,83].

A ligação covalente Si-O-M, onde M é o metal de transição, restringe a mobilidade dos óxidos metálicos ancorados sobre a sílica, e conseqüentemente são muito estáveis térmica e quimicamente. Os grupos silanóis superficiais ou grupos siloxanos estirados podem reagir com o composto metálico (MX) conforme as seguintes equações [83]:



O óxido quimicamente ancorado sobre a sílica é preparado de acordo com a seguinte reação de hidrólise:



A principal característica destes óxidos é que os átomos sobre a superfície são suficientemente separados para permitir interação entre si e, portanto, são coordenativamente insaturados. Por exemplo, o óxido cristalino  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  apresenta apenas sítios ácidos de Brønsted. Porém, o mesmo óxido, imobilizado sobre a

superfície da sílica, além de apresentar sítios ácidos de Brønsted também possui sítios ácidos de Lewis, conforme mostrado na Figura 3:

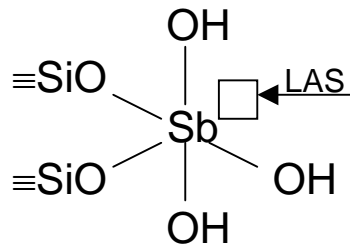
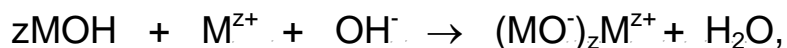


Figura 3 - Estrutura proposta para o antimonio(v) como óxido ancorado sobre a superfície da sílica. O Sb é representado como coordenativamente insaturado, e isto é responsável pela acidez de Lewis (LAS).

A geração de sítios ácidos de Brønsted ocorre em solução aquosa devido aos grupos MOH. Muitos óxidos apresentam um caráter anfótero, dependendo do pH da solução. Se para um dado valor de pH o óxido não se encontra eletricamente carregado, este valor, que é uma característica do óxido, corresponde ao seu ponto de carga zero (pzc) ou ponto isoelétrico. Se a solução apresentar um pH abaixo do pzc, estes óxidos irão adsorver espécies carregadas negativamente, segundo as reações:



Em pH acima do pzc, a adsorção será de espécies positivas:



onde MOH representa o óxido metálico ligado sobre a sílica [15].

### 2.5.2. Sílica gel funcionalizada com óxido de nióbio

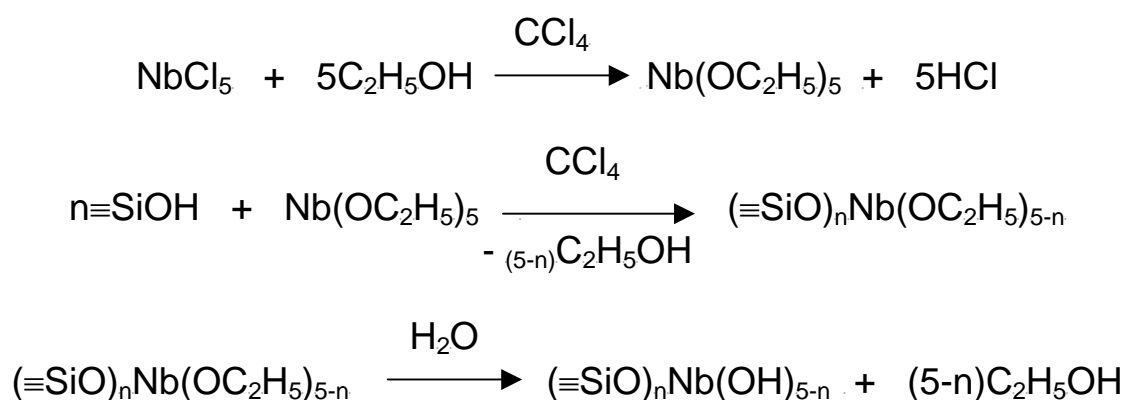
O óxido de nióbio(V) é um sólido estável que dificilmente se reduz. Este óxido apresenta dois tipos de acidez em sua superfície: acidez de Lewis, que ocorre em

átomos do metal coordenativamente insaturados, podendo então aceitar um par de elétrons, e acidez de Brønsted, em que grupos hidroxilas podem doar prótons [15].

Egorov V. Yu e Sukhrev I. Yu estudaram a utilização de pentóxido de nióbio hidratado, para a obtenção de materiais inorgânicos trocadores de íons. Kimura et al. também estudaram a síntese e a propriedade de troca iônica deste óxido, que apresenta alta capacidade de troca iônica, porém, é termodinamicamente metaestável e pode perder sua capacidade de troca quando armazenado na presença de ar [15,18].

A síntese e caracterização do óxido de nióbio(V), ancorado sobre a superfície da sílica gel, tem sido objeto de investigação por vários pesquisadores. Este material apresenta propriedades físicas e químicas diferentes do seu respectivo óxido. É estável em temperaturas elevadas, ou seja, até 600 °C. Os sítios ácidos de Lewis são também mais estáveis do que os sítios presentes somente no óxido [18]. Denofre [15] sintetizou e estudou os parâmetros de adsorção, deste trocador iônico, para os íons Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II). A adsorção dos íons metálicos foi realizada em meio tamponado a pH 5.

A modificação da superfície da sílica, por haletos de metais de transição hidrolisáveis, pode ocorrer com a formação de mono e policamadas. Esta modificação ocorre com o haleto do metal de transição na fase gasosa, em temperaturas elevadas, ou na presença de um solvente orgânico no qual o haleto é solúvel [15]. A sílica gel tem sido modificada com óxido de nióbio(V) conforme as seguintes reações [18]:



O óxido de nióbio(V) encontra-se ligado à superfície da sílica gel pela ligação O-Nb, que é estável e resistente ao tratamento ácido e básico. A quantidade do metal fixada nesta matriz, de acordo com a referência [15], foi de 0,38 mmol g<sup>-1</sup>.

## **2.6. Sistema de pré-concentração em linha com minicoluna acoplada à F AAS**

A separação e pré-concentração FI em linha tornou-se um procedimento muito atrativo, pois os processos de separação tradicionais são geralmente tediosos e demorados, envolvendo várias etapas analíticas, que podem resultar em perda ou contaminação da amostra, particularmente em análise de traços [46]. Desde sua proposta em 1975, a análise por injeção em fluxo teve um rápido desenvolvimento, demonstrado pelo grande número de aplicações desta técnica [84]. Atualmente, a maioria das técnicas de separação em batelada vem sendo adaptada a sistemas FI, e a maior parte dos trabalhos publicados utiliza minicolunas empacotadas com uma fase estacionária sólida, tais como resinas poliméricas ou quelantes, trocadores iônicos, sílica funcionalizada, alumina ou carvão ativado, fulerence ou espuma de poliuretano [34,66,85].

Sistemas de pré-concentração em linha com SPE são muito convenientes para a determinação de metais traço, devido a sua flexibilidade, simplicidade e versatilidade, permitindo que o método seja usado em conjunto com diferentes detectores espectrométricos [50]. Ruzicka e Arndal evidenciaram a versatilidade de sistemas FI acoplados com minicolunas de pré-concentração, os quais são mais fáceis de operar do que outros métodos de separação. Estes sistemas são extremamente versáteis, devido à disponibilidade de uma faixa ampla de adsorventes, sistemas complexantes e eluentes [46].

### 2.6.1. Etapa de pré-concentração

Nos procedimentos de pré-concentração em linha com minicoluna preenchida com um material adsorvente, uma solução amostra em determinado pH é injetada no sistema em fluxo, geralmente com auxílio de uma bomba peristáltica. A espécie analítica, presente na solução amostra, ao passar pela minicoluna é extraída pelos sítios ativos do material extrator. A quantidade do analito retido é proporcional à vazão da solução amostra e ao tempo de pré-concentração. Este processo de coleta é chamado freqüentemente de “carregamento da amostra”. O aspecto cinético é uma característica muito importante para os sistemas de pré-concentração em linha, pois vazão da solução amostra excessivamente alta pode conduzir à retenção incompleta do analito, devido ao tempo de contato insuficiente entre o analito e o material extrator.

A quantidade de amostra, que passa através da minicoluna, pode ser controlada por tempo ou volume. Se um volume grande de amostra é requerido, a pré-concentração será baseada em tempo. Neste caso, a solução amostra pode ser diretamente aspirada do seu recipiente, com auxílio de uma bomba peristáltica. A dispersão da amostra, neste estágio, pode ser negligenciada, pois não faz uso de alças de amostragem, que geralmente é a principal fonte de dispersão [46]. A desvantagem da pré-concentração controlada por tempo é a sua dependência da estabilidade do fluxo. As vazões obtidas com bombas peristálticas tendem a ser sensíveis às variações de pressão no sistema em fluxo. Esta variação é produzida pelo material contido na minicoluna. Portanto, é necessário monitorar regularmente a vazão dos fluxos de amostra e reagentes [86]. Quando a pré-concentração é controlada por volume, um volume fixo da solução amostra, presente em uma alça de amostragem, é deslocado pelo fluxo carreador até a minicoluna. Nesta etapa, a dispersão ocorre devido ao fluxo do carreador, que atua como diluente [46].

### **2.6.2. Etapa de eluição**

No processo de eluição, o analito é extraído da fase sólida pela passagem de um eluente apropriado pela minicoluna. A solução resultante, contendo o analito e o eluente, denominada de eluato, é deslocada até o detector, onde o sinal analítico é monitorado em linha, quando se emprega um sistema de pré-concentração FI em linha. Eluentes fracos, que requerem períodos longos de equilíbrio, não podem ser utilizados nos sistemas pré-concentração em linha, pois estes procedimentos semi ou automatizados requerem um tempo de análise curto.

Uma propriedade muito importante do eluente é não atacar o material adsorvente, que deverá manter as suas características de sorção inalteradas após, pelo menos, centenas de eluições. Ácidos e bases muito concentrados podem ser eluentes efetivos, sem danificar o material extrator. Porém, eles podem causar problemas em alguns detectores, como, por exemplo, corrosões no sistema de nebulização de um espectrômetro de absorção atômica com chama. Solventes orgânicos, como eluente, podem aumentar a sensibilidade da chama. Este efeito já é bem conhecido na técnica de F AAS [46].

### **2.6.3. Minicolunas de empacotamento**

O projeto da minicoluna influencia significativamente a eficiência dos sistemas de pré-concentração em linha. O projeto ótimo de uma coluna, para alcançar alta eficiência e baixo índice de consumo, depende de vários fatores, que incluem volume e vazão da solução amostra, capacidade de retenção do analito pela fase sólida, especificidade e tamanho das partículas do material adsorvente, e a extensão de interferências.

Fases sólidas empregadas com êxito, como materiais de empacotamento para a pré-concentração em coluna ou em batelada, não são sempre adaptáveis a sistemas de pré-concentração em linha com minicoluna. As principais exigências para aplicar um material adsorvente em um sistema de pré-concentração em linha são [46]:

- a extensão de entumescimento deve ser negligenciada, quando o material extrator é alterado de uma forma para outra, ou quando as condições do solvente são modificadas;
- as propriedades mecânicas devem ser suficientemente fortes para resistir às vazões altas através da minicoluna, de modo a proporcionar um tempo de vida longo da fase extratora;
- as propriedades cinéticas devem ser suficientemente favoráveis, permitindo retenção fácil do analito como também sua dessorção por um eluente adequado. Quanto maior for a cinética de adsorção e dessorção, maior será a velocidade analítica.

## **2.7. Análise por injeção em fluxo**

Análise FI é uma técnica poderosa para efetuar análise em série e operações de separação. O processo FI foi proposto em 1975 por Ruzicka e Hansen, e introduzido no Brasil em 1976, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Piracicaba, SP [87]. Ao longo destes anos tem demonstrado grande sucesso, com mais de 11000 publicações. É uma das técnicas que mais se desenvolve rapidamente na química analítica moderna. A grande aceitação deste processo de análise química deve-se à simplicidade da instrumentação e a versatilidade do módulo de análise, que permite a implementação de procedimentos analíticos automáticos e o uso de instrumentos de baixo custo. Neste sistema, as condições de reação podem ser



facilmente controladas e repetidas. Além disso, as reações químicas ocorrem em um sistema fechado, reduzindo os riscos de contaminação e perdas do analito [88].

### **2.7.1. Princípios básicos de um sistema FI**

A técnica FI é baseada na combinação da injeção da amostra, dispersão controlada e tempo exato. Os dois aspectos básicos de FI são: manipulação reproduzível das zonas de amostra e reagentes através de tempo preciso, e cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições termodinâmicas de não equilíbrio. Na primeira edição de sua monografia, “Flow Injection Analysis”, publicada em 1981, Ruzicka e Hansen definiram FI como um método baseado na injeção da amostra líquida no fluxo contínuo não segmentado de um líquido adequado. A amostra injetada forma uma zona, que é então transportada ao detector, onde o sinal é continuamente registrado. No decorrer do processo, a amostra sofre dispersão na solução carreadora, que atua como diluente da zona injetada, resultando então gradientes de concentração. Em função da existência de gradientes de concentração e da medida ser feita com a zona de amostra em movimento, em relação ao sistema de detecção, um sinal transiente é gerado, considerado uma característica importante de sistemas FI. A medida do sinal pode ser realizada como área de pico ou altura máxima de pico [46,89,90].

A dispersão entre a amostra e o carreador não é um processo exclusivo dos sistemas FI, já que isto ocorre em qualquer procedimento analítico em batelada ou outro método de análise em fluxo. A diferença explícita no processo de dispersão por injeção em fluxo é que este se reproduz. A extensão da dispersão da zona injetada no carreador, em sistemas FI, é determinada por difusão molecular e principalmente por convecção [46]. O melhor modelo aceito para explicar a dispersão da amostra no

carregador é o de fluxo laminar. Quando a amostra é inserida no fluxo carregador, há uma perfeita coalescência entre ambos, desde que as duas soluções sejam aquosas, promovendo então a dispersão da zona injetada [87].

### 2.7.2. Sistema FI

Um sistema FI é constituído basicamente de um dispositivo para a propulsão dos fluidos, um dispositivo para a introdução de alíquotas reproduzíveis da solução amostra no sistema de fluxo, e um sistema de detecção para medir o sinal analítico em função da sua concentração [89,91].

### 2.7.3. Injetores

O injetor é o dispositivo fundamental do sistema FI, pois a introdução reproduzível de uma alíquota da solução amostra, no fluido carregador, é um dos fatores básicos para garantir bom desempenho nas metodologias que empregam sistemas FI. Além de introduzir a amostra no percurso analítico, o injetor pode ser utilizado para comutar a posição de uma minicoluna, nas etapas de adsorção e dessorção do analito em sistemas de pré-concentração em fluxo [87,92]. A introdução da amostra, no sistema FI, pode ser feita com seringas, injetores proporcionais ou válvulas rotacionais.

**A seringa hipodérmica** foi empregada nos primeiros trabalhos de sistemas FI. Uma alíquota da amostra era inserida no fluxo carregador através deste dispositivo, que perfurava um septo de borracha. O sistema contendo o septo, denominado de injetor, tinha uma vida útil muito curta, devido a vazamentos no septo de borracha após duas ou três dezenas de injeções. Este inconveniente foi superado com injetores que dispensam o uso de agulha [92].

**O injetor proporcional** tem sido muito usado na elaboração de diagramas de fluxo. Além de ser muito versátil, pode ser facilmente construído. Este dispositivo é constituído de três peças de acrílico, sendo duas fixas e uma móvel. A parte central pode ser deslocada em relação às duas laterais. Por meio deste movimento, o injetor coleta a amostra e a insere no percurso analítico. O diagrama de fluxo pode ser criado em função do injetor. O volume de amostra é definido pelo comprimento e diâmetro interno da alça de amostragem. Logo, as dimensões da alça de amostragem são selecionadas em função da concentração do analito na amostra [87,92]. A primeira vantagem de empregar o injetor proporcional foi a maior estabilidade dos sistemas FI, pois a comutação da posição da alça de amostragem não criava transiente de pressão. Também a reprodutibilidade das medidas deixou de depender da habilidade do analista, pois o volume da alíquota injetada era definido pela alça de amostragem.

**As válvulas rotacionais** surgiram como outros dispositivos para inserção da amostra no módulo de análise, sendo a mais comum a válvula de seis vias. Essas válvulas apresentam boa estabilidade em seu funcionamento, porém, apresentam uma configuração fixa, podendo desta forma limitar o projeto do diagrama de fluxo.

Embora apresentem conceitos distintos, os injetores empregados em sistemas FI, desde o início, sempre foram dispositivos compactos, formados por uma única unidade. Atualmente, esta concepção mudou com o uso de componentes discretos, por exemplo, válvulas solenóides de três vias, que para formar um injetor com uma única seção de injeção, são necessárias três delas.

**As válvulas solenóides de três vias** permitem que se altere facilmente o funcionamento do módulo de análise [92]. Estas válvulas possuem dois canais conectados independentemente a um canal comum, por meio da ativação ou desativação de uma bobina solenóide que faz parte do dispositivo. O canal comum é

geralmente considerado como o canal de entrada do fluxo, enquanto os dois canais independentes como os canais de saída do fluxo, o que permite selecionar uma das duas direções distintas do fluxo. Os dois canais de saída são perpendiculares ao canal de entrada e opostos entre si [93].

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. 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 dos analitos. A chama foi de ar e acetileno. As leituras de absorvância foram realizadas conforme os parâmetros operacionais recomendados pelo fabricante. A taxa de aspiração do sistema nebulizador do espectrômetro foi de 6 mL min<sup>-1</sup>. Uma bomba peristáltica da Ismatec - IPC, dotada de 8 canais e provida de tubos de Tygon<sup>®</sup> e Viton<sup>®</sup>, foi utilizada para bombear todas as soluções através da minicoluna, nos sistemas de pré-concentração em fluxo mostrados nas Figuras 4 e 5. O pH das soluções foi ajustado com um pH-metro Mettler Toledo 320. Um injetor proporcional foi empregado no sistema de pré-concentração em fluxo fora de linha, mostrado na Figura 4, para comutar a posição da minicoluna nas etapas de enriquecimento e eluição. Válvulas solenóides de três vias foram utilizadas para selecionar passos de pré-concentração e eluição, conforme mostrado na Figura 5. Os conectores dos sistemas de pré-concentração em fluxo foram feitos de Teflon, na forma de Y. Tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm foram usados nos sistemas em fluxo.

#### 3.2. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água desionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q<sup>®</sup> da Millipore<sup>®</sup> (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 ou álcool etílico.

*Soluções padrão de trabalho* de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) foram preparadas, diariamente, a partir de diluições apropriadas de soluções estoque contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos respectivos analitos (grau absorção atômica, Carlo Erba, Milão, Itália) com água e álcool etílico (Merk, Darmstadt, Alemanha) para padrões aquosos e alcoólicos, respectivamente.

*Soluções de ácido nítrico*, utilizadas como eluente nos sistemas de pré-concentração, foram preparadas pela diluição de ácido nítrico concentrado (Carlo Erba, Milão, Itália) com água.

*Solução tampão ácido acético – acetato* foi preparada pela mistura de soluções de ácido acético  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Carlo Erba, Milão, Itália) e acetato de sódio  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) na razão de 1 : 0,75, respectivamente.

*Solução tampão de Sörensen* ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ ) foi preparada pela mistura das soluções de dihidrogenofosfato de potássio  $0,067 \text{ mol L}^{-1}$  e monohidrogenofosfato de sódio  $0,084 \text{ mol L}^{-1}$  (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) na razão de 1 : 0,02, respectivamente.

*Solução tampão tris(hidroximetil)aminometano*  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (Aldrich, Milwaukee, USA) foi preparada pela dissolução de 0,6 g do reagente em água, sendo o volume final levado a 100 mL.

### 3.3. Preparação do material adsorvente

- A sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) foi preparada conforme o procedimento a seguir: aproximadamente 22 g de pentacloreto de nióbio sublimado foram imersos em 300 mL de  $\text{CCl}_4$ , e 40 mL de etanol seco foram adicionados

lentamente. A mistura resultante foi agitada por 30 min a temperatura ambiente, sob uma atmosfera seca de nitrogênio, até completa dissolução do sal. Quando a evolução de HCl gasoso cessou, 75 g de sílica gel ativada (área superficial específica de  $322 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio dos poros de 6 nm) foram adicionados à solução. A mistura foi submetida ao aquecimento e constante agitação na temperatura de refluxo do solvente, durante 52 h, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a sílica funcionalizada foi filtrada e lavada com  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  anidro, até eliminar todo HCl adsorvido. O material foi então aquecido por 4 h a uma temperatura de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob alto vácuo. Depois disto, a sílica resultante foi imersa em água bidestilada por 5 dias. A sílica modificada com óxido de nióbio(V) foi filtrada, lavada e seca em uma estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . A caracterização da sílica modificada está descrita em detalhes por Denofre et al. [18].

- *A sílica gel funcionalizada com grupos 3(1-imidazolil)propil* foi sintetizada conforme o procedimento descrito na literatura [24]. Inicialmente, a sílica gel foi ativada por refluxo em HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 h. Depois disto, a sílica foi lavada com água desionizada até obter teste negativo para cloreto, usando o método do nitrato de prata. A sílica foi seca em estufa a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  antes da reação. A imobilização da molécula orgânica na superfície da sílica ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa, 2 g de imidazol e 1 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano foram adicionados em um balão de três bocas, contendo tolueno seco. Esta solução foi refluxada por 24 h, produzindo o 3-(imidazolil)propiltrimetoxissilano. Na etapa seguinte, reagiu-se o 3-(imidazolil)propiltrimetoxissilano com 13 g de sílica gel ativada e seca. A mistura ficou sob refluxo em tolueno anidro por mais 24 h. Todo experimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio. A sílica resultante foi lavada com tolueno anidro, acetona, etanol e etanol em água (50% v/v). Secou-se o material sólido a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vácuo.

