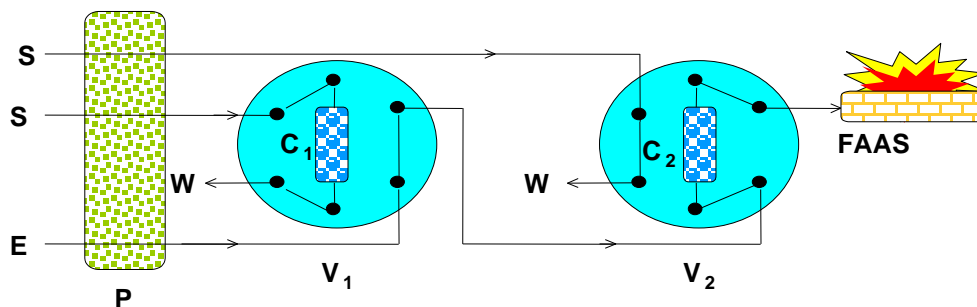




**Sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama utilizando minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol.**



**Valfredo Azevedo Lemos**

Tese apresentada ao Colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.  
Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador, Junho de 2001

A Victor e Mariza, com muito carinho.

À minha avó Elisabete (*in memoriam*), por tudo o que me ensinou.

A todos os jovens que não tiveram a oportunidade de frequentar uma escola,  
ou tiveram que abandoná-la.

## Agradecimentos

Ao bom **Deus**, por estar presente em todos os momentos e ter permitido a conclusão deste trabalho.

A todos os meus familiares, especialmente meus **pais e avós**, por acreditarem na força que a família exerce num projeto como esse.

Ao amigo e professor **Sérgio Luís Costa Ferreira**, pela confiança, orientação, incentivo e amizade.

Aos professores **Ricardo Erthal Santelli**, da Universidade Federal Fluminense, e **Adilson José Curtius**, da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo apoio durante o período em que permaneci nos laboratórios por eles coordenados.

Aos companheiros dos laboratórios do Grupo de Pesquisa em Química Analítica, parceiros de bancada, especialmente aos amigos **Sérgio Dog e Clarivaldo**, meus mestres.

Aos colegas professores do Departamento de Química e Exatas da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, pelo apoio, especialmente às professoras **Suzimone Correia, Vanderlúcia Fonseca, Nádia Aragão e Tereza Simonne**.

Aos meus alunos da disciplina Química Inorgânica, turma do 2<sup>o</sup> semestre de 2000, na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, cujo interesse, esforço e carinho me proporcionam o ânimo necessário para continuar e sentir orgulho por ter escolhido a carreira de professor. Essa foi a minha primeira turma.

Aos colegas estudantes do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, companheiros de sala de aula, laboratórios, biblioteca, futebol, bar, Diretório Acadêmico, sala de informática, congressos, etc.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia que contribuíram para a realização desse trabalho, especialmente o amigo **Cristóvão Oliveira**, do Colegiado dos Cursos de Pós-graduação do IQ-UFBA.

Ao amigo **Edgard Ganzarolli**, da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas orientações durante o trabalho com válvulas eletrônicas.

À CAPES, pelo fundamental, essencialíssimo e indispensável suporte financeiro.

## Índice

	Página
Índice.....	IV
Lista de figuras.....	IX
Lista de tabelas.....	XIII
Lista de abreviaturas.....	XVI
Resumo.....	XVII
Abstract.....	XVIII
Introdução.....	XIX
Capítulo I	
Sistemas de pré-concentração em linha utilizando extração em fase sólida.....	1
1.1) Introdução.....	2
1.2) Características dos métodos para separação e pré- concentração em linha.....	4
1.3) Alguns parâmetros utilizados para caracterização de sistemas de pré-concentração.....	5
1.3.1) Fator de enriquecimento (EF).....	5
1.3.2) Fator de aumento (N).....	6
1.3.3) Eficiência de concentração (CE).....	6
1.3.4) Índice de consumo (CI).....	7
1.3.5) Fator de transferência de fase (P).....	7
1.4) Considerações práticas.....	9
1.4.1) Classificação das técnicas de separação em linha usando colunas.....	9
1.4.2) Construção de colunas.....	9
1.4.3) Carregamento da coluna.....	11
1.4.3.1) Vazões de carregamento.....	11
1.4.3.2) Descarte do efluente.....	13
1.4.3.3) Lavagem da coluna e equilíbrio.....	13

1.4.4) Eluição.....	15
1.4.4.1) Requerimentos do eluente.....	15
1.4.4.2) Vazão de eluição.....	17
1.4.4.3) Direção do fluxo de eluente.....	18
1.4.5) Recheios para colunas utilizadas em pré-concentração em linha.....	18
1.4.5.1) Condições gerais para recheios de colunas.....	18
1.4.5.2) Tipos de recheio.....	19
a) Resinas quelantes.....	19
b) Trocadores iônicos.....	20
c) Espuma de poliuretano.....	20
d) Outros materiais.....	21
1.5) Sistemas de separação e pré-concentração em linha utilizando colunas e detecção por FAAS.....	21
<b>Capítulo II</b>	
O reagente BTAC.....	34
2.1) Generalidades.....	35
2.2) Aplicações analíticas do BTAC.....	35
<b>Capítulo III</b>	
Parte experimental.....	37
3.1) Equipamentos e materiais utilizados.....	37
3.2) Preparo de soluções.....	37
3.3) Preparo da espuma de poliuretano para a separação.....	42
3.4) Preparo da coluna de espuma de poliuretano impregnada com BTAC.....	42
3.5) Síntese e purificação do BTAC.....	43
3.6) Caracterização do BTAC.....	46
3.6.1) Ponto de fusão.....	46
3.6.2) Espectro de absorção na região do visível.....	46

3.6.3) Análise elementar.....	48
3.6.4) Espectro na região do infravermelho.....	48
3.7) Algumas características dos complexos de cádmio (II) e chumbo (II) com o reagente BTAC.....	49
3.7.1) Procedimento geral.....	49
3.7.2) Espectros de absorção.....	49
3.7.3) Influência do pH no sinal de absorvância dos complexos.....	50
3.7.4) Estabilidade dos complexos.....	51
3.7.5) Absortividades molares dos sistemas.....	52
 Capítulo IV	
Pré-concentração de cádmio (II) em linha utilizando minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2- (2-benzotiazolilazo)-p-cresol.....	53
4.1) Apresentação do sistema.....	54
4.2) Efeito do tipo de eluente utilizado.....	58
4.3) Efeito da concentração do eluente.....	59
4.4)- Efeito do pH da amostra.....	60
4.5) Efeito do tipo de solução-tampão utilizada no ajuste de pH.....	62
4.6) Efeito da quantidade de solução-tampão utilizada no ajuste de pH.....	64
4.7) Efeito da vazão da amostra.....	65
4.8) Efeito da vazão do eluente.....	67
4.9) Efeito das dimensões da coluna.....	69
4.10) Curva analítica.....	71
4.11) Efeito do tempo de pré-concentração.....	74
4.12) Cálculo do fator de transferência de fase.....	75
4.13) Efeito da vazão do eluente no fator de transferência de fase.....	76
4.14) Capacidade da coluna.....	78

4.15) Estudo de seletividade.....	79
4.16) Análise de materiais de referência.....	80
4.17) Parâmetros do método.....	82
<b>Capítulo V</b>	
Aplicação de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol em um sistema em linha para pré-concentração de chumbo (II).....	83
5.1) Apresentação do sistema.....	84
5.2) Efeito do pH da amostra.....	88
5.3) Efeito do tipo de solução-tampão utilizada no ajuste de pH.....	89
5.4) Efeito da quantidade de solução-tampão utilizada no ajuste de pH.....	90
5.5) Efeito da vazão da amostra.....	92
5.6) Efeito da vazão do eluente.....	94
5.7) Curva analítica.....	95
5.8) Efeito do tempo de pré-concentração.....	98
5.9) Cálculo do fator de transferência de fase.....	99
5.10) Efeito da vazão do eluente no fator de transferência de fase.....	99
5.11) Capacidade da coluna.....	100
5.12) Estudo de seletividade.....	101
5.13) Determinação de chumbo em materiais de referência.....	103
5.14) Determinação de chumbo em alimentos marinhos.....	104
5.15) Determinação de chumbo em vinhos.....	106
5.16) Sistema com duas válvulas manuais e duas colunas.....	108
5.17) Parâmetros do método.....	112
<b>Capítulo VI</b>	
Conclusões.....	113

Capítulo VII

Referências Bibliográficas.....	118
---------------------------------	-----



## Lista de figuras

	Página
<i>Figura 1.4.2:</i> Tipos de colunas para separação e pré-concentração em linha.....	11
<i>Figura 1.4.3.1:</i> Capacidade de uma coluna em função da vazão de carregamento. ....	12
<i>Figura 1.4.3.3:</i> Efeito da lavagem da coluna na recuperação de cádmio de água do mar. ....	15
<i>Figura 1.4.4.1a:</i> Sinais obtidos na dessorção de molibdênio em coluna de espuma de poliuretano utilizando diferentes eluentes.....	16
<i>Figura 1.4.4.1b:</i> Sinais obtidos com diferentes eluentes na pré-concentração de zinco em meio de tiocianato com coluna de espuma de poliuretano.....	17
<i>Figura 1.5a:</i> Representação esquemática das etapas de um procedimento com introdução de amostra baseada em volume.....	22
<i>Figura 1.5b:</i> Sistema de alta eficiência para pré-concentração de Cu, Cd e Pb. ....	23
<i>Figura 1.5c:</i> Sistema para pré-concentração utilizando duas colunas com carregamento simultâneo. ....	23
<i>Figura 1.5d:</i> Sistema para pré-concentração utilizando duas colunas com carregamento alternado.....	24
<i>Figura 2.1:</i> Fórmula estrutural do BTAC.....	35
<i>Figura 3.4:</i> Tipo de coluna empregada na pré-concentração em linha de metais usando coluna de EPU/BTAC.....	43
<i>Figura 3.5.2a:</i> Principais reações envolvidas na síntese do BTAC.....	44
<i>Figura 3.5.2b:</i> Efeito da acidez ou alcalinidade no equilíbrio do íon diazônio envolvido na síntese do BTAC.....	45
<i>Figura 3.5.2c:</i> Equilíbrio em solução aquosa de p-cresol, o fenol envolvido na reação de acoplamento da síntese do BTAC.....	46
<i>Figura 3.6.2a:</i> Espectros de absorção do reagente BTAC, na região do visível, em soluções a diferentes valores de pH.....	47

<i>Figura 3.6.2b:</i> Principais espécies envolvidas no provável equilíbrio ácido-base do BTAC. ....	47
<i>Figura 3.6.4:</i> Espectro de infravermelho do reagente BTAC.....	49
<i>Figura 3.7.2:</i> Espectros de absorção de espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC, na região do visível.....	50
<i>Figura 3.7.3:</i> Influência do pH do meio no sinal de absorvância das espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC. ....	50
<i>Figura 3.7.4:</i> Influência do tempo no sinal de absorvância das espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC. ....	51
<i>Figura 3.7.5a:</i> Curva analítica do sistema Cd (II) – BTAC.....	52
<i>Figura 3.7.5b:</i> Curva analítica do sistema Pb (II) - BTAC.....	52
<i>Figura 4.1a:</i> Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.....	55
<i>Figura 4.1b</i> Sinal analítico típico obtido através do sistema em linha para pré-concentração de uma solução de cádmio (II) 10 µg.l <sup>-1</sup> .....	57
<i>Figura 4.2:</i> Influência do tipo de eluente na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	58
<i>Figura 4.3:</i> Influência da concentração do eluente na pré-concentração em linha de Cd(II) usando coluna de EPU/BTAC.....	60
<i>Figura 4.4:</i> Influência do pH da amostra na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	61
<i>Figura 4.5:</i> Influência do tipo de solução-tampão utilizada na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC condicionada previamente ou não.....	63
<i>Figura 4.6:</i> Influência da quantidade de solução-tampão na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	64
<i>Figura 4.7:</i> Influência da vazão da amostra na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	66
<i>Figura 4.8:</i> Influência da vazão do eluente na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	68

<i>Figura 4.10:</i> Curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	73
<i>Figura 4.11:</i> Influência do período de pré-concentração no sistema para pré-concentração <i>em linha</i> de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	75
<i>Figura 4.13:</i> Influência da vazão de eluição no fator de pré-concentração do sistema para pré-concentração <i>em linha</i> de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	77
<i>Figura 5.1a:</i> Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. ....	85
<i>Figura 5.1b</i> Sinal analítico típico obtido através do sistema em linha para pré-concentração de uma solução de chumbo (II) 100 µg.l <sup>-1</sup> .....	87
<i>Figura 5.2:</i> Influência do pH da amostra na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	88
<i>Figura 5.3:</i> Influência do tipo de solução-tampão utilizada na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC condicionada previamente ou não.....	89
<i>Figura 5.4:</i> Influência da quantidade de solução-tampão na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	91
<i>Figura 5.5:</i> Influência da vazão da amostra na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	93
<i>Figura 5.6:</i> Influência da vazão do eluente na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	94
<i>Figura 5.7:</i> Curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	97
<i>Figura 5.8:</i> Influência do período de pré-concentração no sistema para pré-concentração <i>em linha</i> de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	98
<i>Figura 5.10:</i> Influência da vazão de eluição no fator de transferência de fase do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	100

*Figura 5.16.1:* Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama usando duas colunas e pré-concentração simultânea..... 108

*Figura 5.16.2:* Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama usando duas colunas e pré-concentração alternada..... 111

## Lista de tabelas

	Página
<i>Tabela 1.3.5a:</i> Comparação entre dois procedimentos de pré-concentração para determinação de cobre. ....	8
<i>Tabela 1.3.5b:</i> Comparação entre dois procedimentos para pré-concentração de chumbo em linha. ....	8
<i>Tabela 1.5:</i> Características de alguns sistemas de pré-concentração em linha utilizando detecção por FAAS.....	28
<i>Tabela 3.6.3:</i> Comparação entre os valores calculados e o resultado da análise elementar do BTAC. ....	48
<i>Tabela 3.6.4:</i> Alguns grupos e suas respectivas faixas de frequência observadas no espectro de infravermelho do BTAC.....	48
<i>Tabela 4.1a:</i> Condições experimentais utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de cádmio.....	56
<i>Tabela 4.1b:</i> Condições experimentais iniciais utilizadas no sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. ....	56
<i>Tabela 4.7:</i> Valores de vazão e os correspondentes períodos de pré-concentração utilizados no experimento para a observação do efeito da vazão da amostra na pré-concentração <i>em linha</i> de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	66
<i>Tabela 4.9:</i> Dimensões das colunas e os correspondentes valores de altura do pico obtidos para o sistema <i>em linha</i> para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. ....	69
<i>Tabela 4.10.1:</i> Concentrações e correspondentes valores de volume de solução intermediária para obtenção de curva analítica do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.....	71
<i>Tabela 4.10.2a:</i> Valores de altura do pico para replicatas na obtenção de curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	72

<i>Tabela 4.10.2b:</i> Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações de Cd (II) no sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC....	73
<i>Tabela 4.12:</i> Valores de massa de Cd (II) e fator de transferência de fase para o sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	76
<i>Tabela 4.14:</i> Capacidade de retenção de Cd (II) da coluna de EPU/BTAC sob condições otimizadas. ....	78
<i>Tabela 4.15:</i> Quantidades aceitáveis de algumas espécies no sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	79
<i>Tabela 4.16:</i> Resultado da análise de materiais de referência utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	81
<i>Tabela 4.17:</i> Parâmetros do sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	82
<i>Tabela 5.1a:</i> Condições experimentais utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo.....	86
<i>Tabela 5.1b:</i> Condições experimentais iniciais utilizadas no sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.....	86
<i>Tabela 5.5:</i> Valores de vazão e os correspondentes períodos de pré-concentração utilizados no experimento para a observação do efeito da vazão da amostra na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	92
<i>Tabela 5.7.1:</i> Concentrações e correspondentes valores de volume de solução intermediária para obtenção de curva analítica do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. ....	95

<i>Tabela 5.7.2a:</i> Valores de altura do pico para replicatas na obtenção de curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	96
<i>Tabela 5.7.2b:</i> Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações de Pb (II) no sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	97
<i>Tabela 5.9:</i> Valores de massa de Pb (II) e fator de transferência de fase para o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	99
<i>Tabela 5.11:</i> Capacidade de retenção de Pb (II) da coluna de EPU/BTAC sob condições otimizadas. ....	101
<i>Tabela 5.12:</i> Quantidades aceitáveis de algumas espécies no sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	102
<i>Tabela 5.13:</i> Resultado da análise de materiais de referência utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	104
<i>Tabela 5.14:</i> Resultado da análise de alimentos marinhos utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	105
<i>Tabela 5.15:</i> Resultado da análise de vinhos o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.....	107
<i>Tabela 5.16.1:</i> Sequência de operação de válvulas do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC..	109
<i>Tabela 5.16.2:</i> Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações no sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC.....	109
<i>Tabela 5.16.3:</i> Sequência de operação de válvulas do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC e válvulas solenóides. ....	110
<i>Tabela 5.17:</i> Parâmetros do sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. ....	112

<i>Tabela 6.1:</i> Parâmetros dos sistemas para pré-concentração em linha de cádmio e chumbo usando coluna de EPU/BTAC.....	116
<i>Tabela 6.2:</i> Parâmetros dos sistemas para pré-concentração em linha de chumbo usando colunas com diferentes suportes impregnados com BTAC.....	116



## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Nome por extenso</b>
GPQA	Grupo de Pesquisa em Química Analítica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chama
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite
BTAC	2-(2-Benzotiazolilazo)-p-cresol
TAC	2-(2-Tiazolilazo)-p-cresol
P	Bomba peristáltica
W	Descarte
C	Coluna
E	Eluente
S	Amostra
CPG-8Q	Trocador iônico de 8-quinolinol imobilizado em vidro de poro controlado
PAPhA	Resina quelante de ácido poliaminofosfônico
SHQ	8-Quinolinol imobilizado em sílica
PUF	Espuma de poliuretano
XAD-2	Poliestireno-divinilbenzeno

## Resumo

No presente trabalho, é proposto um sistema em linha para a pré-concentração e determinação de cádmio e chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS). O procedimento baseia-se na sorção de íons cádmio(II) e chumbo(II) em minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com o reagente 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol (BTAC). O BTAC foi primeiramente sintetizado, purificado e caracterizado. Foram estudadas algumas características espectrais dos complexos de Cd (II) e Pb (II) com o BTAC.

Alguns parâmetros analíticos foram avaliados, sendo que o sistema em linha para pré-concentração de cádmio opera com o pH da amostra na faixa de 6,5 a 9,5, tempo de pré-concentração de 1 minuto e uma vazão de eluição de 7,0 ml min<sup>-1</sup>. A dessorção é feita com solução de ácido clorídrico 0,1 mol l<sup>-1</sup> a uma vazão de 4,0 ml min<sup>-1</sup>. Após esta etapa, cádmio é determinado por FAAS com limite de detecção de 0,27 µg l<sup>-1</sup> e fator de pré-concentração igual a 41. A exatidão do procedimento foi confirmada pela determinação de cádmio em amostras biológicas certificadas. Outros parâmetros como: tipo e concentração de eluente, tipo de solução-tampão utilizada, seletividade e dimensões da coluna foram também estudados.

Na pré-concentração em linha de chumbo, além de alguns dos parâmetros também estudados para o cádmio, foram propostas algumas modificações, visando um melhor desempenho do sistema. Essas modificações incluíram o uso de sistemas com duas colunas, duas válvulas manuais ou válvulas eletronicamente controladas. No procedimento mais simples, é possível pré-concentrar chumbo em linha com o pH da amostra ajustado na faixa de 6.7 - 9.3, com uma vazão de amostragem de 7,0 ml min<sup>-1</sup>. A dessorção é conduzida com solução de ácido clorídrico 0,1 mol l<sup>-1</sup> a uma vazão de 4,0 ml min<sup>-1</sup>. Assim, chumbo é determinado por FAAS com fator de enriquecimento de 26 e limite de detecção de 1.0 µg l<sup>-1</sup>. A exatidão foi avaliada mediante determinação de chumbo em amostras biológicas certificadas. O sistema proposto foi usado para determinação de chumbo em amostras reais, como alimentos marinhos e vinhos. Recuperações de adições de chumbo (0,2 e 1,0 µg g<sup>-1</sup>) a estas amostras foram quantitativas (90 a 107 %).

## Abstract

In the present work, an on-line system for preconcentration and determination of cadmium and lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) is proposed. It is based on the sorption of cadmium(II) and lead (II) ions onto a minicolumn packed with polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol (BTAC) reagent. BTAC was firstly synthesized, purified and characterized. Spectral characteristics of cadmium(II) and lead(II) BTAC complexes were also determined. Analytical parameters were evaluated and the results demonstrated that cadmium can be on-line preconcentrated, with sample pH in the range of 6.5 – 9.5, preconcentration time of 1 min with a sampling rate of 7.0 ml min<sup>-1</sup>. The desorption is carried out with 0.10 mol l<sup>-1</sup> hydrochloric acid solution at flow rate of 4.0 ml min<sup>-1</sup>. Afterwards, cadmium is determined by FAAS with detection limit of 0.27 µg l<sup>-1</sup> and preconcentration factor of 41. The accuracy of procedure was confirmed by cadmium determination in certified reference materials. Others parameters such as: type and eluent concentration, type of buffer solution used, selectivity and column construction were also studied.

In the on-line preconcentration of lead were proposed several modifications for a best performance of system. These modification include the use of system with two columns, two six-port valves and three-way solenoid valves. In the simplest procedure, lead can be on-line preconcentrated with the pH range of 6.7 - 9.3, with a sampling rate of 7.0 ml min<sup>-1</sup>. The desorption is carried out with 0.10 mol l<sup>-1</sup> hydrochloric acid solution at flow rate of 4.0 ml min<sup>-1</sup>. Afterwards, lead is determined by FAAS with detection limit of 1.0 µg l<sup>-1</sup> and preconcentration factor of 26. The accuracy was confirmed by lead determination in certified reference materials. The proposed system was used for lead determination in real samples such as seafoods and wines. Recoveries of spike additions (0.2 or 1.0 µg g<sup>-1</sup>) to several seafood samples were quantitative (90 - 107 %).

## Introdução

Os metais pesados, tais como chumbo e cádmio, quando introduzidos no corpo humano, poderão ocasionar toxicidade crônica ao homem, devido a um acúmulo progressivo dentro do seu organismo [1]. Os alimentos e bebidas são as principais fontes de ingestão de chumbo pelos animais e pelo homem. Resíduos desse metal poderão surgir nos alimentos em decorrência da sua absorção biológica nos solos, pelas plantas que irão ser consumidas pelos animais de abate ou diretamente pelo homem, ou ainda, pela contaminação de vegetais cultivados em zonas expostas à descarga de fundição do metal [2]. Algumas espécies de vegetais e cereais concentram cádmio quando cultivadas em solos poluídos por este metal; rochas fosfatadas podem conter teores elevados de cádmio, cujo fertilizante obtido dessa fonte poderá estar contaminado [3]. Assim, o conhecimento dos níveis de cádmio e chumbo em alimentos e bebidas é imperativo, por tratar-se de uma importante questão de saúde pública.

A Espectrometria de Absorção Atômica com chama é uma técnica analítica largamente utilizada, devido à relativa rapidez da análise, robustez do equipamento, baixo custo e por ser, geralmente, menos sujeita a interferências [4]. No entanto, algumas vezes, a técnica não apresenta suficiente sensibilidade para a análise requerida, como na determinação de alguns metais pesados em alimentos. Então torna-se necessária uma etapa prévia de enriquecimento. Vários procedimentos nesse sentido têm sido propostos, envolvendo diferentes materiais e estratégias analíticas.

O processo de extração em fase sólida é muito utilizado, devido às possíveis vantagens alcançadas, incluindo relativamente fácil disponibilidade e recuperação da fase sólida, obtenção de altos fatores de pré-concentração e baixo custo [5]. Além disso, o processo geralmente evita o uso de solventes orgânicos, que normalmente envolvem risco de toxidez e inflamabilidade.

Procedimentos envolvendo separações em linha [6] apresentam, em relação aos procedimentos em batelada, alta frequência de amostras, baixo consumo de amostras e reagentes, alta reprodutibilidade e pouco espaço e utensílios requeridos.

O uso de espumas de poliuretano como sorvente foi inicialmente proposto no começo da década de setenta [7] e, desde então, esse material tem sido empregado para separação e pré-concentração de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos [8]. São facilmente acessíveis, de preço muito baixo e de preparo simples. No Brasil, o trabalho pioneiro envolvendo espuma de poliuretano propôs a recuperação de gálio de rejeitos industriais [9]. Espumas de poliuretano, quando utilizadas em sistemas em linha, produzem menor resistência à passagem de fluido que os materiais frequentemente usados; conseqüentemente, há uma menor pressão no sistema.

No presente trabalho, é proposto o uso de uma minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com o reagente BTAC para pré-concentração em linha e determinação de cádmio e chumbo usando a Espectrometria de Absorção Atômica com chama. Assim, propõe-se a avaliação e caracterização do sistema espuma de poliuretano – BTAC na pré-concentração de cádmio e chumbo em linha, bem como a determinação dos teores de chumbo em amostras de vinhos ou alimentos.

“O sábio não é o homem que fornece as verdadeiras respostas, é aquele que faz as verdadeiras perguntas.”

*Claude Levi-Strauss, etnólogo*

“A melhor maneira de ter uma boa idéia é ter muitas idéias.”

*Linus Pauling, químico*

- 
- [1] SAKUMA, A. M.; SCORSFAVA, M. A.; ZENEBON, O.; TIGLEA, P.; FUKUMOTO, C. J. Hortaliças comercializadas em São Paulo: Aspectos da contaminação por chumbo, cádmio e zinco. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 49, n.1, p. 81-84, 1989.
- [2] TAHVONEN, T. Contents of lead and cadmium in foods and diets. **Food Rev. Int.**, Danvers, v. 12, n. 1, p. 1-70, 1996.
- [3] ROBARDS, K.; WORSFOLD, P. Cadmium: Toxicology and analysis. A review. **Analyst**, Cambridge, v. 116, p. 549-568, 1991.
- [4] WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry, VCH, 2<sup>o</sup> Ed., 1985.
- [5] E. M. THURMAN AND M. S. MILLS. Solid-Phase Extraction – Principles and Practice, John Wiley & Sons, 1998.
- [6] FANG, REVER....
- [7] BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation, **J. Chem. Soc. A.**, Cambridge, v. 7, p. 1082, 1970.
- [8] BRAUN, T.; NAVRATIL, J. D.; FARAG, A. B. Polyurethane foam sorbents in Separation Science, CRC Press, Boca Raton, 1985, 219 p.

<sup>9</sup> Tese de Marcelo

# *Capítulo I*

---

**Sistemas de pré-concentração em linha  
utilizando extração em fase sólida**



# Capítulo I

## Sistemas de pré-concentração em linha utilizando extração em fase sólida

### 1.1) Introdução

Na determinação quantitativa de substâncias ao nível de traços envolvendo técnicas de detecção espectroanalíticas, às vezes, é necessária uma etapa prévia de separação ou enriquecimento. A necessidade de uma pré-concentração é devida à baixa sensibilidade de algumas técnicas, como a Espectrofotometria de Absorção Molecular ou a Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), para algumas determinações. Um bom exemplo desse fato é a determinação de alguns metais pesados em águas naturais não - contaminadas: os teores de cádmio e chumbo em água do mar variam de 0,02 a 0,25 e 0,02 a 0,40  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , respectivamente [10]. No entanto, os limites de detecção por FAAS para esses metais são 1,00  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Cd) e 10,00  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Pb) [11].

Em sistemas de separação contínua que utilizam colunas, são os componentes de interesse ou seus derivados, na amostra, que participam do processo de separação, mas, ocasionalmente, também participam interferentes. Uma separação contínua sempre ocorre em duas etapas que envolvem retenção e eluição. A coluna é parte permanente do sistema contínuo; a amostra geralmente é líquida e é introduzida no sistema analítico por injeção ou aspiração contínua. A maioria das metodologias utilizando sistemas contínuos baseados em separação líquido - sólido são realizadas a temperatura ambiente ou com aquecimento brando para acelerar a cinética do fenômeno envolvido na transferência de fase. Grande parte desses sistemas pode ser considerada derivada de processos em batelada [12].

Separações não - cromatográficas baseadas em troca iônica e absorção têm sido extensivamente usadas para aumento de seletividade e sensibilidade de procedimentos analíticos. O uso de colunas para separação e pré-concentração em linha apresenta algumas vantagens:

- a) A estratégia é inerentemente mais fácil de operar que outros sistemas de separação.
- b) O sistema obtido é geralmente mais robusto que os métodos de separação convencionais.
- c) Alta versatilidade, devido à disponibilidade de um grande número de sorventes, sistemas complexantes e eluentes.

No entanto, existem alguns aspectos restritivos:

- a) Colunas empacotadas em linha criam diferentes graus de resistência extra à passagem do fluxo; a extensão da resistência depende das dimensões geométricas da coluna, do recheio e da vazão através da coluna. Os requisitos na qualidade da bomba são mais exigidos em outros sistemas de separação.
- b) Necessidade de pré-condicionamento do meio de coleta (a coluna empacotada) do analito após cada eluição, uma sequência que não é requerida em outros métodos de separação.
- c) Estágios de eluição e pré-concentração são sempre incluídos no procedimento de separação, entre os quais drásticas mudanças na composição do fluxo ocorrem, como variação de pH ou solvente. Esta característica pode criar dificuldades com alguns detetores [13].

## **1.2) Características dos métodos para separação e pré-concentração em linha**

1.2.1) Baixo tempo de operação, tipicamente de 10 a 200 segundos por determinação, incluindo separações, permitindo, assim, a análise de um grande número de amostras.

1.2.2) Altas eficiências de concentração, tipicamente fatores de 5-50 vezes mais altas que os procedimentos em batelada.

1.2.3) Baixo consumo de amostra, de 1-2 ordens de magnitude mais baixo que os procedimentos em batelada. Esta é uma característica importante na análise de matrizes como sangue ou amostras que devem ser transportadas para o laboratório de locais distantes.

1.2.4) Baixo consumo de reagentes, em relação à batelada [14]. Particularmente importante quando reagentes caros são usados.

1.2.5) Alta reprodutibilidade, com desvios-padrão relativos na ordem de 1-3%.

1.2.6) Baixo risco de contaminação devido aos sistemas de separação fechados e inertes, característica importante na análise de traços.

1.2.7) Possibilidade de aumento na sensibilidade, por aplicação de discriminação cinética, ou seja, diferenças na velocidade de sorção para diferentes componentes.

Em procedimentos de separação em linha a transferência de massa entre as fases é incompleta, o que é inaceitável em procedimentos em batelada. Entretanto, essa não é uma característica única do sistema de separação, mas de todos os sistemas em linha, exceto os que usam reações instantâneas.

Injeção em fluxo é uma técnica para o monitoramento reproduzível de sinais analíticos sob condições termodinamicamente não-equilibradas, assim, isso não prejudica a precisão ou sensibilidade de um sistema em linha propriamente calibrado, incluindo aqueles usados para separação. Pelo contrário, condições de não-equilíbrio altamente reproduzíveis são essenciais para operações rápidas e aumento na seletividade, através de discriminação cinética.

Essa característica deve ser sempre considerada no desenho e otimização de sistemas de separação em linha e pode tornar-se uma importante fonte de erro na análise de amostras reais, quando condições de equilíbrio idênticas não podem ser alcançadas para amostras e padrões.

### **1.3) Alguns parâmetros utilizados para caracterização de sistemas de pré-concentração**

#### **1.3.1) Fator de enriquecimento (EF)**

Apesar do uso freqüente, o significado preciso do termo não é bem conhecido. Teoricamente, o termo é o quociente entre a concentração do analito no concentrado  $C_e$  e na amostra original  $C_s$ :

$$EF = C_e/C_s$$

Uma aproximação geralmente aceita de EF é definir o termo como o quociente entre as inclinações da seção linear das curvas analíticas após e antes a pré-concentração, tudo baseado na resposta do detector a  $C_s$ . A avaliação é, assim, baseada no aumento das respostas, e não no real aumento de concentração. Fatores de enriquecimento são, às vezes, deduzidos simplesmente o sinal analítico sem e com a pré-concentração. A desvantagem é que o sinal analítico antes da pré-concentração é extremamente baixo, então, esse método é sujeito a grandes erros [15,16].

### 1.3.2) Fator de aumento (N)

Em sistemas de pré-concentração em linha, às vezes os sinais do analito são aumentados por mecanismos outros, tais como efeito de solvente orgânico ou vazão de introdução no FAAS. Esses efeitos devem ser diferenciados dos fatores de enriquecimento para obter uma avaliação real do desempenho da pré-concentração [15]. Isso pode ser realizado separadamente determinando o fator de aumento sob condições operacionais similares, mas sem pré-concentração.

Quando existem fatores que aumentem a sensibilidade, os efeitos de aumento serão multiplicativos de EF. Como diferentes fatores têm mecanismos de aumento independentes, o fator de aumento total,  $N_t$ , será o produto dos fatores de aumento individuais,  $N_1, N_2, \dots, N_n$  e o fator de enriquecimento:

$$N_t = N_1 \times N_2 \times \dots \times N_n \times EF$$

Os valores de N nem sempre são maiores que a unidade, pois alguns fatores têm efeito negativo na sensibilidade.

### 1.3.3) Eficiência de concentração (CE)

Embora EF seja indispensável para a avaliação de sistemas de pré-concentração, quando usado exclusivamente, esse fator não proporciona adequada informação sobre a eficiência de um sistema. Altos fatores de enriquecimento não significam necessariamente, altas eficiências, pois estes altos fatores podem ser alcançados somente usando-se longos tempos de pré-concentração, consumindo-se litros de amostras.

A eficiência de concentração (CE) é definida como o produto do fator de enriquecimento e a frequência de amostras,  $f$ , em número de amostras analisadas por minuto, expressa em  $\text{min}^{-1}$  [16].

$$CE = EF \times (f/60)$$

O valor indica o fator de enriquecimento de um analito promovido pelo sistema em um minuto. O uso de CE permite a comparação das eficiências de procedimentos de pré-concentração baseados em diferentes princípios de separação.

O valor de CE de um procedimento em batelada típico é usualmente menor que 4; obviamente, esse procedimento é muito menos eficiente que os métodos em linha. No entanto, deve ser levado em conta que, em procedimentos em batelada, o equipamento para detecção opera apenas após toda a etapa de pré-concentração, enquanto que em procedimentos em linha, o equipamento opera durante todo o tempo. Isso é especialmente importante quando são utilizados equipamentos que consomem grandes quantidades de gás, como FAAS ou ICP. Dessa forma, considera-se que o valor de CE para um procedimento em linha deve ser, ao menos, duas vezes maior que o valor para o correspondente procedimento em batelada. Na prática, isso significa que um sistema em linha com um valor de CE menor que 8 não apresenta muita vantagem sobre sistemas em batelada convencionais, em termos de eficiência total.

#### **1.3.4) Índice de consumo (CI)**

O índice de consumo, CI, reflete a eficiência da utilização de amostra. Este conceito é definido como o volume de amostra, em mililitros, consumido para conseguir-se uma unidade de EF [15]:

$$CI = V_s \text{ (mL)} / EF$$

Este fator é importante quando a quantidade de amostra é limitada, como na análise de fluidos corporais, ou quando um grande número de amostras deve ser coletado e levado para laboratórios distantes.

#### **1.3.5) Fator de transferência de fase (P)**

Em métodos de pré-concentração em linha, freqüentemente o analito pode não ser completamente transferido para o concentrado devido a tempo de equilíbrio insuficiente ou capacidade inadequada do meio de coleta. Na primeira categoria, a perda do analito nem sempre prejudica o fator de enriquecimento, desde que a perda seja compensada pelo aumento na vazão de amostra.

Isso não implica em perda de precisão, se as perdas forem reprodutíveis para amostras e padrões. Entretanto, sob tais condições, ou quando ocorre perda devido a insuficiente capacidade do meio de coleta, os resultados são mais comumente afetados por efeitos de matriz e interferências de espécies concorrentes.

Assim, esse é um importante critério que também deve ser avaliado. O fator de transferência de fase, P, é definido como a relação entre a massa do analito no concentrado ( $m_e$ ) e a massa do analito na amostra original ( $m_s$ ):

$$P = m_e / m_s$$

Em alguns sistemas de pré-concentração, P é chamado de eficiência de retenção (%E) [17].

A tabela 1.3.5a compara dois procedimentos para determinação de cobre que utilizam colunas em linha e em batelada, respectivamente.

*Tabela 1.3.5a:* Comparação entre dois procedimentos de pré-concentração para determinação de cobre em águas naturais.

<b>Procedimento</b>	<b>Fator de transferência de fase, P</b>	<b>Fator de enriquecimento, EF</b>	<b>Índice de consumo, CI (ml)</b>
Batelada [18]	0,95	50	5,00
Linha [19]	0,86	32	0,42

Percebe-se, claramente, que o procedimento em batelada é mais eficiente com relação à retenção, mas o procedimento em linha permite utilizar um volume muito menor de amostra, o que pode ser crucial em algumas aplicações.

Comparando-se dois procedimentos em linha para pré-concentração de chumbo, observa-se que a principal diferença está na eficiência de concentração, um parâmetro de fundamental importância prática, de acordo com a tabela 1.3.5b.

*Tabela 1.3.5b:* Comparação entre dois procedimentos para pré-concentração de chumbo em linha.

<b>Procedimento</b>	<b>Fator de transferência de fase, P</b>	<b>Fator de enriquecimento, EF</b>	<b>Índice de consumo, CI (ml)</b>	<b>Eficiência de concentração, CE (min<sup>-1</sup>)</b>
A [20]	0,70	27	0,17	11,7
B [21]	0,74	26	0,27	20,8

## 1.4) Considerações práticas

### 1.4.1) Classificação das técnicas de separação em linha usando colunas

Diferenciados pelo propósito, os sistemas de separação em linha podem ser classificados como:

- a) Sistemas usados exclusivamente para separação, isto é, para aumento da seletividade.
- b) Sistemas usados para separação e pré-concentração, isto é, para aumento da sensibilidade (frequentemente acompanhado de um aumento na seletividade).
- c) Sistemas integrados usados para pré-concentração e detecção *in situ* na coluna.

### 1.4.2) Construção de colunas

O desenho da coluna influencia o desempenho de sistemas de pré-concentração. O diâmetro interno geralmente varia de 1,5 mm a 7,5mm e o volume de 15 a 400  $\mu\text{l}$ . O desenho ótimo da coluna, para alcançar-se alta eficiência e baixo índice de consumo depende da capacidade da coluna. A capacidade de uma coluna é definida como a quantidade de analito que pode ser extraída por massa de sorvente, sob condições de operação [22]. A capacidade é influenciada por vários fatores, como vazão de carregamento, temperatura, dimensões da coluna, tamanho das partículas e natureza do sorvente, e concentração do analito. Alguns desses fatores devem ser levados em consideração na construção de colunas:

- a) Em geral, colunas longas e finas geram maiores capacidades de sorção do que colunas curtas e largas. Uma maneira conveniente de expressar as características dimensionais de uma coluna é calcular o quociente entre o comprimento (L) e o diâmetro interno (d) da coluna. Colunas com altos coeficientes L/d acarretam maiores capacidades de sorção do que aquelas com baixos quocientes.



Entretanto, os valores de EF proporcionados com altas razões L/d podem ser limitados pelas grandes pressões geradas a altas vazões de carregamento [22]. O efeito das dimensões da coluna na capacidade de sorção pode ser interpretado como um efeito difusional. Com pequenos quocientes L/d, a vazões relativamente altas, a difusão radial dentro da coluna não ocorre suficientemente rápido para utilizar muitos dos sítios de sorção disponíveis. A vazões menores, ou maiores quocientes, a maioria dos sítios estão acessíveis, e um concomitante aumento na capacidade de sorção é observado.

b) Se as colunas têm o mesmo valor da relação L/d, quanto maior o volume da coluna, mais forte a tolerância a interferências e maior o valor de EF. Para FAAS e ICP, colunas de 100  $\mu\text{l}$  com L/d de 10-15 têm um razoável compromisso em conseguir bons desempenhos em sensibilidade e recuperação. Tais colunas são relativamente pequenas e podem não permitir grandes volumes de amostra com longos períodos de carregamento. No entanto, longos períodos de pré-concentração não são recomendados quando ótima eficiência e boas características de consumo são desejados, portanto, isso não deve ser considerado um demérito.

c) Partículas do sorvente de pequeno tamanho, em geral, aumentam a capacidade de sorção. No entanto, o resultante aumento na pressão do sistema promovido pela coluna impede o uso de partículas muito pequenas. Para recheios com propriedades cinéticas favoráveis, um compromisso razoável pode estar em um tamanho da partícula de 80 a 100 mesh, a uma vazão de carregamento de 8 a 9  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

d) Colunas de menor capacidade são requeridas (15 a 20  $\mu\text{l}$ , com decréscimo das vazões de carregamento) para algumas aplicações que têm limitações no volume do concentrado, tais como para ETAAS, enquanto colunas usadas para geração de hidretos requerem capacidades de mais de 250  $\mu\text{l}$ , devido ao grande volume morto do sistema FI usado nessa técnica.

A figura 1.4.2 relaciona dois tipos de colunas usadas em sistemas para separações em linha.

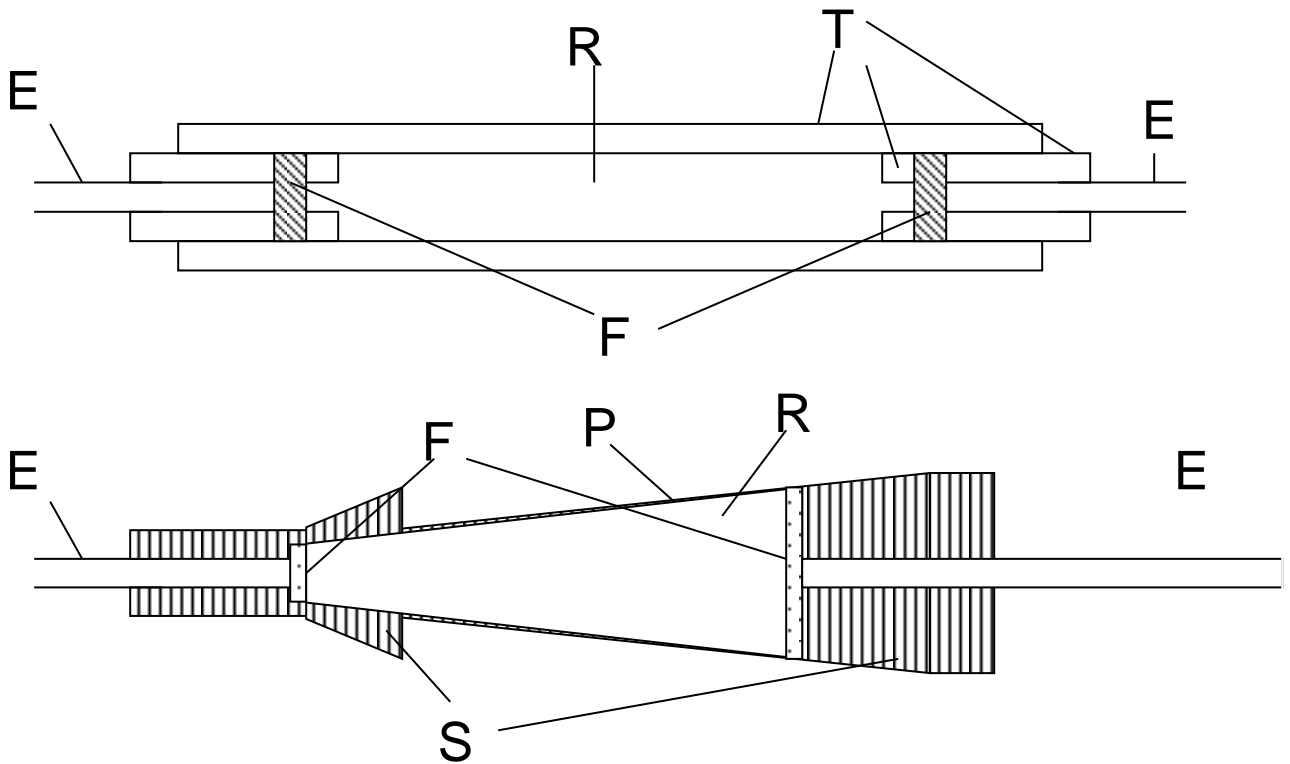


Figura 1.4.2: Tipos de colunas para separação e pré-concentração em linha. T, tubo de tygon; F, espuma plástica ou rede; R, recheio; E, tubo de teflon; P, seção de uma ponteira de micropipeta; S, tubo de silicone [6].

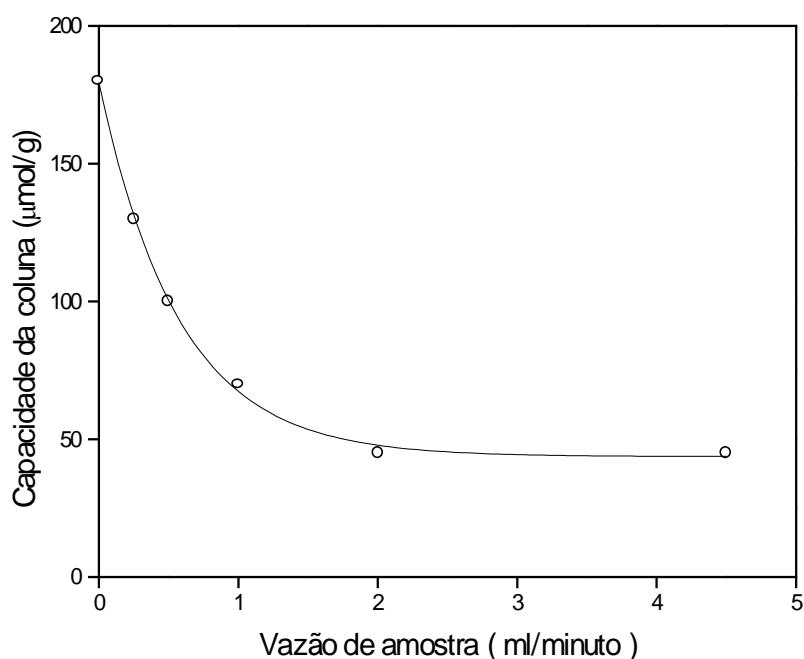
### 1.4.3) Carregamento da coluna

#### 1.4.3.1) Vazões de carregamento

Embora altas vazões de carregamento sejam desejadas para alcançar altos valores de EF e CE, as vazões de carregamento são limitadas pelas características cinéticas de sorção do recheio e pela capacidade do sistema de bombeamento em manter o fluxo estável sob altas pressões. Na maioria dos casos, os requerimentos cinéticos são o fator limitante, e a boa qualidade da maioria das bombas peristálticas permite o bom desempenho até a altas pressões.

Geralmente, a vazão da amostra através de uma coluna em linha é muito mais alta do que em procedimentos em batelada, onde as amostras são frequentemente introduzidas por gravidade. O tempo de contato entre a amostra e o sorvente é de menos que um segundo, frequentemente, em colunas em linha.

Vazões de carregamento excessivamente altas inevitavelmente levarão a retenção incompleta dos analitos devido ao insuficiente tempo de contato entre amostra e recheio, antes que a capacidade de sorção tenha sido alcançada. A figura 1.4.3.1 mostra as capacidades de uma coluna em função da vazão de carregamento [22]. Um decaimento aproximadamente exponencial é observado quando a vazão aumenta.



*Figura 1.4.3.1:* Capacidade de uma coluna em função da vazão de carregamento. Foi utilizado um sistema em linha para determinação de cobre por FAAS empregando coluna de sílica impregnada com 8-quinolinol [22].

Aumentos na sensibilidade obtidos por aumento no volume da amostra serão, assim, parcialmente perdidos devido a um decréscimo no fator de transferência de fase,  $P$ .

Com um tempo de carregamento definido, a quantidade do analito retido na coluna, refletido na resposta analítica do eluato, sempre alcança um máximo com um aumento na vazão de amostra na introdução baseada no tempo, além da qual um aumento no volume de amostra leva a um decréscimo do sinal devido ao insuficiente tempo de contato.

Para variados intervalos de pré-concentração, fixando-se o volume que passa pela coluna, o sinal analítico permanece constante até um determinado valor de vazão. Além desse valor, há um decréscimo no sinal, pois o tempo de contato entre as fases já não é mais suficiente. Embora a completa retenção do analito não seja um requisito para procedimentos em linha, sistemas com valores de  $P$  excessivamente baixos são mais vulneráveis a interferências.

#### 1.4.3.2) Descarte do efluente

Outra consideração prática no carregamento é a rota para descarte do efluente da coluna. Isso não apresenta maiores consequências para algumas aplicações, se o efluente é lançado através de uma célula de fluxo ou uma linha separada para descarte.

No entanto, em muitos casos, o efluente têm um efeito prejudicial ao detector, como na introdução de efluentes com alta concentração de sólidos dissolvidos no nebulizador de um FAAS ou ICP, ou a introdução de efluentes contendo constituintes que podem envenenar um detector de eletrodo íon seletivo.

Sistemas simples freqüentemente permitem que o efluente da matriz de amostra siga para o detector durante o carregamento [23], mas, se necessário, o efluente pode ser desviado para um descarte [24], através de uma válvula.

#### 1.4.3.3) Lavagem da coluna e equilíbrio

Em procedimentos em batelada para pré-concentração em coluna, quase sempre estão inclusos dois estágios de lavagem antes e após o carregamento. As colunas são geralmente equilibradas por lavagem com solução-tampão de pH requerido para a pré-concentração, e lavadas novamente para a remoção de componentes residuais da matriz.

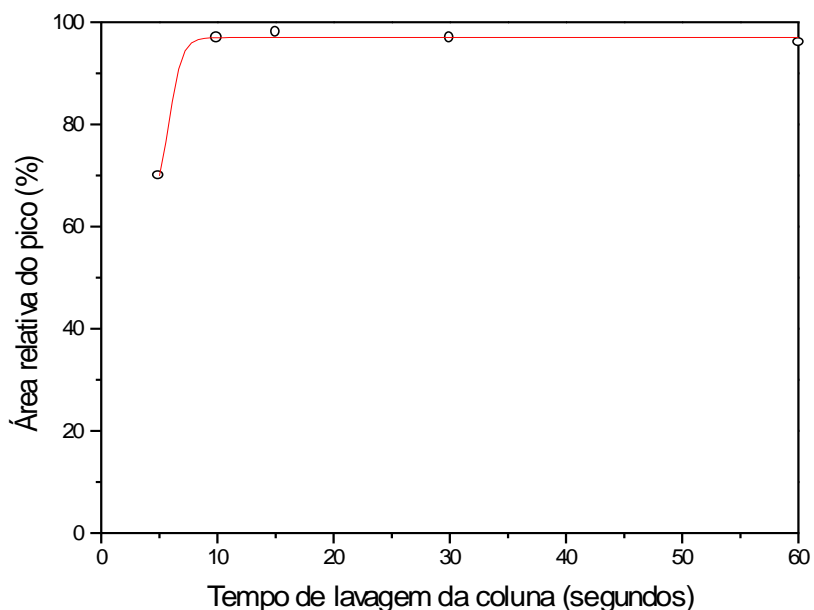
Em separações em linha, tais procedimentos são imitados usando solução-tampão como carreador, que atua como uma solução de lavagem em métodos de introdução da amostra baseados em volume.

Entretanto, isto impede o uso de introdução da amostra baseada em tempo, ou requer sistemas sofisticados com linhas separadas para lavagem, o que iria comprometer a eficiência.

A lavagem e/ou equilíbrio não têm mostrado qualquer vantagem em termos de sensibilidade e precisão sobre alguns sistemas mais simples e eficientes sem tais seqüências [25]. Quando um estágio de equilíbrio é excluído, a perda do analito não pode ser evitada durante o estágio inicial da pré-concentração, devido às condições de pH criadas durante a eluição anterior. No entanto, essa perda é reproduzível. Como as amostras são usualmente tamponadas durante a pré-concentração, a perda de analito não é excessiva, e o equilíbrio pode ser alcançado em poucos segundos. E ainda, isso resulta num sistema mais simples e eficiente. A lavagem de colunas com água após a etapa de carregamento pode criar perdas do analito devido a desvios do pH ótimo, mas não produz qualquer efeito favorável com a maioria dos sistemas que utilizam detecção por FAAS.

No entanto, a lavagem com água após o carregamento pode ser válida para sistemas de detecção onde os componentes residuais da matriz podem interferir na determinação final no eluato [26]. A lavagem ou o uso de um carreador para transportar a amostra para a coluna também é frequentemente necessária em aplicações espectrofotométricas para prevenir efeitos de matriz.

A lavagem após o carregamento é também indispensável em sistemas em linha para detecção por GFAAS, especialmente quando a amostra contém uma quantidade considerável de sólidos dissolvidos. Quando água do mar foi analisada sem lavagem da coluna antes da eluição, num sistema para a determinação de cádmio após pré-concentração em coluna de sílica C<sub>18</sub>, a absorção de radiação de fundo resultante foi tão intensa que as correções não foram satisfatórias [27]. Isso aconteceu mesmo com a passagem de um fluxo de ar pela coluna, para remover o resíduo de amostra.



*Figura 1.4.3.3:* Efeito da lavagem da coluna na recuperação de cádmio de água do mar [27].

Os sais remanescentes da matriz na coluna foram removidos por lavagem, reduzindo sua contribuição para a radiação de fundo e eliminando sua interferência, de acordo com a figura 1.4.3.3.

A lavagem pode também ser necessária para ICP, onde efeitos de matriz podem exercer fortes interferências espectrais.

#### **1.4.4) Eluição**

##### 1.4.4.1) Requerimentos do eluente

a) Na eluição em linha, os fatores cinéticos são muito mais importantes que em procedimentos em batelada. Eluentes fracos, que requerem longos períodos de equilíbrio, podem ser usados em procedimentos em batelada, mas não em procedimentos em linha, pois eluições lentas podem prejudicar significativamente os fatores de enriquecimento ou eficiências de concentração. A figura 1.4.4.1a mostra a influência que o tipo de eluente pode impor ao sinal analítico [28].

b) O eluente não deve atacar o recheio por, pelo menos, centenas de eluições.

c) Ácidos ou bases altamente concentrados podem ser eluentes efetivos e podem não ser prejudiciais ao recheio; no entanto, estes podem criar problemas com alguns detetores, como o FAAS, através de corrosão ou bloqueios. Modificação ou diluição de eluatos são possíveis, mas sob o custo de um decréscimo na sensibilidade.