### 3.4. Procedimento do sistema de pré-concentração FI fora de linha

Inicialmente, a sílica modificada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) foi empregada em um sistema de pré-concentração FI, com detecção fora de linha dos analitos por F AAS. Este sistema de pré-concentração, mostrado na Figura 4, é constituído de uma bomba peristáltica, um injetor proporcional e uma minicoluna de Teflon<sup>®</sup>, com comprimento e diâmetro interno de 53 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 adsorvente. A minicoluna foi acoplada ao injetor na posição vertical. Este dispositivo consiste de uma barra móvel, intercalada entre duas barras fixas. O movimento da barra central permite comutar a posição da minicoluna. As etapas de adsorção e dessorção dos analitos no sistema em fluxo foram controladas por tempo.

Após alguns testes preliminares citados no item 4.1, as variáveis químicas e de fluxo foram otimizadas pelo método univariado, com a finalidade de se obter melhor sensibilidade e precisão. Os analitos cobre(II) e cádmio(II) foram estudados individualmente no sistema em fluxo, e suas concentrações nas soluções de pré-concentração foram 200 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Cada parâmetro selecionado foi usado nos estudos posteriores. A primeira variável otimizada foi o pH da solução de pré-concentração. O controle de pH foi feito com os seguintes tampões: ácido acético - acetato para a faixa de pH 2 a 4, Sörensen ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ ) para pH de 5 - 7, e tris(hidroximetil)aminometano ( $\text{HOCH}_2$ )<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> para o intervalo de pH 8 a 10. Foram adicionados 2,5 mL da solução tampão na solução de pré-concentração contendo o analito. O pH foi ajustado com uma solução de HCl ou NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, sendo o volume final de 50 mL.



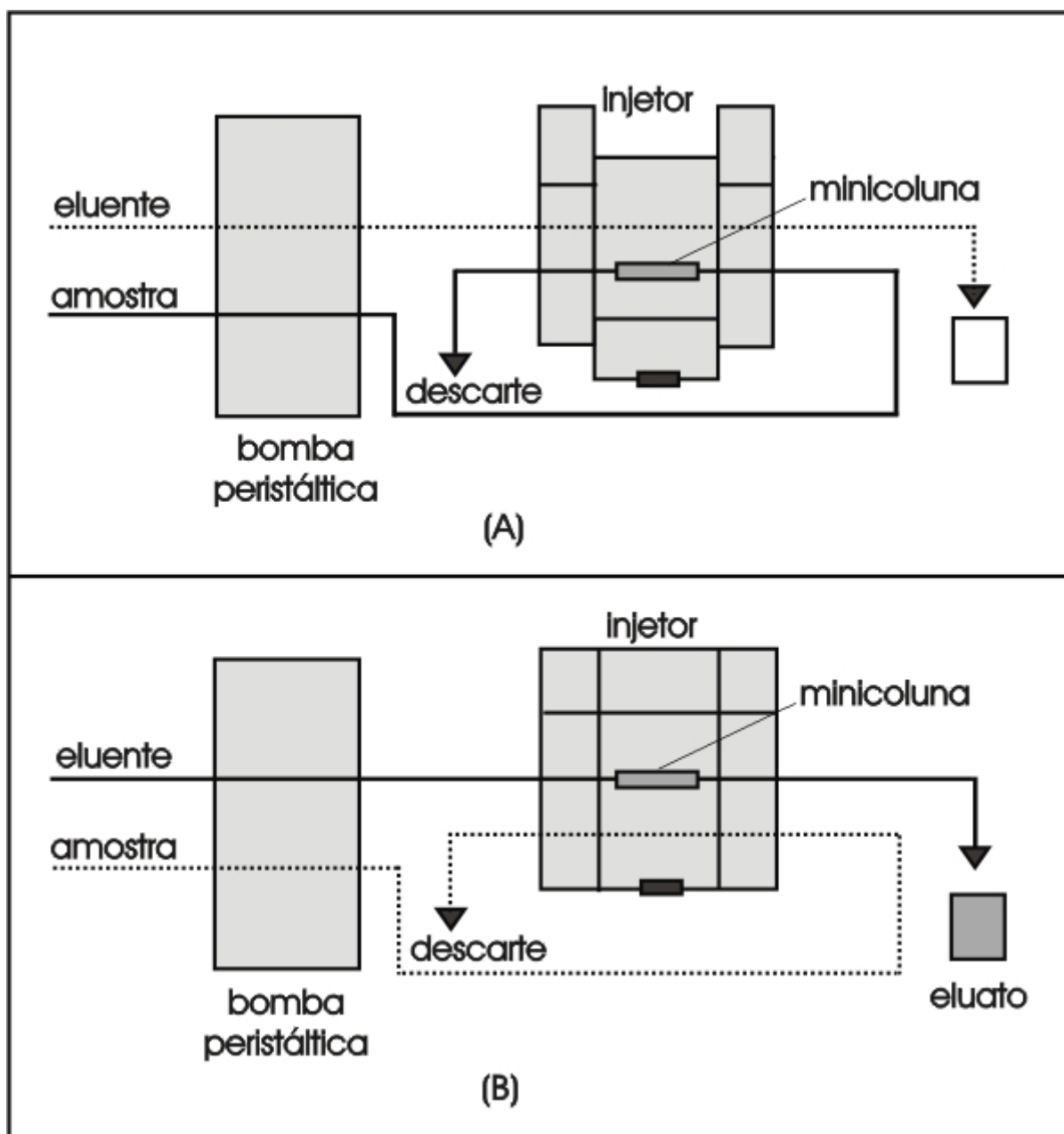


Figura 4 - Sistema de pré-concentração em fluxo com detecção fora de linha dos analitos por F AAS. (A): sistema na etapa de pré-concentração e (B): sistema na etapa de eluição.

No estágio de pré-concentração (Figura 4A), o injetor ficou na posição de amostragem. Um volume de 10 mL da solução padrão de trabalho foi continuamente bombeado através da minicoluna, com uma vazão de  $3,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Nesta etapa, o analito foi retido pelos sítios ativos do material extrator, sendo o efluente descartado. Durante este procedimento, não houve fluxo do eluente.

Na etapa de eluição (Figura 4B), deslocou-se a parte móvel do injetor para a posição de eluição. O analito foi eluído com 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  em uma vazão de 0,7  $\text{mL min}^{-1}$ . O fluxo do eluente passou pela minicoluna no sentido oposto ao fluxo da solução amostra, minimizando a dispersão do analito no eluente. O eluato foi coletado em um pequeno frasco de vidro e posteriormente analisado fora de linha por F AAS. Após a etapa de eluição, a minicoluna foi regenerada pela passagem de uma solução de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  com uma vazão de 1,9  $\text{mL min}^{-1}$ , por um período de 2 min. Durante os procedimentos descritos acima, evitou-se a entrada de ar no sistema de pré-concentração. Para a determinação dos analitos, o eluato foi aspirado diretamente para o sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. Todas as análises foram realizadas em triplicata. A leitura do sinal analítico foi realizada como área de pico.

### **3.5. Procedimento do sistema de pré-concentração FI em linha**

A sílica inorganofuncionalizada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) foi aplicada em um sistema de pré-concentração automatizado, similar ao sistema de pré-concentração desenvolvido por Ferreira et al. [10]. O módulo de análise é composto de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma minicoluna de Teflon<sup>®</sup>, preenchida com 100 mg do material adsorvente, que foi acoplada ao espectrômetro de absorção atômica com chama, conforme mostra a Figura 5. A minicoluna, com 55 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi preenchida em ambas extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda da sílica modificada. A eficiência da minicoluna foi estável durante todos os experimentos. As quatro válvulas solenóides de três vias foram acionadas por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5. As etapas de adsorção e dessorção dos analitos, no sistema de pré-concentração em linha, foram controladas por tempo.

O sistema de pré-concentração em linha foi otimizado pelo método univariado, com a finalidade de determinar as condições químicas e de fluxo ótimas para os analitos determinados. Na etapa de adsorção do analito pelo material adsorvente contido na minicoluna (Figura 5A), a válvula  $V_1$  foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. Um volume de 10 mL da solução contendo 100, 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), respectivamente, foi continuamente injetado no sistema de pré-concentração em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ . Esta solução fluiu através da válvula  $V_1$ , minicoluna e válvula  $V_2$ , respectivamente, sendo o efluente descartado. Neste estágio, ocorre a troca iônica na minicoluna e o eluente, uma solução de  $\text{HNO}_3$ , é bombeada para o seu próprio frasco através da linha de retorno. O volume da solução pré-concentrada foi proporcional à vazão de bombeamento e ao tempo de acionamento da válvula  $V_1$ .

Na etapa de dessorção do analito ligado aos sítios ativos do material extrator (Figura 5B), a válvula  $V_1$  foi desligada e as válvulas  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  foram acionadas pelo programa do computador. O eluente, uma solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , percolou pelas válvulas  $V_2$ ,  $V_3$  e minicoluna, respectivamente, em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ . O eluato, que é o eluente mais o analito, ao passar pela válvula  $V_4$ , foi introduzido diretamente no sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. O fluxo do eluente passou pela minicoluna no sentido inverso ao fluxo da solução amostra. As leituras dos sinais analíticos foram realizadas como área de pico. Como a linha de base aumentava com o decorrer do tempo, a leitura do branco era realizada após cada replicata ser medida. Todas as análises foram feitas em triplicata e a otimização para cada metal foi realizada separadamente.

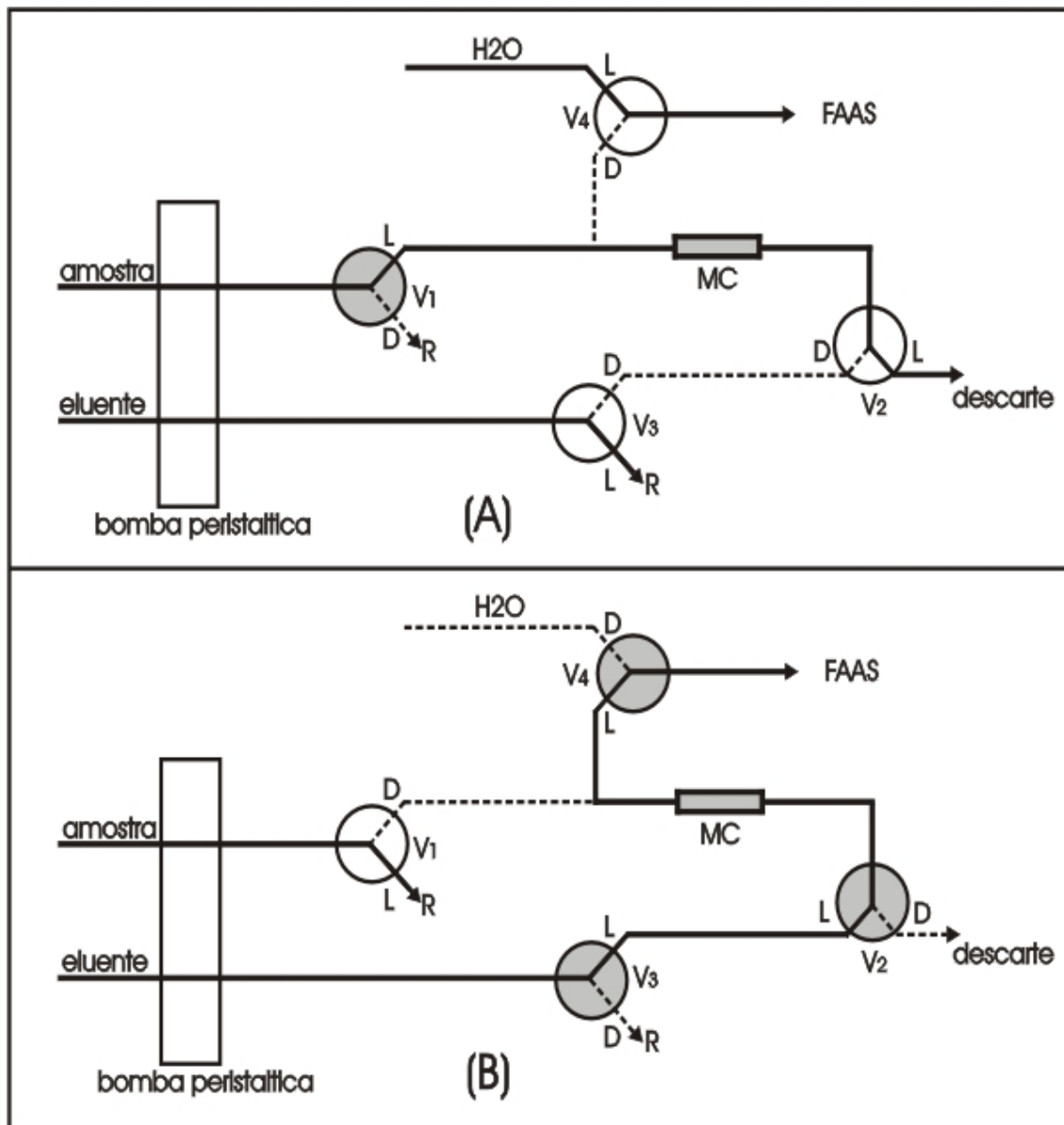


Figura 5 - Sistema de pré-concentração em linha. (A): etapa de pré-concentração e (B): etapa de eluição. V: válvula, L: via aberta, D: via fechada, MC: minicoluna contendo o adsorvente, R: retorno do fluxo da amostra ou eluyente. Círculo hachurado: válvula ligada e círculo em branco: válvula desligada.

### 3.6. Procedimentos para construir a curva de calibração sem pré-concentração

Neste trabalho foram investigados quatro procedimentos para a obtenção das curvas de calibração sem pré-concentração, pois alguns trabalhos da literatura não deixam bem evidente o modo como a curva de calibração, sem a pré-concentração do analito, foi construída. Os fatores de enriquecimento, contidos na Tabela 16 do item

4.4.4, foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos abaixo para a construção da curva de calibração sem pré-concentração.

1- Foi usado o sistema de pré-concentração em linha, no qual a minicoluna foi substituída por um injetor proporcional com alça de amostragem. Neste procedimento, foram investigadas duas alças de amostragem com diâmetros internos diferentes:

(a) um tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm e 800 mm de comprimento;

(b) um tubo de Tygon<sup>®</sup>, com aproximadamente 3 mm de diâmetro interno e 90 mm de comprimento. Nas extremidades do tubo de Tygon<sup>®</sup> foram conectados um tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm e 40 mm de comprimento. A conexão entre o tubo de Tygon<sup>®</sup> e o tubo de polietileno foi feita com um pedaço de tubo de Tygon<sup>®</sup> com diâmetro interno menor.

2- Foi realizada aspiração direta de 415  $\mu\text{L}$  da solução concentrada do analito, contida em um pequeno frasco de vidro, para o sistema nebulizador-queimador do espectrômetro de absorção atômica com chama.

3- Foram injetados 415  $\mu\text{L}$  da solução concentrada do analito, através de uma micropipeta, para um pequeno copo de teflon, conectado ao tubo de Teflon<sup>®</sup> que aspira a amostra para o sistema nebulizador do espectrômetro.

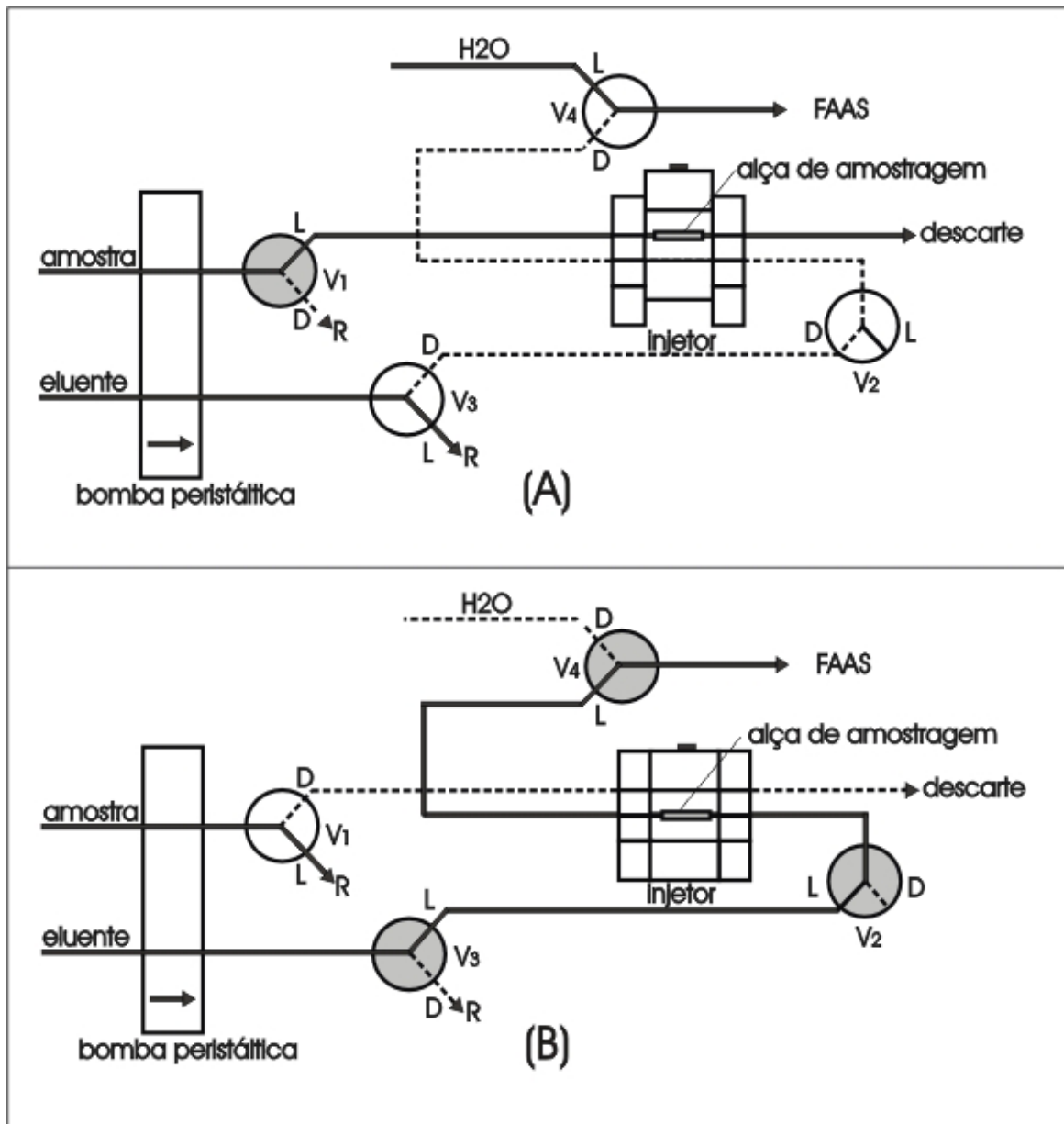


Figura 6 - Sistema em linha usado para construir a curva de calibração sem pré-concentração. (A): injetor na posição de preenchimento da alça. (B): injetor na posição de eluição. V<sub>1-4</sub>: válvulas solenóides, L: via aberta, D: via fechada, R: fluxo de retorno. Círculo hachurado e branco: válvula ligada e desligada, respectivamente.

Conforme mostra a Figura 6A, a alça de amostragem foi preenchida com uma solução concentrada do analito. Nesta etapa, a válvula V<sub>1</sub> foi acionada por um período de 15 s, para assegurar preenchimento total da alça de amostragem. O excesso da solução concentrada foi descartado. O volume desta alça (415  $\mu\text{L}$ ) foi calculado levando-se em consideração a vazão de eluição (5  $\text{mL min}^{-1}$ ) e o tempo (5 s) que o

sinal transiente foi produzido pelo sistema de pré-concentração em linha, mostrado na Figura 5. Para introduzir a solução concentrada no sistema nebulizador-combustor do espectrômetro (Figura 6B), a válvula  $V_1$  foi desligada e o injetor foi comutado para a posição de eluição. As válvulas  $V_{2-4}$  foram então acionadas e uma solução de  $\text{HNO}_3$ , na mesma concentração daquela otimizada pelo sistema de pré-concentração em linha proposto, foi bombeada através da alça de amostragem, carregando a solução concentrada do analito até a chama. As leituras dos sinais analíticos em área de pico ou em altura de pico foram realizadas em triplicata.

### **3.6.1. Procedimento para obter a recuperação do analito**

Foi investigada a recuperação do analito cobre(II) pelo sistema de pré-concentração em linha mostrado na Figura 5, com objetivo de examinar os fatores de recuperação e enriquecimento apresentados na Tabela 16 do item 4.4.4. Para obtenção da recuperação do analito, foram construídas duas curvas de calibração, com e sem a pré-concentração do analito. A curva de calibração com pré-concentração foi obtida, utilizando as variáveis otimizadas do sistema de pré-concentração em linha e um tempo de pré-concentração de 90 s. Após a etapa de pré-concentração no sistema em fluxo, o analito foi eluído fora de linha com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  durante 15 s, que foi o tempo usado para a leitura do sinal analítico gerado pelo sistema de pré-concentração em linha. O eluato foi coletado em um pequeno frasco de vidro, e posteriormente aspirado pelo sistema nebulizador do espectrômetro. Para construir a curva de calibração sem pré-concentração, a solução concentrada do analito também foi introduzida em pequeno frasco de vidro, utilizando uma micropipeta. Em seguida a mesma foi aspirada pelo sistema nebulizador do espectrômetro. A leitura do sinal de absorvância foi realizada como área de pico.