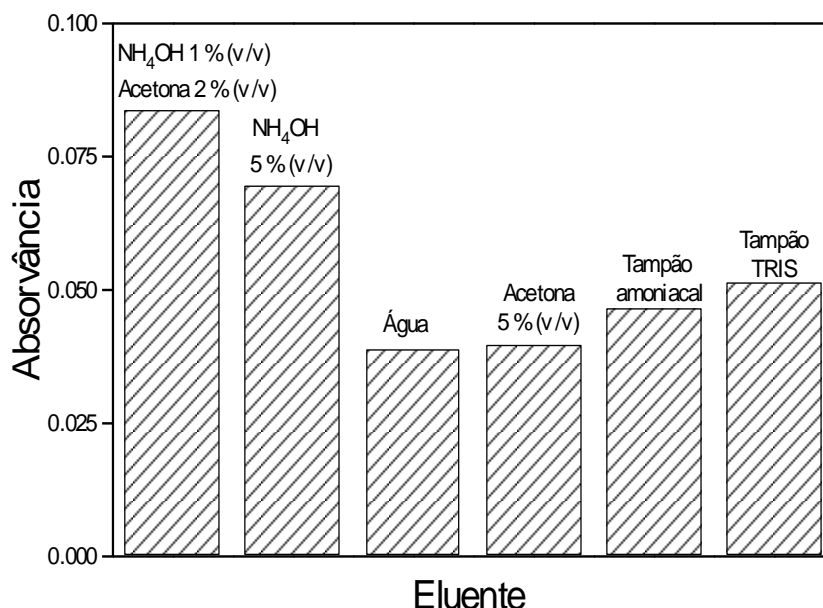
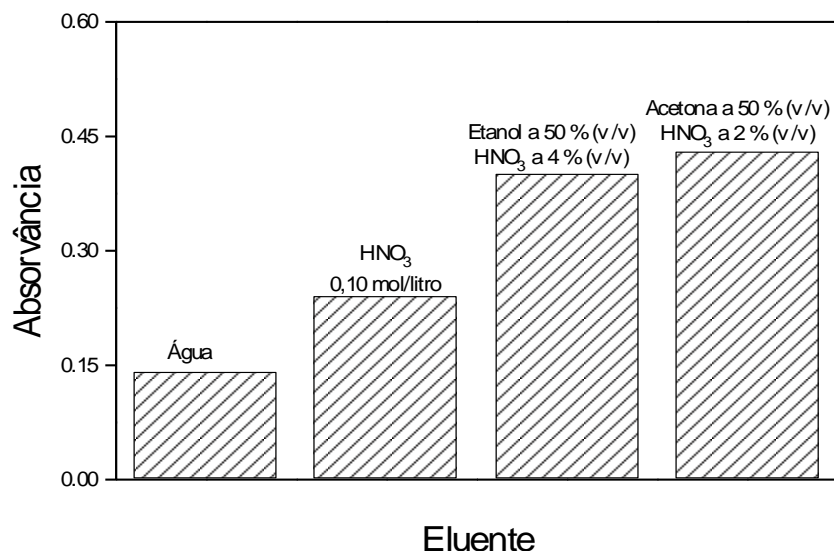


Figura 1.4.4.1a: Sinais obtidos na dessorção de molibdênio em coluna de espuma de poliuretano utilizando diferentes eluentes [28].

d) Efeitos Schlieren ocorrendo na interface da amostra e eluente em determinações espectrofotométricas podem ser uma séria fonte de interferências. Além disso, o índice de refração do eluente deve ser o mais aproximado da amostra tanto quanto possível nestes procedimentos.

e) Em AAS, solventes orgânicos podem criar efeitos de aumento adicionais, e esse fato pode ser convenientemente explorado para criar fatores de aumento mais altos na pré-concentração. Esta característica deve ser levada em conta na escolha do eluente [29]. A Figura 1.4.4.1b ilustra bem esse fato.



*Figura 1.4.4.1b:* Sinais obtidos com diferentes eluentes na pré-concentração de zinco em meio de tiocianato com coluna de espuma de poliuretano [29].

#### 1.4.4.2) Vazão de eluição

A velocidade de eluição é um fator crucial para a eficiência de sistemas de pré-concentração em linha porque, na maioria dos casos, o fluxo de eluente é conectado diretamente com o detector. Isso é particularmente importante para sistemas de detecção que requerem uma certa vazão de introdução de amostra para resposta ótima, como espectrômetros de absorção atômica com chama ou com plasma indutivamente acoplado. Nesses casos, o processo de eluição não pode ser otimizado independentemente, como em procedimentos em batelada.

A vazão ótima para diferentes espectrômetros de absorção atômica com chama varia de 4 a 10 ml.min<sup>-1</sup>. Usualmente, tais vazões são relativamente altas para provocar suficiente tempo de contato entre o eluente e o sorvente, para ocorrer a dessorção. As vazões ótimas de dessorção, que resultam em máxima sensibilidade, são quase sempre menores que o fluxo de introdução da amostra (2 a 4 ml.min<sup>-1</sup>). A vazão ótima de eluição é, assim, um compromisso entre as duas condições.



Vazões de eluição podem ser mais altas quando eluentes mais fortes são aplicados, ou quando os analitos são mais fracamente sorvidos.

Em Espectrometria com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), as vazões ótimas para introdução de amostra são muito menores do que para Espectrometria de Absorção Atômica com chama. Assim, as vazões de eluição são muito similares às vazões de introdução de amostra (1 a 2 ml.min<sup>-1</sup>) em sistemas ICP.

Ignorando-se as vazões requeridas do detector (como pode ser feito em espectrofotometria), a vazão ótima para eluição dependerá de quão fortemente o analito está retido no sorvente, e na força de dessorção do eluente. Quando o máximo EF é desejado, baixas vazões de eluição são favorecidas, principalmente quando o analito é fortemente retido na coluna, pois o aumento da vazão somente aumentará a dispersão, resultando em picos menores e mais largos [30].

#### 1.4.4.3) Direção do fluxo de eluente

A mudança na direção dos fluxos entre o carregamento e a eluição é necessária para evitar que a coluna torne-se cada vez mais fortemente empacotada, o que poderia influenciar o fluxo e produzir vazamentos [31].

Com espécies fortemente sorvidas, o fluxo de eluição reverso é benéfico, também, no decréscimo da dispersão do concentrado durante a eluição e pelo aumento dos fatores de enriquecimento.

### 1.4.5) Recheios para colunas utilizadas em pré-concentração em linha

#### 1.4.5.1) Condições gerais para recheios de colunas

Sorventes usados com sucesso como recheios para procedimentos de pré-concentração em colunas em batelada nem sempre são adaptáveis a sistemas em linha. As condições especiais para sorventes nesses sistemas podem incluir, ao menos, as seguintes:

a) O grau de inchação ou encolhimento deve ser desprezível quando as condições do solvente forem mudadas.

b) As propriedades mecânicas devem ser fortes o suficiente para resistir a altas vazões e manter longo o tempo de vida útil da coluna. Sorventes fibrosos são usualmente satisfatórios.

c) As propriedades cinéticas devem ser suficientemente favoráveis para permitir a fácil retenção e eluição do analito por um solvente apropriado. Sorventes que retêm o analito tão fortemente que ele só possa ser recuperado com a completa destruição do sorvente obviamente não podem ser usados em sistemas em linha.

d) As condições para os recheios podem ser menos exigidas quando as colunas são usadas apenas para separação, onde os interferentes são removidos pela coluna, e nenhuma pré-concentração está envolvida [32,33]. Em tais aplicações, a coluna pode ser usada por longos períodos sem regeneração, e em casos extremos pode ser descartada quando usada por muito tempo.

Em adição às condições acima, recheios usados em espectrofotometria em fase sólida devem ser transparentes o suficiente para transmitir radiação adequada.

#### 1.4.5.2) Tipos de recheio

##### a) Resinas quelantes

Os recheios mais frequentemente usados para pré-concentração com colunas são as resinas quelantes. Chelex-100 foi o material usado no primeiro trabalho de pré-concentração usando colunas em linha, aplicado em detecção por FAAS [23]. Apesar da grande aplicação em sistemas de pré-concentração em batelada e de sua capacidade de complexar um grande número de metais pesados, esse material não apresenta os requerimentos de um recheio ideal a ser usado em sistemas em linha. Esse tipo de recheio altera o seu volume, contraindo-se ou inchando, de acordo com a acidez do meio [16].

CPG-8Q (8-quinolinol immobilizado em vidro de poro controlado), provavelmente, é o material mais usado em sistemas em linha [6].

No entanto, pequeno tamanho e a forma irregular das partículas produzem considerável pressão no sistema, principalmente quando usadas colunas muito finas ou longas.

Outra desvantagem no uso desse material é a sua baixa capacidade, o que explica a sua relativamente baixa tolerância a interferentes.

O produto japonês Muromac A-1 não apresenta os problemas de inchaço ou contração da Chelex-100, e tem sido usado em sistemas em linha [6]. Outros materiais desse tipo bastante usados são: a resina chinesa 122; CPPI (isocianato poli(etilenimino)poli(metilenopolifenileno) carboximetilado); IDAEC: ácido iminodiacético – etilcelulose); Amberlite XAD e Dowex A-1 [34].

#### b) Trocadores iônicos

Resinas aniônicas podem ser usadas como um meio de limpeza para remover interferentes aniônicos. Embora esses materiais não apresentem a seletividade das resinas quelantes, eles têm sido usados em pré-concentração em linha. Interferências de cátions que não formam complexos negativamente carregados podem ser efetivamente minimizadas. Entretanto, devido à baixa seletividade do recheio, devem ser usadas colunas de grande capacidade, com relação aos interferentes aniônicos da matriz. Assim, devem ser utilizados pequenos volumes de amostra ou colunas de grande diâmetro e comprimento; isso diminui os fatores de enriquecimento [6]. As resinas desse tipo mais usadas são: Dowex 1-X8; Amberlite IRA-120; IRA-400; AG 1-X8.

Resinas catiônicas são usadas principalmente para separação em linha de cátions interferentes. As principais resinas desse tipo são: AG50W-X8 e Dowex 50W-X8 [34].

#### c) Espuma de poliuretano

Esse material foi recentemente introduzido em separação e pré-concentração em linha [30,33]. O uso de espuma de poliuretano em sistemas em linha apresenta a vantagem de produzir menor resistência à passagem de fluido que os materiais frequentemente usados. Isso acarreta pouca pressão no sistema, resultando em menor tendência a vazamentos.

Espumas de poliuretano são facilmente acessíveis, de preço muito baixo e de preparo simples [21]. Além disso, o recheio é resistente às variações de pH, embora apresente inchaço quando em presença de alguns solventes orgânicos, como etanol.

d) Outros materiais

Carvão ativado, embora seja muito usado em procedimentos em batelada devido à sua excepcional capacidade de sorção, apresenta um grande inconveniente quando aplicado a separações em linha: produz muita pressão no sistema, devido ao pequeno diâmetro das suas partículas.

Alumina ativada, sílica C<sub>18</sub> e fulereno também têm sido muito usados em separações em linha. Alguns procedimentos envolvendo os principais sorventes usados em sistemas em linha são citados na tabela 1.5

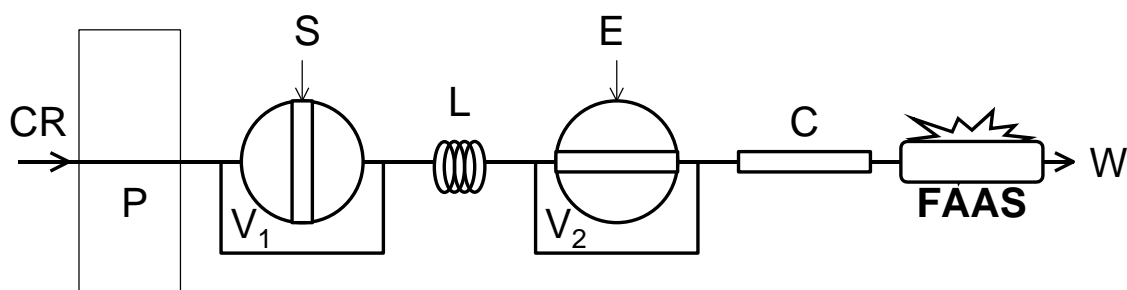
### **1.5) Sistemas de separação e pré-concentração em linha utilizando colunas e detecção por FAAS**

Os componentes básicos dos sistemas para diferentes tipos de detecção são mais ou menos similares, usualmente consistindo das seguintes partes:

- a) Bombas peristálticas.
- b) Válvula multifuncional ou um sistema contendo 2 a 3 válvulas mais simples.
- c) Micro-colunas.
- d) Dutos de transporte e outras linhas de reação.
- e) Detetor.

Um diagrama esquemático do sistema mais simples para pré-concentração em linha usando detecção com FAAS é mostrado na figura 1.5a [23]. Este sistema simples apresenta uma linha com uma ou duas válvulas de injeção e uma coluna colocada em série com o detetor. O sistema opera usando introdução da amostra baseada em volume, com volumes definidos de amostra e eluente injetados através de uma ou duas válvulas separadas sequencialmente. Embora simples em construção, o sistema não é tão simples para operar, e sofre de alguns defeitos como descarte do carreador e do resíduo de amostra no detetor e o fluxo na coluna em apenas uma direção.

Um sistema mais eficiente usando uma válvula rotatória é mostrado na figura 1.5b [35]. O sistema permite baixo consumo de amostra (1,60 ml por determinação) e uma alta frequência de determinações (120 h<sup>-1</sup>), além de razoável eficiência de concentração (50-62 min<sup>-1</sup>) para cobre, cádmio e chumbo. Este sistema incorpora todas as características práticas para alcançar-se ótimo desempenho, incluindo introdução de amostra baseada em tempo numa coluna cônica com o efluente indo para um descarte, eluição com fluxo reverso e sem sequência de lavagem, com curtos dutos.



*Figura 1.5a:* Representação esquemática das etapas de um procedimento com introdução de amostra baseada em volume [23]. S, amostra; E, eluente; CR, carreador; W, descarte; C, coluna; L, *loop* de mistura; P, bomba peristáltica, V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>, válvulas; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama.

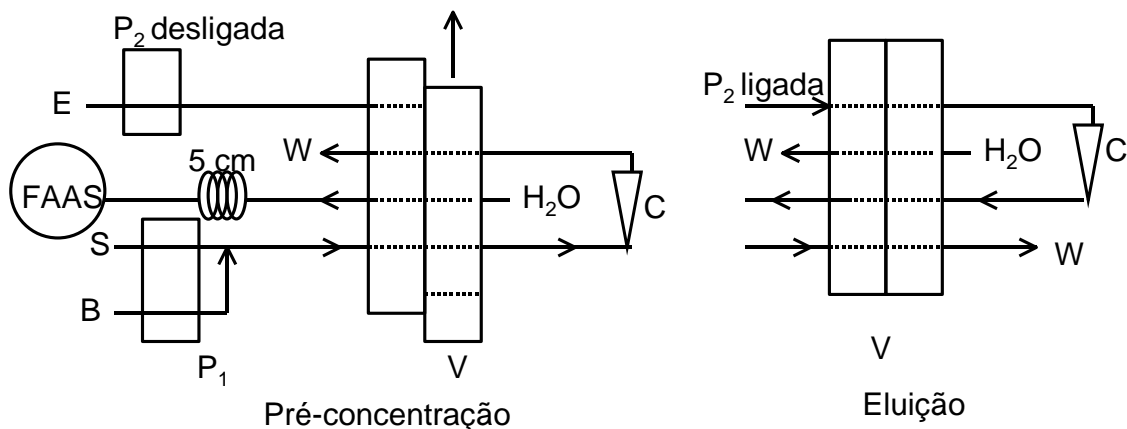


Figura 1.5b: Sistema de alta eficiência para pré-concentração de Cu, Cd e Pb [35]. S, amostra; B, solução-tampão; E, eluente; W, descarte; P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub>, bombas peristálticas; V, válvula injetora; C, coluna; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama.

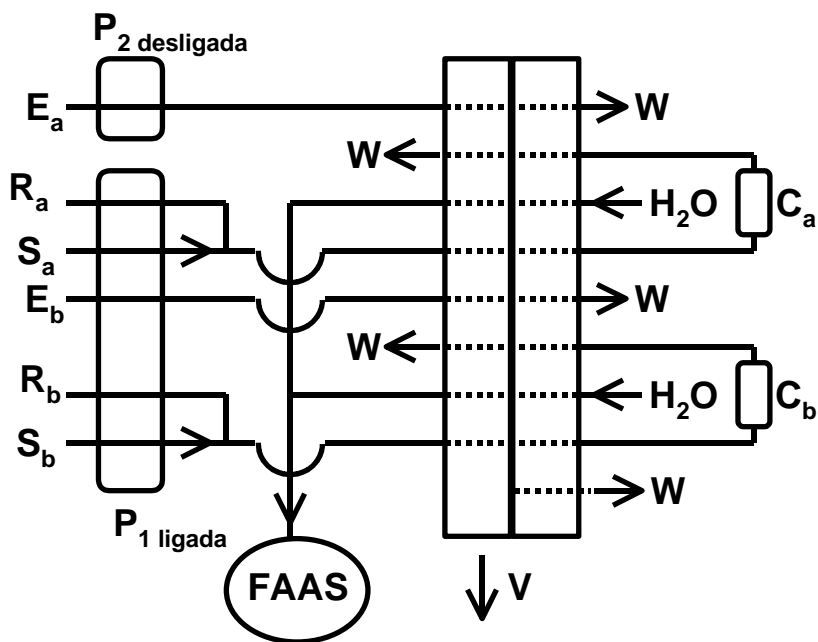
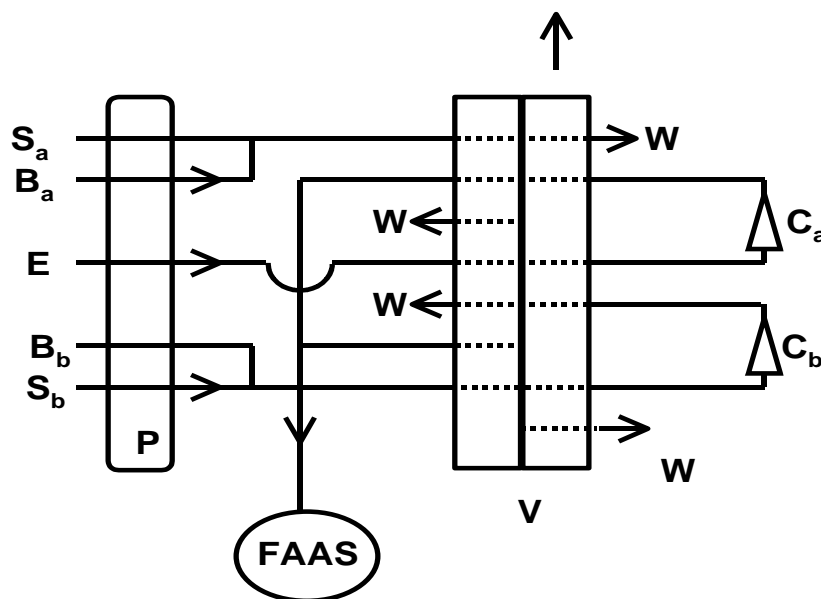


Figura 1.5c: Sistema para pré-concentração utilizando duas colunas com carregamento simultâneo [16]. S<sub>a</sub> e S<sub>b</sub>, amostra; R<sub>a</sub> e R<sub>b</sub>, reagente; E<sub>a</sub> e E<sub>b</sub>, eluente; W, descarte; P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub>, bombas peristálticas; V, válvula injetora; C<sub>a</sub> e C<sub>b</sub>, colunas; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama.

Se o número de canais da válvula aumenta para oito, pode-se operar com duas colunas em paralelo para aumentar a eficiência, particularmente quando são usados longos períodos de carregamento [16]. As duas colunas são carregadas simultaneamente, e eluídas sequencialmente usando um duplo sistema de bombas, de acordo com a figura 1.5c.

O sistema anterior pode ser arranjado para ter duas colunas carregando e eluindo alternadamente [36].



*Figura 1.5d:* Sistema para pré-concentração utilizando duas colunas com carregamento alternado [36]. S<sub>a</sub> e S<sub>b</sub>, amostra; B<sub>a</sub> e B<sub>b</sub>, reagente; E, eluente; W, descarte; P bomba peristáltica; V, válvula injetora; C<sub>a</sub> e C<sub>b</sub>, colunas cônicas; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama.

O modo alternado proporciona melhores eficiências quando são utilizados períodos de pré-concentração mais curtos ou de eluição mais longos, pois os períodos tendem a ser similares e, assim, quanto menor o período de pré-concentração, maior a eficiência.

No modo paralelo, são alcançadas maiores eficiências quando utilizados maiores períodos de pré-concentração, pois esse período, que ocupa o maior tempo de operação, é realizado em paralelo, ou seja o grande tempo perdido não é dobrado.

Os esquemas abaixo ilustram uma comparação entre os dois sistemas anteriores:

1º caso: Período de pré-concentração médio. Por exemplo, tempo de pré-concentração = 2 vezes tempo de eluição. PC: pré-concentração. E: eluição. Nesse caso, as eficiências são iguais.

Modo paralelo

				Tempo total
Coluna 1	PC: 2t	E: t	----	4t
Coluna 2	PC: 2t	----	E: t	

Modo alternado

				Tempo total
Coluna 1	PC: 2t	E: t	----	4t
Coluna 2	E: t	----	PC: 2t	

2º caso: Período de pré-concentração longo. Por exemplo, tempo de pré-concentração = 3 vezes tempo de eluição. PC: pré-concentração. E: eluição. Nesse caso, o modo paralelo é mais eficiente.

Modo paralelo

				Tempo total
Coluna 1	PC: 3t	E: t	----	5t
Coluna 2	PC: 3t	----	E: t	

Modo alternado

					Tempo total
Coluna 1	PC: 3t		E: t	----	6t
Coluna 2	E: t	----	----	PC: 3t	



3º caso: Período de pré-concentração curto. Por exemplo, tempo de pré-concentração = 1,5 vezes tempo de eluição. PC: pré-concentração. E: eluição. Nesse caso, o modo alternado é mais eficiente.

Modo paralelo

				Tempo total
Coluna 1	PC: 1,5t	E: t	----	3,5t
Coluna 2	PC: 1,5t	----	E: t	

Modo alternado

				Tempo total
Coluna 1	PC: 1,5t	E: t	--	3t
Coluna 2	E: t	--	PC: 1,5t	

A desvantagem do sistema em paralelo é o uso de duas bombas para a eluição seqüencial das colunas. Isso não é necessário no modo alternado. O sistema alternado apresenta a desvantagem de consumir um volume maior de amostra, pois não há interrupção do fluxo devido à parada da bomba, o que acontece no modo paralelo.

Considerando-se os sistemas paralelo (Figura 9.2c) e alternado (Figura 9.2d), o esquema seguinte ilustra esse fato. Por exemplo, tempo de pré-concentração = 2 vezes tempo de eluição. PC: pré-concentração. E: eluição. V: volume de amostra.

Modo paralelo

					Volume total
Coluna 1	PC: 2t	V: 2x	E: t	V: 0	6x
Coluna 2	PC: 2t	V: 2x	V: 0	E: t	

### Modo alternado

					Volume total
Coluna 1	PC: 2t	V: 2x	E: t	V: x	V: x
Coluna 2	E: t	V: x	V: x	PC: 2t	V: 2x
					8x

O desempenho de alguns procedimentos propostos para pré-concentração em colunas usando detecção por FAAS é mostrado na tabela 1.5. O desempenho é representado sob a forma de fator de enriquecimento (EF), eficiência de concentração(CE), índice de consumo (CI), frequência de amostras ( $f$ ), sensibilidade (limite de detecção) e precisão (rsd). Ainda são listados os analitos, tipos de sorvente e amostra.

Tabela 1.5: Características de alguns sistemas de pré-concentração em linha utilizando detecção por FAAS.

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Cu	Resina de tanino	10	8	0,4	48	1,00	3,00	Material de referência biológico	37	2000
Ni	Amberlite XAD-2	19	15	0,37	48	1,08	5,03 – 0,86	Alimentos	24	2000
Cu	Silica C <sub>18</sub>	32	43	-----	80	0,3	3,0	Material de referência biológico, água do mar e minerais	38	2000
Pb	Chromosorb 102	25	13	0,18	30	2,0	2,5	Água do mar sintética e água de torneira	39	2000
Pb	Chelex P	47	47	0,11	60	1,8	7,8	Água de rio e de torneira	40	2000
		127	25	0,20	12	-----	-----			
Pb	PUF	26	21	0,27	48	1,04	6,0 – 0,7	Alimentos	21	2000
Pb	Amberlite XAD-2	27	12	0,17	26	3,7	4,4 – 2,3	Material de referência biológico	20	2000
Cd	PUF	41	33	0,17	48	0,27	5,0 – 1,0	Material de referência biológico	41	2000
Cu	Amberlite XAD-2	32	11	0,42	20	0,15	2,7 – 6,0	Alimentos	19	2000

\* Concentração característica, definida como a concentração do elemento que produz um sinal de 0,0044 de absorvância.

Tabela 1.5 (continuação).

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Cd	Amberlite XAD-2	108	72	0,05	40	1,20	4,0 – 9,0	Material de referência biológico	42	2000
Cd	Silica-C <sub>18</sub>	-----	-----	-----	40	0,7	-----	Cabelo e sangue	43	1999
Pb					40	5,0				
Cu	Silica-C <sub>18</sub>	-----	-----	-----	300	4,0	1,6	Vinhos	44	1999
Pb					65	4,0	1,1			
Fe	Sílica C <sub>18</sub>	60	60	0,12	30	4,0	9,1	Água do mar	45	1999
Co		80	80	0,09	30	1,0	7,4			
Ni		80	80	0,09	30	1,0	7,2			
Mn		80	80	0,09	30	0,5	7,0			
Zn		60	60	0,12	30	0,5	6,5			
Cu	Silica-C <sub>18</sub>	19	29	0,17	90	2,0	1,7	Material de referência biológico, água do mar e aço	46	1999
Pb	Sílica-gel	52	55	0,04	63	5,00	1,9	Material de referência biológico e ambiental	26	1999
Zn	PUF	8 - 15	5 - 4	0,84 – 1,34	40 - 17	3,00 – 0,85	2,5 – 6,0	Águas naturais	29	1999

Tabela 1.5 (continuação).

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Pb	Amberlite IRC-718	550	275	0,06	30	0,3	2,4	Águas naturais e domésticas	47	1998
Cd	Silica-C <sub>18</sub>	42	50	0,08	72	0,5	-----	Plantas	48	1998
Pb		38	46	0,09	72	4,4				
Cr (VI)	Sílica C <sub>18</sub>	500	100	0,06	10	0,02	3,5	Água do mar	49	1998
Cr (III)		450	90	0,07	10	0,02	5,0			
Cd	PAPhA	16 - 47	11 - 31	0,21	40 - 17	0,56	1,4 - 6,6	Mexilhões	50	1998
Cr (III)	PAPhA	35	17,5	0,19	30	0,2	5,9	Águas naturais	51	1996
Cr total		-----	-----	-----	30	0,2	5,7			
Pb	Sr. Spec	7 - 22	5 - 6	0,56	40 - 17	6,7 - 20,0	4,1	Solos	52	1996
Pb	Silica-C <sub>18</sub>	60	24	0,13	24	3,0	3,8	Material de referência biológico	53	1996
Cd	Sílica C <sub>18</sub>	35	-----	0,08	-----	0,8	2,0	Material de referência ambiental	54	1996
Cu		35		0,08		1,4				
Pb		26		0,11		10,0				

Tabela 1.5 (continuação).

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Cu	C <sub>60</sub> (fulereno)	60	30	-----	30	2,0	2,2	-----	55	1995
	C <sub>60</sub> (fulereno)	78	39		30	1,0	3,0			
	C <sub>60</sub> (fulereno)	38	19		30	3,0	2,0			
	C <sub>60</sub> (fulereno)	157	79		30	0,5	1,9			
	C <sub>60-70</sub> (fulereno)	67	34		30	1,0	2,0			
	C <sub>60-70</sub> (fulereno)	87	44		30	0,7	3,1			
	C <sub>60-70</sub> (fulereno)	43	9		30	2,0	2,1			
	C <sub>60-70</sub> (fulereno)	185	93		30	0,3	1,7			
Co	Polygosil C <sub>18</sub>	40	30	0,18	45	3,0	2,4	Material de referência biológico	56	1995
Pb	C <sub>60</sub> (fulereno)	70	35	0,08	30	5,0	2,1	-----	57	1994
	C <sub>60</sub> (fulereno)	165	33	0,04	12	-----	-----			
	Silica-C <sub>18</sub>	45	22,5	0,13	30	15,0	2,7			
	Silica-C <sub>18</sub>	100	20	0,06	12	-----	-----			
	Carvão ativo	50	35	0,12	30	10,0	2,3			
	Carvão ativo	110	22	0,05	12	-----	-----			

Tabela 1.5 (continuação).

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Pb	Carvão ativo-APDC	42	21	0,14	30	10,0	2,3	Material de referência biológico e mineral	58	1994
	C <sub>18</sub> -fase rev.-APDC	38	19	0,16	30	15,0	2,7			
	C <sub>18</sub> -fase rev.-ditizona	38	19	0,16	30	10,0	2,9			
	Carvão ativo-ditizona	42	21	0,14	30	15,0	3,0			
	Carvão ativo-ditizona	90	18	0,17	12	2,0	2,0			
Cu	Carvão ativo	35	23	0,04	40	1,5	3,5	Águas naturais e domésticas	59	1994
		65	26	0,05	24	1,0	2,4			
		100	28	0,05	17	0,6	1,8			
Cr (III)	Alumina	25	23	0,12	55	1,0	1,1	Material de referência – águas naturais	60	1992
Cr (VI)		25	23	0,12	55	0,8	1,3			
Cu	Silica-C <sub>18</sub>	20	28	0,14	85	0,20	1,4	Material de referência biológico	61	1992
Cd		20	28	0,14	85	0,15	2,3			
Cu	CPG-8Q	25	50	0,06	120	-----	-----	-----	15	1992
Cd	Sílica C <sub>18</sub>	11	22	0,10	120	-----	-----	-----	15	1992
Au	Amberlite XAD-8	35	35	0,14	60	2,0	1,4	Minérios	62	1991
Ag	Alumina	150	15	0,17	6	4,0	5,0 – 18,0	Água de poço	63	1990
Cu	Chelex-100	50	5	0,20	6	-----	-----	Águas naturais	64	1989
Cd		50	5	0,20	6					
Zn		50	5	0,20	6					

Tabela 1.5 (continuação).

Analito	Coluna	EF	CE (min <sup>-1</sup> )	CI (ml)	f (h <sup>-1</sup> )	L. D. (µg/litro)	rsd (%)	Amostra	Ref.	Ano
Cu	Chelex-100	60	10	0,17	10	0,09	4,0	Águas naturais	65	1989
Cd		60	10	0,17	10	0,09	4,0			
Mn		60	10	0,17	10	0,08	4,0			
Cu	CPG-8Q	25	50	0,06	120	-----	1,2	-----	35	1989
Cd		30	60	0,05			1,5			
Pb		31	62	0,05			1,6			
Cu	SHQ	35	9	0,29	15	1,50	-----	Água	22	1985
Ni	Resina 122 (duas)	20	13	0,25	40	7,5 *	1,5	Água	36	1984
Cu		25	17	0,20		6,0 *	2,7			
Pb		25	17	0,20		20,0 *	4,1			
Cd		28	19	0,18		1,0 *	1,6			
Cu	Chelex 100 (duas)	88	88	0,06	60	0,07	2,2	-----	16	1984
Zn		50	50	0,10		0,04	3,2			
Pb		70	70	0,07		0,80	1,3			
Cd		60	60	0,08		0,07	1,9			
Cu	CPG-8Q (duas)	80	80	0,06	60	0,09	2,3	-----	16	1984
Zn		87	87	0,06		0,03	2,6			
Pb		100	100	0,05		0,50	2,2			
Cd		105	105	0,05		0,05	1,9			



## *Capítulo II*

---

### **O reagente BTAC**

# Capítulo II

## O reagente BTAC

### 2.1- Propriedades

O reagente 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-cresol (BTAC) foi sintetizado pela primeira vez juntamente com outros azo-compostos análogos [66], mediante diazotação de 2-aminobenzotiazóis substituídos na posição 6 e posterior acoplamento com p-cresol. A coloração dos compostos em solução depende do pH do meio, mudando de alaranjado a faixa de pH de 1-6, e violeta a pH 9-13.

Todos os reagentes sintetizados são ácidos monobásicos e perdem o próton do grupo OH em meio básico, causando uma mudança batocrômica e um aumento no máximo de absorção. Os compostos apresentam duas formas protonadas em meio ácido. Um desses compostos, o 2-(6'-bromo-2'-benzotiazolilazo)-p-cresol (Br-BTAC) foi utilizado na determinação espectrofotométrica de cádmio [67] e níquel [68] em ligas.

O BTAC trata-se de um reagente alaranjado que funde a 160°C e apresenta baixa solubilidade em água, sendo solúvel em solventes orgânicos como isopropanol, etanol, propanol, éter etílico ou clorofórmio [69,70]. Sua fórmula estrutural está representada na figura 2.1.

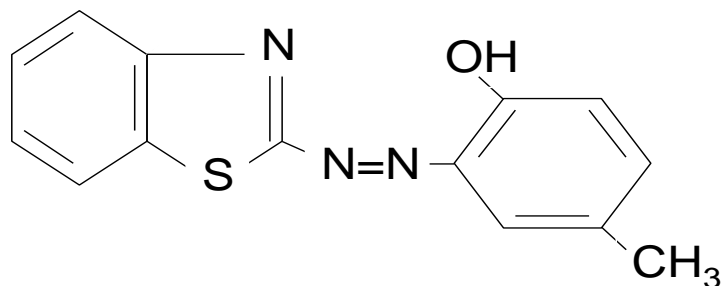


Figura 2.1: Fórmula estrutural do BTAC.

### 2.2- Algumas aplicações analíticas do BTAC

O BTAC foi utilizado como reagente espectrofotométrico para determinação de níquel em ligas metálicas e cobre [69].

O complexo é formado entre o níquel e o BTAC na faixa de pH de 6-8, com máximo de absorção a 625 nm. A estequiometria do complexo revelou a proporção de 1:3 (metal:ligante), sendo este estável por, ao menos, 45 minutos. Com base nessa reação, foi desenvolvido um sistema em linha para pré-concentração de níquel, usando minicoluna recheada com a resina Amberlite XAD-2 impregnada com BTAC [71]. O método foi aplicado para dosagem de níquel em alimentos [24]. A determinação de tálio (III) em amostras sintéticas e as características espectrais do complexo formado entre o BTAC e esse metal foram estudadas [72]. A reação de complexação ocorre em presença de excesso do reagente em meio de ácido nítrico 0,05 a 2,00 moles.l<sup>-1</sup>.

Um método para a determinação e separação de cobalto foi proposto [73]. Nesse procedimento, o metal foi separado utilizando extração em fase sólida com espuma de poliuretano como sorvente em meio de tiocianato, seguido da determinação espectrofotométrica com BTAC. O BTAC forma com o cobalto, em pH na faixa de 6,5 a 7,5, um complexo esverdeado e estável por, pelo menos, uma hora, que absorve a 615 nm. A estequiometria da substância é 1:3 (metal:ligante). O método foi aplicado para dosagem de cobalto em sais de níquel e ligas de aço. O BTAC também foi utilizado como agente quelante para determinação de molibdênio (VI) por voltametria adsortiva por redissolução catódica [74]. O método foi aplicado em amostras de referência.

A primeira aplicação de espuma de poliuretano impregnada em sistemas de pré-concentração em linha foi recentemente proposta [41]. Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema em linha para pré-concentração de cádmio, utilizando uma minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com BTAC como sorvente. O analito, retirado da coluna com ácido clorídrico 0,10 mol.l<sup>-1</sup> foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. O método foi aplicado para dosagem de cádmio em amostras biológicas.

Um sistema para pré-concentração e determinação de chumbo em linha foi proposto, utilizando-se a resina Amberlite XAD-2 impregnada com BTAC como sorvente numa minicoluna [20]. O sistema, controlado eletronicamente, foi aplicado para determinação de chumbo em amostras biológicas, por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

## ***Capítulo III***

---

### **Parte experimental**

# Capítulo III

## Parte experimental

### 3.1- Equipamentos e materiais utilizados

- 3.1.1- Espectrômetro de Absorção Atômica com chama VARIAN SpectrAA 220.
- 3.1.2- Espectrofotômetro VARIAN Cary 1E com celas de quartzo de 1cm.
- 3.1.3- Bomba peristáltica Alitea C-6 XV, com Tubos de Tygon.
- 3.1.4- Válvulas manuais de seis vias Rheodyne 5041.
- 3.1.5- Medidor de pH Digimed DM 20.
- 3.1.6- Agitador mecânico VKS-100.
- 3.1.7- Lixívidificador WALITA.
- 3.1.8- Equipamento para medida de ponto de fusão Thomas Scientific.
- 3.1.9- Espectrômetro para a região do infravermelho JASCO.
- 3.1.10- Tubos de Tygon de variados diâmetros.
- 3.1.11- Tubos capilares de Teflon ou polietileno de 0,5 mm de diâmetro.
- 3.1.12- Sistema para purificação de água Easypure RF.

### 3.2- Preparo de soluções

Água desionizada proveniente de um sistema de purificação Easypure RF foi usada para o preparo de todas as soluções. A vidraria utilizada foi mantida em solução de ácido nítrico a 5 % (v/v) durante uma noite. A seguir, a vidraria foi enxaguada com água desionizada.

#### 3.2.1- Solução de cádmio (II) 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Medir 0,10 ml de uma solução de cádmio (II) 1000  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (Merck) em micropipeta e diluir a 100 ml com solução de ácido nítrico a 5 % (v/v).

### **3.2.2- Solução de chumbo (II) 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$**

Medir 0,10 ml de uma solução de chumbo (II) 1000  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (Merck) em micropipeta e diluir a 100 ml com solução de ácido nítrico a 5 % (v/v).

### **3.2.3- Solução de chumbo (II) 10.000 $\mu\text{g.l}^{-1}$**

Medir 1,0 ml de uma solução de chumbo (II) 1000  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  (Merck) em micropipeta e diluir a 100 ml com solução de ácido nítrico a 5 % (v/v).

### **3.2.4- Solução de BTAC a 0,04 % (m/v)**

Pesar 0,10 g de BTAC (preparado no item 3.5) e dissolver em 250 ml de álcool etílico absoluto (Merck).

### **3.2.5- Soluções de ácido clorídrico 0,01 a 1,00 $\text{mol.l}^{-1}$**

Medir quantidades apropriadas de ácido clorídrico P.A. (Merck) e diluir com água desionizada.

### **3.2.6- Soluções utilizadas em controle de pH**

#### **3.2.6.1- Solução-tampão amoniacal (pH 9,0)**

Pesar 53,50 g de cloreto de amônio (CRQ), dissolver em 1000 ml de água desionizada e ajustar o pH com hidróxido de amônio (CRQ).

#### **3.2.6.2- Solução-tampão borato de sódio (pH 8,6)**

Pesar 38,13 g de tetraborato de sódio (QM), dissolver em 1000 ml de água desionizada e ajustar o pH com solução de ácido clorídrico.

#### **3.2.6.3- Solução-tampão acetato de sódio (pH 4,8)**

Pesar 82,00 g de acetato de sódio anidro (QM), dissolver em 1000 ml de água desionizada e ajustar o pH com ácido acético glacial (Merck).

#### **3.2.6.4- Soluções-tampão glicina (pH 3,0 ou 8,0)**

Pesar, separadamente, 3,75 g de glicina (Vetec), dissolver em 1000 ml de água desionizada em recipientes distintos, e ajustar o pH, respectivamente, com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

#### **3.2.6.5- Soluções-tampão TRIS (pH 7,2; 8,0 ou 8,6)**

Pesar, separadamente, 6,05 g de tris(hidroximetil)aminometano (QM), dissolver em 1000 ml de água desionizada em recipientes distintos, e ajustar o pH com solução de ácido clorídrico.

#### **3.2.6.6- Solução-tampão bicarbonato (pH 9,0)**

Pesar 0,21 g de bicarbonato de sódio (Vetec), dissolver em 100 ml de água desionizada e ajustar o pH com solução de hidróxido de sódio.

#### **3.2.6.7- Solução-tampão fosfato (pH 7,0)**

Pesar 28,39 g de fosfato ácido de sódio (Vetec),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , e 23,99 g de fosfato diácido de sódio (Vetec),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , e dissolver em 1000 ml de água desionizada.

#### **3.2.6.8- Solução-tampão cloreto (pH 1,2)**

Pesar 0,37 g de cloreto de potássio (Vetec), dissolver em 42,50 ml de ácido clorídrico 0,20 moles. $\text{l}^{-1}$  e diluir em 100 ml de água desionizada.

### **3.2.7- Soluções utilizadas nos testes para interferentes**

#### **3.2.7.1- Soluções de ferro (III), zinco (II) cálcio (II), magnésio (II) e alumínio (III) 25 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$**

Medir 2,5 ml de uma solução de cada cátion 1000  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$  (Merck) e diluir a 100 ml com uma solução de ácido clorídrico a 5 % (v/v).

**3.2.7.2- Soluções de cobalto (II), cobre(II), níquel (II), cromo (II), molibdênio (VI), bário (II), 25  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$**

Medir 2,5 ml de uma solução de cada cátion 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (Merck) e diluir a 100 ml com uma solução de ácido nítrico a 5 % (v/v).

**3.2.7.3- Solução de cloreto de sódio 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 5,84 g de cloreto de sódio (Quimis) e dissolver em 100 ml de água desionizada.

**3.2.7.4- Solução de nitrato de sódio 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 8,50 g de nitrato de sódio (Synth) e dissolver em 100 ml de água deionizada.

**3.2.7.5- Solução de sulfato de sódio 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 14,21 g de sulfato de sódio (Reagen) e dissolver em 100 ml de água deionizada.

**3.2.7.6- Solução de brometo de sódio 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 10,29 g de brometo de sódio (Vetec) e dissolver em 100 ml de água deionizada.

**3.2.7.7- Solução de tiosulfato de sódio 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 15,81 g de tiosulfato de sódio (Reagen) e dissolver em 100 ml de água deionizada.

**3.2.7.8- Solução de fluoreto de sódio 0,9  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$**

Pesar 4,00 g de fluoreto de sódio (Merck) e dissolver em 100 ml de água deionizada.



### **3.3- Preparo da espuma de poliuretano para a separação**

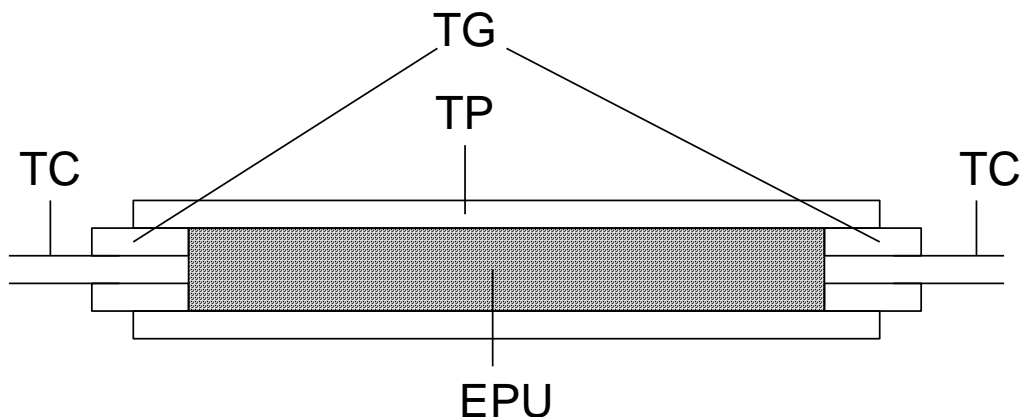
#### **3.3.1- Procedimento**

Colocar cerca de 50 g de espuma de poliuretano (Atol) cortada em pequenos cubos, no copo de um liqüidificador. Adicionar água destilada até a metade da capacidade do recipiente. Ligar o aparelho e promover a trituração por 5 minutos. Em seguida, lavar a espuma com etanol a 96 % (v/v), solução de ácido nítrico a 5 % (v/v) e água desionizada, nessa ordem. Secar em estufa a 100° C [75].

### **3.4- Preparo da coluna de espuma de poliuretano impregnada com BTAC**

#### **3.4.1- Procedimento**

Colocar cerca de 100 mg da espuma de poliuretano preparada no item 3.3 em um tubo plástico flexível de 4,50 cm de comprimento e 0,30 cm de diâmetro interno. Construir uma coluna de acordo com a figura 3.4.1. Passar através da coluna uma solução alcóolica de BTAC a 0,04 % (m/v) a uma vazão aproximada de 2,50 ml min<sup>-1</sup>, durante cerca 5 minutos. Então, lavar a coluna com água desionizada e, depois, com solução de hidróxido de sódio a 10 % (m/v), até que o efluente púrpura torne-se incolor. Depois dessa etapa, lavar com solução de ácido nítrico a 5 % (v/v) e novamente com água desionizada, nessa ordem. A coluna construída nessas condições pode ser usada por mais de 300 determinações.



*Figura 3.4:* Tipo de coluna empregada na pré-concentração em linha de metais usando coluna de EPU/BTAC. TP: tubo plástico, comercialmente denominado *Equipo*; TG: tubos de Tygon; TC: tubos capilares de Teflon; EPU: espuma de poliuretano.

### 3.5- Síntese e purificação do BTAC

#### 3.5.1- Procedimento

Dissolver 6,0 g de 2-aminobenzotiazol em 120,00 ml de solução de ácido clorídrico 6,0 moles.l<sup>-1</sup>. Adicionar, a essa solução, gota a gota, solução de 3,0 g de nitrito de sódio em 20 ml de água desionizada a 0-5°C. Manter a mistura a 0-5°C, sob agitação constante, durante 1 hora. Acrescentar 4,3 g de p-cresol em 20 ml de uma solução de carbonato de sódio 1 mol l<sup>-1</sup>, resfriada a 0-5°C. Juntar essa solução ao meio reacional, gota a gota, a 0-5°C, sob vigorosa e constante agitação. Deixar o sistema em repouso em geladeira a 4°C durante uma noite. Então, filtrar o precipitado alaranjado formado. Recristalizar o produto obtido, utilizando 100 ml de etanol para cada 5 g do reagente. Repetir o processo de recristalização [69]. Manter o produto em frasco de vidro escuro e ambiente livre de umidade.

### 3.5.2- Resultados e discussão

Considerando-se as reações do processo de síntese, indicadas pelas equações da figura 3.5.2a, e o número de moles dos reagentes e produtos, calculou-se o rendimento. A massa do corante purificado foi de 9,60 g. O rendimento calculado em relação ao valor teórico foi de cerca de 90 %.

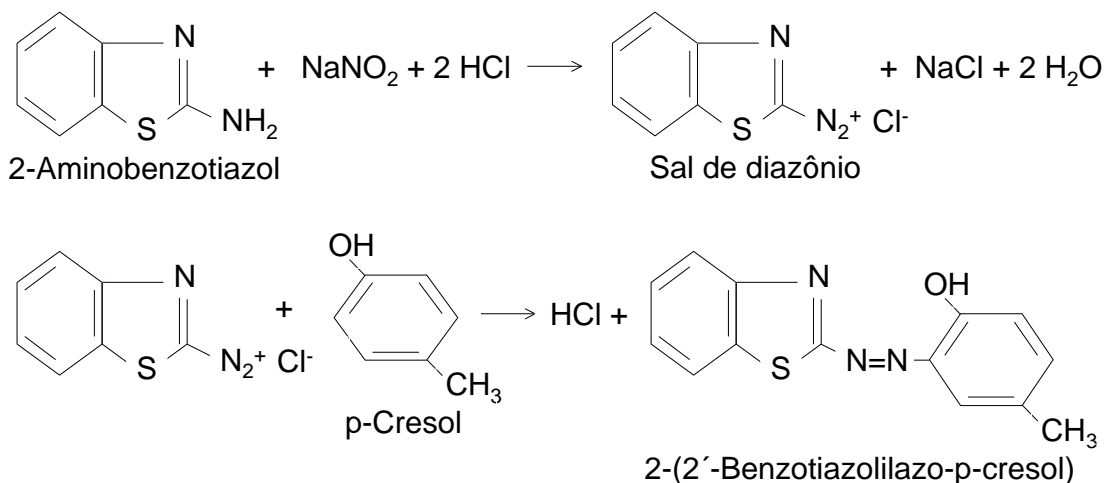
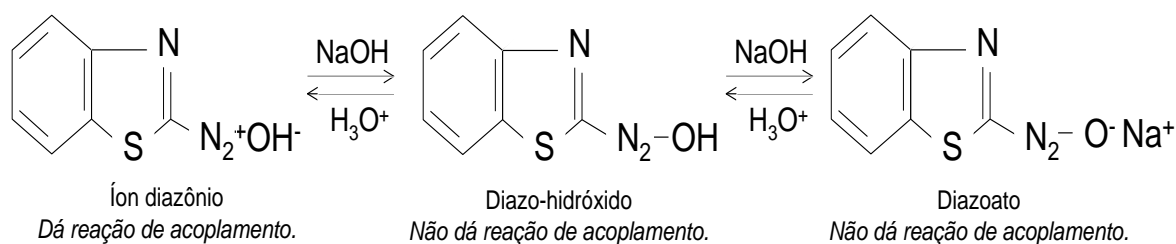


Figura 3.5.2a: Principais reações envolvidas na síntese do BTAC.

O sistema reacional deve ser resfriado a 0-5°C porque o sal de diazônio formado é extremamente instável, e tende a decompor-se lentamente, mesmo a baixas temperaturas. Assim, a solução desse sal deve ser imediatamente utilizada no acoplamento [76]. Devido à reatividade do sal de diazônio formado, frequentemente, cristais alaranjados do BTAC são imediatamente formados, durante o acoplamento.

Na reação de acoplamento, o reagente eletrófilo é o íon diazônio. Quando o íon hidróxido encontra-se presente, o íon diazônio encontra-se em equilíbrio com um composto não-ionizado, o diazo-hidróxido, e com sais, diazoatos, dele derivados. Assim, o íon hidróxido tende a transformar o íon diazônio, que dá reação de acoplamento, em compostos que não dão essa reação. Em relação ao reagente eletrófilo, a reação de acoplamento é favorecida por baixa concentração do íon hidróxido, ou seja, por alta concentração hidrogeniônica, daí a necessidade do ácido na etapa inicial da reação.



**Figura 3.5.2b:** Efeito da acidez ou alcalinidade no equilíbrio do íon diazônio envolvido na síntese do BTAC.

O anel aromático para ser atacado pelo íon diazônio deve possuir, em geral, um grupo com forte tendência a ceder elétrons, como  $-\text{OH}$ . O fato de a reação ser ativada por grupos doadores de elétrons, assim como estudos da respectiva cinética, indicam que a reação de acoplamento é uma reação de substituição aromática eletrófila na qual o íon diazônio é o reagente atacante [76].

Experimentalmente, verifica-se que a reação de acoplamento, para se produzir convenientemente, exige mais do que simplesmente misturar o sal de diazônio com o fenol. Se condições desfavoráveis fizerem com que a reação de acoplamento se dê apenas lentamente, pode acontecer que outras reações, como a reação do sal de diazônio com a água, que origina um outro fenol, seja a reação principal. Além disso, esse outro fenol indesejavelmente formado, pode, ele próprio, participar da reação de acoplamento, originando produtos que podem contaminar o corante sintetizado.

Dessa maneira, é extremamente importante ajustar o meio em que se dá a reação de acoplamento ao grau mais favorável de acidez ou alcalinidade. Os fenóis são relativamente ácidos em solução aquosa, e existem em equilíbrio com o respectivo íon fenóxido, de acordo com a figura 3.5.2c. Devido à carga negativa completa que possui, o  $-\text{O}^-$  tende a ceder elétrons muito mais fortemente do que o  $-\text{OH}$ ; o íon fenóxido é, conseqüentemente, muito mais reativo que o fenol não-ionizado, na substituição aromática eletrófila. Quanto maior for a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , mais alta será a proporção do fenol não-ionizado, e menor será a velocidade da reação de acoplamento.

Assim, a reação de acoplamento é favorecida por concentração hidrogeniônica baixa. Isso justifica a necessidade da mistura contendo p-cresol ser preparada em solução de carbonato de sódio.

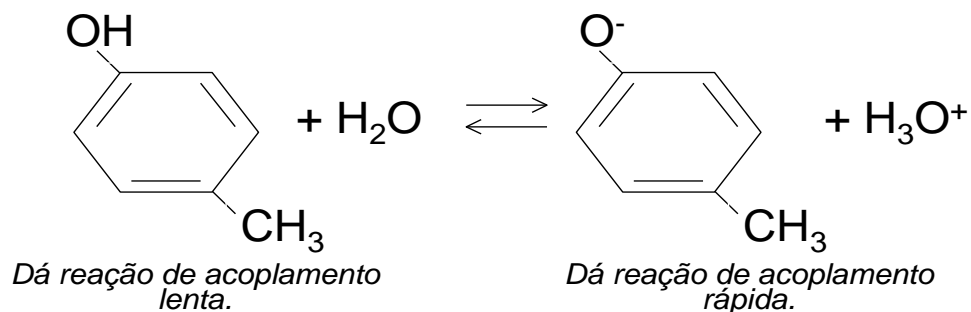


Figura 3.5.2c: Equilíbrio em solução aquosa de p-cresol, o fenol envolvido na reação de acoplamento da síntese do BTAC.

### 3.6- Caracterização do BTAC

#### 3.6.1- Ponto de fusão

O ponto de fusão do produto purificado e seco foi determinado seis vezes, em equipamento citado no item 3.1. Foram obtidos valores na faixa de 158-160°C. Esses valores concordam com estudos anteriores [74], nos quais os valores encontrados para o ponto de fusão variaram na faixa de 158-160°C.

#### 3.6.2-Espectro de absorção na região do visível

A partir da solução do item 3.2.4, foram preparadas soluções de BTAC a diferentes valores de pH, com o auxílio de soluções-tampão listadas no item 3.2.6. O espectro de absorção dessas soluções foi obtido na região do visível, conforme indicado na figura 3.6.2a. O reagente apresenta, em meio ácido e neutro, coloração alaranjada e, de acordo com o espectro, absorção máxima a 440 nm. Em meio básico, o corante apresenta-se púrpura, com máximo de absorção a 560 nm. Provavelmente, as espécies envolvidas no equilíbrio ácido-base são aquelas apresentadas na figura 3.6.2b.

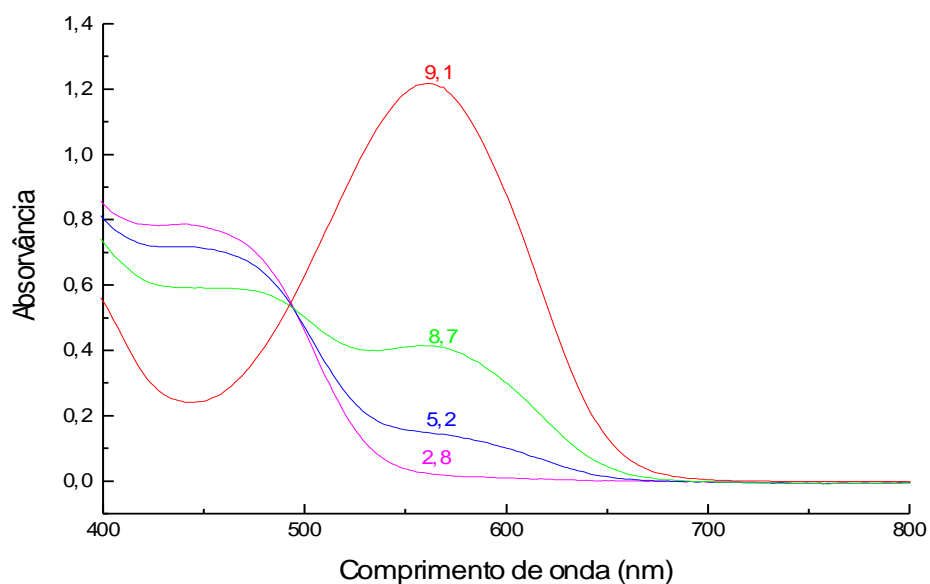


Figura 3.6.2a: Espectros de absorção do reagente BTAC, na região do visível, em soluções a diferentes valores de pH.