Em todo procedimento dos itens 3.5, 3.6 e 3.6.1, os volumes da alça de amostragem, da solução pré-concentrada e do eluato, e a calibração das vidrarias volumétricas e das micropipetas foram monitorados, com a finalidade de minimizar erros sistemáticos. Os volumes foram monitorados através de uma balança analítica, usando água desionizada para a calibração e cálculo dos volumes. Todas as medidas dos sinais foram feitas em triplicata. As curvas de calibração, com e sem pré-concentração, foram construídas usando a mesma massa do analito, isto é, a massa de cobre(II), presente no volume da solução pré-concentrada, foi igual àquela contida no volume da solução concentrada sem a etapa de enriquecimento.

### **3.7. Pré-tratamento das amostras de água**

As amostras reais analisadas foram água potável e água da Lagoa do Peri e da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC, Brasil. A água potável foi coletada no próprio laboratório de trabalho. As amostras de água foram previamente filtradas antes da análise, através de uma membrana de celulose (Millipore) com tamanho de poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Uma alíquota da solução amostra e 5 mL da solução tampão foram transferidos para um béquer. O pH da solução amostra foi ajustado para o valor otimizado com uma solução de NaOH ou HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A solução resultante foi diluída até o volume requerido em balão volumétrico de 100 mL com a própria matriz.

### **3.8. Pré-tratamento do material certificado**

A exatidão das metodologias propostas foi investigada pela determinação de cobre(II) e cádmio(II) em tecido de ostra - Material de Referência Padrão 1566a do NIST (National Institute of Standard and Technology, USA). Para sua decomposição, aproximadamente 0,5 g do material foi tratado com 6 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) e 1 mL de



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) no forno de microondas (Milestone), conforme o programa do manual do equipamento. Depois da digestão da amostra certificada, a solução resultante foi diluída até o volume requerido em balão volumétrico de 100 mL. Uma alíquota de 10 e 50 mL para cobre(II) e cádmio(II), respectivamente, foi transferida para um béquer. O pH da solução foi neutralizado com NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>. No béquer contendo o material certificado digerido, foram adicionados 5 mL da solução tampão e o pH foi ajustado conforme o valor otimizado. Completou-se o volume da solução com água desionizada em balão volumétrico de 100 mL.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Aplicação de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ em um sistema de pré-concentração FI para determinação fora de linha de $\text{Cu(II)}$ e $\text{Cd(II)}$ em matrizes aquosas por F AAS

A sílica quimicamente modificada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) foi aplicada como material adsorvente em um sistema de pré-concentração FI, mostrado na Figura 4. Os metais cobre(II) e cádmio(II) presentes em amostras de água, após o estágio de pré-concentração, foram determinados fora de linha por F AAS. Inicialmente, antes da otimização dos parâmetros químicos e de fluxo do sistema de pré-concentração, testes preliminares foram realizados como o estudo prévio da concentração, volume e vazão das soluções de trabalho e eluente, com a finalidade de fixar os parâmetros iniciais.

#### 4.1.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo

As variáveis químicas e de fluxo foram estudadas conforme o procedimento descrito no item 3.4. A primeira variável otimizada foi o pH da solução amostra, e a faixa de pH estudada foi de 2 - 10. De acordo com os resultados obtidos na Figura 7, os sinais analíticos para cobre(II) foram máximos em pH 4 a 10, e não há nenhuma diferença significativa entre eles. Portanto, este analito poderia ser pré-concentrado nesta faixa de pH. O pH 5 foi selecionado, pois neste pH o desvio padrão relativo (RSD) foi menor, ou seja, 0,7%. Em pH menor do que 4, o sinal de cobre(II) diminuiu expressivamente. Isto provavelmente significa que a concentração dos íons hidrônio é suficientemente alta, para competir com os íons cobre(II) pelos sítios ativos do material adsorvente. O cádmio(II) apresentou sensibilidade maior em pH 5 e 6. Este analito foi mais seletivo do que o cobre(II) em relação ao pH da solução. O pH ótimo foi 5, que resultou maior sensibilidade. Em pH menor do que 5, o sinal de cádmio(II) também decresceu rapidamente, conforme já discutido para o analito cobre(II).

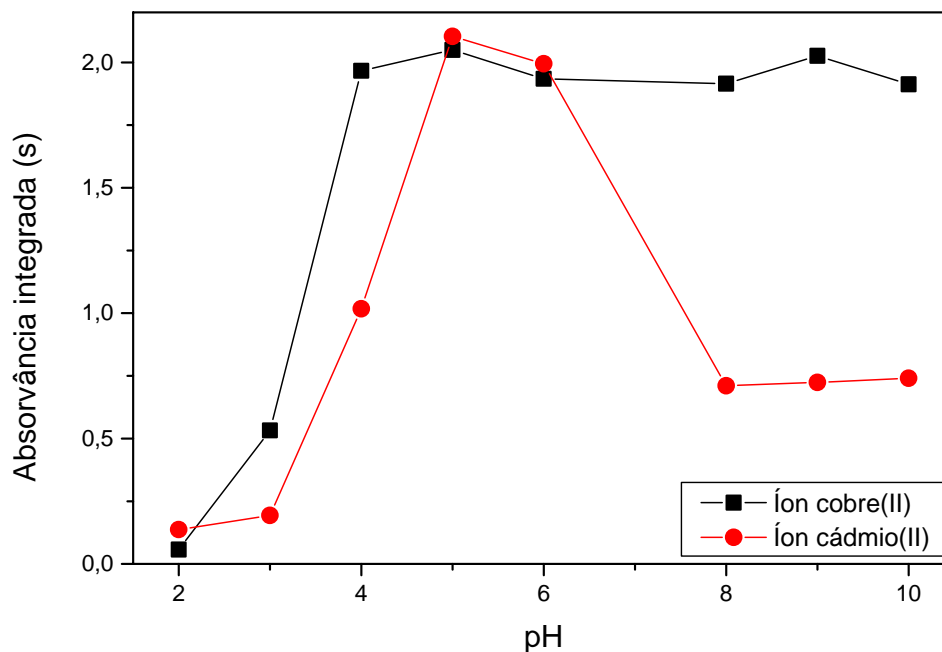


Figura 7 - Efeito do pH na adsorção de soluções contendo  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de  $3,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3 2 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ .

Segundo a Figura 7, em pH acima de 6, o sinal analítico de cádmio(II) diminuiu de forma significativa, tendo um comportamento diferente em relação ao íon cobre(II). Foi então realizado um estudo na faixa de pH de 5 a 10, sem e com adição de tampão nas soluções de pré-concentração, com o objetivo de averiguar se a diminuição do sinal foi devido ao tampão usado ou à hidrólise do analito. O controle do pH, sem adição da solução tampão, foi realizado com uma solução de  $\text{NaOH } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . O resultado deste estudo é mostrado na Figura 8. Logo, a diminuição do sinal de cádmio(II) foi dependente do pH e não do tampão empregado, que poderia reagir com o analito formando um complexo. A redução do sinal foi similar tanto na presença quanto na ausência da solução tampão. Pode-se então atribuir a hidrólise do analito como responsável pela diminuição do sinal analítico.

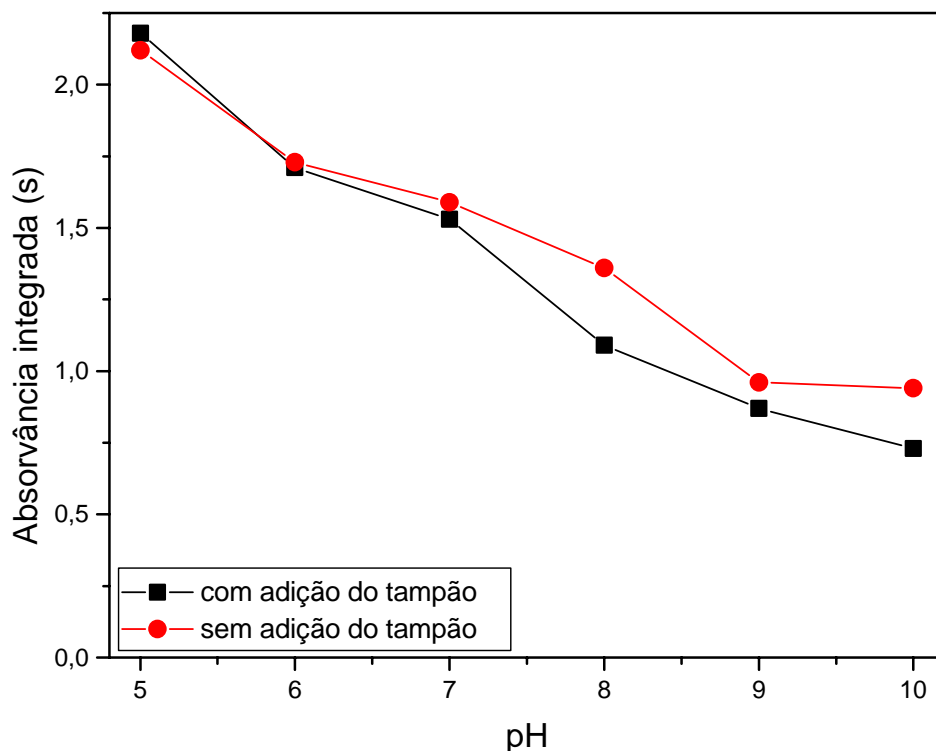


Figura 8 - Estudo do comportamento do sinal analítico de cádmio(II) em relação ao pH da solução de pré-concentração, sem e com adição do tampão. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de 3,2 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 500 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

O efeito da vazão da solução amostra na pré-concentração de cobre(II) e cádmio(II) foi estudado. A faixa de vazão investigada foi de 1,35 - 6,72 mL min<sup>-1</sup>. Analisando a Figura 9, o sinal de absorvância do cobre(II) diminuiu em vazões acima de 2 mL min<sup>-1</sup>, e para o cádmio(II), em vazões acima de 3,2 mL min<sup>-1</sup>, pois o aumento da vazão da solução amostra diminuiu o tempo de contato dos íons metálicos com os sítios ativos da sílica modificada. Como a redução do sinal analítico para ambos metais não foi tão expressiva, uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup> foi selecionada, que permitiu o uso de volumes maiores em um determinado tempo, proporcionando assim a obtenção de fatores de enriquecimento mais altos. Nesta vazão foram obtidos RSD de 2,2 e 1,9% para cobre(II) e cádmio(II), respectivamente.

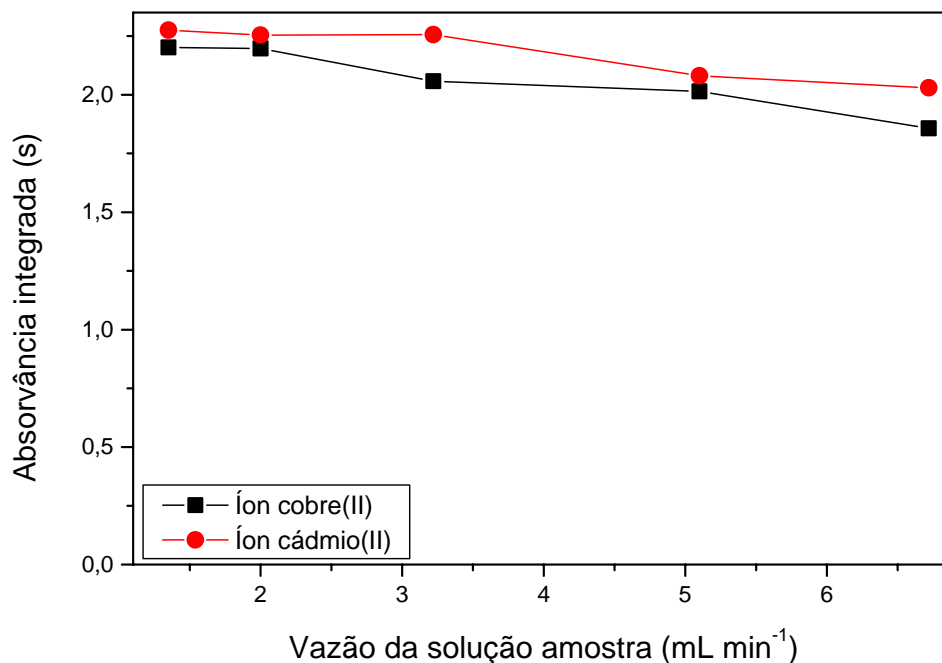


Figura 9 - Efeito da vazão da amostra na pré-concentração de soluções contendo  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados. Os analitos foram eluídos com  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ .

A dessorção dos analitos retidos na minicoluna de pré-concentração foi investigada. A concentração do eluente, uma solução de ácido nítrico, foi estudada na faixa de  $0,25 - 3 \text{ mol L}^{-1}$ . De acordo com a Figura 10, pode-se observar que não há diferença significativa entre os sinais analíticos do cobre(II) até uma concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . O sinal máximo de cobre(II) ocorreu na concentração de  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Porém, uma concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$  foi selecionada, porque uma concentração maior do que  $2 \text{ mol L}^{-1}$  poderia danificar os tubos de Tygon<sup>®</sup>, conforme recomendação do fabricante. A diferença entre os sinais de absorvância do cádmio(II) é insignificante, indicando que o processo de dessorção, deste analito, é praticamente independente da concentração do eluente na faixa estudada. Uma concentração de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhida, que

resultou RSD menor, ou seja, 0,4%. A minicoluna foi sempre regenerada pela passagem de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  com vazão de 1,9  $\text{mL min}^{-1}$  durante 2 min.

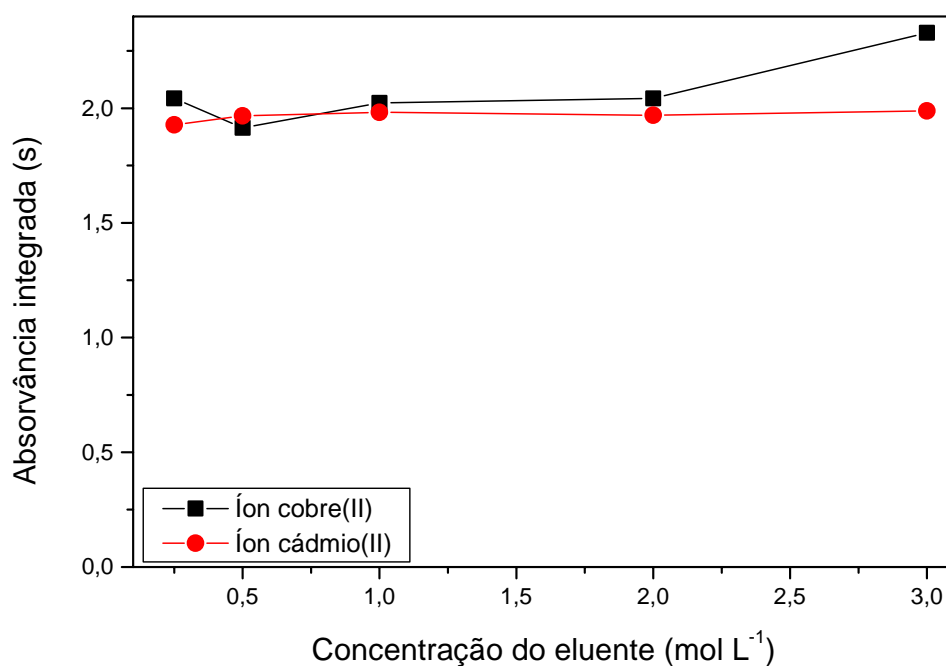


Figura 10 - Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na dessorção do analitos retidos na minicoluna de pré-concentração. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1  $\text{mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  em uma vazão de 0,7  $\text{mL min}^{-1}$ .

A vazão do eluente, uma solução de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , foi estudada na faixa de 0,7 - 5,0  $\text{mL min}^{-1}$ . Como pode ser visto na Figura 11, os sinais analíticos de cobre(II) e cádmio(II) diminuíram com o aumento da vazão do eluente, porém, esta diminuição não foi tão expressiva. Isto indica que a cinética de dessorção é relativamente rápida. Uma vazão de 0,7  $\text{mL min}^{-1}$  foi selecionada para eluição dos analitos, pois nesta vazão o sinal analítico foi maior para ambos metais. Os valores de RSD foram de 0,8 e 0,7% para cobre(II) e cádmio(II), respectivamente. Vazões menores do que 0,7  $\text{mL min}^{-1}$  não foram estudadas, pois neste estudo se tinha como objetivo diminuir o tempo de análise.

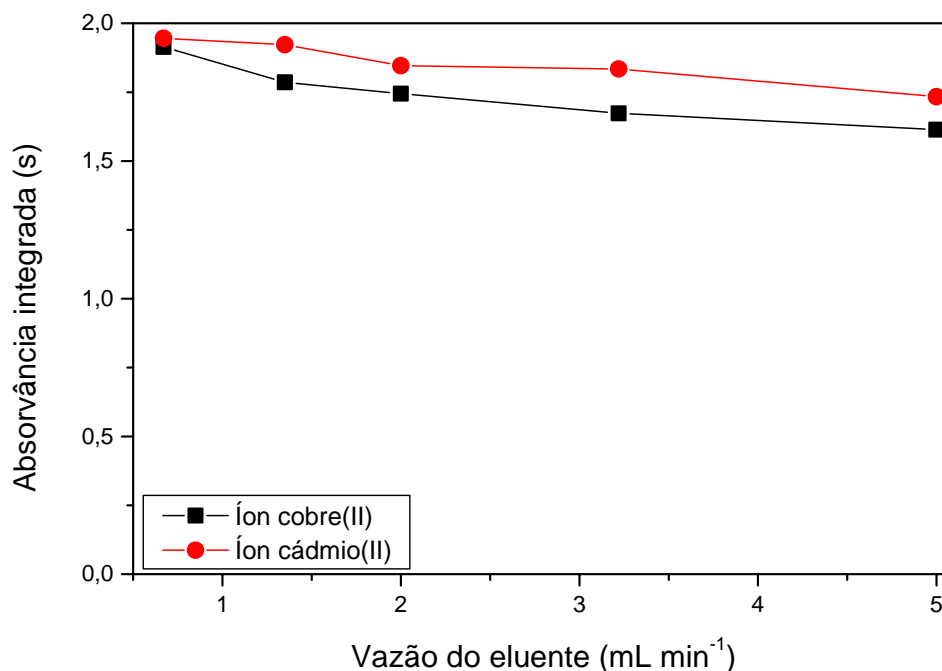


Figura 11 - Efeito da vazão de HNO<sub>3</sub> na eluição dos analitos na minicoluna. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 500 μL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>.

O efeito do volume de eluente, para a dessorção dos analitos na minicoluna, foi também estudado na faixa de 100 - 700 μL. Conforme mostra a Figura 12, o volume ótimo para a eluição do cobre(II) foi 500 μL, pois resultou máximo sinal analítico e RSD igual a 0,8%. Em volume maior do que 500 μL, o sinal praticamente permaneceu constante, significando que 500 μL do eluente é suficiente para a dessorção completa do analito cobre(II). Para cádmio(II), uma sensibilidade maior foi obtida com um volume de 700 μL de HNO<sub>3</sub>. Para diminuir o tempo de análise, um volume de 500 μL foi selecionado. Neste volume, foi possível obter ainda um bom sinal analítico e um RSD de 0,8%. Em volumes menores do que 500 μL de HNO<sub>3</sub>, o sinal de absorvância decresceu muito para ambos analitos, indicando que grande parte do analito permaneceu retido no material extrator.

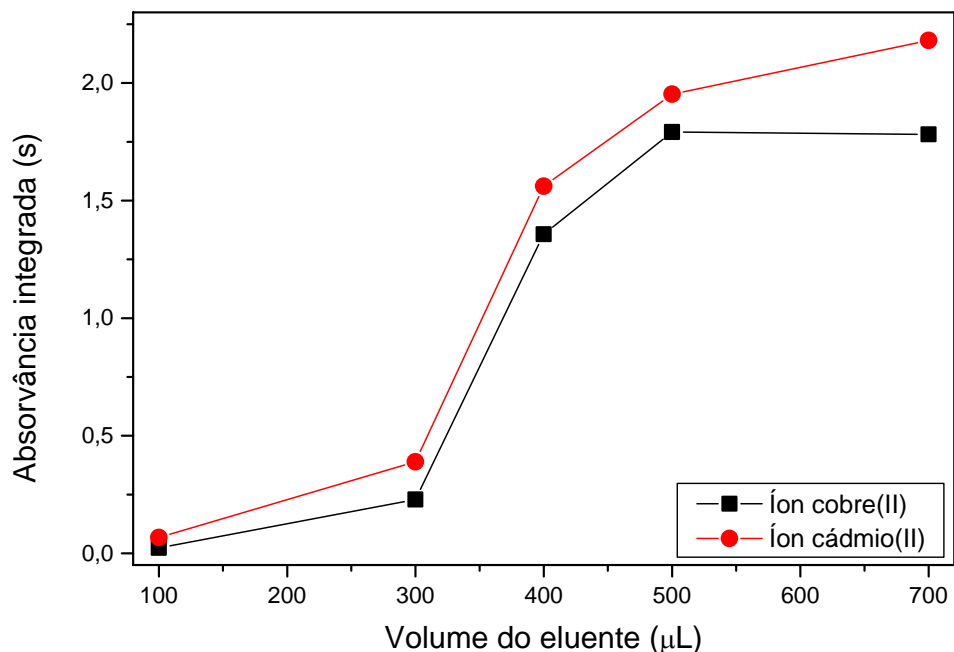


Figura 12 - Efeito do volume de  $\text{HNO}_3$  na eluição dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3 2 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ .