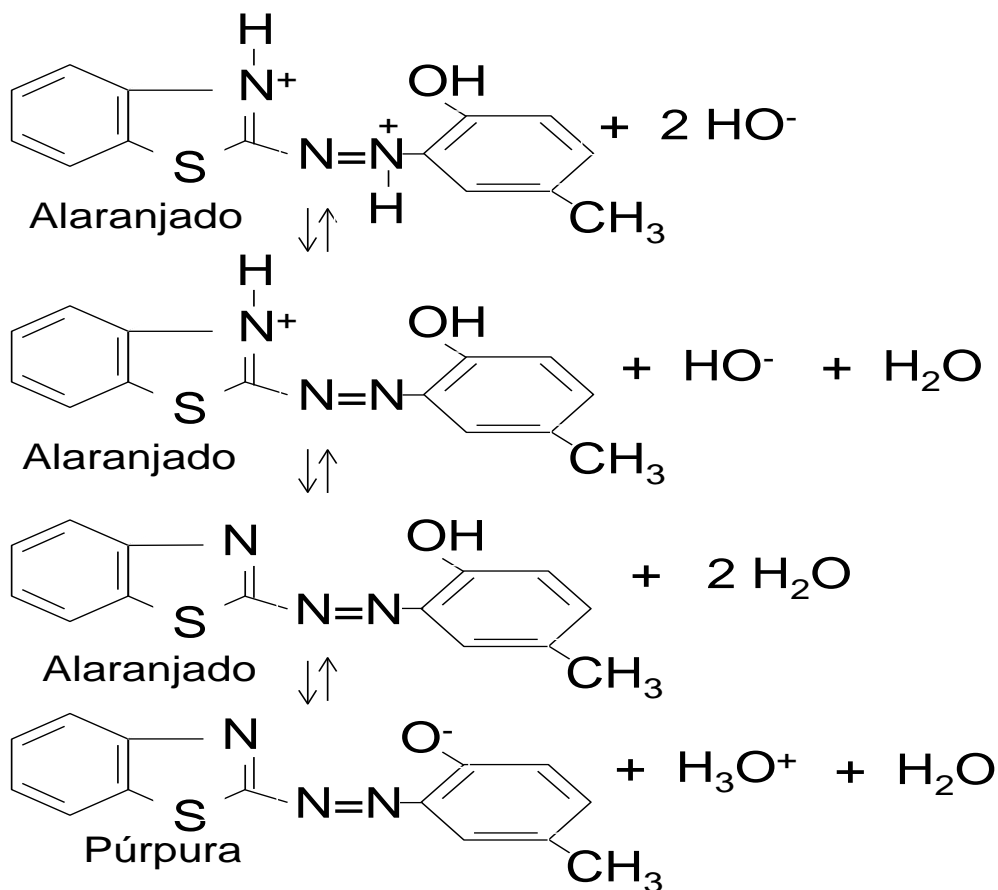


Figura 3.6.2b: Principais espécies envolvidas no provável equilíbrio ácido-base do BTAC.

### 3.6.3- Análise elementar

A análise elementar do reagente BTAC sintetizado foi realizada no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, através de Espectrometria de Massas. A tabela 3.6.3 apresenta uma comparação entre valores calculados e experimentais.

*Tabela 3.6.3:* Comparação entre os valores calculados e o resultado da análise elementar do BTAC.

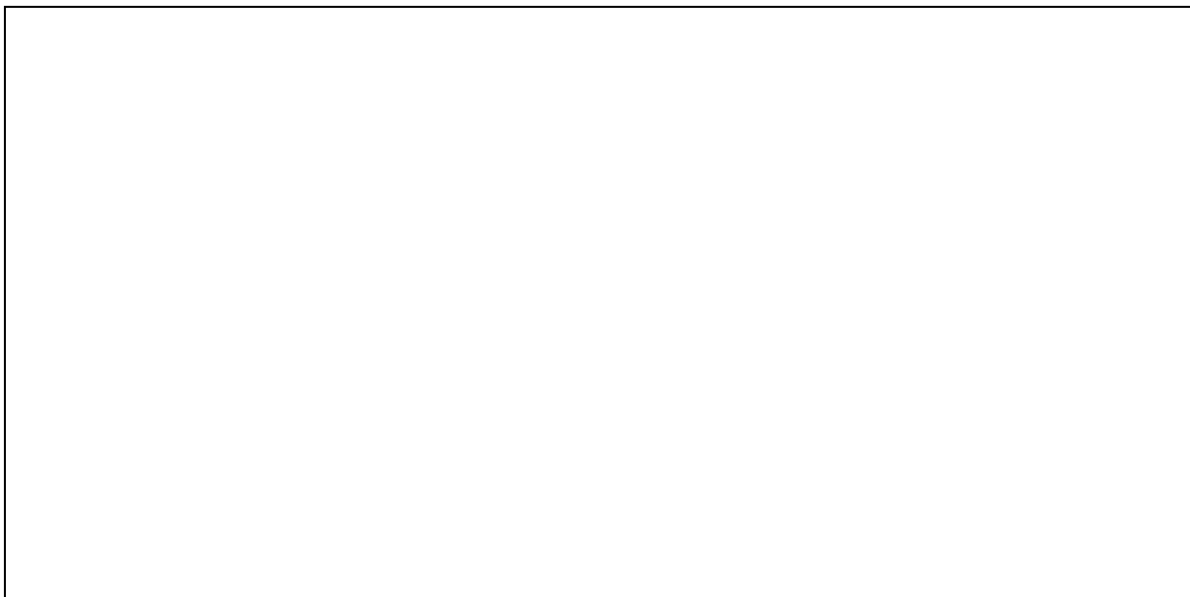
<b>Elemento</b>	<b>Percentagem calculada</b>	<b>Percentagem experimental</b>	<b>Erro percentual</b>
C	62,46	62,12	-0,54
H	4,09	3,99	-2,44
O	5,94	6,80	+14,48
N	15,60	15,53	-0,45
S	11,91	11,85	-0,50

### 3.6.4- Espectro na região do infravermelho.

O espectro de infravermelho do reagente BTAC foi obtido e apresentou faixas de frequência relacionadas aos grupos listados na tabela 3.6.4. O espectro obtido é apresentado na figura 3.6.4.

*Tabela 3.6.4:* Alguns grupos e suas respectivas faixas de frequência observadas no espectro de infravermelho do BTAC.

<b>Grupo</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
C-H (aromático)	725; 745
C=C (aromático)	1577
O-H	3432
C-O	1195



*Figura 3.6.4:* Espectro de infravermelho do reagente BTAC.

### **3.7- Algumas características dos complexos de cádmio (II) e chumbo (II) com o reagente BTAC**

#### **3.7.1- Procedimento geral**

Medir 0,025 ml de solução de cádmio (II) ou 0,100 ml de solução chumbo (II) 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 25 ml contendo 5 ml de solução-tampão apropriada. Acrescentar 10 ml de solução de BTAC a 0,04 % (m/v). Completar o volume com etanol e medir a absorvância da solução em comprimento de onda adequado. O valor de pH obtido nesse sistema é condicional, pois o meio não é totalmente aquoso.

#### **3.7.2- Espectros de absorção**

Foram obtidos os espectros de absorção das soluções esverdeadas obtidas no item anterior, na faixa de 400 a 800 nm. De acordo com a figura 3.7.2, ambos os metais reagem com o BTAC originando espécies que apresentam máximo de absorção a 620 nm. As medidas foram efetuadas a pH 7, utilizando-se solução-tampão TRIS.



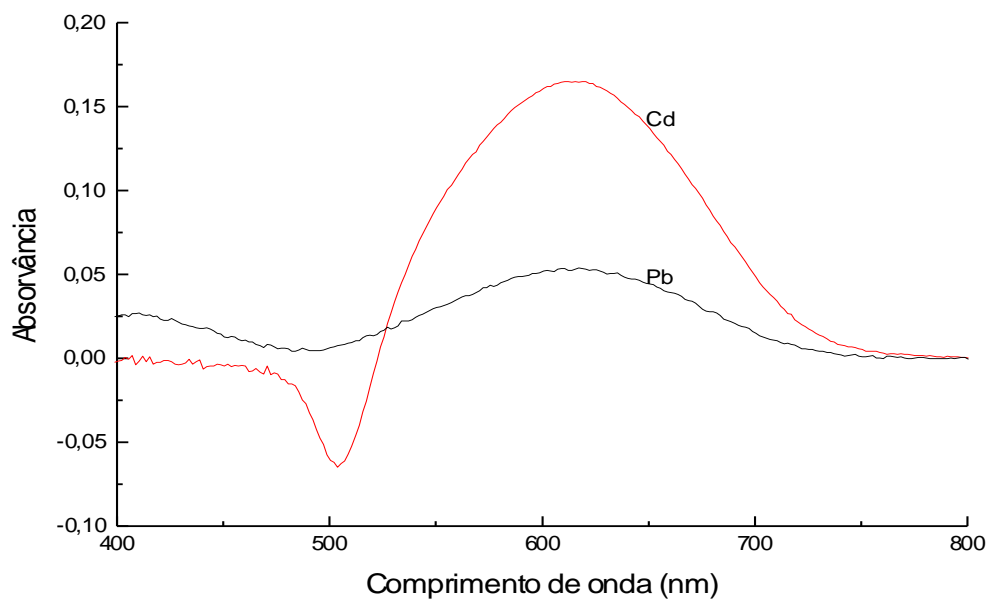


Figura 3.7.2: Espectros de absorção de espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC, na região do visível.

### 3.7.3- Influência do pH no sinal de absorvância dos complexos

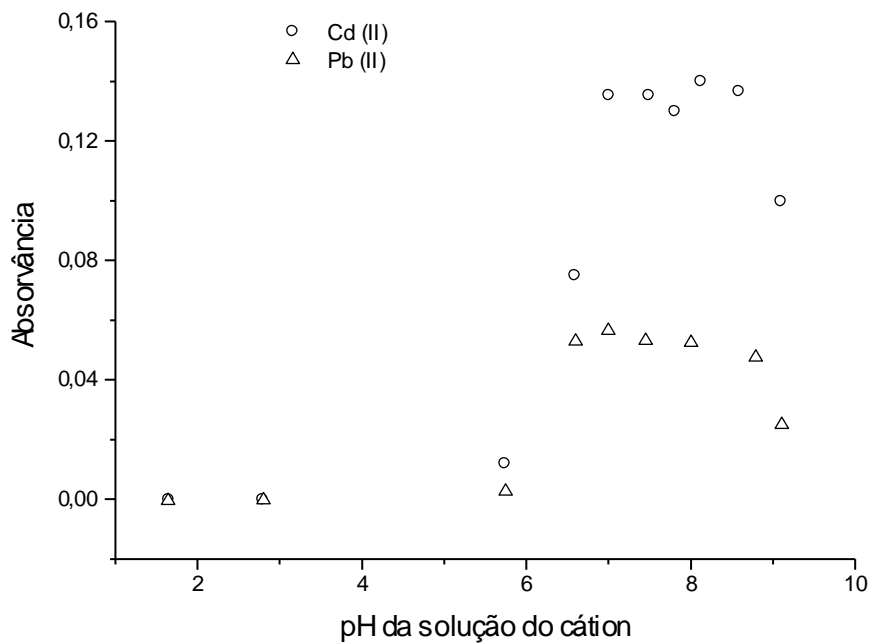


Figura 3.7.3: Influência do pH do meio no sinal de absorvância das espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC.

As medidas de absorvância foram realizadas a 620 nm. Após a adição de todos os reagentes e completar-se o volume, o pH das soluções foi medido. De acordo com a figura 3.7.3, os valores de pH onde a absorvância é máxima está compreendido na faixa de 7,0 a 8,5.

### 3.7.4- Estabilidade dos complexos

Para o estudo da influência do tempo no sinal de absorvância das espécies de Cd (II) e Pb (II), um cronômetro foi acionado após a adição da solução de BTAC 0,04 % (m/v) à solução de cada cátion contendo solução-tampão TRIS. Após completar o volume da solução, sua absorvância foi imediatamente medida e o tempo no cronômetro foi registrado.

Conforme a figura 3.7.4, os complexos são estáveis por, ao menos, uma hora. Observa-se que, nos instantes iniciais, há um suave aumento do sinal, até um valor que permanece constante até o período de tempo limite estudado.

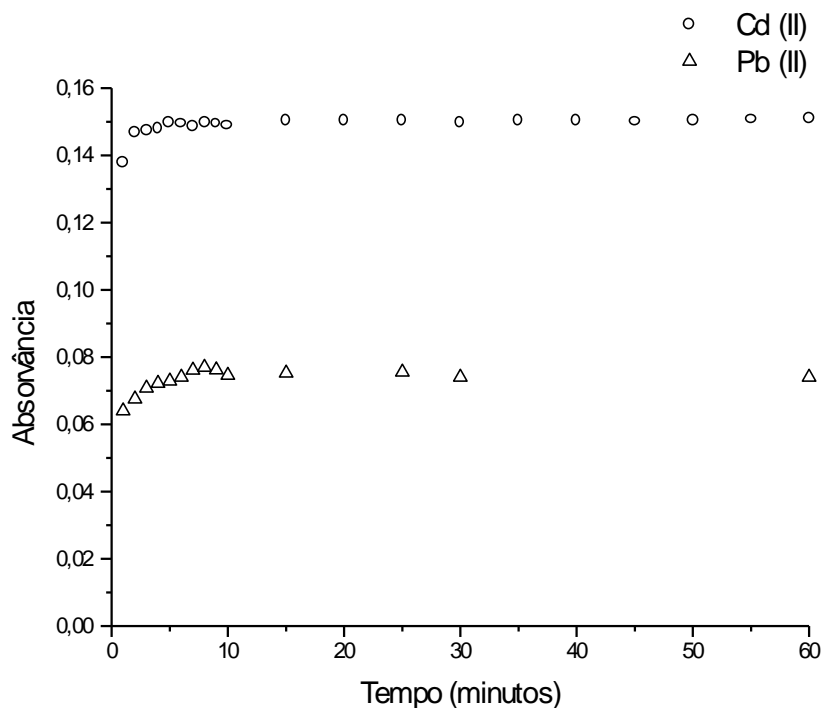


Figura 3.7.4: Influência do tempo no sinal de absorvância das espécies de Cd (II) e Pb (II) com o reagente BTAC.

### 3.7.5- Absortividades molares dos sistemas

Foram preparadas soluções contendo 0,0; 25,0; 50,0; 100,0; 150,0 e 200,0  $\mu\text{g}$  de Cd (II) e 0,0; 50,0;100,0;200,0;300,0 e 400  $\mu\text{g}$  de Pb (II), procedendo-se de acordo com o item 3.7.1. Foram construídas as curvas analíticas indicadas nas figuras 3.7.5a e b. Para o sistema Cd (II) – BTAC, a equação obtida foi  $y = 0,02437 + 0,05320x$ , com coeficiente de correlação  $r = 0,9981$ . Para o sistema Pb (II) – BTAC, a equação obtida foi  $y = 0,00658 + 0,00514x$ , com coeficiente de correlação  $r = 0,9986$ . Considerando-se as curvas e equações, as absortividades molares dos sistemas resultam em  $\varepsilon = 5,32 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , para Cd (II)– BTAC, e  $\varepsilon = 5,14 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , para Pb (II)– BTAC.

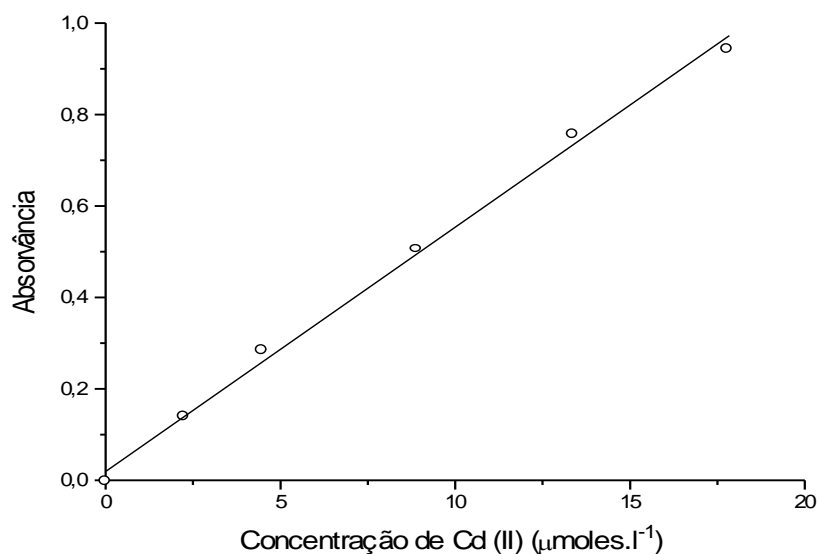


Figura 3.7.5a: Curva analítica do sistema Cd (II) - BTAC.

Concentração de Pb (II) ( $\mu\text{moles.l}^{-1}$ )

Figura 3.7.5b: Curva analítica do sistema Pb (II) - BTAC.

## ***Capítulo IV***

---

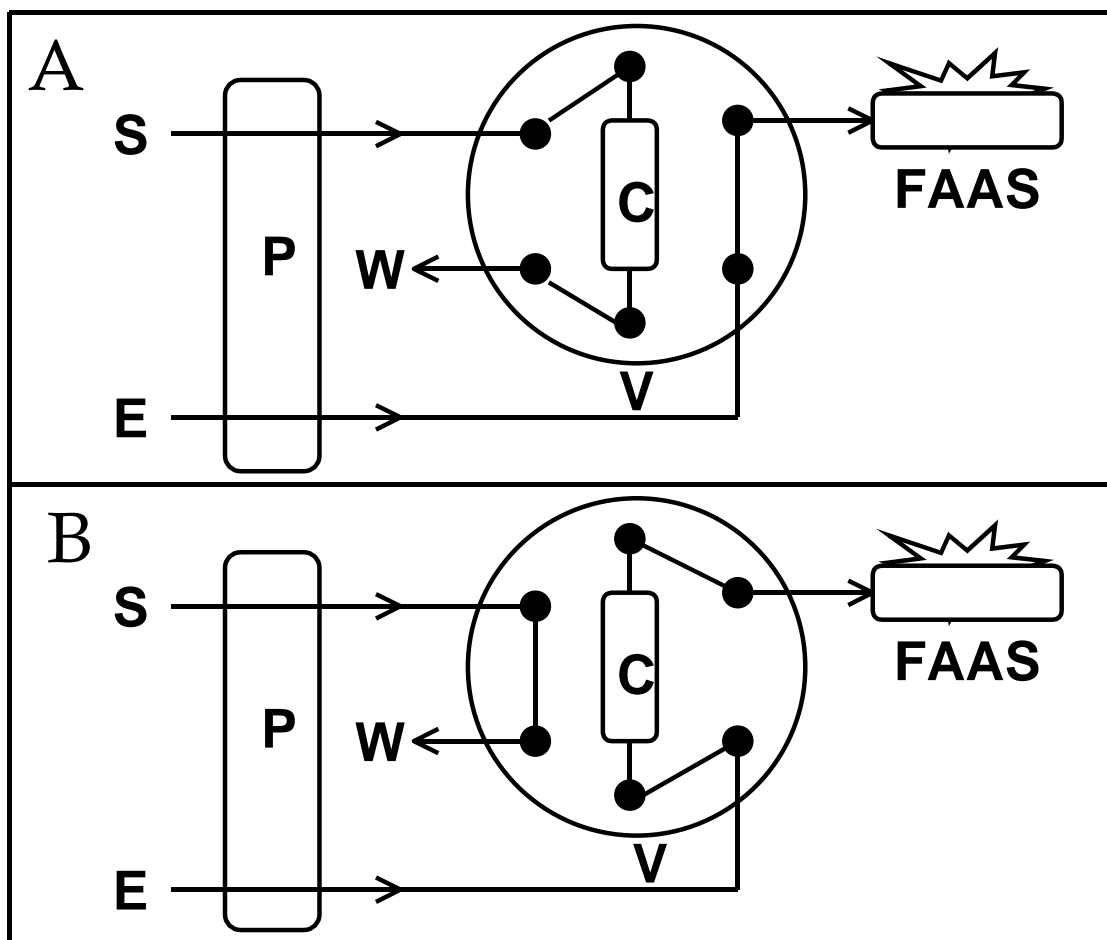
**Pré-concentração de cádmio (II) em linha  
utilizando minicoluna de espuma  
de poliuretano impregnada  
com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol**

# Capítulo IV

## Pré-concentração de cádmio (II) em linha utilizando minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol

### 4.1- Apresentação do sistema

O sistema proposto para pré-concentração de cádmio (II) consiste dos componentes apresentados na figura 4.1a. A determinação baseia-se na retenção de cádmio (II) em coluna de espuma de poliuretano (EPU) impregnada com o reagente 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol e posterior eluição para o nebulizador de um espectrômetro de absorção atômica com chama, cujas condições experimentais são mostradas na tabela 4.1a. As condições iniciais de operação do sistema em linha são mostradas na tabela 4.1b. A partir dessas condições, foram estudados alguns fatores que poderiam afetar a pré-concentração. À medida que cada fator for estudado, este será alterado ou não, de acordo com os resultados de cada estudo, até culminar-se na tabela de condições experimentais otimizadas. O sinal analítico foi obtido sob a forma de um pico, cuja altura, baseada em absorvância, foi diretamente relacionada com a concentração de cádmio. A figura 4.1b representa um sinal analítico típico.



*Figura 4.1a:* Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. S, amostra; E, eluente; P, bomba peristáltica; C, minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol; V<sub>1</sub>, válvula rotatória de seis vias; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama e W, descarte. A = válvula na etapa de pré-concentração e B = válvula na etapa de eluição.

*Tabela 4.1a:* Condições experimentais utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de cádmio.

Composição da chama	Ar (13,50 ml.min <sup>-1</sup> ) Acetileno (2,00 ml.min <sup>-1</sup> )
Vazão de aspiração do nebulizador	4,00 ml.min <sup>-1</sup>
Comprimento de onda para a medida	228,8 nm
Largura da fenda	0,50 nm
Corrente da lâmpada de cádmio	4,0 mA
Correção de radiação de fundo	Lâmpada de deutério
Tempo de medida	10 segundos

*Tabela 4.1b:* Condições experimentais iniciais utilizadas no sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

Eluente	Solução de ácido clorídrico
Concentração do eluente	1,00 mol.l <sup>-1</sup>
pH da amostra	9,25
Solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	Cloreto de amônio e hidróxido de amônio
Volume de solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	5,00 ml
Massa de espuma de poliuretano	100 mg
Concentração de cádmio (II) na amostra	10 µg.l <sup>-1</sup>
Tempo de pré-concentração	60 segundos
Tempo de eluição	10 segundos
Vazão da amostra	4,0 ml.min <sup>-1</sup>
Vazão do eluente	3,5 ml.min <sup>-1</sup>
Dimensões da coluna	4,00 cm x 0,30 cm

*Figura 4.1b* Sinal analítico típico obtido através do sistema em linha para pré-concentração de uma solução de cádmio (II)  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ .



## 4.2- Efeito do tipo de eluente utilizado

### 4.2.1- Procedimento

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 5,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizar como eluente, soluções de ácido nítrico e ácido clorídrico, ambos de concentração  $1,00 \text{ mol.l}^{-1}$ , e água. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b.

### 4.2.2- Resultados e discussão

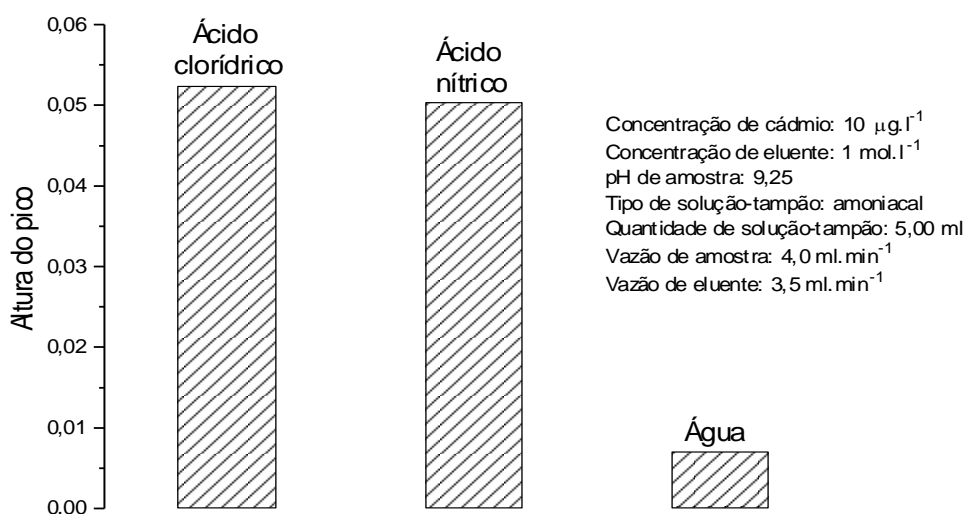


Figura 4.2: Influência do tipo de eluente na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

O experimento realizado permitiu observar que tanto o ácido clorídrico como o nítrico viabilizam a eluição, praticamente, não havendo diferença no sinal, quando utilizado um ou outro ácido. No entanto, se utilizada água, o sinal decresce significativamente, ou seja, uma quantidade muito menor de cádmio é retirada da coluna. O analito é dessorvido, provavelmente, devido ao abaixamento de pH provocado pela passagem de ácido. Nesse meio, a formação do complexo com o BTAC não é favorecida, então, o cádmio retorna à fase aquosa.

Nos experimentos posteriores, foi utilizado ácido clorídrico, mas ácido nítrico também poderia ser utilizado, pois ambos os meios são viáveis para a determinação de cádmio por FAAS.

Solventes orgânicos, se empregados, poderiam viabilizar sinais maiores, através de um fator de aumento, mas é conveniente não utilizá-los, pois, requerem acessórios especiais tanto nos dutos de transporte quanto no sistema de detecção, pois atacam os tubos de Tygon e as peças plásticas do nebulizador. Além disso, haveria a possibilidade da diminuição significativa na vida útil da coluna, pois o solvente utilizado poderia solubilizar o reagente impregnado na espuma de poliuretano e até atacar quimicamente o material da própria espuma.

### **4.3- Efeito da concentração do eluente**

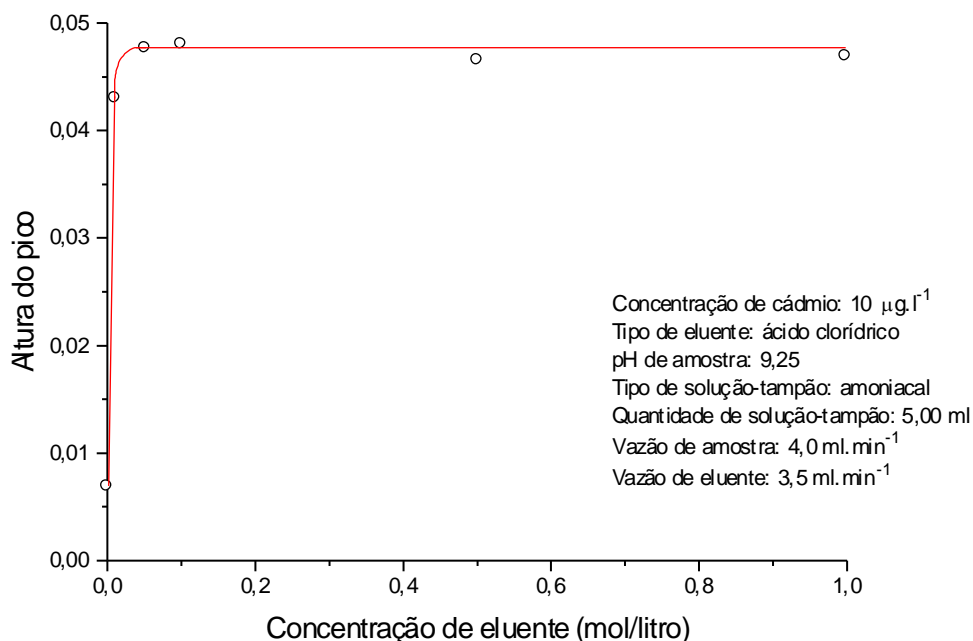
#### **4.3.1- Procedimento**

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 5,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizar como eluente, soluções de ácido clorídrico de concentrações 0,00; 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e  $1,00 \text{ mol.l}^{-1}$ . Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b.