Foi realizado um estudo de saturação do sistema de pré-concentração em fluxo com os íons cobre(II) e cádmio(II), utilizando os parâmetros já otimizados e um tempo de pré-concentração de 2 min. Um volume de 10,2 mL da solução contendo o analito foi pré-concentrado, variando-se a concentração do analito. De acordo com a Figura 13, o sistema de pré-concentração, contendo a minicoluna preenchida com 100 mg da sílica modificada com óxido de nióbio(V), tornou-se saturado para ambos os analitos com uma solução de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ .



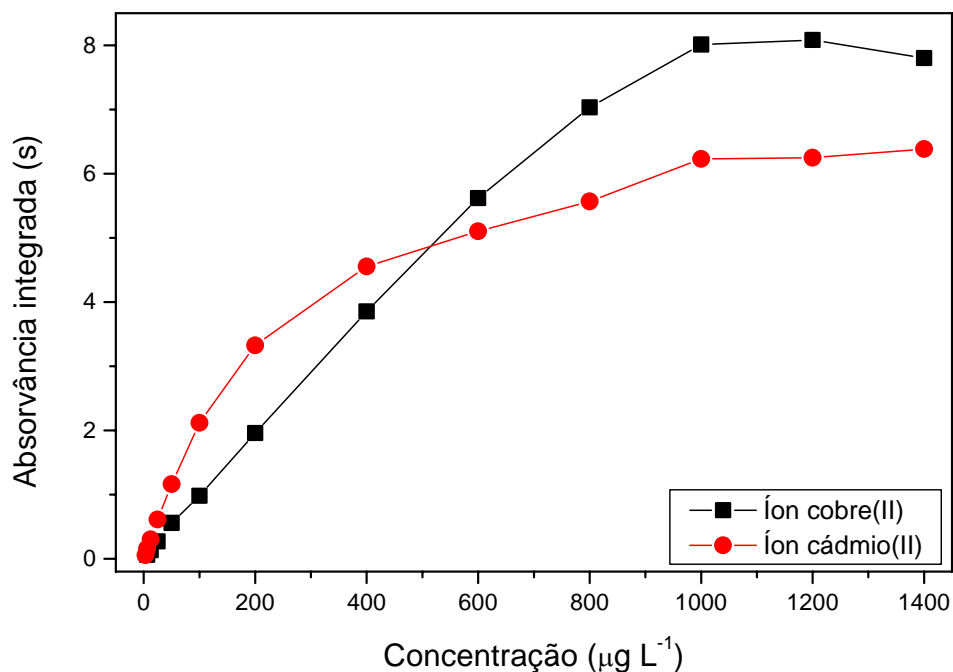


Figura 13 - Estudo da saturação da minicoluna, contendo 100 mg do adsorvente, com os íons cobre(II) e cádmio(II). 10,2 mL da solução de trabalho com pH 5 foram pré-concentrados em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com 500 µL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2. Seletividade do procedimento proposto

A influência de outros íons que poderiam ser adsorvidos sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> foi investigada, com a finalidade de identificar interferências potenciais. A concentração máxima do íon concomitante estudado foi 100 mg L<sup>-1</sup>. A concentração de cobre(II) e cádmio(II) nas soluções de pré-concentração foi 100 µg L<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas em triplica, usando as variáveis otimizadas do sistema em fluxo e um tempo de pré-concentração de 2 min. Foi considerada como interferência a concentração do íon concomitante que alterou o sinal analítico igual ou maior do que 10%. Os resultados deste estudo são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Limite tolerável da concentração do íon concomitante na pré-concentração de uma solução  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) e cádmio(II).

Íon concomitante	Limite de concentração <sup>a</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	Cobre(II)	Cádmio(II)
Na(I)	Não interfere <sup>b</sup>	Não interfere
Hg(II)	Não interfere	Não interfere
Ag(I)	Não interfere	Não interfere
Zn(II)	Não interfere	20
Ca(II)	Não interfere	20
Mg(II)	Não interfere	20
Ba(II)	Não interfere	20
Co(II)	Não interfere	10
Bi(III)	5	10
Al(III)	1	1
Cd(II)	10	-
Cu(II)	-	2

<sup>a</sup> Concentração tolerável de modo a não interferir na pré-concentração do analito.

<sup>b</sup> Não interfere até uma concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  na pré-concentração do analito.

Conforme os resultados contidos na Tabela 3, o sistema de pré-concentração proposto apresentou boa seletividade para a faixa de concentração dos interferentes estudada, pois a concentração, que interferiu na pré-concentração dos analitos, foi muito maior do que aquelas normalmente encontradas em amostras de água potável e águas naturais. O analito cobre(II) sofreu menos interferência do que o cádmio(II).

#### 4.1.3. Parâmetros analíticos de mérito

O sistema de pré-concentração em fluxo fora de linha, mostrado na Figura 4, forneceu curvas de calibração linear na faixa de 6,2 - 600 e 3,1 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para cobre(II) e cádmio(II), respectivamente, usando um tempo de pré-concentração de 2 min (volume de amostra = 10,2 mL). Os gráficos de calibração obtidos com a pré-concentração do analito, sob as condições químicas e de fluxo ótimas, apresentaram as seguintes equações:

Cu(II):  $y = 0,02342 + 0,00969 x$ , no intervalo de 6,2 a 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99938$ );

Cd(II):  $y = 0,06088 + 0,02088 x$ , no intervalo de 3,1 a 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99869$ );

onde  $y$  é a leitura de absorvância como área de pico em s e  $x$  a concentração do analito em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os gráficos de calibração sem a pré-concentração do analito resultaram nas seguintes equações:

Cu(II):  $y = 0,00947 + 0,000554 x$ , no intervalo de 124 a 4000  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99985$ );

Cd(II):  $y = 0,06399 + 0,00105 x$ , no intervalo de 62 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99899$ ).

Os principais parâmetros analíticos de mérito, apresentados na Tabela 4, foram obtidos utilizando-se as variáveis otimizadas do sistema em fluxo e um tempo de pré-concentração de 2 min. O fator de enriquecimento experimental (EF) foi calculado como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração, com e sem a pré-concentração do analito. Os valores de RSD foram obtidos pela pré-concentração de uma solução 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  do analito ( $n=7$ ). O limite de detecção (LD), segundo a recomendação da IUPAC, foi considerado como três vezes o desvio padrão (SD) das

leituras do branco (n=11) dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração com pré-concentração.

Tabela 4 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em fluxo para a determinação fora de linha de cobre(II) e cádmio(II) por F AAS.

Íon Metálico	RSD <sup>a</sup> (%)	LD <sup>b</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	EF <sup>c</sup>	RF <sup>d</sup> (%)
Cu(II)	1,4	1,0	17,3	84,8
Cd(II)	1,4	0,5	19,9	99,4

<sup>a</sup>Desvio padrão relativo; <sup>b</sup>Limite de detecção; <sup>c</sup>Fator de enriquecimento; <sup>d</sup>Fator de recuperação.

#### 4.1.4. Aplicação do procedimento de pré-concentração proposto

As amostras analisadas pelo procedimento proposto foram água potável e água da Lagoa do Peri, Florianópolis, SC, Brasil. Nestas amostras, a concentração do analito estava próxima ao limite de detecção do método, pois os analitos não foram detectáveis pelo sistema de pré-concentração. O tempo de pré-concentração foi alterado de dois para quatro min, mesmo assim não foi possível obter-se um sinal dentro da faixa de trabalho. Foi então realizado o teste de recuperação e os analitos cobre(II) e cádmio(II) foram determinados em triplicata, com um tempo de pré-concentração de 4 e 2 min, respectivamente. Foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo, e a faixa da curva de calibração empregada foi de 5 - 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para ambos os analitos. Analisando os resultados mostrados na Tabela 5, a metodologia 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, ou seja, de 94,8 - 115,8%.

Tabela 5 - Teste de recuperação do cobre(II) e cádmio(II) em amostras aquosas.

Amostra aquosa	Cu <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	R <sup>a</sup> (%)	Cd <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cd <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	R <sup>a</sup> (%)
Lagoa	10,00	10,68 ± 0,08	106,8	10,00	9,77 ± 0,32	97,7
do	20,00	18,97 ± 0,23	94,8	20,00	19,65 ± 0,53	98,2
Peri	35,00	33,88 ± 0,17	96,8	35,00	33,84 ± 0,58	96,7
Potável	10,00	11,58 ± 0,01	115,8	10,00	11,28 ± 0,38	112,8
	20,00	20,98 ± 0,04	104,9	20,00	21,64 ± 0,39	108,2
	35,00	36,02 ± 0,07	102,9	35,00	35,49 ± 0,50	101,4

<sup>a</sup> Recuperação.

#### 4.1.5. Análise de material certificado

Para avaliar a exatidão da metodologia proposta, foi analisada uma amostra certificada SRM 1643d – Trace Elements in Water, do NIST. Neste procedimento, os parâmetros otimizados do sistema em fluxo e 2 min de pré-concentração foram usados. O material certificado foi analisado em triplicata. Os valores encontrados da concentração de cobre(II) e cádmio(II) estão contidos na Tabela 6. O método apresentou razoável exatidão, pois os valores encontrados estão próximos dos valores certificados.

Tabela 6 - Resultados obtidos da análise de material certificado.

Metal	Valor certificado (µg L <sup>-1</sup> )	Valor encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Cu(II)	20,5 ± 3,8	21,6 ± 1,4	105,4
Cd(II)	6,47 ± 0,37	5,89 ± 0,12	91,0

## 4.2. Aplicação de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ em um sistema de pré-concentração FI em linha para determinação de $\text{Cu(II)}$ , $\text{Cd(II)}$ e $\text{Co(II)}$ em matriz aquosa por F AAS

### 4.2.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo

A sílica gel modificada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ), contida em uma minicoluna, foi utilizada como material extrator para a pré-concentração e a determinação em linha de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) em matrizes aquosas por F AAS. Os parâmetros do sistema de pré-concentração em linha, conforme mostrado na Figura 5, foram otimizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.5. O efeito do pH da solução amostra na resposta de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) foi investigado na faixa de pH 2 - 10. O controle do pH foi feito conforme descrito no item 3.4.

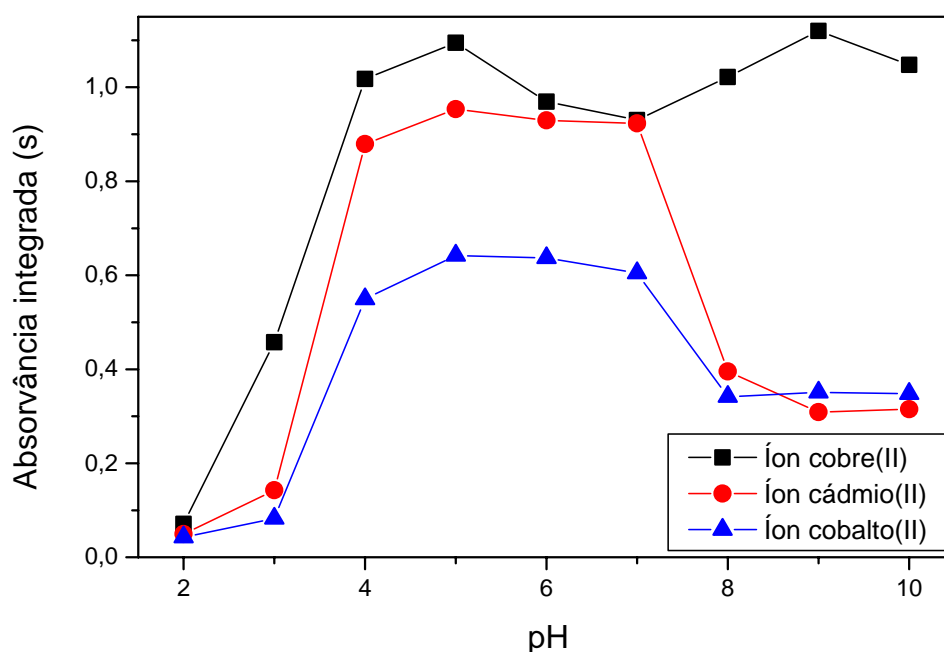


Figura 14 - Efeito do pH na adsorção de soluções contendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II),  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II) e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobalto(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ .

Observando-se os resultados mostrados na Figura 14, a retenção máxima para cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) ocorreu na faixa de pH 4 - 10, 4 - 7 e 4 - 7, respectivamente. Um pH 9 foi selecionado para cobre(II), pois este pH proporcionou maior sensibilidade e melhor precisão. Para cádmio(II) e cobalto(II), o pH ótimo foi 5, que resultou maior sensibilidade e valores de RSD  $\leq 0,5\%$ . Os pHs selecionados foram usados nos trabalhos subseqüentes.

A vazão da amostra na pré-concentração dos analitos foi estudada, a fim de examinar se a interação do analito, com 100 mg do material adsorvente, foi rápida suficiente para sua coleta em linha. Um volume de 10 mL da solução contendo o analito foi injetado no sistema em fluxo, variando-se a vazão de 2,2 a 8,4 mL min<sup>-1</sup>.

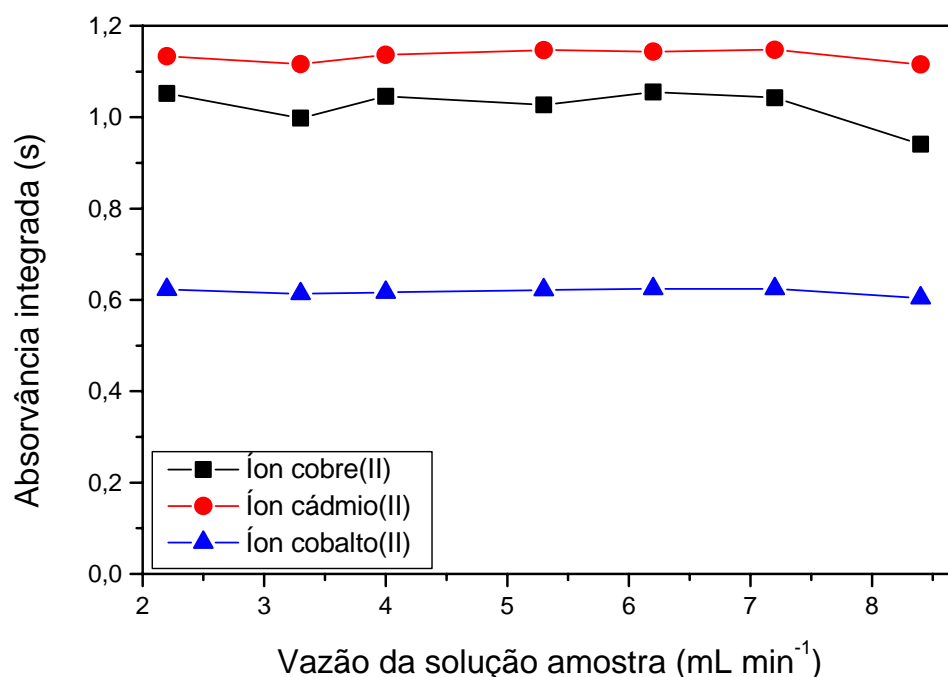


Figura 15 - Efeito da vazão na pré-concentração de soluções contendo 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu(II), 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução de trabalho foram pré-concentrados com pH 9 para Cu<sup>2+</sup> e 5 para Cd<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>. Os analitos foram eluídos com solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 5,1 mL min<sup>-1</sup>.

Como visto na Figura 15, os sinais analíticos praticamente não variaram até vazões de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ , indicando que a cinética de adsorção dos íons cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) é muito rápida. Portanto, uma vazão de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$  foi encontrada para ser adequada para a pré-concentração dos analitos, e foi usada para todos os experimentos posteriores.

Neste trabalho, a dessorção dos analitos retidos na minicoluna foi examinada, utilizando-se como eluente soluções de  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de  $0,05 - 3 \text{ mol L}^{-1}$ . A influência da concentração do eluente sobre o sinal analítico é mostrada na Figura 16.

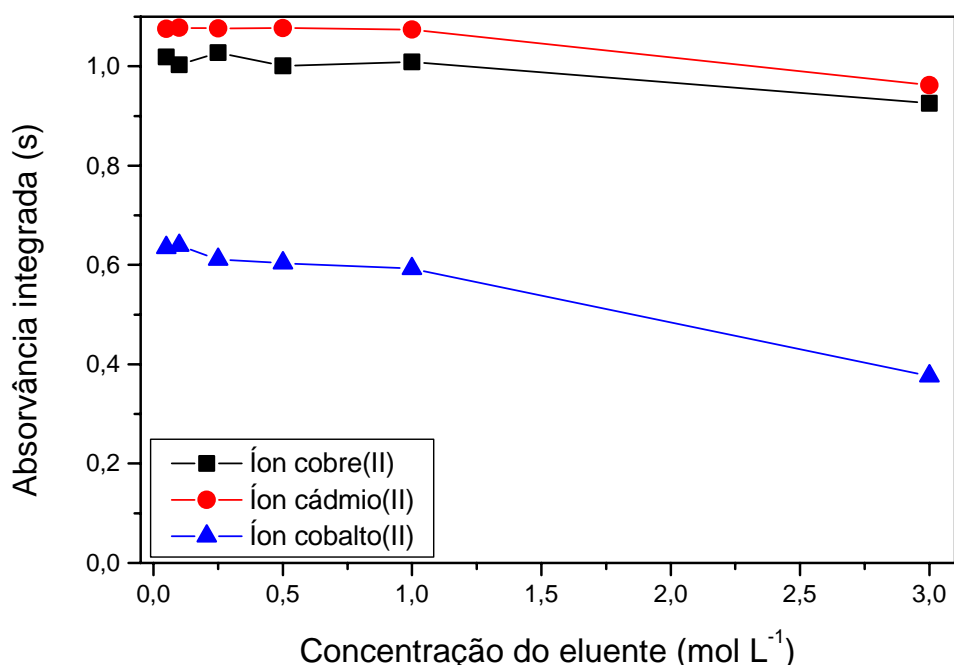


Figura 16 - Efeito da concentração de  $\text{HNO}_3$  na dessorção dos analitos. Adsorvente:  $0,1 \text{ g}$ .  $\text{Cu}^{2+}$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ :  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .  $10 \text{ mL}$  da solução de trabalho com  $\text{pH } 9$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $5$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foram pré-concentrados em uma vazão de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$  em uma vazão de  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ .

Conforme mostra a Figura acima, a sensibilidade foi maior nas concentrações de  $0,05 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os sinais analíticos diminuíram com  $\text{HNO}_3$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  para todos analitos estudados. Uma concentração de  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  foi selecionada para eluição dos metais



de interesse. A minicoluna foi sempre regenerada na etapa de eluição, usando um tempo de eluição de 60 s.

A influência da vazão do eluente, durante a etapa de dessorção dos analitos retidos pelo material extrator, foi analisada. A Figura 17 mostra que os sinais analíticos diminuíram lentamente em vazões crescentes. Em vazões menores do que  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$ , houve um alargamento e deformação do sinal transiente, e este efeito foi considerado na vazão selecionada. Portanto, vazões de 4, 4 e  $5,1 \text{ mL min}^{-1}$  foram selecionadas para eluição de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), respectivamente, sendo empregadas nos demais experimentos. Um tempo de 5 a 6 s foi suficiente para gerar o sinal de absorvância integrada, produzido pelo sistema de pré-concentração em linha. Porém, a leitura do sinal analítico foi fixada em 15 s, por causa do volume morto e da cauda do sinal transiente.

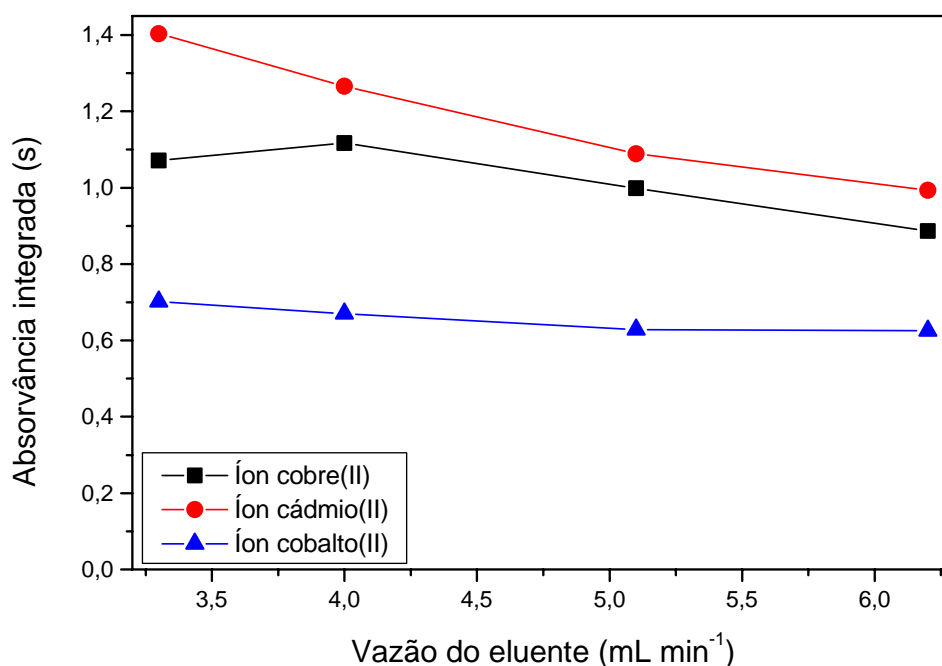


Figura 17 - Efeito da vazão de  $\text{HNO}_3$  na eluição dos analitos retidos na minicoluna. Adsorvente: 0,1 g.  $\text{Cu}^{2+}$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ :  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . 10 mL da solução de trabalho com pH 9 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 5 para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foram pré-concentrados em uma vazão de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Seletividade do procedimento proposto

A influência de íons concomitantes, que poderiam ser adsorvidos na superfície de  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , foi examinada com objetivo de identificar interferências potenciais. O procedimento de pré-concentração em linha proposto foi aplicado usando os parâmetros otimizados, soluções contendo 45, 20 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), respectivamente, e um tempo de pré-concentração de 2 min. As medidas dos sinais analíticos foram realizadas em triplicata, e a concentração máxima do íon concomitante estudado foi 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

Tabela 7 - Níveis de concentração tolerável de cátions concomitantes na pré-concentração de soluções 45, 20 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu(II), Cd(II) e Co(II), respectivamente.