#### **4.3.2- Resultados e discussão**

A figura 4.3, relativa às diferentes concentrações de ácido clorídrico utilizadas na eluição do sistema proposto, permite observar que, para concentrações de ácido superiores a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ , praticamente não há variação no sinal. Abaixo desse valor de concentração, a quantidade de ácido não é suficiente para baixar totalmente o pH do meio, e, então, retira uma quantidade menor do analito da coluna.

Nos experimentos posteriores, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico de concentração  $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ . Não foi utilizado o limite de  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  para garantir que qualquer desvio na concentração do ácido não afetasse a eluição.



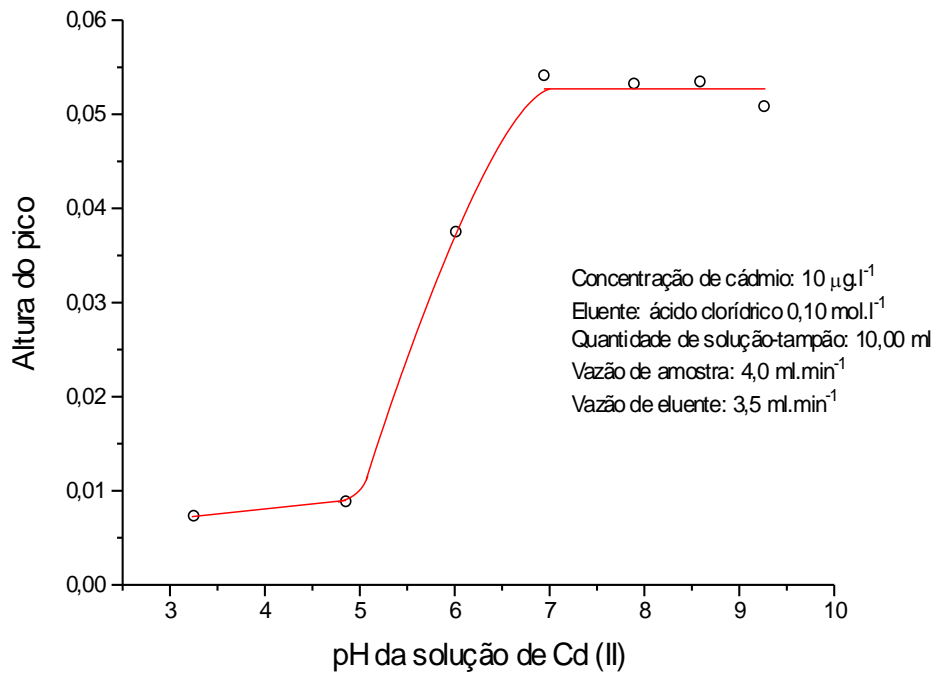
*Figura 4.3:* Influência da concentração do eluente na pré-concentração em linha de Cd(II) usando coluna de EPU/BTAC.

#### 4.4- Efeito do pH da amostra

##### 4.4.1- Procedimento

Medir alíquotas de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de soluções-tampão relacionadas no item 3.2.6 e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b, em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada solução-tampão utilizada.

#### 4.4.2- Resultados e discussão



*Figura 4.4:* Influência do pH da amostra na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

De acordo com a figura 4.4, a faixa de pH onde é máximo o sinal obtido na determinação de cádmio é de 6,90 a 9,30. Esses valores concordam com o estudo da influência do pH no sistema cádmio – BTAC, do item 3.7.3. Em meio ácido, praticamente não há formação de complexo, logo, nessa faixa, o cátion não é sorvido. Então, para os experimentos posteriores, exceto quando indicado, foi selecionado o pH 9,25.

## **4.5- Efeito do tipo de solução-tampão utilizada no ajuste de pH**

### **4.5.1- Procedimento**

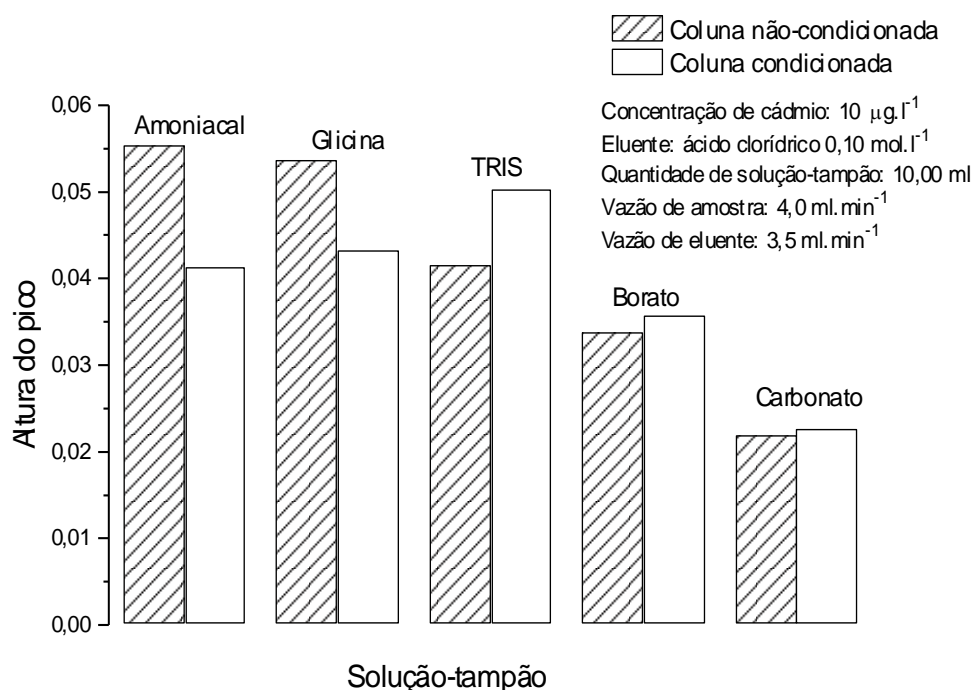
Medir alíquotas de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de soluções-tampão relacionadas no item 3.2.6, ajustadas a pH apropriado e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b. Repetir o experimento utilizando condicionamento da coluna com a solução-tampão apropriada, durante 15 segundos antes de cada pré-concentração em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada solução-tampão utilizada.

### **4.5.2- Resultados e discussão**

Observando-se a figura 4.5, nota-se que as soluções-tampão amoniacal e glicina poderiam ser facilmente utilizadas no procedimento, se não for adotado um condicionamento, pois a sua utilização viabiliza a obtenção dos maiores sinais analíticos, entre as soluções empregadas nesse estudo. No entanto, se a coluna for condicionada com essas soluções-tampão antes de cada pré-concentração, há uma significativa diminuição do sinal analítico. Esse fato deve-se, provavelmente a uma interferência na sorção de Cd (II) provocada pelo excesso, na coluna, de espécies contidas nessas soluções-tampão.

Quando usada a solução-tampão TRIS, há uma diminuição significativa no sinal analítico, se não utilizado o condicionamento. Contudo, se a coluna for condicionada, há um aumento considerável no sinal. Nesse caso, o condicionamento é necessário, pois a sensibilidade do procedimento diminuiria, caso a coluna não fosse condicionada. Aparentemente, a quantidade de solução-tampão TRIS utilizada não foi suficiente para, após uma eluição com ácido, tornar imediatamente a coluna em condições ótimas de pré-concentração, ou seja, com o pH em torno de 9,25, se utilizada apenas diretamente na amostra e não houver um condicionamento prévio.

As soluções-tampão carbonato e borato, quando utilizadas, propiciam os menores sinais analíticos dentre as soluções aqui estudadas, seja utilizado ou não um condicionamento. É provável que as referidas soluções-tampão, quando empregadas, demandem um tempo maior para disponibilizar na coluna o alto valor de pH exigido pela sorção, mesmo utilizando-se um condicionamento.



*Figura 4.5:* Influência do tipo de solução-tampão utilizada na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC condicionada previamente ou não.

As duas soluções-tampão, amoniacal ou glicina, podem ser utilizadas, mas o problema da interferência em excesso é relevante e deve ser logo esclarecido. Assim, deve-se estudar, utilizando-se as duas soluções-tampão, quais os volumes mínimos e máximos das mesmas que podem ser adicionados à amostra para que o sinal não seja afetado.

## 4.6- Efeito da quantidade de solução-tampão utilizada no ajuste de pH

### 4.6.1- Procedimento

Medir alíquotas de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 1,00; 2,50; 5,00; 10,00; 20,00 ou 30,00 ml de solução-tampão amoniacal ou glicina e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada volume de solução-tampão utilizada.

### 4.6.2- Resultados e discussão

Realizado o experimento, permitiu-se observar que, se utilizadas quantidades da solução-tampão amoniacal entre 1,00 e 10,00 ml, não há alteração significativa do sinal. Assim, nesse intervalo, a solução-tampão consegue perfeitamente manter o pH da amostra e tornar o pH na coluna adequado à sorção, após cada eluição.

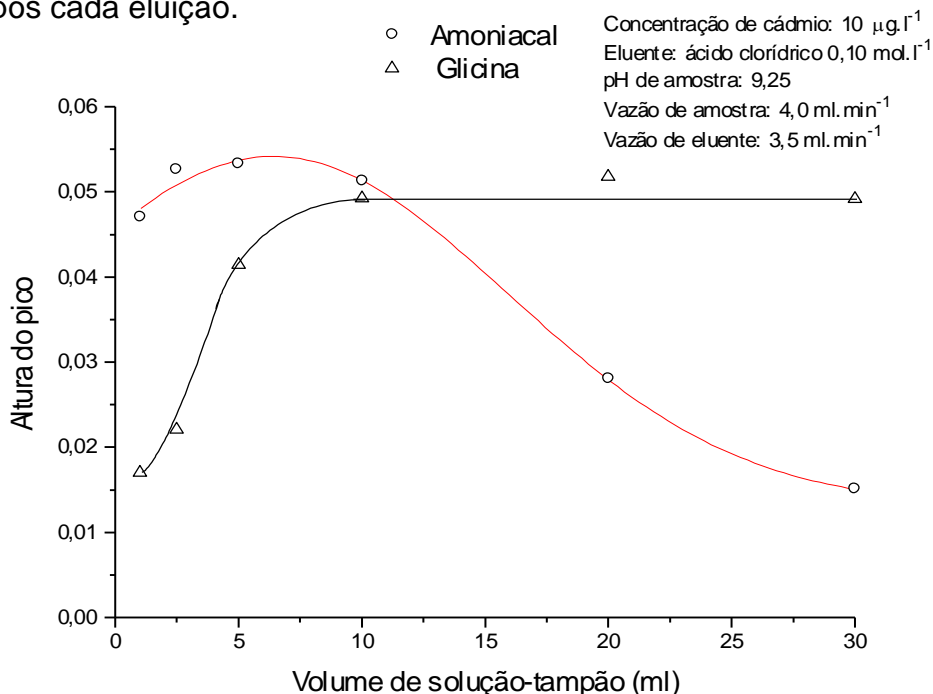


Figura 4.6: Influência da quantidade de solução-tampão na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

No entanto, se forem utilizadas quantidades dessa solução-tampão maiores que 10,00 ml, o sinal decresce progressivamente, o que parece indicar que altas concentrações de alguma espécie presente na solução-tampão afetam sensivelmente a sorção. Isso confirma o que foi exposto no item 4.5.2.

Quando utilizada solução-tampão glicina em quantidades menores que 10,00 ml, o sinal decresce sensivelmente, pois a solução não consegue adaptar rapidamente o pH da coluna a um valor favorável à sorção. Entretanto, se utilizadas quantidades maiores que 10,00 ml, a solução consegue cumprir perfeitamente a sua função, e, quantidades menores que 30,00 ml, ao menos, não afetam desfavoravelmente a sorção. Realmente, quando a coluna é condicionada, como no item 4.5.1, há uma quantidade de solução-tampão na coluna muito maior que quando utilizados 30,00 ml, e isso afeta a sorção.

Nos experimentos posteriores, foi utilizada a solução-tampão amoniacal, mesmo com o problema da interferência, pois esta é mais confiável em relação à manutenção do pH da amostra, fator extremamente importante, principalmente quando envolvidas soluções com alto teor de ácido, devido a algum processo de digestão.

#### **4.7- Efeito da vazão da amostra**

##### **4.7.1- Procedimento**

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II) 1000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha da amostra, variar a vazão da mesma, variando a velocidade de rotação da bomba. Variar, também, o tempo de pré-concentração, de forma que um volume total de 3,00 ml de amostra passe pela coluna, conforme a tabela 4.7. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas.



Tabela 4.7: Valores de vazão e os correspondentes períodos de pré-concentração utilizados no experimento para a observação do efeito da vazão da amostra na pré-concentração *em linha* de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Vazão da amostra (ml.min <sup>-1</sup> )	Tempo de pré-concentração (minutos)
1,7	1,82
3,4	0,88
4,8	0,62
6,4	0,47
8,1	0,37
9,4	0,32
12,0	0,25
16,7	0,18

#### 4.7.2- Resultados e discussão

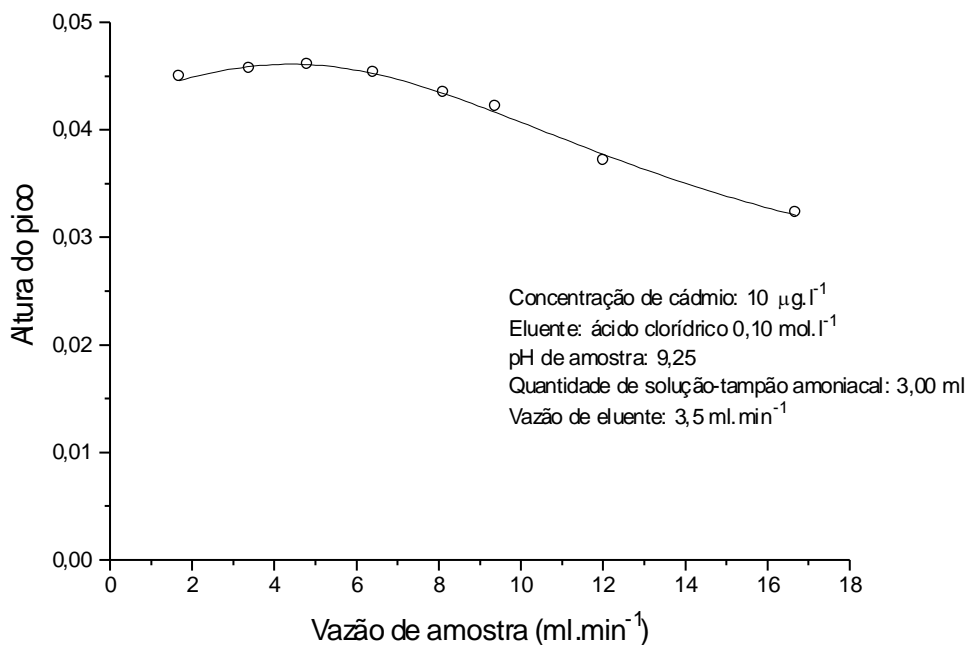


Figura 4.7: Influência da vazão da amostra na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Variando-se a vazão da amostra no sistema estudado, verifica-se que, para valores de vazão no intervalo de 1,7 a 7,5 ml.min<sup>-1</sup>, não há alteração significativa do sinal analítico, enquanto que, para valores acima de 7,5 ml.min<sup>-1</sup>, o sinal decresce. Com os valores mais altos de vazão, provavelmente, o analito passa pela coluna tão rapidamente que o tempo de contato entre este e o sorvente não é suficiente para ocorrer uma retenção completa, ou melhor, uma retenção similar àquelas observadas quando utilizados menores valores de vazão.

Desta forma, se utilizados valores de vazão mais altos que 7,5 min<sup>-1</sup>, haverá um aumento do sinal analítico, devido ao maior volume de amostra introduzida na coluna. No entanto, esse aumento é parcialmente perdido devido a um decréscimo na retenção do analito pela coluna, pois a relação sinal analítico : volume de amostra decairá. Altos valores de retenção ou retenções completas não são indispensáveis em separações em linha, mas sistemas com transferências de fase excessivamente baixas tendem a ser mais vulneráveis a interferências.

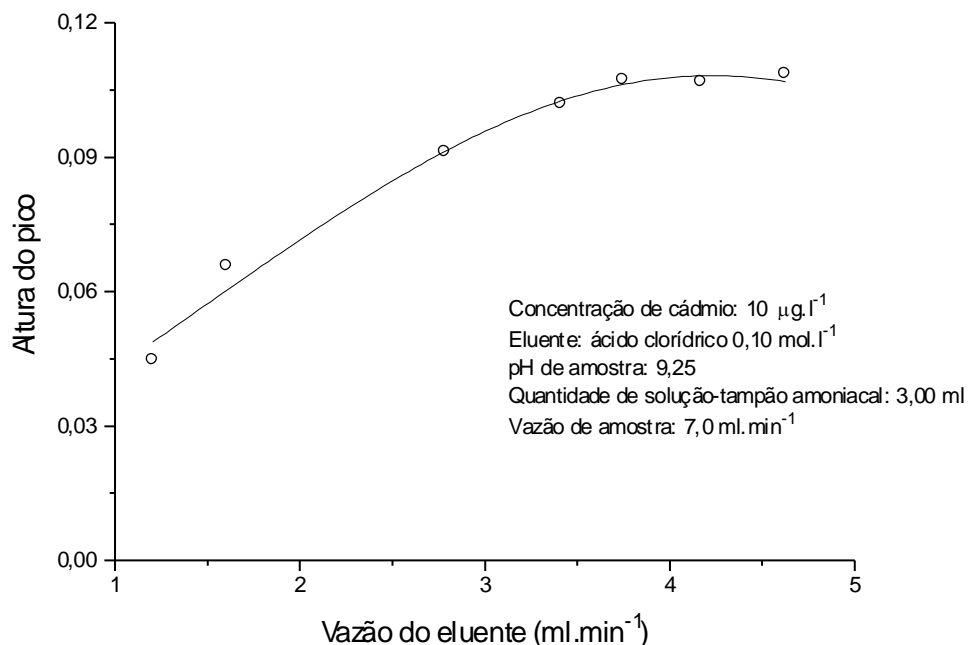
Assim, nos experimentos posteriores, foi escolhida uma vazão de 7,0 ml.min<sup>-1</sup>, pois, fixado o tempo de pré-concentração, viabilizará um maior sinal analítico, devido ao maior volume de amostra introduzido na coluna, sem comprometer a retenção.

#### **4.8- Efeito da vazão do eluente**

##### **4.8.1- Procedimento**

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II) 1000 µg.l<sup>-1</sup> e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha do eluente, variar a vazão do mesmo, variando a velocidade de rotação da bomba. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

#### 4.8.2- Resultados e discussão



*Figura 4.8:* Influência da vazão do eluente na pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Os resultados obtidos permitiram observar que, para valores de vazão de eluente no intervalo de 3,4 a 4,6  $\text{ml.min}^{-1}$ , o sinal analítico é máximo e praticamente constante. Para valores de vazão abaixo desse intervalo, o sinal decresceu consideravelmente, gerando picos largos. Provavelmente, isso é devido à incompatibilidade entre as vazões de eluição e aspiração, que pode causar uma dispersão significativa quando a vazão do eluente é muito menor do que a do nebulizador. Dessa forma, nos experimentos posteriores, foi estabelecida uma vazão de 4,00  $\text{ml.min}^{-1}$ , pois, além desse valor estar situado no intervalo de maior sinal analítico, permitiu-se combinar as vazões de aspiração e eluição.

Entretanto, para avaliar o efeito da vazão de eluição independentemente do sistema de detecção, deve-se calcular a eficiência de retenção (fator de transferência de fase, P) para diferentes valores de vazão. Isso será realizado em experimentos posteriores.

## 4.9- Efeito das dimensões da coluna

### 4.9.1- Procedimento

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Construir colunas recheadas com espumas de poliuretano impregnadas com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol de variadas dimensões, de acordo com a tabela 4.9.2. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

### 4.9.2- Resultados e discussão

*Tabela 4.9:* Dimensões das colunas e os correspondentes valores de altura do pico obtidos para o sistema *em linha* para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

Dimensões		Altura do pico
Comprimento(cm)	Diâmetro (cm)	
2,50	0,30	0,1310
4,00	0,30	0,1710
4,80	0,30	0,1683
6,50	0,30	0,1089
1,20	0,50	0,0710
3,00	0,20e 0,60	0,0675
3,00	0,60 e 0,20	0,0204

De acordo com o experimento realizado, para colunas de mesmo diâmetro, existem intervalos limites de comprimento da coluna onde a sorção é favorecida. Em colunas de menor comprimento, provavelmente, o tempo de contato entre o analito e o sorvente não é suficiente para ocorrer uma retenção similar àquelas observadas em colunas de maior comprimento.

Para colunas mais longas, quando usados valores maiores de comprimento (como 6,50 cm), o sinal analítico diminui. É possível que isso aconteça devido à excessiva pressão causada por colunas muito longas, com, evidentemente, mais recheio opondo-se à passagem do fluxo. Assim, há uma conseqüente diminuição na quantidade de analito que passa pela coluna, diminuindo o sinal, o que foi confirmado pela diminuição da vazão medida após a coluna, comprovadamente menor que o valor estabelecido ( $7,00 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Além disso, o uso de uma coluna mais longa deve aumentar a dispersão após a eluição, pois o componente está distribuído num comprimento maior. Isso foi comprovado pela obtenção de picos relativamente mais largos e curtos.

Aumentando-se o diâmetro da coluna e diminuindo-se o seu comprimento (coluna 1,20 cm x 0,50 cm), o sinal também é reduzido. Possivelmente, com um pequeno comprimento, novamente, parte do analito deve passar pela coluna sem ser sorvido; o aumento do diâmetro da coluna parece facilitar ainda mais essas perdas.

O uso de colunas cônicas, ao menos no sistema estudado, aparentemente, não mostrou qualquer benefício em relação às colunas convencionais. No entanto, esse estudo evidencia a influência da posição de uma coluna cônica em relação ao fluxo de amostra. Quando a amostra é introduzida na coluna através da extremidade de maior diâmetro (0,60 cm e 0,20 cm), o sinal diminui sensivelmente, em relação à outra posição (0,20 cm e 0,60 cm). Provavelmente, esse fato é devido à maior dispersão dentro da própria coluna, no primeiro caso.

É conveniente lembrar, que, se utilizado um valor de vazão de amostra muito menor que  $7,00 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , possivelmente, a eficiência da retenção se aproximaria bastante para os vários desenhos de coluna estudados. Isso seria devido à menor velocidade com que o componente passaria pela coluna, havendo um suficiente tempo de contato entre as fases. Também, nessas condições, haveria uma menor pressão gerada pelo sorvente, devido à menor vazão, favorecendo uma maior retenção.

## 4.10- Curva analítica

### 4.10.1- Procedimento

Medir alíquotas de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$ , de acordo com a tabela 4.10.1 e adicionar, separadamente, a balões volumétricos de 100,00 ml. Esses volumes corresponderão, respectivamente, às concentrações de cádmio (II) indicadas. Acrescentar, a cada balão, 3,00 ml de solução- tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

*Tabela 4.10.1:* Concentrações e correspondentes valores de volume de solução intermediária para obtenção de curva analítica do sistema em linha para pré-concentração e determinação de cádmio por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

<b>Volume de solução de Cd (II) (ml)</b>	<b>Concentração de Cd (II) (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>
0,00	0,0
0,10	1,0
0,25	2,5
0,50	5,0
0,75	7,5
1,00	10,0
2,00	20,0
3,00	30,0
5,00	50,0
10,00	100,0

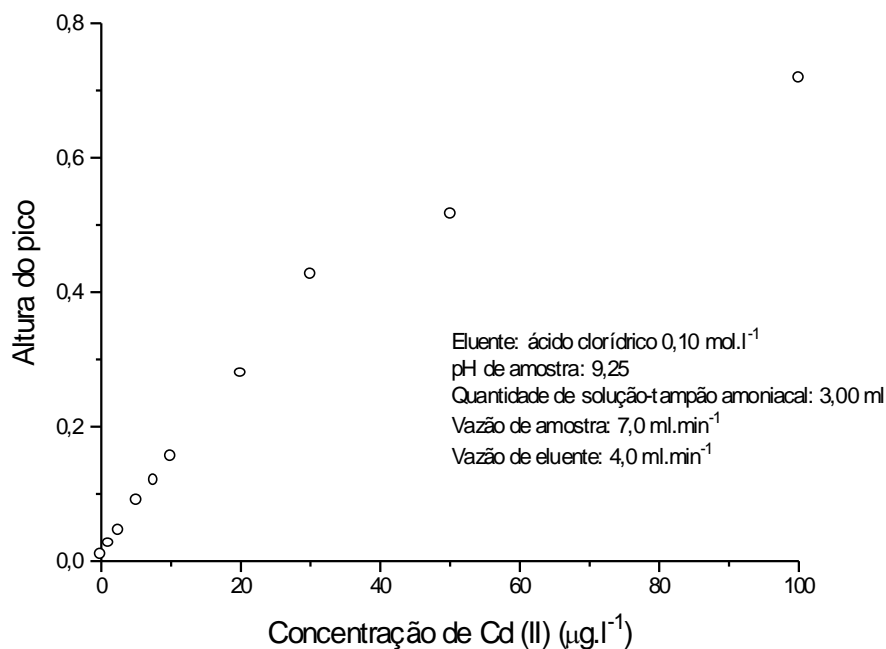
#### 4.10.2- Resultados e discussão

Tabela 4.10.2a: Valores de altura do pico para replicatas na obtenção de curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Concentração de Cd (II) ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Altura do pico						
0,0	0,0112	0,0091	0,0108	0,0102	0,0095	0,0108	0,0094
	0,0089	0,0115	0,0071	0,0091			
1,0	0,0274	0,0250	0,0255	0,0267	0,0288	0,0276	0,0271
2,5	0,0456	0,0485	0,0442	0,0447	0,0467	0,0471	0,0442
5,0	0,0859	0,0942	0,0939	0,0931	0,0880	0,0894	0,0915
7,5	0,1202	0,1212	0,1202	0,1194	0,1150	0,1194	0,1241
10,0	0,1497	0,1564	0,1621	0,1542	0,1563	0,1508	0,1572
20,0	0,2956	0,2753	0,2727	0,2852	0,2774	0,2781	0,2763
30,0	0,4215	0,4295	0,4312	0,4368	0,4288	0,4223	0,4225
50,0	0,5050	0,5201	0,5212	0,5152	0,5187	0,5124	0,5257
100,0	0,7085	0,7175	0,7236	0,7134	0,7145	0,7234	0,7253

*Tabela 4.10.2b:* Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações de Cd (II) no sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Concentração de Cd (II) (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Média de altura do pico</b>	<b>Desvio-padrão (s)</b>	<b>Desvio-padrão relativo (%)</b>
0,0	0,0098	0,00128	13,06
1,0	0,0269	0,00129	4,80
2,5	0,0459	0,00164	3,57
5,0	0,0909	0,00318	3,50
7,5	0,1199	0,00271	2,26
10,0	0,1552	0,00418	2,69
20,0	0,2801	0,00785	2,80
30,0	0,4275	0,00568	1,33
50,0	0,5169	0,00676	1,31
100,0	0,7180	0,00629	0,88



*Figura 4.10:* Curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.



Utilizando-se os valores obtidos nas tabelas anteriores, foram calculados alguns parâmetros relativos ao sistema. O limite de detecção, calculado como  $3s_b/b$ , sendo  $s_b$  o desvio-padrão do branco e  $b$  o coeficiente angular da seção linear da curva analítica, foi  $0,28 \mu\text{g.l}^{-1}$ . O limite de quantificação, calculado como  $10s_b/b$ , foi  $0,93 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

De acordo com a figura 4.10, o sistema apresenta linearidade até o valor de concentração de  $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ . A equação da curva analítica no intervalo de  $0,28$  a  $30 \mu\text{g.l}^{-1}$  é

$$y = 0,01449 + 0,01369 x,$$

com coeficiente de correlação  $r = 0,99934$ .

O desvio-padrão relativo correspondente a cada valor de concentração, calculado como  $(s/X) \times 100$ , sendo  $s$  o desvio-padrão para sete medidas e  $X$  o valor médio dessas medidas, está indicado na tabela 4.10.2b.

#### **4.11- Efeito do tempo de pré-concentração**

##### **4.11.1- Procedimento**

Medir alíquota de  $1,00 \text{ ml}$  de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de  $100,00 \text{ ml}$ . Acrescentar  $3,00 \text{ ml}$  de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Variar o período de pré-concentração, em intervalos de  $30$  segundos.

##### **4.11.2- Resultados e discussão**

Observando-se a figura 4.11.2, percebe-se que a seção linear da curva apresenta-se no intervalo de  $30$  a  $300$  segundos. Então, nessa faixa de tempo de pré-concentração, o fator de transferência de fase permanece constante, ou seja, as perdas do componente, se existirem, são reprodutíveis. A capacidade da coluna, nessas condições, não é alcançada até o período de  $300$  segundos.

Para maiores períodos e, conseqüentemente, maiores quantidades de cádmio (II) injetadas na coluna, provavelmente, a capacidade da mesma não é suficiente para sorver tais quantidades, e ocorrem perdas, havendo diminuição do sinal.

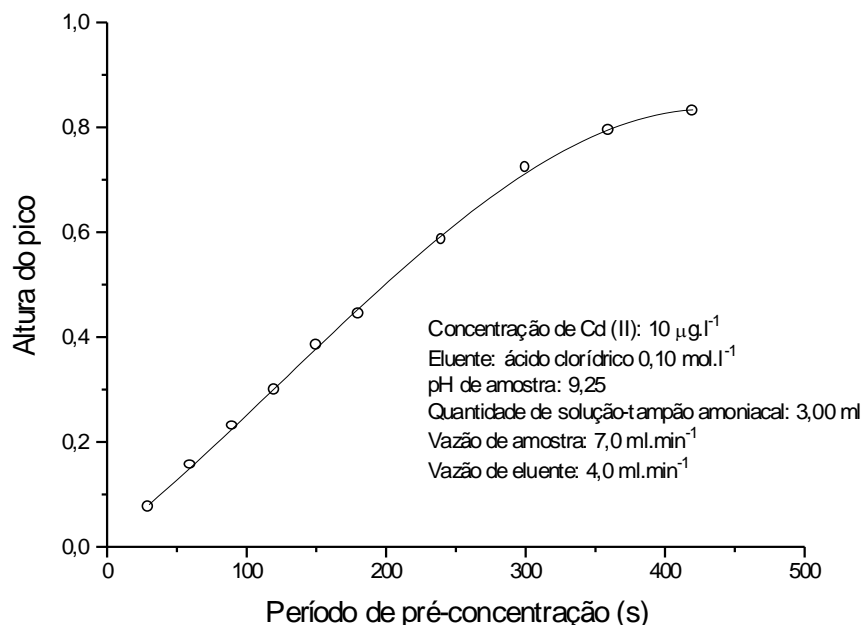


Figura 4.11: Influência do período de pré-concentração no sistema para pré-concentração *em linha* de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

## 4.12- Cálculo do fator de transferência de fase

### 4.12.1- Procedimento

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizar um período de pré-concentração de 180 segundos no sistema apresentado na figura 4.1a, nas condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Cd (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 4.1a.

#### 4.12.2- Resultados e discussão

*Tabela 4.12:* Valores de massa de Cd (II) e fator de transferência de fase para o sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Massa total de Cd (II) (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa de Cd (II) no eluato(<math>\mu\text{g}</math>)</b>				<b>Fator de transferência de fase, P</b>				<b>Média</b>
0,21	0,16	0,15	0,15	0,16	0,76	0,71	0,71	0,76	0,74

O valor obtido para o fator de transferência de fase, 0,74, obviamente, indica que o sistema, nas condições utilizadas, não apresenta uma retenção praticamente completa. No entanto, convém lembrar que, ao contrário do que ocorre em sistemas por batelada, a discreta perda do analito nem sempre prejudica significativamente o fator de enriquecimento em sistemas em linha. A exigência é que essa perda seja reprodutível, para não prejudicar a precisão. Deve-se atentar para o fato de que, sob tais condições, os resultados são mais comumente afetados por efeitos de matriz e interferências de espécies concorrentes.

#### 4.13- Efeito da vazão do eluente no fator de transferência de fase

##### 4.13.1- Procedimento

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizar o sistema apresentado na figura 4.1a, nas condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Usando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha do eluente, variar a vazão do mesmo, variando a velocidade de rotação da bomba. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Cd (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 4.1a.

#### 4.13.2- Resultados e discussão

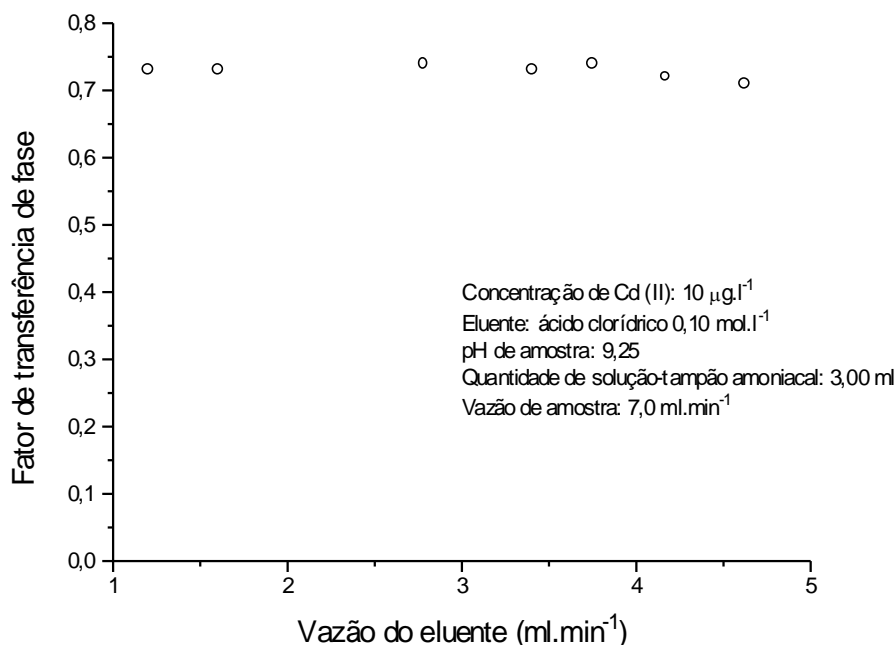


Figura 4.13: Influência da vazão de eluição no fator de pré-concentração do sistema para pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

O estudo da influência da vazão de eluição no fator de transferência de fase revelou que esse parâmetro praticamente não varia no intervalo de vazão estudado, de acordo com a figura 4.13.2. Isso confirma a suposição feita no item 4.8.2, relativa à incompatibilidade entre as vazões de eluição e aspiração, quando a vazão do eluente é muito menor do que a do nebulizador. A diminuição de sinal observado naquela ocasião foi causada por essa incompatibilidade, e não pela baixa vazão de eluição.

Os resultados obtidos permitiram observar que a desorção é extremamente rápida. Provavelmente, isso é devido ao rápido aumento da concentração hidrogeniônica na coluna, causado pelo eluente ácido. Nesse meio, a formação das espécies Cd(II) – BTAC é desfavorecida, e o cátion é facilmente retirado do coluna. Assim, o valor de vazão de 4,0  $\text{ml.min}^{-1}$  é, realmente, o mais conveniente a ser adotado, pois combina as vazões de aspiração e eluição.

## 4.14- Capacidade da coluna

### 4.14.1- Procedimento

Medir alíquotas de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  correspondentes às concentrações indicadas na tabela 4.14 e adicionar, separadamente, a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar, a cada balão, 3,00 ml de solução- tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Utilizar o sistema apresentado na figura 4.1a, nas condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Cd (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 4.1a.

### 4.14.2- Resultados e discussão

*Tabela 4.14:* Capacidade de retenção de Cd (II) da coluna de EPU/BTAC sob condições otimizadas.

<b>Concentração de Cd (II) (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Massa total de Cd (II) (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa de Cd (II) no eluato(<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Fator de transferência de fase, P</b>
7,5	0,052	0,040	0,77
10	0,070	0,057	0,81
20	0,140	0,109	0,79
30	0,210	0,163	0,78
50	0,350	0,237	0,68
100	0,700	0,320	0,46
200	1,400	0,295	0,21
300	2,100	0,322	0,15

Considerando-se que a coluna contém 100 mg de EPU/BTAC, estima-se, de acordo com os dados da tabela 4.14, que a capacidade da coluna é  $3,2 \mu\text{g}$  de Cd por grama de recheio.

## 4.15- Estudo de seletividade

### 4.15.1- Procedimento

Medir alíquota de 1,00 ml de solução de cádmio (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 3,00 ml de solução-tampão amoniacal e quantidades apropriadas das espécies apresentadas na tabela 4.15.2; completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

### 4.15.2- Resultados e discussão.

*Tabela 4.15:* Quantidades aceitáveis de algumas espécies no sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Espécie</b>	<b>Relação Espécie : Cd(II)</b>	<b>Varição na altura do pico (%)</b>
Al (III)	500	- 9,2
Ba (II)	1000	- 6,6
Br (-I)	1000	+ 9,1
Ca (II)	5000	-5,8
Cl (-I)	150000	- 0,7
Co (II)	2	+ 1,4
Cr (III)	1000	+ 9,1
Cu (II)	500	+ 1,2
F (-I)	1000	+ 8,7
Fe (III)	1000	+ 4,4
K (I)	20000	- 0,8
Mg (II)	5000	-5,6
Mo (VI)	1000	+ 0,4
Na (I)	150000	- 0,7
Ni (II)	2	- 8,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20000	- 0,8
Pb (II)	50	- 10,4
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	1000	+ 2,2
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1000	+ 3,5
Zn (II)	500	+ 1,2

De acordo com a tabela 4.15.2, as espécies  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  interferem fortemente no sistema descrito, mesmo em baixas concentrações. Provavelmente, isso ocorre devido à formação de complexos desses cátions com o BTAC, de elevadas constantes de formação. Essas espécies competem com o  $\text{Cd}^{+2}$  na coluna, saturando-a e provocando uma diminuição na quantidade de cádmio sorvido. Espécies como  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  também provocam esse efeito, mas numa extensão muito menor, pois, provavelmente; formam complexos menos estáveis com o BTAC. Assim, são toleradas quantidades maiores dessas espécies.

As outras espécies testadas, catiônicas ou aniônicas, praticamente não interferem, pelo menos numa quantidade mil vezes maior que o Cd (II).

#### **4.16- Análise de materiais de referência**

##### **4.16.1- Procedimento**

Pesar uma quantidade conveniente (0,1 – 0,2 g) do material e adicionar 4,00 ml de solução de ácido nítrico 1:1 (v/v) em vaso de Teflon. Deixar em repouso por 16 horas. Então, colocar o vaso devidamente fechado em estufa a  $150^{\circ}\text{C}$  por 16 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, ajustar para pH adequado com solução de NaOH. Transferir para balão volumétrico, adicionar quantidade conveniente de solução-tampão amoniacal e completar o volume com água desionizada. Dosar Cd (II) de acordo com o sistema apresentado na figura 4.1a e as condições iniciais da tabela 4.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar curva analítica e brancos de reagentes apropriados [42].

#### 4.16.2- Resultados e discussão

*Tabela 4.16:* Resultado da análise de materiais de referência utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC. NIES: National Institute for Environmental Studies; NIST: National Institute of Standard and Technology; NRCC: National Research Council Canada. Nível de confiança: 95 %. Número de determinações:4.

<b>Material</b>	<b>Quantidade de cádmio encontrada (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valores certificados (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
Rice flour NIES 10b	$0.31 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0,02$
Rice flour NIES 10c	$1.85 \pm 0.03$	$1.82 \pm 0,06$
Bovine liver NIST 1577b	$0.48 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0,03$
Lobster hepatopancreas TORT-1	$25.45 \pm 0.70$	$26.30 \pm 2,10$



#### 4.17- Parâmetros do método

*Tabela 4.17:* Parâmetros do sistema de pré-concentração em linha de Cd (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Eluente	Solução de ácido clorídrico 0,10 mol.l <sup>-1</sup>
Solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	Cloreto de amônio e hidróxido de amônio pH 9,25
Volume de solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	3,00 ml
Tempo de pré-concentração	60 segundos
Vazão da amostra	7,0 ml.min <sup>-1</sup>
Vazão do eluente	4,0 ml.min <sup>-1</sup>
Dimensões da coluna	4,00 cm x 0,30 cm
Capacidade da coluna	3,2 µg.g <sup>-1</sup>
Limite de detecção	0,28 µg.l <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	0,93 µg.l <sup>-1</sup>
Faixa de linearidade	0,28 a 30,00 µg.l <sup>-1</sup>
Fator de pré-concentração	41
Eficiência de concentração	33 min <sup>-1</sup>
Índice de consumo	0,17 ml
Fator de transferência de fase	0,74
Frequência de amostras	48 h <sup>-1</sup>

## Capítulo V

---

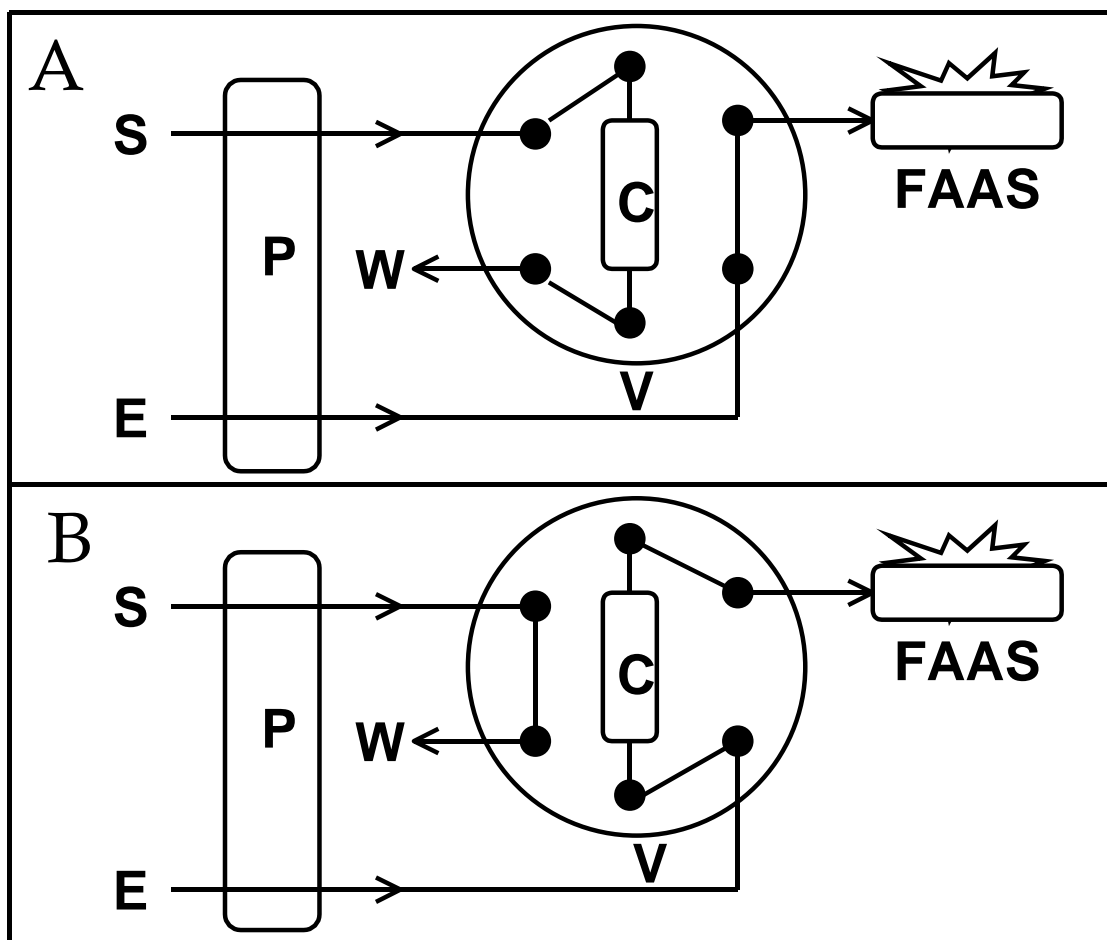
**Aplicação de espuma de poliuretano  
impregnada  
com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol  
em um sistema em linha  
para pré-concentração de chumbo (II)**

# Capítulo V

## Aplicação de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol em um sistema em linha para pré-concentração de chumbo (II)

### 5.1- Apresentação do sistema

O sistema proposto para pré-concentração de chumbo (II) consiste dos componentes apresentados na figura 5.1a. A determinação baseia-se na retenção de chumbo (II) em coluna de espuma de poliuretano (EPU) impregnada com o reagente 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol e posterior eluição para o nebulizador de um espectrômetro de absorção atômica com chama, cujas condições experimentais são mostradas na tabela 5.1a. As condições iniciais de operação do sistema em linha são mostradas na tabela 5.1b. A partir dessas condições, foram estudados alguns fatores que poderiam afetar a pré-concentração. À medida que cada fator for estudado, este será alterado ou não, de acordo com os resultados de cada estudo, até culminar-se na tabela de condições experimentais otimizadas. O sistema, então, foi aplicado na determinação de chumbo em amostras reais e material de referência. Então, foram testados ou propostos outros desenhos para o sistema, utilizando duas colunas com válvulas manuais ou solenóides. O sinal analítico foi obtido sob a forma de um pico, cuja altura, baseada em absorvância, foi diretamente relacionada com a concentração de chumbo, de forma similar àquela utilizada para o cádmio. A figura 5.1b representa um sinal analítico típico.



*Figura 5.1a:* Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama. S, amostra; E, eluente; P, bomba peristáltica; C, minicoluna de espuma de poliuretano impregnada com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol; V, válvula rotatória de seis vias; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama e W, descarte. A = válvula na etapa de pré-concentração e B = válvula na etapa de eluição.

*Tabela 5.1a:* Condições experimentais utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com chama para a determinação de chumbo.

Composição da chama	Ar (13,50 ml.min <sup>-1</sup> ) Acetileno (2,00 ml.min <sup>-1</sup> )
Vazão de aspiração do nebulizador	4,00 ml.min <sup>-1</sup>
Comprimento de onda para a medida	283.3 nm
Largura da fenda	0,50 nm
Corrente da lâmpada de chumbo	7,5 mA
Correção de radiação de fundo	Lâmpada de deutério
Tempo de medida	10 segundos

*Tabela 5.1b:* Condições experimentais iniciais utilizadas no sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

Eluente	Solução de ácido clorídrico
Concentração do eluente	0,10 mol.l <sup>-1</sup>
Volume de solução-tampão utilizado no ajuste de pH da amostra	10,00 ml
Massa de espuma de poliuretano	100 mg
Concentração de chumbo (II) na amostra	100 µg.l <sup>-1</sup>
Tempo de pré-concentração	60 segundos
Tempo de eluição	10 segundos
Vazão da amostra	7,0 ml.min <sup>-1</sup>
Vazão do eluente	4,0 ml.min <sup>-1</sup>
Dimensões da coluna	4,00 cm x 0,30 cm

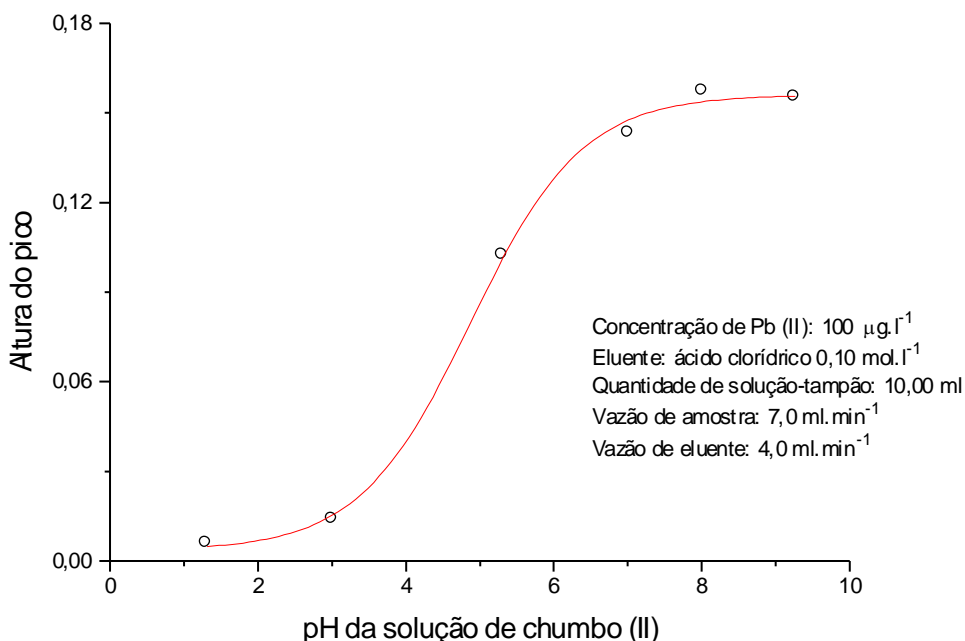
*Figura 5.1b* Sinal analítico típico obtido através do sistema em linha para pré-concentração de uma solução de chumbo (II)  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

## 5.2- Efeito do pH da amostra

### 5.2.1- Procedimento

Medir alíquotas de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de soluções-tampão relacionadas no item 3.2.6 e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada solução-tampão utilizada.

### 5.2.2- Resultados e discussão



*Figura 5.2:* Influência do pH da amostra na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

De acordo com a figura 5.2, a faixa de pH onde é máximo o sinal obtido na determinação de chumbo é de 6,90 a 9,30. Esses valores concordam com o estudo da influência do pH no sistema chumbo – BTAC, do item 3.7.3. Em meio ácido, praticamente não há formação de complexo, logo, nessa faixa, o cátion não é sorvido. Para os experimentos posteriores, exceto quando indicado, foi selecionado o pH 7,00.

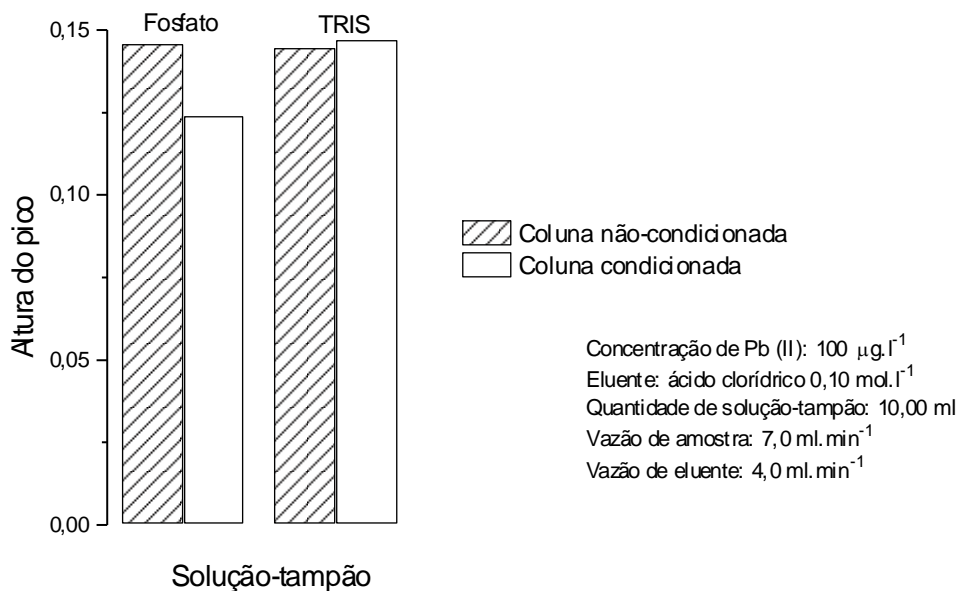
### 5.3- Efeito do tipo de solução-tampão utilizada no ajuste de pH

#### 5.3.1- Procedimento

Medir alíquotas de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de soluções-tampão TRIS ou fosfato e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b. Repetir o experimento utilizando condicionamento da coluna com a solução-tampão apropriada, durante 15 segundos antes de cada pré-concentração. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada solução-tampão utilizada.

#### 5.3.2- Resultados e discussão

A solução-tampão TRIS, de acordo com a figura 5.3, poderia ser facilmente usada no procedimento, adotando-se ou não um condicionamento, pois a sua utilização viabiliza a obtenção de sinais analíticos praticamente similares.



*Figura 5.3:* Influência do tipo de solução-tampão utilizada na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC condicionada previamente ou não.



Nota-se, também, que a solução-tampão fosfato, na quantidade utilizada, poderia ser facilmente empregada no procedimento, se não for adotado um condicionamento. No entanto, se a coluna for condicionada com essa solução-tampão antes de cada pré-concentração, há uma diminuição do sinal analítico. Esse fato deve-se, provavelmente a uma interferência na sorção de Pb (II) provocada pelo excesso, na coluna, de espécies contidas nessa solução-tampão.

Assim, o problema da interferência em excesso deve ser esclarecido. Deve-se estudar, portanto, utilizando-se as duas soluções-tampão, quais os volumes mínimos e máximos das mesmas que podem ser adicionados à amostra para que o sinal não seja afetado.

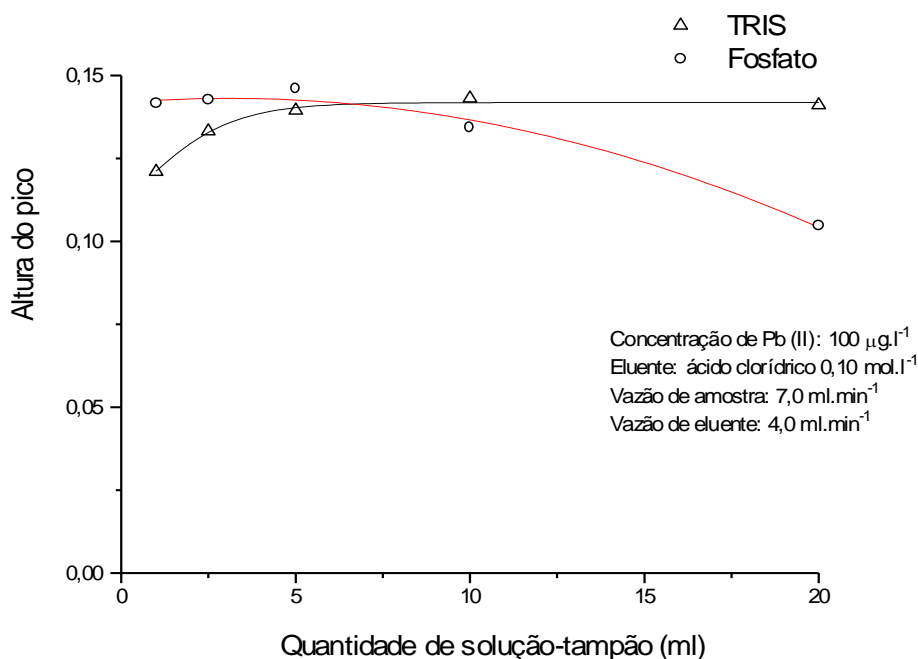
#### **5.4- Efeito da quantidade de solução-tampão utilizada no ajuste de pH**

##### **5.4.1- Procedimento**

Medir alíquotas de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 ou 20,00 ml de soluções-tampão TRIS ou fosfato e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar um branco de reagentes relacionado a cada volume de solução-tampão utilizada.