Íon concomitante	Concentração tolerável do íon concomitante ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
	Cobre(II)	Cádmio(II)	Cobalto(II)
K(I)	Não interfere <sup>a</sup>	Não interfere	Não interfere
Hg(II)	Não interfere	Não interfere	Não interfere
Ca(II)	Não interfere	10	2
Mg(II)	Não interfere	10	0,1
Co(II)	Não interfere	5	-
Cd(II)	20	-	5
Zn(II)	20	10	1
Al(III)	1	2	0,5
Fe(III)	1	10	10
Cu(II)	-	5	2

<sup>a</sup> Não causou interferência até uma concentração de 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

Níveis de concentração tolerável - definido como a concentração máxima que pode causar uma variação no sinal menor do que 10%, comparado com o sinal analítico sem o interferente - dos cátions são apresentados na Tabela 7. Os resultados desta Tabela indicam que o íon cobre(II) sofreu menos interferência em relação ao cádmio(II) e cobalto(II). O cobalto(II) foi mais sujeito à interferência do que os demais analitos. Porém, a interferência, da maioria dos elementos estudados, ocorreu somente em concentrações maiores do que aquelas comumente encontradas em amostras de água ambiental.

A influência do eletrólito cloreto de sódio na pré-concentração dos analitos também foi investigada. Neste estudo, foram usados os parâmetros descritos neste item 4.2.2. A concentração de NaCl estudada foi de 0,01 - 1% (m/v).

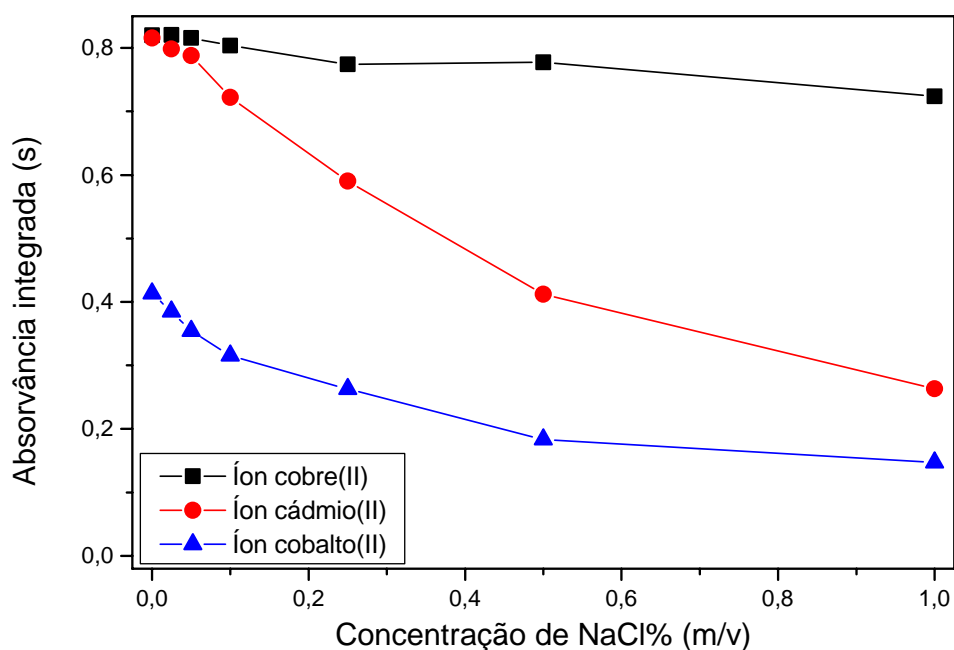


Figura 18 - Efeito da concentração de NaCl na pré-concentração de  $45 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Co}^{2+}$ . Adsorvente: 0,1 g. 14,4 mL da solução analítica foram pré-concentrados em uma vazão de  $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH da amostra e a vazão do eluente foram aqueles otimizados.

Os resultados contidos na Figura 18 mostram que o analito cobre(II) sofreu interferência na concentração de 1%. Na concentração de NaCl 0,1%, o sinal analítico de cádmio(II) foi 11,5% menor, e diminuiu de forma significativa em concentrações maiores. A interferência na pré-concentração de cobalto(II) ocorreu em concentração igual ou maior do que 0,05% de NaCl. De acordo com a Figura 18 e a Tabela 7, pode-se concluir que o íon cobre(II) possui maior afinidade pelos sítios ativos do material adsorvente, pois foi menos sujeito à interferência do que os demais analitos. O cobalto(II) foi o analito que mais sofreu interferência. Portanto, o material extrator apresentou menor afinidade por este cátion.

#### 4.2.3. Parâmetros analíticos de mérito

O sistema de pré-concentração em linha, mostrado na Figura 5, proporcionou curvas de calibração linear na faixa de 5 - 400, 2,5 - 100 e 10 - 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), respectivamente, usando um tempo de pré-concentração de 2 min. Os limites de detecção, a precisão, os fatores de enriquecimento e de recuperação são apresentados na Tabela 8. Estes valores foram obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha proposto, usando as variáveis otimizadas e um tempo de pré-concentração de 2 min. A precisão foi calculada como o RSD para uma solução contendo 15, 10 e 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), respectivamente (n=7).

Os gráficos de calibração obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha apresentaram as seguintes equações:

Cu(II):  $y = 0,01113 + 0,01881 x$ , no intervalo de 5 - 45  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99985$ );

Cd(II):  $y = 0,03797 + 0,04055 x$ , no intervalo de 2,5 - 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99983$ );

Co(II):  $y = 0,01729 + 0,00785 x$ , no intervalo de 10 - 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99721$ ).

Os gráficos de calibração, sem a pré-concentração do analito, foram construídos através do procedimento 1a descrito no item 3.6. O volume da alça de amostragem, segundo a Figura 6, foi de 400  $\mu\text{L}$  para cobre(II) e cádmio(II) e 425  $\mu\text{L}$  para cobalto(II). O volume da alça foi calculado relacionando a vazão do eluente, 4  $\text{mL min}^{-1}$  para cobre(II) e cádmio(II) e 5,1  $\text{mL min}^{-1}$  para cobalto(II), e o tempo que o sinal transiente foi gerado pelo sistema em fluxo, apresentado na Figura 5, que foi 6 s para cobre(II) e cádmio(II) e 5 s para cobalto(II). Estes gráficos forneceram as equações a seguir:

Cu(II):  $y = -0,00084 + 0,00055 x$ , no intervalo de 180 - 1620  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99984$ );

Cd(II):  $y = 0,0252 + 0,00123 x$ , no intervalo de 88,7 - 710  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99984$ );

Co(II):  $y = 0,01518 + 0,0003 x$ , no intervalo de 658,8 - 1976,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99721$ ).

Uma comparação entre os resultados obtidos dos parâmetros analíticos, para o sistema de pré-concentração fora de linha e em linha, é exibida na Tabela 8, que contém os dados do sistema em fluxo fora de linha. De acordo com dados desta Tabela, o sistema em linha apresentou maior sensibilidade para os analitos cobre(II) e cádmio(II), apresentando limites de detecção mais baixos e fatores de enriquecimento mais altos. Além da maior sensibilidade e velocidade analítica, o procedimento de separação e pré-concentração FI em linha, utilizando uma minicoluna, tem sido um método adequado e amplamente usado para análise de metais traço, devido a sua simples operação automatizada e alta reprodutibilidade.

Tabela 8 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha para a determinação de Cu(II), Cd(II) e Co(II) por F AAS.

Sistema em fluxo	Íon metálico	RSD <sup>a</sup> (%)	LD <sup>b</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	EF <sup>c</sup>	RF <sup>d</sup> (%)
Em linha	Cu(II)	1,8	0,4	34,2	95,0
Fora de linha	Cu(II)	1,4	1,0	17,3	84,8
Em linha	Cd(II)	1,6	0,1	33,0	93,0
Fora de linha	Cd(II)	1,4	0,5	19,9	99,4
Em linha	Co(II)	1,4	0,2	26,2	80,0
-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>Desvio padrão relativo; <sup>b</sup>Limite de detecção; <sup>c</sup>Fator de enriquecimento; <sup>d</sup>Fator de recuperação.

#### 4.2.4. Aplicação do procedimento de pré-concentração proposto

A metodologia proposta foi aplicada para análise de água potável e água da Lagoa do Peri, Florianópolis, SC, Brasil. Nestas amostras, a concentração do analito estava próxima ao limite de detecção do método. Com a finalidade de avaliar a exatidão do procedimento de pré-concentração, massas conhecidas do analito foram adicionadas nas amostras de água. Os resultados do teste de recuperação para os íons metálicos, expostos na Tabela 9, foram adquiridos pelo uso das variáveis otimizadas do sistema de pré-concentração em linha e um tempo de pré-concentração de 2 min. As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 9 - Recuperação de cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II) em amostras de água.

Amostra de água	Cu <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Lagoa do Peri	20,00	20,61 ± 0,52	103,0
	30,00	29,75 ± 0,42	99,2
	40,00	40,52 ± 0,43	101,3
Potável	20,00	21,89 ± 0,03	109,4
	30,00	31,09 ± 0,12	103,6
	40,00	40,39 ± 0,50	100,9

Amostra de água	Cd <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cd <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Lagoa do Peri	5,00	5,19 ± 0,12	103,8
	10,00	10,30 ± 0,03	103,0
	20,00	20,06 ± 0,04	100,3
Potável	5,00	5,01 ± 0,06	100,2
	10,00	10,01 ± 0,08	100,1
	20,00	19,27 ± 0,14	96,4

Amostra de água	Co <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Co <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Lagoa do Peri	20,00	15,39 ± 1,04	77,0
	30,00	21,85 ± 0,63	72,8
	50,00	36,53 ± 0,32	73,1
Potável	20,00	12,79 ± 0,34	64,0
	30,00	19,55 ± 0,39	65,2
	50,00	30,77 ± 0,87	61,5

Conforme visto na Tabela 9, a eficiência da metodologia foi boa para cobre(II) e cádmio(II), resultando recuperações na faixa de 96,4 a 109,4%. Portanto, o efeito de matriz foi insignificante para estes dois metais estudados. Os valores de recuperação para o cobalto(II) ficaram entre 61,5 e 77,0%, indicando que este analito sofreu interferência da matriz, e portanto apresentou menor afinidade pela sílica modificada, conforme já discutido no estudo de interferentes. Com a finalidade de melhorar a recuperação deste analito nas amostras analisadas, foram realizados alguns testes como a variação do pH da solução amostra de 4 a 7, e a vazão de pré-concentração de 7 a 4 mL min<sup>-1</sup>. Neste estudo, as soluções amostra e padrão foram enriquecidas com uma determinada massa do analito. Os sinais do padrão e amostra obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha foram comparados entre si. Os resultados deste estudo não apresentaram nenhuma melhora significativa na recuperação do cobalto(II).

#### **4.2.5. Análise de material certificado**

A exatidão do sistema de pré-concentração em linha foi também investigada pela determinação de cobre(II) e cádmio(II) em tecido de ostra - Material de Referência Padrão 1566a do NIST. Para a determinação de cádmio(II), a mesma quantidade de NaOH adicionada na solução do material certificado, para neutralizar o pH desta solução, também foi adicionada nas soluções de calibração, que permitiu minimizar o efeito de matriz. O pré-tratamento do material certificado está exposto no item 3.8. As determinações dos analitos foram realizadas, utilizando-se as variáveis otimizadas do sistema em fluxo e um tempo de pré-concentração de 2 min. As análises foram realizadas em triplicata, e os resultados mostrados na Tabela 10 revelaram que o procedimento proposto apresentou boa exatidão para a determinação de cobre(II) e cádmio(II) por F AAS.



Tabela 10 - Resultados obtidos da análise de material certificado.

Metal	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Cu(II)	$66,3 \pm 4,3$	$68,3 \pm 1,6$	103,0
Cd(II)	$4,15 \pm 0,38$	$4,05 \pm 0,02$	97,6

### **4.3. Aplicação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> em um sistema de pré-concentração FI em linha para determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) em matriz alcoólica por F AAS**

A sílica gel inorganofuncionalizada (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>) foi também empregada no sistema de pré-concentração em linha, mostrado na Figura 5, para a determinação de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) em matrizes alcoólicas por F AAS.

#### **4.3.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo**

As variáveis do sistema em fluxo foram otimizadas segundo o procedimento do item 3.5. 10 mL de uma solução alcoólica contendo 100, 50, 100 e 50 µg L<sup>-1</sup> de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II), respectivamente, foram introduzidos no sistema de pré-concentração. Após o estágio de pré-concentração, a dessorção do analito retido na minicoluna foi realizada com uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, em uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>. Todas as análises foram feitas em triplicata. A leitura do sinal analítico foi realizada como área de pico. Os metais foram estudados separadamente, e cada variável selecionada foi empregada nos experimentos posteriores.

O efeito da vazão da solução amostra, na etapa de adsorção dos analitos, foi estudado, com objetivo de avaliar a cinética de adsorção da sílica quimicamente modificada. Vazões de 2,2 a 8,5 mL min<sup>-1</sup> foram testadas, e de acordo com a Figura 19, os sinais analíticos não variaram de forma significativa até vazões de 7,5 mL min<sup>-1</sup>, indicando que a cinética de adsorção dos íons metálicos pelo material adsorvente é rápida. Uma vazão de 7,5 mL min<sup>-1</sup> foi selecionada para todos os analitos, levando-se em consideração que uma vazão maior proporciona um tempo de análise mais curto, ou seja, uma velocidade analítica maior .

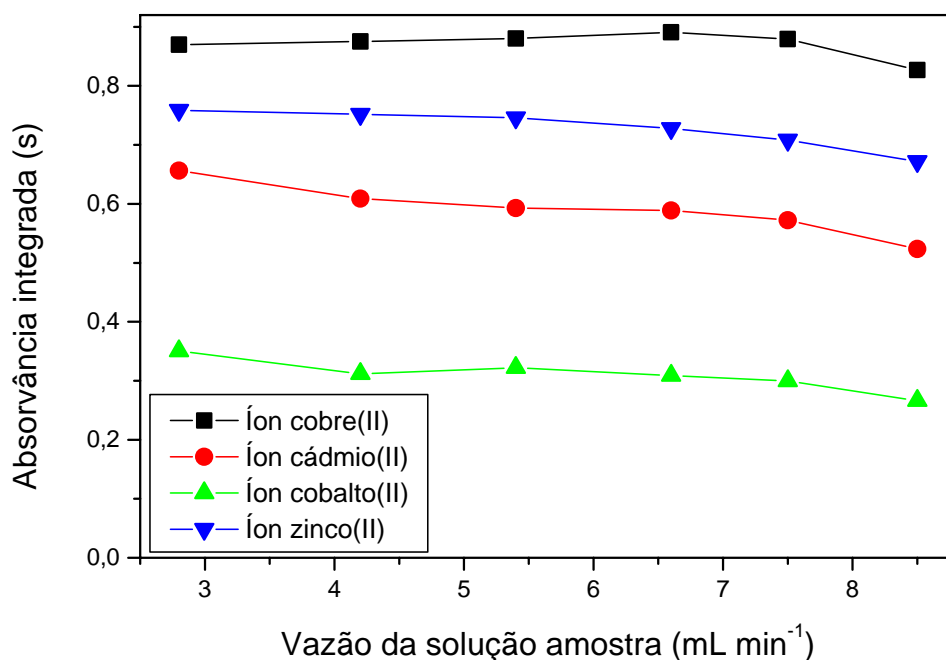


Figura 19 - Efeito da vazão na pré-concentração de soluções etanólicas contendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II),  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio(II),  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobalto(II) e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de zinco(II). Adsorvente: 0,1 g. 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados. Os analitos foram eluídos com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

A dessorção dos analitos retidos pela minicoluna de pré-concentração foi investigada, utilizando soluções de  $\text{HNO}_3$  nas concentrações de  $0,025 - 3 \text{ mol L}^{-1}$ . Conforme mostrado na Figura 20, a sensibilidade foi maior para cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) nas concentrações de  $\text{HNO}_3$   $0,025 - 1$ ;  $0,025 - 0,1$ ;  $0,01 - 0,025$  e  $0,025 - 3 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O sinal de cobalto(II) para  $\text{HNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  não foi mostrado na Figura 20. O valor deste sinal foi aproximadamente o mesmo valor para  $\text{HNO}_3$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração de  $\text{HNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  foi estudada somente para o analito cobalto(II), com a finalidade de averiguar se, uma concentração do eluente menor do que  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  resultaria em maior sensibilidade para este analito. Os sinais analíticos para cobre(II) e zinco(II) praticamente não variaram na faixa de concentração estudada. Porém, os sinais de absorvância integrada para cádmio(II), e

principalmente cobalto(II), diminuíram expressivamente nas concentrações crescentes do eluente. As concentrações selecionadas para eluição de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) foram 0,5; 0,1; 0,025 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. A minicoluna foi sempre regenerada na etapa de eluição, usando um tempo maior de eluição, ou seja, 45 s foi suficiente para a dessorção do metal e limpeza da minicoluna.

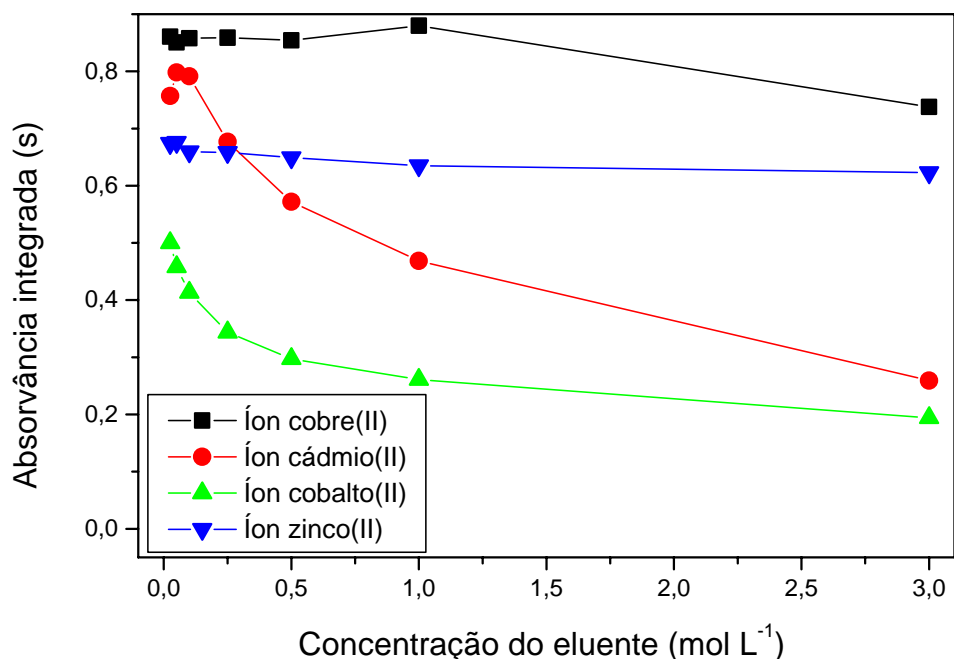


Figura 20 - Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na dessorção dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. Cu(II): 100 µg L<sup>-1</sup>, Cd(II): 50 µg L<sup>-1</sup>, Co(II): 100 µg L<sup>-1</sup>, Zn(II): 50 µg L<sup>-1</sup>. 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,5 mL min<sup>-1</sup>. Os analitos foram eluídos com HNO<sub>3</sub> em uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>.

A influência da vazão do eluente, durante a dessorção dos analitos da minicoluna, foi analisada. Observando-se a Figura 21, os sinais analíticos diminuíram lentamente em vazões crescentes, exceto para cádmio(II), cujo efeito foi mais pronunciado. Em vazões menores do que 5 mL min<sup>-1</sup>, houve um alargamento e deformação do sinal transiente, e isto dificultou a determinação do volume requerido para eluição do analito. Portanto, uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> foi selecionada para todos

os analitos. Nesta vazão, o sinal transiente foi produzido pelo sistema de pré-concentração em aproximadamente 5 a 8 s. Porém, o tempo de leitura do sinal de absorvância, como área de pico, foi fixado em 20 s, devido ao volume morto e à cauda do sinal analítico.

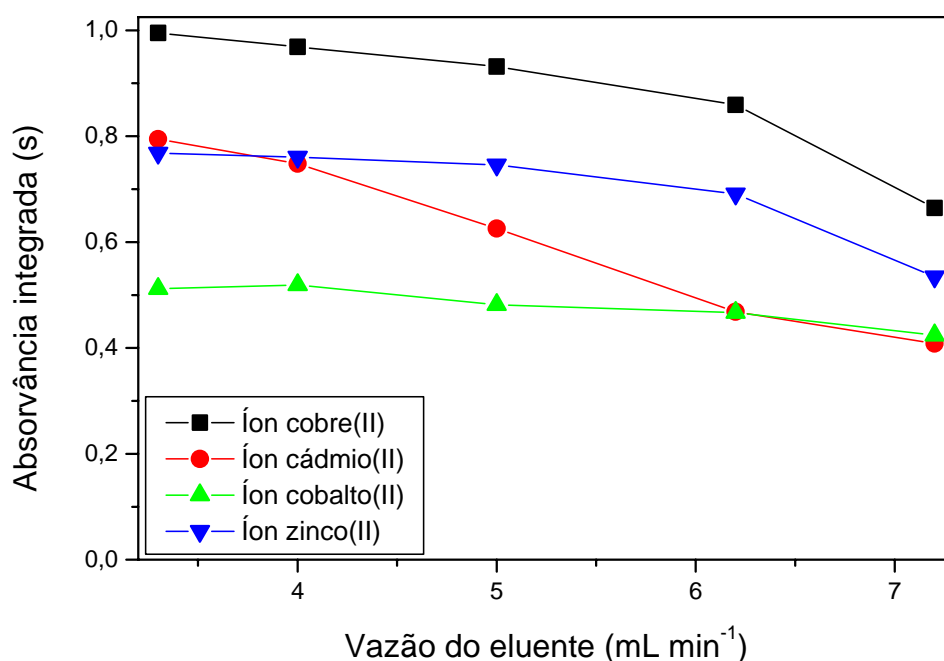


Figura 21 - Efeito da vazão de HNO<sub>3</sub> na eluição dos analitos. Adsorvente: 0,1 g. Cu(II): 100 µg L<sup>-1</sup>, Cd(II): 50 µg L<sup>-1</sup>, Co(II): 100 µg L<sup>-1</sup>, Zn(II): 50 µg L<sup>-1</sup>. 10 mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de 7,5 mL min<sup>-1</sup>. Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) foram eluídos com HNO<sub>3</sub> 0,5; 0,1; 0,025 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.3.2. Parâmetros analíticos de mérito

O sistema de pré-concentração em linha, mostrado na Figura 5, produziu curvas de calibração linear na faixa de 10 - 200 µg L<sup>-1</sup> ( $r = 0,99903$ ), 10 - 100 µg L<sup>-1</sup> ( $r = 0,99558$ ), 20 - 100 µg L<sup>-1</sup> ( $r = 0,99958$ ) e 10 - 200 µg L<sup>-1</sup> ( $r = 0,99785$ ) para cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II), respectivamente, usando as variáveis otimizadas e um tempo de pré-concentração de 2 min.

Os principais parâmetros analíticos de mérito, obtidos com as condições otimizadas do sistema de pré-concentração em linha e um tempo de pré-concentração de 2 min, são apresentadas na tabela 11. Os valores de RSD foram obtidos a partir de uma solução contendo 30, 15, 45 e 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II), respectivamente ( $n = 7$ ).

Tabela 11 - Parâmetros analíticos de mérito obtidos pelo sistema de pré-concentração em linha para a determinação de Cu(II), Cd(II), Co(II) e Zn(II) por F AAS.

Íon metálico	Faixa <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	R <sup>b</sup>	RSD <sup>c</sup> (%)	LD <sup>d</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	EF <sup>e</sup>	RF <sup>f</sup> (%)
Cu(II)	10 - 50	0,99980	1,3	1,4	21,3	69
Cd(II)	10 - 30	0,99674	4,2	0,2	23,1	59
Co(II)	60 - 140	0,99692	1,7	1,4	16,6	74
Zn(II)	10 - 30	0,99741	1,7	1,0	27,5	95

<sup>a</sup>Faixa de trabalho selecionada; <sup>b</sup>Coeficiente de correlação linear; <sup>c</sup>Desvio padrão relativo; <sup>d</sup>Limite de detecção; <sup>e</sup>Fator de enriquecimento; <sup>f</sup>Fator de recuperação.

Os gráficos de calibração, obtidos com o sistema de pré-concentração em fluxo contínuo, apresentaram as seguintes equações:

Cu(II):  $y = 0,00641 + 0,00948 x$ , no intervalo de 10 - 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99980$ );

Cd(II):  $y = -0,06444 + 0,0339 x$ , no intervalo de 10 - 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99674$ );

Co(II):  $y = -0,15175 + 0,00847 x$ , no intervalo de 60 - 140  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99692$ );

Zn(II):  $y = -0,13318 + 0,02704 x$ , no intervalo de 10 - 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99741$ ).

Os gráficos de calibração sem a pré-concentração do analito, obtidos pelo procedimento 1a descrito no item 3.6, originaram as equações no texto abaixo. O

volume da alça de amostragem, conforme mostrado na Figura 6, foi de 420  $\mu\text{L}$  para Cu(II) e Cd(II), 670  $\mu\text{L}$  para Co(II) e 500  $\mu\text{L}$  para Zn(II). O cálculo deste volume foi baseado na vazão do eluente, 5  $\text{mL min}^{-1}$  para todos os analitos, e no tempo que o sinal transiente foi produzido pelo sistema de pré-concentração em linha, que foi 5 s para Cu(II) e Cd(II), 8 s para Co(II) e 6 s para Zn(II).

Cu(II):  $y = 0,01865 + 0,000445 x$ , no intervalo de 309 - 1548  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99996$ );

Cd(II):  $y = 0,04372 + 0,00147 x$ , no intervalo de 387,5 - 1162,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,9994$ );

Co(II):  $y = 0,02499 + 0,000509 x$ , no intervalo de 671 - 2013  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99948$ );

Zn(II):  $y = 0,0579 + 0,000982 x$ , no intervalo de 288 - 865  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $r = 0,99958$ ).

#### 4.3.3. Aplicação do procedimento de pré-concentração proposto

O procedimento de pré-concentração em linha, conforme mostra a Figura 5, foi empregado para a determinação de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) em álcool combustível. As amostras foram coletadas em cinco postos de gasolina da cidade de Florianópolis, SC, Brasil. Para os analitos cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), a concentração desses metais, em todas as amostras de álcool combustível analisadas, estava abaixo da faixa linear de trabalho. Com objetivo de avaliar a exatidão da metodologia proposta, foi realizado o teste de recuperação. As amostras foram previamente filtradas antes da análise. As análises foram realizadas em triplicata, utilizando os parâmetros otimizados do sistema em fluxo contínuo e um tempo de pré-concentração de 1 min.

Inicialmente, a recuperação dos analitos adicionados nas amostras de álcool combustível não foi eficiente. Com a finalidade de minimizar o efeito de matriz, foi realizado um estudo para os metais cobre(II) e cádmio(II), adicionando-se 0,5 a 10% de

água desionizada nas soluções padrão e amostra. Estas soluções foram enriquecidas com uma determinada massa de cobre(II) e cádmio(II), de modo que as concentrações destes analitos foram  $100$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Os sinais das soluções padrão e amostra foram subtraídos dos seus respectivos brancos. O comportamento dos sinais analíticos de cobre(II) e cádmio(II) é mostrado na Figura 22.

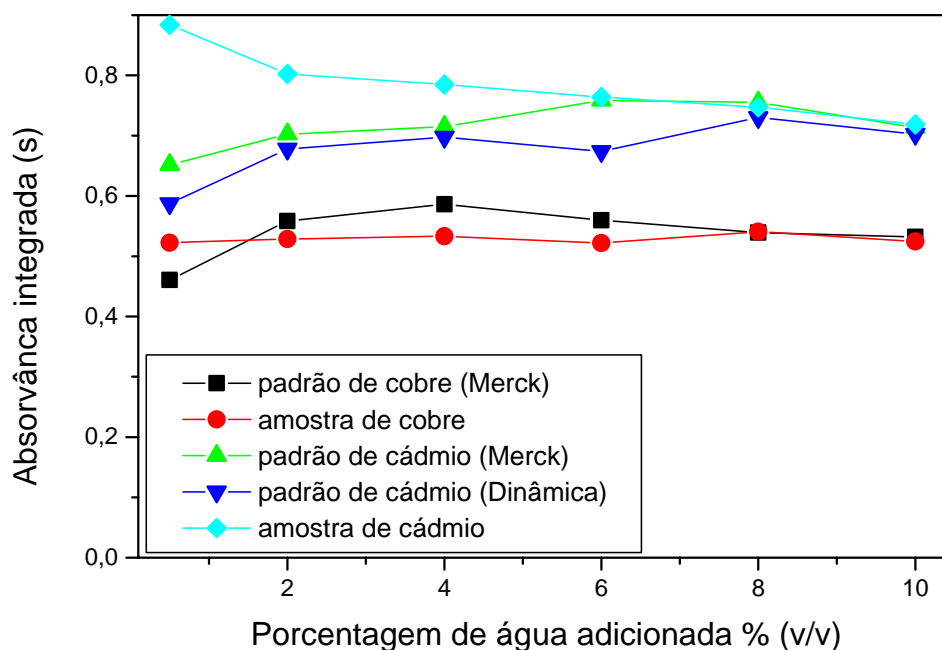


Figura 22 - Comportamento do sinal analítico pela adição de água nas soluções padrão e amostra. Adsorvente:  $0,1$  g.  $\text{Cu(II)}$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Cd(II)}$ :  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .  $7,5$  mL da solução alcoólica foram pré-concentrados em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Cobre(II) e cádmio(II) foram eluídos com  $\text{HNO}_3$   $0,5$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, em vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Analisando a Figura acima, pode-se observar que a adição de 8 a 10% de água, nas soluções padrão e amostra de álcool, minimizou o efeito de matriz para o analito cobre(II). Neste estudo, a solução padrão de cobre(II) foi preparada com álcool etílico da marca Merck. Para o analito cádmio(II), o efeito de matriz foi mais significativo, e as soluções padrões foram preparadas com álcool etílico de duas marcas diferentes. Conforme mostrado na Figura 22, o efeito de matriz, para o metal cádmio(II), foi



praticamente eliminado com adição de 6 a 10% de água desionizada nas soluções padrão e amostra, quando os padrões foram preparados com álcool etílico da marca Merck. Para a marca Dinâmica, o efeito de matriz foi minimizado pela adição de 8 a 10% de água nas soluções etanólicas. Portanto, uma adição de 8% de água desionizada, nas amostras e nos padrões, foi selecionada para todos os analitos.

Após este estudo, foi realizado o teste de recuperação nas amostras de álcool combustível, e os resultados estão contidos nas Tabelas 12 e 13. Nestas Tabelas, onde foi considerado como adição  $0 \mu\text{g L}^{-1}$ , as amostras foram enriquecidas com uma determinada massa do analito cobre(II), cádmio(II) e cobalto(II), pois a concentração destes metais, nas amostras analisadas, estava próxima ao limite de detecção do método proposto. A concentração de zinco(II) foi relativamente alta em todas as amostras analisadas, sendo necessário diluir estas matrizes por um fator de 2 com álcool de grau analítico. A concentração de zinco(II) encontrada nestas amostras é mostrada na Tabela 14.

Tabela 12 - Recuperação de cobre(II) e cádmio(II) em amostras de álcool combustível.

Álcool combustível	Cu <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
A1	0,00	48,40 ± 0,48	-
	15,00	64,54 ± 0,44	101,8
	30,00	75,85 ± 0,56	96,7
A2	0,00	49,09 ± 0,37	-
	15,00	65,45 ± 0,14	102,1
	30,00	76,58 ± 0,44	96,8
A3	0,00	44,19 ± 0,28	-
	15,00	58,92 ± 0,39	99,5
	30,00	69,88 ± 0,32	94,2
A4	0,00	47,16 ± 0,43	-
	15,00	62,89 ± 0,54	101,2
	30,00	74,46 ± 0,34	96,5
A5	0,00	45,92 ± 0,40	-
	15,00	61,23 ± 0,47	100,5
	30,00	72,77 ± 0,42	95,8
Álcool combustível	Cd <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Cd <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
A1	0,00	21,80 ± 0,25	-
	10,00	32,72 ± 0,55	102,9
	30,00	51,77 ± 0,18	99,9
A2	0,00	20,86 ± 0,15	-
	10,00	30,40 ± 0,28	98,5
	30,00	50,40 ± 0,40	99,1
A3	0,00	20,15 ± 0,18	-
	10,00	29,61 ± 0,10	98,2
	30,00	49,94 ± 0,41	99,6
A4	0,00	20,52 ± 0,11	-
	10,00	30,19 ± 0,14	98,9
	30,00	50,30 ± 0,63	99,6
A5	0,00	20,36 ± 0,17	-
	10,00	30,06 ± 0,34	99,0
	30,00	49,46 ± 0,24	98,2

Tabela 13 - Recuperação de zinco(II) e cobalto(II) em amostras de álcool combustível.

Álcool combustível	Zn <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
A1	0,00	24,42 ± 0,57	-
	10,00	35,89 ± 0,62	104,3
	20,00	48,40 ± 0,92	108,9
A2	0,00	17,62 ± 0,51	-
	10,00	27,93 ± 0,12	101,1
	20,00	37,65 ± 0,46	100,1
A3	0,00	11,05 ± 0,03	-
	10,00	20,65 ± 0,05	98,1
	20,00	28,46 ± 0,25	91,6
A4	0,00	24,55 ± 0,36	-
	10,00	34,49 ± 0,33	99,8
	20,00	44,58 ± 1,02	100,1
A5	0,00	15,03 ± 0,14	-
	10,00	25,97 ± 0,55	103,7
	20,00	38,20 ± 0,52	109,0
Álcool combustível	Co <sup>2+</sup> adicionado (µg L <sup>-1</sup> )	Co <sup>2+</sup> encontrado (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
A1	0,00	51,15 ± 0,98	-
	50,00	99,36 ± 1,21	98,2
	75,00	123,86 ± 1,00	98,2
A2	0,00	51,76 ± 1,26	-
	50,00	98,25 ± 1,30	96,6
	75,00	124,48 ± 1,52	98,2
A3	0,00	50,96 ± 1,14	-
	50,00	96,44 ± 1,44	95,5
	75,00	122,05 ± 1,12	96,9
A4	0,00	49,87 ± 1,43	-
	50,00	94,88 ± 1,09	95,0
	75,00	118,15 ± 0,56	94,6
A5	0,00	50,05 ± 0,87	-
	50,00	96,93 ± 1,62	96,9
	75,00	123,03 ± 0,74	98,4

Tabela 14 - Concentração de zinco(II) nas amostras de álcool combustível.

Amostra	Zn(II) encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Posto de gasolina	Bairro	Distribuidora
A1	$48,84 \pm 1,14$	Posto Sulcar	Pantanal	Esso
A2	$35,24 \pm 1,02$	Posto Pantanal	Pantanal	Petrobrás
A3	$22,10 \pm 0,06$	Posto da Vovó	Trindade	Texaco
A4	$49,10 \pm 0,72$	Posto do Angeloni	Agronômica	Sheel
A5	$30,06 \pm 0,28$	Posto do Córrego	Córrego Grande	Ipiranga

Segundo os resultados descritos nas Tabelas 12 e 13, o sistema de pré-concentração em linha apresentou boa exatidão para a determinação de metais traço em álcool combustível por F AAS, principalmente para o analito cádmio(II), que permitiu obter recuperação na faixa de 98,2 - 102,9%. A faixa de recuperação mais ampla foi para o elemento zinco(II), de 91,6 a 109%. Para os metais cobre(II) e cobalto(II), a faixa de recuperação foi de 94,2 - 102,1 e 94,6 - 98,2%, respectivamente, indicando que o efeito de matriz foi insignificante na determinação destes dois analitos.

#### **4.4. Aplicação da sílica modificada com 3(1-imidazolil)propil em um sistema de pré-concentração FI em linha para determinação de Cu(II) em água por F AAS**

A sílica gel organofuncionalizada com 3(1-imidazolil)propil foi aplicada em um sistema de pré-concentração em linha, utilizando a técnica de SPE, para a determinação de cobre(II) por F AAS. Uma minicoluna de Teflon, com 58 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi empacotada com 130 mg da sílica modificada. A minicoluna foi acoplada ao espectrômetro de absorção atômica com chama, conforme ilustrado na Figura 5.

As variáveis químicas e de fluxo otimizadas, os parâmetros analíticos de mérito e as determinações de cobre(II) nas amostras aquosas foram obtidas para ambas leituras de absorvância, área de pico e altura de pico, com a finalidade de investigar a forma de leitura mais adequada para a metodologia proposta.

##### **4.4.1. Estudo das variáveis químicas e de fluxo**

As variáveis do sistema de pré-concentração em linha foram otimizadas pelo procedimento descrito no item 3.5. Um volume de 10 mL da solução padrão de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  foi injetado no sistema em fluxo contínuo, apresentado na Figura 5. A otimização foi realizada separadamente para área de pico e altura de pico. Todas as análises foram feitas em triplicata. As variáveis selecionadas foram empregadas nos experimentos subseqüentes.

A primeira variável otimizada foi o pH da solução amostra, e a faixa de pH estudada foi de 2 - 11. Neste estudo, o controle do pH foi feito com as soluções tampões descritas no item 3.4. O pH 11 foi ajustado apenas com uma solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . De acordo com os resultados da Figura 23, a retenção máxima de cobre(II) pelos sítios ativos do material extrator ocorreu em pH 7 e 10, quando a leitura

do sinal analítico foi realizada como área de pico. Um pH 10 foi selecionado, já que neste pH a sensibilidade foi ligeiramente maior. Para a leitura do sinal analítico como altura de pico, uma sensibilidade maior foi alcançada no intervalo de pH 8 a 10. Também foi selecionado o pH 10, pois neste pH obteve-se melhor precisão, com valor de RSD igual a 1,4%.

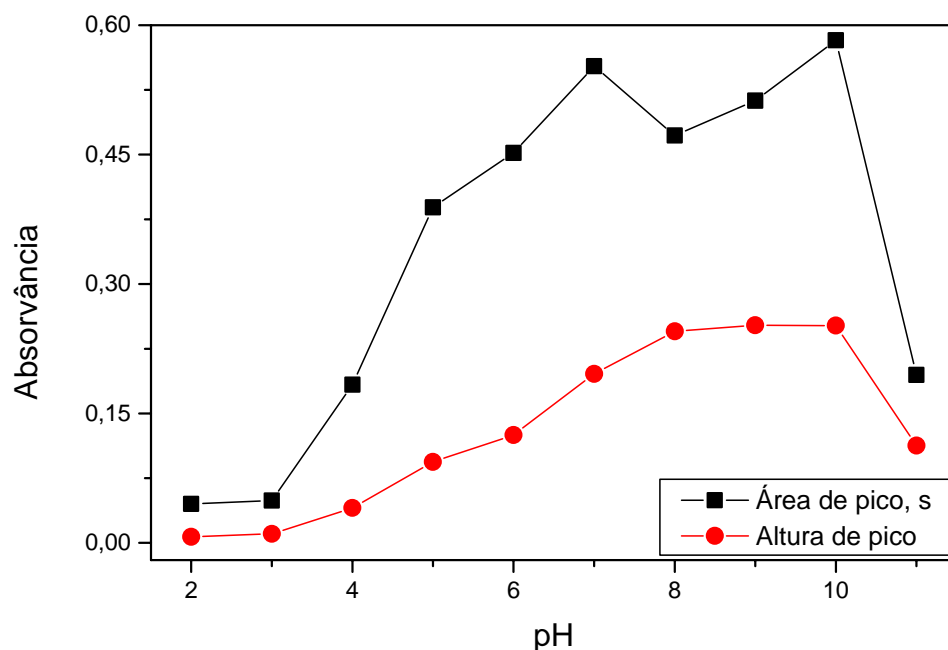


Figura 23 - Efeito do pH da amostra na pré-concentração de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) foi pré-concentrada em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

A influência da vazão de amostra na pré-concentração em linha de cobre(II) foi estudada. 10 mL de uma solução de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  foram injetados no sistema de pré-concentração em vazões de 2,5 a  $8,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Conforme mostrado na Figura 24, os sinais analíticos praticamente não variaram na faixa de vazão estudada, para ambas leituras de absorvância, indicando uma rápida cinética de adsorção para o sistema em estudo. Isto é um aspecto muito importante para o sistema proposto, porque vazões mais altas proporcionam maior velocidade analítica. A sensibilidade para área de pico

foi aproximadamente 2,5 vezes maior em relação à altura de pico. Uma vazão de 7,5 mL min<sup>-1</sup> foi considerada adequada para a extração dos íons cobre(II), presentes em uma matriz aquosa. Os valores obtidos de RSD nesta vazão foram 1,0 e 1,4% para área de pico e altura de pico, respectivamente.

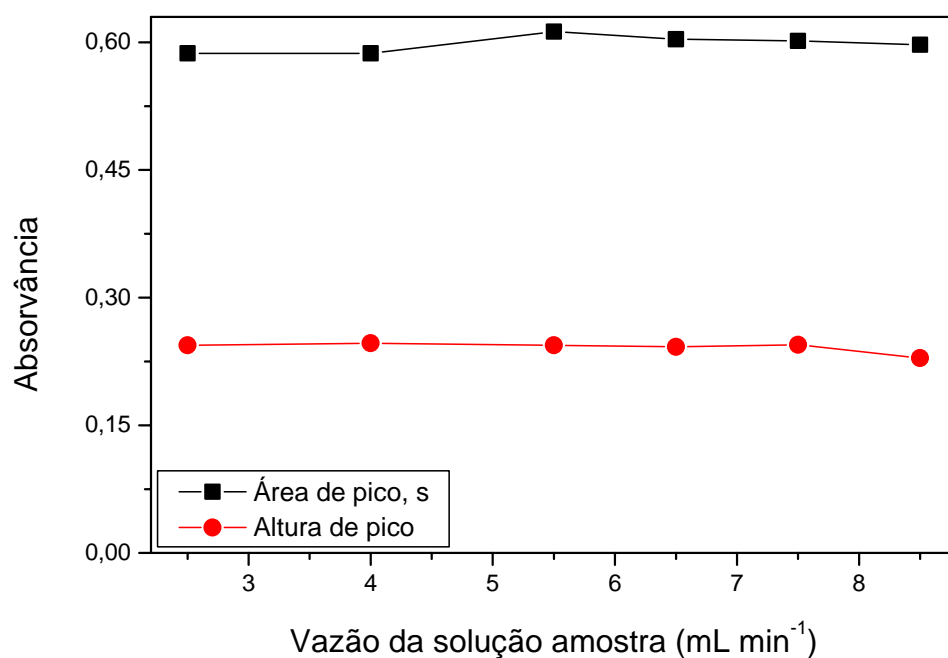


Figura 24 - Efeito da vazão na pré-concentração de uma solução de cobre(II) 50 µg L<sup>-1</sup>. Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada. O analito foi eluído com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> em uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>.

O processo de dessorção do analito, retido na minicoluna de pré-concentração, foi averiguado utilizando soluções de HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 0,05 - 3 mol L<sup>-1</sup>. Observando-se a Figura 25, a faixa de concentração do eluente proporcionou máximo sinal analítico em 0,1 a 2 e 0,5 a 2 mol L<sup>-1</sup>, para área de pico e altura de pico, respectivamente. As concentrações selecionadas para eluição de cobre(II) foram 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup>, para área de pico e altura de pico, respectivamente, e seus respectivos valores de RSD foram menores do que 1%. A passagem de eluente, através da

minicoluna durante a etapa de eluição do analito, era mantida por 45 s para garantir a regeneração da mesma.

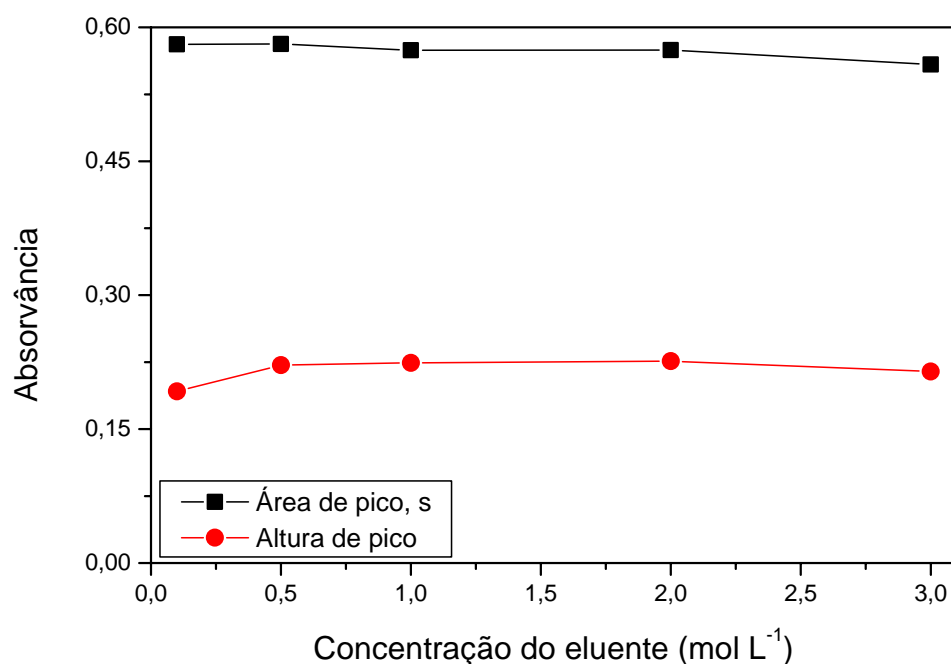


Figura 25 - Efeito da concentração de HNO<sub>3</sub> na dessorção de cobre(II). Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de 7,5 mL min<sup>-1</sup>. O analito foi eluído com HNO<sub>3</sub> em uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>.

O efeito da vazão do eluente, sobre a dessorção de cobre(II) retido pelo material extrator da minicoluna, foi investigado. O efeito da vazão da solução de ácido nítrico, sobre o sinal analítico de cobre(II), foi mais pronunciado para área de pico. Conforme visto na Figura 26, o sinal analítico diminuiu em vazões maiores, quando a leitura de absorvância foi realizada como área de pico. A diferença entre os sinais analíticos para altura de pico foi insignificante na faixa de vazão estudada, exceto para a vazão de 4 mL min<sup>-1</sup>, onde o sinal analítico foi menor. Em vazão menor do que 5 mL min<sup>-1</sup>, houve alargamento e deformação do sinal transiente, devido à incompatibilidade da vazão de eluição com a taxa de aspiração do nebulizador do espectrômetro. Portanto, uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> foi selecionada para ambas leituras de absorvância.



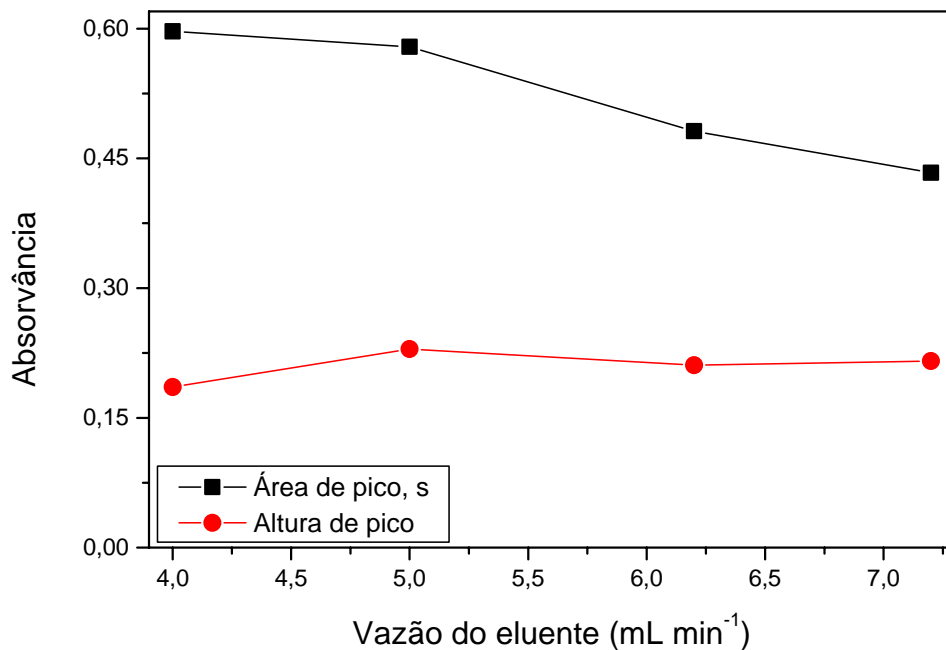


Figura 26 - Efeito da vazão de  $\text{HNO}_3$  na eluição de cobre(II). Adsorvente: 0,13 g. 10 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$  0,5 e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para área de pico e altura de pico, respectivamente.

A eficiência da minicoluna foi estável em todos os experimentos. Com o propósito de observar se a sílica modificada é solúvel em pH 10, uma determinação qualitativa de Si foi realizada pelo método colorimétrico [94], usando molibdato de amônio. As características do complexo amarelo não foram observadas, e isto indica que o material possui boa estabilidade química em meio básico.

#### 4.4.2. Seletividade do procedimento proposto

A influência de outros cátions, que poderiam ser adsorvidos pela sílica organofuncionalizada com 3(1-imidazolil)propil, foi estudada com o propósito de identificar interferências potenciais. O efeito de cada espécie metálica foi considerado como interferência quando o sinal analítico, na presença do íon concomitante, resultou

em uma variação da medida de área de pico maior do que  $\pm 5\%$ . Variáveis otimizadas, soluções de trabalho contendo  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) e um tempo de pré-concentração de 90 s foram empregados no procedimento proposto. A concentração máxima dos íons concomitantes estudada foi  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . As análises foram feitas em triplicata e os resultados mostraram que apenas  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  não interferiram. Outros íons interferiram na medida analítica por F AAS depois da etapa de pré-concentração. Porém, a interferência para os vários elementos ocorreu somente em concentrações maiores do que essas dadas em parênteses:  $\text{Al}^{3+}$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Hg}^{2+}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### **4.4.3. Estudo da força iônica no processo de pré-concentração em linha**

A influência da concentração de NaCl, sobre a pré-concentração de uma solução de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , foi examinada. Neste estudo, foram empregados os parâmetros otimizados do sistema de pré-concentração em linha e um tempo de pré-concentração de 90 s. As análises foram feitas em triplicata e as leituras de absorvância foram realizadas como área de pico e altura de pico. A faixa de concentração do NaCl estudada foi de 0,01 a 5% (m/v). Os resultados mostrados na Figura 27 representam a concentração de NaCl até 2%, para deixar evidente que o sinal analítico foi maior na concentração de NaCl 0,01%, que é o segundo ponto. O primeiro ponto contido nesta Figura é sem adição do eletrólito. Não houve nenhuma diferença significativa entre os sinais analíticos, exceto para a concentração de NaCl 0,01%, na faixa de concentração mostrada na Figura 27 para ambas leituras de absorvância. A diminuição do sinal analítico, em relação ao primeiro ponto do gráfico, foi maior do que 10% somente para altura de pico, na concentração de NaCl maior ou igual a 3%. De acordo com os

resultados desta Figura, pode-se dizer que o processo de adsorção, dos íons cobre(II) pelos sítios da sílica organofuncionalizada, foi influenciado pela força iônica da solução.

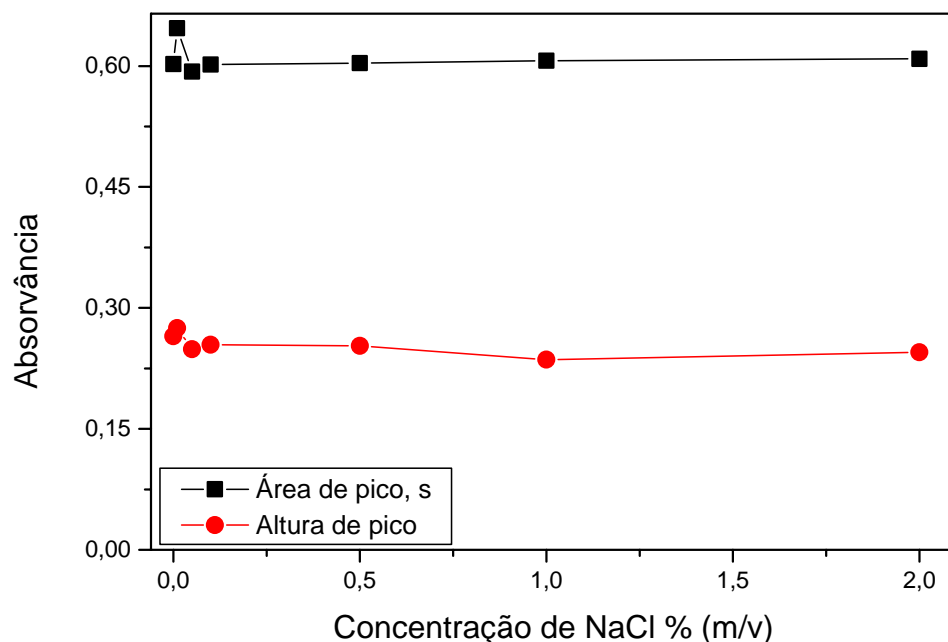


Figura 27 - Efeito da concentração de NaCl na pré-concentração de cobre(II)  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Adsorvente: 0,13 g. 11,2 mL da solução de cobre(II) com pH 10 foi pré-concentrada em uma vazão de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O analito foi eluído com  $\text{HNO}_3$  0,5 e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para área de pico e altura de pico, respectivamente, com uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### 4.4.4. Parâmetros analíticos de mérito

Os parâmetros analíticos de mérito foram obtidos usando as variáveis previamente otimizadas e um tempo de pré-concentração de 90 s. O sistema de pré-concentração em linha, mostrado na Figura 5, apresentou curvas de calibração linear na faixa de 5 a  $150 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), para ambas leituras de absorvância, área de pico e altura de pico. Também foi construída a curva de calibração com adição de NaCl nas soluções de pré-concentração, de modo que a concentração do sal nestas soluções foi igual a 0,01%, pois esta concentração, conforme mostrado na Figura 27, o

sinal analítico foi maior. As medidas analíticas foram feitas em triplicata e os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados analíticos obtidos das equações das curvas de calibração com e sem adição de NaCl nas soluções de pré-concentração.

Absorvância	Adição de NaCl <sup>a</sup> ( $\mu\text{L}$ )	Faixa <sup>b</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	R <sup>c</sup>	B <sup>d</sup>
Área de pico	-	5 - 150	0,9934	0,00876
	100	5 - 150	0,9972	0,01057
Altura de pico	-	5 - 150	0,9894	0,00337
	100	5 - 150	0,9936	0,00416

<sup>a</sup>Adição de 100  $\mu\text{L}$  de NaCl 10% (m/v) em 100 mL da solução de calibração; <sup>b</sup>Faixa linear de trabalho;

<sup>c</sup>Coeficiente de correlação linear; <sup>d</sup>Coeficiente angular.

Analisando os coeficientes angulares (B) contidos na Tabela 15, observou-se que a adição de NaCl, nas soluções de pré-concentração, aumentou a sensibilidade em 20,7 e 23,4% para área de pico e altura de pico, respectivamente. Também a sensibilidade da curva de calibração, para área de pico, é aproximadamente 2,5 vezes maior em relação à curva de calibração para altura de pico. A adição de NaCl, além de aumentar a sensibilidade, também forneceu melhor coeficiente de correlação linear (R) para ambas as medidas de absorvância, área de pico e altura de pico. Provavelmente, a eficiência da minicoluna, contendo a sílica modificada, está relacionada com a força iônica da solução de pré-concentração. Portanto, a mesma concentração de NaCl descrita acima foi usada nas soluções de pré-concentração para todos experimentos posteriores.

A precisão do sistema de pré-concentração foi calculada como o RSD para uma solução contendo  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II), quando 11,2 mL de solução foi pré-concentrada ( $n=7$ ). Os valores de RSD obtidos foram 1,2 e 1,4% para área de pico e altura de pico, respectivamente. Os valores de limite de detecção encontrados foram 0,4 e  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre(II) para área de pico e altura de pico, respectivamente, usando 90 s de pré-concentração. A frequência analítica do procedimento proposto foi de 27 amostras  $\text{h}^{-1}$ , para um tempo de pré-concentração de 90 s.

**Cálculo do fator de enriquecimento:** neste trabalho foram usados quatro procedimentos para a obtenção das curvas de calibração sem pré-concentração. Os fatores de enriquecimento foram calculados como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração obtidas com e sem pré-concentração. Todos os cálculos estatísticos foram baseados na média de leituras em triplicata para cada solução padrão. Para a obtenção das curvas de calibração com pré-concentração, foram utilizados os parâmetros otimizados do sistema em fluxo, cinco soluções de calibração com concentrações de 10, 20, 30, 40 e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu(II) e um tempo de pré-concentração de 90 s. Estas curvas resultaram nas seguintes equações:

$y = 0,05121 + 0,01479 x$  ( $r = 0,99959$ ) para área de pico;

$y = 0,01984 + 0,00536 x$  ( $r = 0,99936$ ) para altura de pico.

As curvas de calibração sem pré-concentração foram obtidas de acordo com os procedimentos descritos no item 3.6. A faixa de concentração das soluções de calibração foi de 81,25 a  $406,25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos das equações das curvas de calibração nas duas formas de leitura, absorvância como área de pico e altura de pico, estão contidos na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores obtidos dos fatores de enriquecimento e recuperação pela metodologia proposta, conforme o procedimento usado para construir a curva de calibração sem a pré-concentração do analito.

Absorvância	A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	R <sup>c</sup>	EF <sup>d</sup>	RF <sup>e</sup> (%)
Área de pico	1a	0,000758	0,99981	19,5	75,8
	1b	0,000714	0,99998	20,7	80,5
	2	0,000572	0,99963	25,8	100,3
	3	0,000582	0,99963	25,4	98,8
Altura de pico	1a	0,000136	0,99998	39,4	153,3
	1b	0,000127	0,99998	42,2	164,1
	2	0,000148	0,99987	36,2	140,8
	3	0,000147	0,99955	36,5	141,9

<sup>a</sup>Procedimento proposto descrito no item 3.6 para construir a curva de calibração sem pré-concentração;

<sup>b</sup>Coeficiente angular; <sup>c</sup>Coeficiente de correlação linear; <sup>d</sup>Fator de enriquecimento; <sup>e</sup>Fator de recuperação.

Com a finalidade de discutir os resultados da tabela acima, foi investigada a recuperação do analito pelo sistema de pré-concentração em linha. A recuperação foi obtida conforme o procedimento do item 3.6.1, utilizando as variáveis otimizadas do sistema de pré-concentração em linha e um tempo de pré-concentração de 90 s. As duas curvas de calibração obtidas, com e sem a pré-concentração, apresentaram a seguintes equações, respectivamente:

$$y = 0,01901 + 0,00812 x, \text{ no intervalo de } 10 \text{ a } 50 \mu\text{g L}^{-1} (r = 0,99965);$$

$$y = 0,00575 + 0,00121 x, \text{ no intervalo de } 81,25 \text{ a } 406,25 \mu\text{g L}^{-1} (r = 0,99997).$$

A recuperação foi então encontrada pela seguinte equação:

$$EF = RF \cdot V_A / V_E,$$

onde EF é o fator de enriquecimento, RF é o fator de recuperação,  $V_A$  é o volume da solução pré-concentrada e  $V_E$  é o volume do eluato. Obtendo-se EF pelos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem pré-concentração, foi então possível encontrar RF, considerado como a recuperação do analito pelo sistema de pré-concentração em linha. O valor encontrado foi de 82,6%.

Analisando agora os resultados da tabela 16, pode-se concluir que o procedimento 1b, que utiliza o sistema de pré-concentração em linha sem a minicoluna, que foi substituída pelo injetor com uma alça de amostragem, e a leitura do sinal como área de pico, é a forma mais apropriada para calcular o fator de enriquecimento, pois a recuperação obtida neste procedimento foi de 80,5%, uma diferença de apenas 2,1% da recuperação obtida pelo procedimento do item 3.6.1.

No procedimento 1a, usando a leitura de absorvância como área de pico, a recuperação foi menor, ou seja, 75,8%. Este procedimento, para calcular o fator de enriquecimento, já tinha sido proposto pelo nosso grupo de pesquisa [22]. Porém, neste trabalho, observou-se que o diâmetro interno da alça de amostragem, conforme visto no sistema em linha da Figura 6, apresenta alguma influência no cálculo do fator de enriquecimento. Portanto, o diâmetro interno de 3 mm da alça de amostragem é mais adequado, e também corresponde ao mesmo diâmetro interno da minicoluna do sistema de pré-concentração, apresentado na Figura 5.

A aspiração direta da solução concentrada pelo sistema nebulizador do espectrômetro, conforme os procedimentos 2 e 3, proporcionou um fator de enriquecimento maior, quando a leitura do sinal foi realizada como área de pico. Porém, há uma discrepância de quase 20% entre os valores dos fatores de recuperação encontrados nestes procedimentos (100,3 e 98,8%) e o valor da recuperação do analito obtido segundo o procedimento do item 3.6.1 (82,6 %).

A recuperação do analito pelo sistema de pré-concentração em linha, conforme o procedimento do item 3.6.1, também foi estudada para altura de pico. A recuperação do analito foi de 79,1%, que é um valor bem próximo daquele encontrado para área de pico (82,6%). Os valores dos fatores de recuperação, apresentados na Tabela 16 para altura de pico, foram muito discrepantes quando comparados com o valor encontrado da recuperação do analito conforme o item 3.6.1. Isto indica a dificuldade de produzir o mesmo sinal transiente gerado pelo sistema pré-concentração em linha, que apresenta um pico mais alto devido ao gradiente de concentração proporcionado pela minicoluna. Portanto, a medida do sinal analítico, como altura de pico, permite a obtenção de valores mais altos dos fatores de enriquecimento e recuperação. Maior valor de fator de enriquecimento poderia ser obtido empregando-se um volume de amostra maior do que 11,2 mL (tempo de pré-concentração maior do que 90 s).

#### **4.4.5. Aplicação do procedimento de pré-concentração proposto**

O módulo de análise, mostrado na Figura 5, foi aplicado para a determinação de cobre(II) em amostras de água, utilizando as variáveis otimizadas e um tempo de pré-concentração de 90 s. As matrizes analisadas foram amostras de água potável, água da Lagoa do Peri e água da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC, Brasil. A água da Lagoa da Conceição é uma matriz salina. As amostras foram previamente tratadas segundo o procedimento do item 3.7. As análises foram realizadas em triplicata e em todas as amostras analisadas, a concentração do analito estava abaixo do limite de quantificação do método.



Tabela 17 - Recuperação de cobre(II) em amostras de água.

Matriz aquosa	Cu <sup>2+</sup> adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cu <sup>2+</sup> encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
	<b>Absorvância:</b>	<b>Área de pico</b>	
Lagoa do Peri	10,00	10,72 $\pm$ 0,34	107,2
	20,00	21,09 $\pm$ 0,12	105,4
	40,00	42,45 $\pm$ 0,09	106,1
Água potável	10,00	10,65 $\pm$ 0,35	106,5
	20,00	20,41 $\pm$ 0,18	102,0
	40,00	40,94 $\pm$ 0,27	102,4
Lagoa da Conceição	10,00	11,21 $\pm$ 0,25	112,1
	20,00	21,24 $\pm$ 0,49	106,2
	40,00	39,21 $\pm$ 0,04	98,0
Matriz aquosa	Cu <sup>2+</sup> adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cu <sup>2+</sup> encontrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
	<b>Absorvância:</b>	<b>Altura de pico</b>	
Lagoa do Peri	10,00	5,71 $\pm$ 0,12	57,1
	20,00	14,00 $\pm$ 0,54	70,0
	40,00	31,73 $\pm$ 0,38	79,3
Água potável	10,00	9,28 $\pm$ 0,08	92,8
	20,00	20,25 $\pm$ 0,25	101,2
	40,00	39,77 $\pm$ 1,08	99,4
Lagoa da Conceição	10,00	5,39 $\pm$ 0,14	53,9
	20,00	12,62 $\pm$ 0,02	63,1
	40,00	27,70 $\pm$ 0,95	69,2

A exatidão da metodologia foi avaliada pelo teste de recuperação, adicionando-se massas conhecidas do analito nas matrizes aquosas analisadas. As leituras dos sinais analíticos foram realizadas como área de pico e altura de pico, com objetivo de verificar qual seria a forma de leitura mais adequada para o sistema proposto.

Como visto na Tabela 17, a eficiência do sistema de pré-concentração em linha foi muito boa para todas as amostras analisadas, quando a leitura do sinal analítico foi realizada como área de pico. Para esta forma de leitura, as recuperações ficaram entre 98,0 e 112,1%, indicando que o efeito de matriz foi insignificante. Os valores de recuperação mostrados na Tabela 17, para amostra da Lagoa da Conceição e leitura de absorvância como área de pico, foram obtidos com uma vazão de pré-concentração de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , pois a vazão selecionada no sistema em fluxo, que foi  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ , estava resultando recuperações de aproximadamente 85%. Portanto, o efeito de matriz foi minimizado pela diminuição da vazão da solução amostra, que permitiu um tempo de contato maior do analito com o material adsorvente.

A medida da altura de pico é a forma de leitura mais empregada nos sistemas de pré-concentração em linha acoplados à F AAS [34,40,50,85,95-101]. Porém, no presente trabalho, este tipo de leitura foi mais suscetível ao efeito de matriz, exceto para amostra de água potável. As recuperações encontradas, para as amostras de água da Lagoa da Conceição e Lagoa do Peri, ficaram entre 53,9 e 79,3%. Este efeito de matriz mais pronunciado, para as duas matrizes analisadas, ocorreu devido ao alargamento do sinal transiente. Portanto, houve uma dispersão maior do analito retido na minicoluna, por causa do efeito de matriz, e isto proporcionou um menor valor de altura de pico. Porém, este efeito não prejudicou a leitura de área de pico. Sendo assim, pode-se concluir que o sinal analítico, como área de pico, é a forma de leitura mais adequada para a metodologia proposta.

#### 4.4.6. Análise de material certificado

A exatidão do procedimento de pré-concentração em fluxo contínuo foi também avaliada pela determinação de cobre(II) em tecido de ostra - Material de Referência Padrão 1566a do NIST. O pré-tratamento do material certificado foi realizado pelo procedimento do item 3.8. O analito foi quantificado na amostra certificada, utilizando as variáveis otimizadas do sistema em liha, um tempo de pré-concentração de 90 s e a leitura do sinal analítico como área de pico. De acordo com a Tabela 18, a recuperação do analito no material certificado foi de 90,2%, quando uma vazão de pré-concentração de 7,5 mL min<sup>-1</sup> foi empregada. Com o propósito de alcançar uma recuperação maior, a pré-concentração foi realizada com uma vazão de 4 mL min<sup>-1</sup> e um tempo de pré-concentração de 120 s. Nesta nova vazão, obteve-se uma recuperação de 95,2%, revelando que a metodologia proposta apresentou exatidão razoável para a determinação de cobre(II) em tecido de ostra por F AAS.

Tabela 18 - Determinação de cobre(II) em material certificado.

Vazão da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	Valor certificado (µg g <sup>-1</sup> )	Valor encontrado (µg g <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
7,5	66,3 ± 4,3	59,8 ± 0,4	90,2
4,0	66,3 ± 4,3	63,1 ± 0,5	95,2

## 5. CONCLUSÕES

- A aplicação da sílica modificada com óxido de nióbio, nos sistemas de pré-concentração FI fora de linha e em linha, foi bem sucedida para a determinação de traços de cobre(II) e cádmio(II) em amostras aquosas por F AAS. Os sistemas de análise em fluxo apresentaram simplicidade e razoável sensibilidade, precisão, exatidão e velocidade analítica. A sílica modificada não apresentou problemas associados ao entumescimento e à pressão na minicoluna, sendo estável em todos os experimentos. O sistema de pré-concentração em linha foi mais eficiente, pois apresentou maior sensibilidade em relação ao procedimento de pré-concentração fora de linha. O uso das válvulas solenóides permitiu a automação do sistema em fluxo, proporcionando maior velocidade analítica e menor intervenção do analista, que pode atuar como uma fonte de erros sistemáticos.
- A sílica modificada com óxido de nióbio foi também aplicada com êxito no sistema de pré-concentração em linha, para a determinação de cobre(II), cádmio(II), cobalto(II) e zinco(II) em amostras de álcool combustível por F AAS. A cinética de troca iônica do sistema em estudo foi rápida, que permitiu obter velocidade analítica relativamente alta. Portanto, o procedimento proposto melhorou expressivamente a eficiência dos sistemas em coluna fora de linha, que requerem um tempo de análise mais longo e uma maior quantidade de amostras e reagentes.
- A aplicação da sílica modificada com 3(1-imidazolil)propil, no sistema de pré-concentração em linha, mostrou ser um procedimento promissor para a determinação de cobre(II) a nível de traços em amostras aquosas por F AAS. O sistema de pré-concentração proporcionou boa sensibilidade, precisão, exatidão e velocidade analítica. A leitura de absorvância como altura de pico em relação à área de pico foi mais sujeita à interferência de matriz. Os valores dos fatores de enriquecimento, obtidos pelo sistema de análise em fluxo, estão intimamente relacionados aos procedimentos adotados para a construção da curva de calibração sem pré-concentração.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATOSO, E.; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic spectrometry. *Talanta*, v. 60, p. 1105-1111, 2003.
2. PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Trend in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchim. Acta*, v. 141, p. 115-131, 2003.
3. TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WELTS, B. Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps. *Anal. Chim. Acta*, v. 481, p. 273-281, 2003.
4. GOSWAMI, A.; SINGH, A. K. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometry determination. *Anal. Chim. Acta*, v. 454, p. 229-240, 2002.
5. FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 403, p. 259-264, 2000.
6. FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Copper determination in natural water samples by using F AAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite. *Talanta*, v. 50, p. 1253-1259, 2000.
7. MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. Determination of cadmium by F AAS after on-line enrichment using mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. *Microchem. J.*, v. 65, p. 59-65, 2000.
8. PEÑA, Y. P.; LÓPEZ, W.; BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; GALLIGNANI, M., BRUNETTO, R.; CARRERO, P.; RONDON, C.; IMBERT, F. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its

- determination using flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 403, p. 249-258, 2000.
9. ZHANG, S.; PU, Q.; LIU, P.; SUN, Q.; SU, Z. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometry determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Anal. Chim. Acta*, v. 452, p. 223-230, 2002.
  10. FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; GANZAROLLI, E.; CURTIUS, A. J. An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, v. 68, p. 41-46, 2001.
  11. EKINCI, C.; KÖKLÜ, Ü. Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 55, p. 1491-1495, 2000.
  12. TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Synthesis, characterization and application of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS). *Talanta*, v. 53, p. 823-833, 2001.
  13. NAGATA, N.; KUBOTA, L. T.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Adsorption parameters of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) on zirconium(IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 200, p. 121-125, 1998.
  14. LESSI, P.; DIAS FILHO, N. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. *Anal. Chim. Acta*, v. 327, p. 183-190, 1996.
  15. DENOFRÉ, S. Propriedades do óxido de nióbio(V) enxertado sobre a superfície da sílica gel. *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1991.

16. GARG, B. S.; SHARMA, R. K.; BIST, J. S.; BHOJAK, N.; MITTAL, S. Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel. *Talanta*, v. 48, p. 49-55, 1999.
17. VASSILEVA, E.; FURUTA, N. Application of high-surface-area ZrO<sub>2</sub> in preconcentration and determination of 18 elements by on-line flow injection with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 370, p. 52-59, 2001.
18. DENOFRÉ, S.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C.; KAWANO, Y. Stability and surface acidity of niobium(V) oxide grafted on a silica gel surface. *J. Chem. Soc. Faraday Tran.*, v. 89, p. 1057-1061, 1993.
19. YAMANE, T.; WATANABE, K.; MOTTOLA, H. A. Continuous-flow system for the determination of cobalt in sea and river water. *Anal. Chim. Acta*, v. 207, p. 331-336, 1988.
20. FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, H. C.; FERREIRA, J. R.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S.; JESUS, D. S. Preconcentration and determination of copper and zinc in natural water samples by ICP OES after complexation and sorption on Amberlite XAD-2. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 525-530, 1998.
21. BUDZIAK, D.; DA SILVA, E. L.; CAMPOS, S. D.; CARASEK, E. Application of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> in pre-concentration and determination of copper and cadmium by flow system with flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, v. 141, p. 169-174, 2003.
22. DA SILVA, E. L.; GANZAROLLI, E. M.; CARASEK, E. Use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by F AAS. *Talanta*, v. 62, p. 727-733, 2004.
23. DA SILVA, E. L.; MARTINS, A. O.; VALENTINI, A.; CARASEK, E.; FÁVERE, V. T. Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line pre-concentration system for the determination of copper by F AAS. *Talanta*, 2004, In Press, Corrected Proof.

24. MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3(imidazolyl)propyl groups. *Anal. Chim. Acta*, v. 176, p. 263-267, 1985.
25. DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J. C.; EHIRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. *Talanta*, v. 42, p. 1625-1630, 1995.
26. KUBOTA, L. T.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. *Analyst*, v. 114, p. 385-1388, 1989.
27. PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Anal. Chim. Acta*, v. 432, p. 201-211, 2001.
28. GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 494-498, 1998.
29. FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y. Cobalt(II) phthalocyanine bonded to 3-n-propylimidazole immobilized on silica gel surface: preparation and electrochemical properties. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, p. 389-393, 1999.
30. DA SILVA, E. L.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Determination of trace metals in fuel alcohol by F AAS using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- SiO<sub>2</sub> as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system. *Anal. Lett.*, v. 37, p. xx-xx, 2004.
31. SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quím. Nova*, v. 24, p. 324-330, 2001.
32. JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em latossolo vermelho-amarelo húmico. *Quím. Nova*, v. 23, p. 5-11, 2000.



33. WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd ed., Wiley-VCH, Alemanha, 1999.
34. LEMOS, V. A.; SANTOS, W. N. L.; SANTOS, J. S.; CARVALHO, M. B. On-line preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 481, p. 283-290, 2003.
35. BURGUERA, J. L.; AVILA-GÓMEZ, R. M.; BURGUERA, M.; SALAGER, R. A.; SALAGER, J. L.; BRACHO, C. L.; BURGUERA-PASCU, M.; BURGUERA-PASCU, C.; BRUNETTO, R.; GALLIGNANI, M.; PEÑA, Y. P. Optimum phase-behavior formulation of surfactant/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion. *Talanta*, v. 61, p. 353-361, 2003.
36. SAINT'PIERRE, T.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic spectrometry. *Microchem. J.*, 2004, In Press, Corrected Proof.
37. LAJUNEN, L. H. J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra, 1992.
38. BEATY, R. D.; KERBER, J. D. *Concepts, Instrumentation and Technique in Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin Elmer, 1993.
39. Perkin Elmer - *Analytical Techniques for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry*. Part Number B010-0180, Publication B332, Ueberlingen, 1991.
40. LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L. C. On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol. *Anal. Chim. Acta*, v. 441, p. 281-289, 2001.
41. KOSCIELNIAK, P.; KOZAK, M. Examination of interferences in flame atomic absorption spectrometry using a flow injection technique. *Anal. Chim. Acta*, v. 438, p. 187-194, 2001.

42. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, Perkin Elmer, USA, 1994.
43. NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica - Parte 1: Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). *Quím. Nova*, v. 25, p. 856-865, 2002.
44. PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. *Quím. Nova*, v. 19, p. 268-277, 1996.
45. ANDERSON, R.; CHAPMAN, N. B. *Sample Pretreatment and Separation*. Thames Polytechnic, London, 1991.
46. FANG, Z. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. John Wiley, Chichester, 1993.
47. GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. *Quím. Nova*, v. 14, p. 175-178, 1991.
48. ZAPOROZHETS, O.; PETRUNIOCK, N.; BESSARABOVA, O.; SUKHAN, V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphtol. *Talanta*, v. 49, p. 899-906, 1999.
49. MAHMOUD, M. E. Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives. *Anal. Chim. Acta*, v. 398, p. 297-304, 1999.
50. LEMOS, V. A.; BALIZA, P. X.; YAMAKI, R. T.; ROCHA, M. E.; ALVES, A. P. O. Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2004, In Press, Corrected Proof.
51. FERREIRA, S. L. C.; BRITO, C. F.; DANTAS, A. F.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Nickel determination in saline matrices by ICP OES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN. *Talanta*, v. 48, p. 1173-1177, 1999.
52. JAIN, V. K.; SAIT, S. S.; SHRIVASTAV, P.; AGRAWAL, Y. K. Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and

- preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, v. 45, p. 397-404, 1997.
53. SAXENA, R.; SINGH, A. K. Pyrocatechol violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications. *Anal. Chim. Acta*, v. 340, p. 285-290, 1997.
54. SAXENA, R.; SINGH, A. K.; SAMBI, S. S. Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing Alizarin Red-S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II). *Anal. Chim. Acta*, v. 295, p. 199-204, 1994.
55. SAXENA, R.; SINGH, A. K.; RATHORE, D. P. S. Salicylic acid functionalized polystyrene sorbent Amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomic absorption spectrometry. *Analyst*, v. 120, p. 403-405, 1995.
56. TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, v. 124, p. 1847-1851, 1999.
57. KUMAR, M.; RATHORE, D. P. S.; SINGH, A. K. Metal ion enrichment with Amberlite XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications. *Analyst*, v. 125, p. 1221-1226, 2000.
58. KUMAR, M.; RATHORE, D. P. S.; SINGH, A. K. Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and application as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, v. 51, p. 1187-1196, 2000.
59. ABOLLINO, O.; ACETO, M.; BRUZZONITI, M. C.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C. Determination of metals in highly saline matrices by solid-phase extraction and slurry-sampling inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 375, p. 293-298, 1998.

60. ROVIRA, M.; CORTINA, J. L.; ARNALDOS, J.; SASTRE, A. M. Recovery and separation of platinum group metals using impregnated resins containing alamine. *Solvent Extr. Ion Exch.*, v.16, p. 1279-1302, 1998.
61. HIRATA, S.; YOSHIHARA, H.; AIHARA, M. Determination of iron(II) and total iron in environmental water samples by flow injection analysis with column preconcentration of chelating resin functionalized with N-hydroxyethyl-ethylenediamine ligands and chemiluminescence detection. *Talanta*, v. 49, p. 1059-1067, 1999.
62. UEHARA, N.; KATAMINE, A.; SHIJO, Y. High-performance liquid chromatographic determination of cobalt(II) as the 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol chelate after preconcentration with a cation-exchange resin. *Analyst*, v.119, p. 1333-1335, 1994.
63. HOSHI, S.; FUJISAWA, H.; NAKAMURA, K.; NAKATA, S.; UTO, M.; AKATSUKA, K. Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions. *Talanta*, v. 41, p. 503-507, 1994.
64. TEWARI, P. K.; SINGH, A. K. Amberlite XAD-7 impregnated with xylenol orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) ions prior to their determination by flame AAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 367, p. 562-567, 2000.
65. COMPAÑÓ, R.; FERRER, R.; GUITERAS, J.; PRAT, M. D. Spectrofluorimetric detection of zinc and cadmium with 8-(benzenesulfonamido)-quinoline immobilized on a polymeric matrix. *Analyst*, v. 119, p. 1225-1228, 1994.
66. MA, R.; ADAMS, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 51, p. 1917-1923, 1996.

67. STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; WILLIE, S. N.; DESAULNIERS, J. A. H. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 2337-2340, 1981.
68. PU, Q.; SUN, Q.; HU, Z.; SU, Z. Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. *Analyst*, v. 123, p. 239-243, 1998.
69. AZEREDO, L. C.; AZEREDO, M. A. A.; MORAES, A. R.; ANASTÁCIO, C. S.; MOREIRA, J. C. Determinação de Cd, Ni e Zn por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, após separação e pré-concentração em coluna contendo p-dimetilaminobenzilidenorodanina adsorvida sobre sílica gel. *Quím. Nova*, v. 22, p. 512-515, 1999.
70. COSTA, C. M. M.; PESCO, C. Adsorção de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) sobre a superfície de sílica gel modificada com o grupo N-acil, N'-benzoiltioréia em soluções etanólicas. *Quím. Nova*, v. 16, p. 18-22, 1993.
71. SOLIMAN, E. M. *Anal. Lett.*, v. 30, p. 1739, 1997.
72. ZAPOROZHETS, O.; GAWER, O.; SUKHAN, V. Determination of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline. *Talanta*, v. 46, 1387-1394, 1998.
73. TERADA, K.; MORIMOTO, K.; KIBA, T. Preconcentration of silver(I), gold(II) and palladium(II) in sea water with p-dimethylaminobenzylidenerhodanine supported on silica gel. *Anal. Chim. Acta*, v. 116, p. 127-135, 1980.
74. TONG, A.; AKAMA, Y.; TANAKA, S. Pre-concentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica gel. *Analyst*, v. 115, p. 947-949, 1990.
75. SPERLING, M.; YAN, X.; WELZ, B. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in high-purity reagents with flow-injection on-line microcolumn preconcentration and separation using a macrocycle immobilized silica gel sorbent. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 51, p. 1875-1889, 1996.

76. BELIKOV, K. N.; BLANK, A. B.; SHEVTSOV, N. I.; NADZHAFOVA, O. Y.; TANANAİKO, M. M. X-ray fluorescence determination of mobile forms of Cu, Zn and Co in soils with preconcentration on silica gel modified by didecylaminoethyl- $\beta$ -tridecylammonium iodide. *Anal. Chim. Acta*, v. 383, p. 277-281, 1999.
77. MA, W. X.; LIU, F.; LI, K. A.; CHEN, W.; TONG, S. Y. Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel. *Anal. Chim. Acta*, v. 416, p. 191-196, 2000.
78. MAHMOUD, M. E.; SAADI, M. S. M. A. Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin. *Anal. Chim. Acta*, v. 450, p. 239-246, 2001.
79. GOSWAMI, A.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. 8-hidroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometry determination. *Talanta*, v. 60, p. 1141-1154, 2003.
80. PRADO, A. G. S.; TOSTA, A. H.; AIROLDI, C. Adsorption, separation and thermochemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behavior. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 269, p. 259-264, 2004.
81. GOSWAMI, A.; SINGH, A. K. 1,8-dihidroxyanthraquinone anchored to silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 58, p. 669-678, 2002.
82. NAGATA, N.; ZAMORA, P. G. P.; KUBOTA, L. T.; BUENO, M. I. M. S. Extraction properties of modified silica gel for metal analysis by energy dispersive X-ray fluorescence. *Anal. Lett.*, v. 33, p. 2005-2020, 2000.
83. GUSHIKEM, Y.; ROSATTO, S. S. Metal oxide thin films grafted on silica gel surfaces: recent advances on the analytical application of these materials. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 12, p. 695-705, 2001.

84. ZAGATTO, E. A. G.; BRIENZA, S. M. B.; ARRUDA, M. A. Z.; JACINTHO, A. O. Sistemas de análises químicas por injeção em fluxo envolvendo troca iônica: configurações básicas. *Quím. Nova*, v. 16, p. 130-132, 1993.
85. ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. *Talanta*, v. 54, p. 935-942, 2001.
86. FANG, Z.; XU, S.; ZHANG, S. Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for flow-injection atomic spectrometric systems. *Anal. Chim. Acta*, v. 200, p. 35-49, 1987.
87. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. *Quím. Nova*, v. 12, p. 82-91, 1989.
88. KRONKA, E. A. M.; REIS, B. F.; VIEIRA, J. A.; BLANCO, T.; GERVASIO, A. P. G. Multicomutação e amostragem binária em análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de ortofosfato em águas naturais. *Quím. Nova*, v. 20, p. 372-376, 1997.
89. ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova*, v. 23, p. 119-125, 2000.
90. KORN, M.; PAIM, A. P. S.; BARROS, V. A. F.; REIS, B. F. Desenvolvimento de software para efetuar aquisição e processamento de dados em análise de rotina empregando sistemas de análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova*, v. 19, p. 302-306, 1996.
91. FARIA, L. C.; PASQUINI, C. Um módulo automático de introdução de amostra para sistemas de análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova*, v. 14, p. 216-218, 1991.
92. REIS, B. F.; BERGAMIN FILHO, H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. *Quím. Nova*, v. 16, p. 570-573, 1993.

93. GANZAROLLI, E. M. Sistema automático de titulação baseado em bomba peristáltica e detecção potenciométrica. *Tese de doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2001.
94. FURMAN, N. H. *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6<sup>o</sup> Ed., 1975.
95. LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; CARVALHO, M. S.; FERREIRA, S. L. C. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by F AAS. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 55, p. 1497-1502, 1998.
96. ZACHARIADIS, G. A.; ANTHEMIDIS, A. N.; BETTAS, P. G.; STRATIS, J. A. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 57, p. 919-927, 2002.
97. YE, Y.; ALI, A.; YIN, X. Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol. *Talanta*, v. 57, p. 945-951, 2002.
98. ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; KOUGOULIS, J. S.; STRATIS, J. A. Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column. *Talanta*, v. 57, p. 15-22, 2002.
99. FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A. On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 445, p. 145-151, 2001.
100. LEMOS, V. A.; GUARDIA, M.; FERREIRA, S. L. C. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by F AAS. *Talanta*, v. 58, p. 475-480, 2002.
101. ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; KOUGOULIS, J. S.; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. *Talanta*, v. 58, p. 831-840, 2002.