##### **5.4.2- Resultados e discussão**

Quando utilizada solução-tampão TRIS em quantidades menores que 5,00 ml, o sinal decresce, pois a solução não consegue adaptar rapidamente o pH da coluna a um valor favorável à sorção. Entretanto, se utilizadas quantidades maiores ou iguais a 5,00 ml, a solução consegue cumprir perfeitamente a sua função, e, quantidades menores que 20,00 ml, ao menos, não afetam desfavoravelmente a sorção.



*Figura 5.4:* Influência da quantidade de solução-tampão na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Realizado o experimento, permitiu-se observar que, se utilizadas quantidades da solução-tampão fosfato entre 1 e 5,00 ml, não há alteração significativa do sinal, conforme indica a figura 5.4. Assim, nesse intervalo, a solução-tampão consegue perfeitamente manter o pH da amostra e tornar o pH na coluna adequado à sorção, após cada eluição. No entanto, se forem utilizadas quantidades dessa solução-tampão maiores que 5,00 ml, o sinal decresce progressivamente, o que parece confirmar que altas concentrações de alguma espécie presente na solução-tampão, provavelmente o íon fosfato, afetam sensivelmente a sorção.

As soluções-tampão fosfato e TRIS, de acordo com a figura 5.3, poderiam ser facilmente usadas, se não empregado um condicionamento, pois a sua utilização viabiliza a obtenção de sinais analíticos praticamente similares. No entanto, em experimentos posteriores, foi preferido o uso da solução-tampão TRIS, pois a solução de fosfato poderia acarretar problemas futuros relativos a solubilidade, ocorrendo precipitação. Isso seria provável quando utilizadas soluções de matrizes contendo quantidades relativamente grandes de outros íons, pois boa parte dos fosfatos é insolúvel.

## 5.5- Efeito da vazão da amostra

### 5.5.1- Procedimento

Medir alíquota de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Utilizando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha da amostra, variar a vazão da mesma, variando a velocidade de rotação da bomba. Variar, também, o tempo de pré-concentração, de forma que um volume total de 3,00 ml de amostra passe pela coluna, conforme a tabela 5.5. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

*Tabela 5.5:* Valores de vazão e os correspondentes períodos de pré-concentração utilizados no experimento para a observação do efeito da vazão da amostra na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Vazão da amostra</b> <b>(ml.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de pré-concentração</b> <b>(minutos)</b>
1,0	3,00
2,6	1,15
4,1	0,73
5,8	0,52
7,4	0,40
8,2	0,36
9,5	0,32
11,4	0,26

### 5.5.2- Resultados e discussão

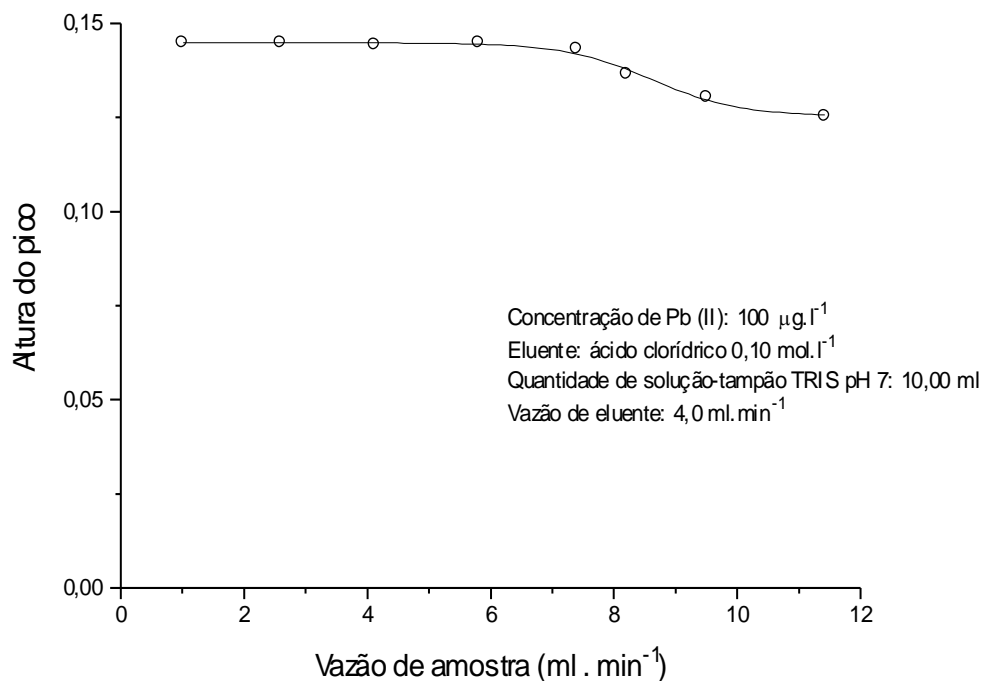


Figura 5.5: Influência da vazão da amostra na pré-concentração *em linha* de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

De acordo com a figura 5.5, variando-se a vazão da amostra no sistema estudado, para valores no intervalo de 1,0 a 7,4  $\text{ml.min}^{-1}$ , não há alteração significativa do sinal analítico, enquanto que, para valores acima de 7,4  $\text{ml.min}^{-1}$ , o sinal decresce suavemente. Com os valores mais altos de vazão, provavelmente, acontece um fenômeno análogo ao que ocorre com o cádmio, ou seja, o analito passa pela coluna tão rapidamente que o tempo de contato entre este e o sorvente não é suficiente para ocorrer uma retenção similar àquelas observadas quando utilizados menores valores de vazão.

Assim, nos experimentos posteriores, foi utilizada uma vazão de 7,00  $\text{ml.min}^{-1}$ , pois, fixado o tempo de pré-concentração, viabilizará um maior sinal analítico, devido ao maior volume de amostra introduzido na coluna, sem comprometer a retenção.

## 5.6- Efeito da vazão do eluente

### 5.6.1- Procedimento

Medir alíquota de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Utilizando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha do eluente, variar a vazão do mesmo, variando a velocidade de rotação da bomba. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

### 5.6.2- Resultados e discussão

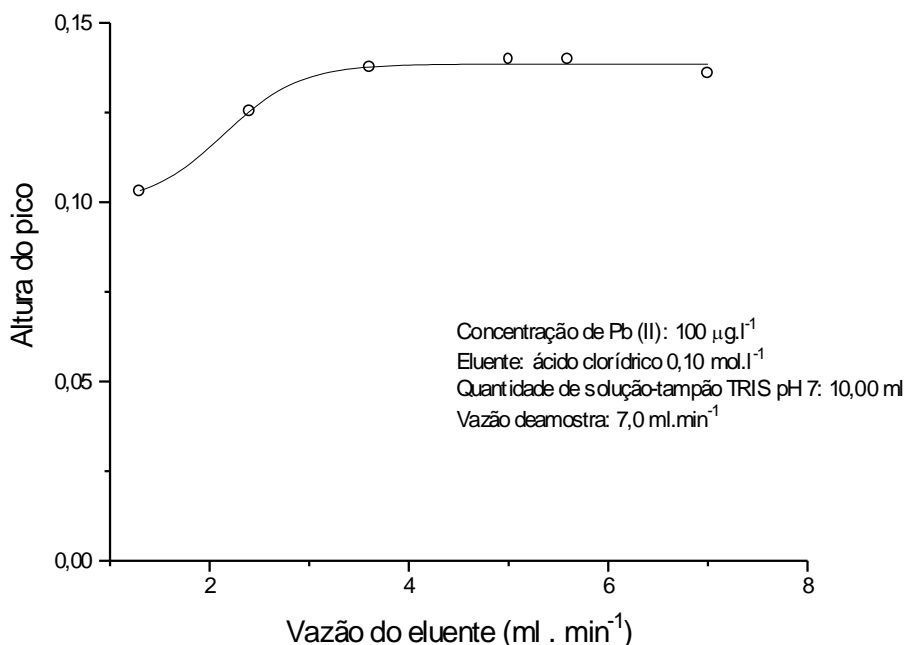


Figura 5.6: Influência da vazão do eluente na pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

De acordo com a figura 5.6, para valores de vazão de eluente no intervalo de  $3,6$  a  $7,0 \text{ ml.min}^{-1}$ , o sinal analítico é máximo e praticamente constante. Para valores de vazão abaixo desse intervalo, o sinal decresceu consideravelmente, gerando picos largos.

Analogamente ao que ocorre com o cádmio, é provável que esse fato seja devido à incompatibilidade entre as vazões de eluição e aspiração do nebulizador. Dessa forma, nos experimentos posteriores, foi estabelecida uma vazão de 4,00 ml.min<sup>-1</sup>, pois, além desse valor estar situado no intervalo de maior sinal analítico, permitiu-se combinar as vazões de aspiração e eluição. Entretanto, para avaliar o efeito da vazão de eluição independentemente do sistema de detecção, deve-se calcular a eficiência de retenção (fator de transferência de fase, P) para diferentes valores de vazão. Isso será realizado em experimentos posteriores.

## 5.7- Curva analítica

### 5.7.1- Procedimento

Medir alíquotas de solução de chumbo (II) 10.000 µg.l<sup>-1</sup>, de acordo com a tabela 5.7.1 e adicionar, separadamente, a balões volumétricos de 100,00 ml. Esses volumes corresponderão, respectivamente, às concentrações de chumbo (II) indicadas. Acrescentar, a cada balão, 10,00 ml de solução- tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

*Tabela 5.7.1:* Concentrações e correspondentes valores de volume de solução intermediária para obtenção de curva analítica do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

<b>Volume de solução de Pb (II) (ml)</b>	<b>Concentração de Pb (II) (µg.l<sup>-1</sup>)</b>
0,00	0,0
0,10	10,0
0,25	25,0
0,50	50,0
0,75	75,0
1,00	100,0
2,00	200,0
5,00	500,0
10,00	1000,0

## 5.7.2- Resultados e discussão

*Tabela 5.7.2a:* Valores de altura do pico para replicatas na obtenção de curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Concentração de Pb (II) ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Altura do pico						
0	0,0058	0,0052	0,0051	0,0054	0,0046	0,0055	0,0054
	0,0051	0,0048	0,0049	0,0061			
10	0,0149	0,0132	0,0154	0,0142	0,0140	0,0134	0,0142
25	0,0341	0,0333	0,0324	0,0348	0,0299	0,0307	0,0344
50	0,0645	0,0612	0,0642	0,0640	0,0607	0,0588	0,0637
75	0,0989	0,0996	0,1005	0,0976	0,1022	0,1028	0,0991
100	0,1340	0,1322	0,1356	0,1349	0,1332	0,1334	0,1291
200	0,2762	0,2681	0,2770	0,2665	0,2706	0,2741	0,2659
500	0,6512	0,6422	0,6387	0,6378	0,6400	0,6399	0,6330
1000	0,8380	0,8299	0,8377	0,8476	0,8390	0,8441	0,8254

Utilizando-se os valores obtidos nas tabelas 5.7.2a e b, foram calculados alguns parâmetros relativos ao sistema. O limite de detecção, calculado como  $3s_b/b$ , sendo  $s_b$  o desvio-padrão do branco e  $b$  o coeficiente angular da seção linear da curva analítica, foi  $1,03 \mu\text{g.l}^{-1}$ . O limite de quantificação, calculado como  $10s_b/b$ , foi  $3,44 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

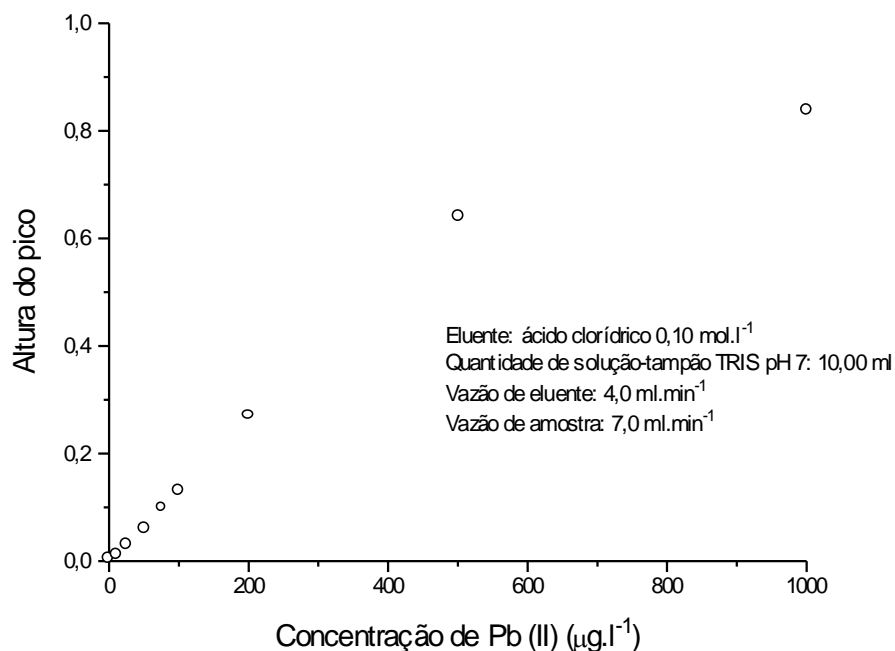
De acordo com a figura 5.7.2, o sistema apresenta linearidade até o valor de concentração de  $500 \mu\text{g.l}^{-1}$ . A equação da curva analítica no intervalo de  $1,03$  a  $500 \mu\text{g.l}^{-1}$  é

$$y = 0,00363 + 0,00128 x, \text{ com coeficiente de correlação } r = 0,9997.$$

O desvio-padrão relativo correspondente a cada valor de concentração, calculado como  $(s/X) \times 100$ , sendo  $s$  o desvio-padrão para sete medidas e  $X$  o valor médio dessas medidas, está indicado na tabela 5.7.2b.

*Tabela 5.7.2b:* Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações de Pb (II) no sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Concentração de Pb (II) (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Média de altura do pico</b>	<b>Desvio-padrão (s)</b>	<b>Desvio-padrão relativo (%)</b>
0	0,0053	0,00044	8,30
10	0,0142	0,00078	5,49
25	0,0328	0,00189	5,76
50	0,0624	0,00220	3,53
75	0,1001	0,00186	1,86
100	0,1332	0,00213	1,60
200	0,2712	0,00460	1,70
500	0,6404	0,00555	0,87
1000	0,8374	0,00766	0,91



*Figura 5.7:* Curva analítica do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.



## 5.8- Efeito do tempo de pré-concentração

### 5.8.1- Procedimento

Medir alíquota de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$ , e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução- tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Variando o período de pré-concentração, dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

### 5.8.2- Resultados e discussão

Conforme indica a figura 5.8.2, a seção linear da curva apresenta-se no intervalo de 30 a 180 segundos. Então, nessa faixa de tempo de pré-concentração, o fator de transferência de fase permanece constante, ou seja, as perdas do componente, se existirem, são reproduzíveis. A capacidade da coluna, nessas condições, não é alcançada até o período de 180 segundos.

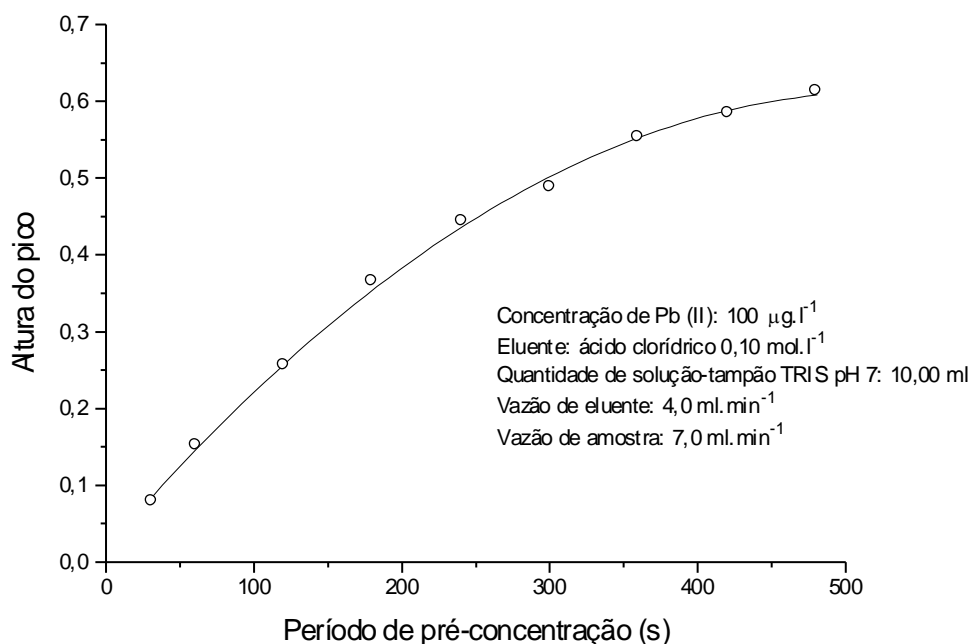


Figura 5.8: Influência do período de pré-concentração no sistema para pré-concentração *em linha* de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

## 5.9- Cálculo do fator de transferência de fase

### 5.9.1- Procedimento

Medir alíquota de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Utilizar um período de pré-concentração de 60 segundos no sistema apresentado na figura 5.1a, nas condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Pb (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 5.1a.

### 5.9.2- Resultados e discussão

*Tabela 5.9:* Valores de massa de Pb (II) e fator de transferência de fase para o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

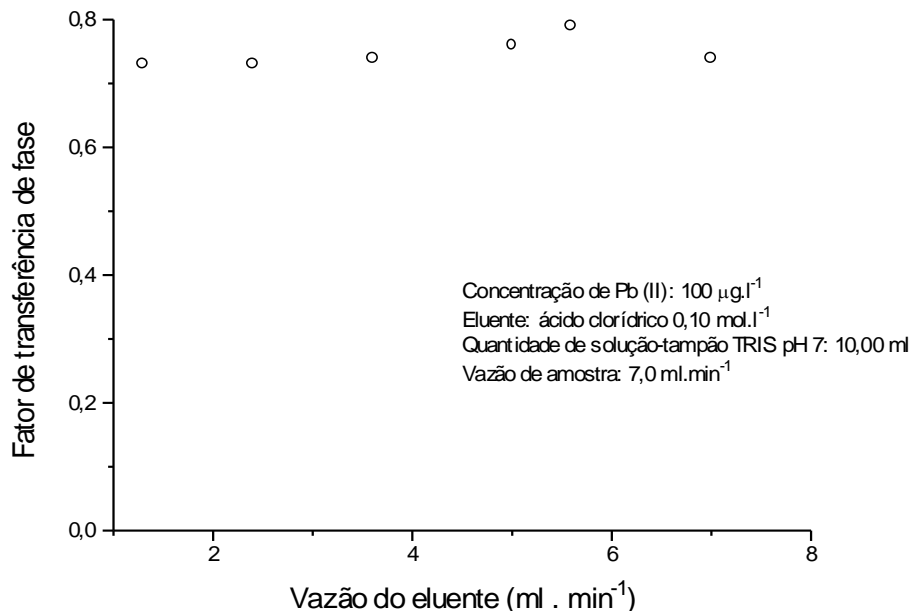
<b>Massa total de Pb (II) (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa de Pb (II) no eluato(<math>\mu\text{g}</math>)</b>				<b>Fator de transferência de fase, P</b>				<b>Média</b>
0,70	0,53	0,55	0,56	0,52	0,76	0,79	0,80	0,74	0,77

## 5.10- Efeito da vazão do eluente no fator de transferência de fase

### 5.10.1- Procedimento

Medir alíquota de 10,00 ml de solução de chumbo (II)  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Utilizar o sistema apresentado na figura 5.1a, nas condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Usando uma bomba peristáltica auxiliar para a linha do eluente, variar a vazão do mesmo, variando a velocidade de rotação da bomba. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Pb (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 5.1a.

### 5.10.2- Resultados e discussão



*Figura 5.10:* Influência da vazão de eluição no fator de transferência de fase do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

De acordo com a figura 5.10, o estudo da influência da vazão de eluição no fator de transferência de fase revelou que esse parâmetro praticamente não varia no intervalo de vazão estudado. Dessa maneira, analogamente ao que ocorre com o cádmio, a dessorção é extremamente rápida, pois o componente é inteiramente retirado da coluna mesmo a baixas vazões de eluição.

## 5.11- Capacidade da coluna

### 5.11.1- Procedimento

Medir alíquotas de solução de chumbo (II) 10.000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , correspondentes às concentrações indicadas na tabela 5.11 e adicionar, separadamente, a balões volumétricos de 100,00 ml. Acrescentar, a cada balão, 10,00 ml de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Utilizar o sistema apresentado na figura 5.1a, nas condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Desconectar o sistema do FAAS; coletar o eluato na saída da coluna em frasco de 1,00 ml. Dosar, então, Pb (II) no eluato de acordo com as condições apresentadas na tabela 5.1a.

### 5.11.2- Resultados e discussão

*Tabela 5.11:* Capacidade de retenção de Pb (II) da coluna de EPU/BTAC sob condições otimizadas.

<b>Concentração de Pb (II) (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Massa total de Pb (II) (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Massa de Pb (II) no eluato (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	<b>Fator de transferência de fase, P</b>
100	0,700	0,532	0,76
200	1,400	1,092	0,78
500	3,500	2,695	0,77
1000	7,000	2,730	0,39
2000	14,000	3,080	0,22
3000	21,000	2,940	0,14

Considerando-se que a coluna contém 100 mg de EPU/BTAC, estima-se, de acordo com os dados da tabela 5.11, que a capacidade da coluna é 27,0  $\mu\text{g}$  de Pb por grama de recheio.

### 5.12- Estudo de seletividade

#### 5.12.1- Procedimento

Medir alíquota de 5,00 ml de solução de chumbo (II) 1000  $\mu\text{g.l}^{-1}$  e adicionar a balão volumétrico de 100,00 ml. Acrescentar 10,00 ml de solução-tampão TRIS e quantidades apropriadas das espécies apresentadas na tabela 5.12.2; completar o volume com água desionizada. Dosar o elemento de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas.

### 5.12.2- Resultados e discussão

Tabela 5.12: Quantidades aceitáveis de algumas espécies no sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

<b>Espécie</b>	<b>Relação Espécie : Pb(II)</b>	<b>Varição na altura do pico (%)</b>
Al (III)	100	+ 7,0
Ba (II)	1000	+ 4,3
Ca (II)	1000	+ 5,1
Cd (II)	100	+ 2,2
Cl (-I)	300000	+2,2
Co (II)	5	+ 3,7
Cu (II)	100	+ 6,8
Fe (III)	500	+ 2,0
K (I)	20000	- 3,7
Mg (II)	500	+ 6,1
Na (I)	300000	+2,2
Ni (II)	5	+ 3,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20000	- 3,7
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1000	- 7,8
Zn (II)	100	+ 10,1

De acordo com a tabela 5.12, as espécies  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  interferem fortemente no sistema descrito, mesmo em baixas concentrações. Provavelmente, isso ocorre devido à formação de complexos desses cátions com o BTAC, de elevadas constantes de formação. Essas espécies competem com o  $\text{Pb}^{+2}$  na coluna, saturando-a e provocando uma diminuição na quantidade de chumbo sorvido. Espécies como  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  também provocam esse efeito, mas numa extensão muito menor, pois, provavelmente; formam complexos menos estáveis com o BTAC. Assim, são toleradas quantidades maiores dessas espécies.

As outras espécies testadas, catiônicas ou aniônicas, praticamente não interferem, pelo menos numa quantidade mil vezes maior que o  $\text{Pb}$  (II).

### **5.13- Determinação de chumbo em materiais de referência**

#### **5.13.1- Procedimento**

Pesar uma quantidade conveniente (0,1 – 0,4 g) do material e adicionar 4,00 ml de solução de ácido nítrico 1:1 (v/v) em vaso de Teflon. Deixar em repouso por 16 horas. Então, colocar o vaso devidamente fechado em estufa a  $150^\circ \text{C}$  por 16 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, ajustar para pH adequado com solução de NaOH. Transferir para balão volumétrico de 50 ml, adicionar quantidade conveniente de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Dosar  $\text{Pb}$  (II) de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar curva analítica e brancos de reagentes apropriados [42].

### 5.13.2- Resultados

*Tabela 5.13:* Resultado da análise de materiais de referência utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. IAEA: International Atomic Energy Agency; NIST: National Institute of Standard and Technology; NRCC: National Research Council Canada. Nível de confiança: 95 %. IC: Intervalo de confiança. Número de determinações:4.

<b>Material</b>	<b>Quantidade de chumbo encontrada (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valores certificados (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>
Fish tissue MA-B-3/TM IAEA	$4.58 \pm 0.48$	3.85 – 5.13
Lobster hepatopancreas NRCC TORT-1	$9.7 \pm 1.2$	$10.4 \pm 2.0$
Citrus leaves NIST 1572	$13.1 \pm 1.3$	$13.3 \pm 2.4$

### 5.14- Determinação de chumbo em alimentos marinhos

#### 5.14.1- Procedimento

Amostras de alimentos marinhos obtidas em supermercados na cidade de Salvador-BA foram secas a 110°C em estufa durante uma noite, trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas. Então, as amostras foram mantidas em dessecador até a análise.

Pesar uma quantidade conveniente (0,8 – 1,0 g) do material e adicionar 8,00 ml de solução de ácido nítrico 1:1 (v/v) em vaso de Teflon. Promover adições de Pb(II) correspondentes a 1 e/ou 2  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Deixar em repouso por 16 horas. Então, colocar o vaso devidamente fechado em estufa a 150° C por 16 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, ajustar para pH adequado com solução de NaOH. Transferir para balão volumétrico de 50 ml, adicionar quantidade conveniente de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Dosar Pb (II) de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar curva analítica e brancos de reagentes apropriados [42].

### 5.14.2- Resultados e discussão

*Tabela 5.14:* Resultado da análise de alimentos marinhos utilizando o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. Nível de confiança: 95 %. IC: Intervalo de confiança. N.D.: Não detectado. Número de determinações:4.

<b>Material</b>	<b>Quantidade de chumbo adicionada (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Quantidade de chumbo encontrada (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
Camarão 1	0	$1.72 \pm 0.20$	---
	1	$2.78 \pm 0.14$	106
Camarão 2	0	$0.83 \pm 0.18$	---
	1	$1.81 \pm 0.28$	98
	2	$2.64 \pm 0.48$	91
Camarão 3	0	N. D.	---
	1	$1.03 \pm 0.15$	103
	2	$1.86 \pm 0.22$	93
Ostra	0	N. D.	---
	1	$0.95 \pm 0.11$	95
	2	$1.88 \pm 0.08$	94
Siri 1	0	$0.89 \pm 0.10$	---
	1	$1.83 \pm 0.09$	94
	2	$2.75 \pm 0.11$	93
Siri 2	0	$0.84 \pm 0.11$	---
	1	$1.74 \pm 0.12$	90
Badejo	0	$0.88 \pm 0.16$	---
	1	$1.79 \pm 0.09$	91
Dourado	0	$1.34 \pm 0.09$	---
	1	$2.41 \pm 0.12$	107
Mexilhão 1	0	N. D.	---
	1	$1.05 \pm 0.08$	105
Mexilhão 2	0	N. D.	---
	1	$0.94 \pm 0.12$	94



## **5.15- Determinação de chumbo em vinhos**

### **5.15.1- Procedimento**

Amostras de vinhos nacionais e importados foram obtidas em supermercados na cidade de Salvador-BA. Medir 25 ml do material e adicionar 5,00 ml de ácido nítrico concentrado e 5,00 ml de água oxigenada a 30 % (v/v) [79]. Promover adições de Pb(II) correspondentes a concentrações iniciais de 40  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Levar a mistura à placa aquecedora por cerca de 2 horas. Adicionar outras porções de 5,00 ml de ácido nítrico e deixar mais tempo em aquecimento, até total abertura. Então, promover evaporação até um volume mínimo. Após esfriar à temperatura ambiente, ajustar para pH adequado com solução de NaOH. Transferir para balão volumétrico de 50 ml, adicionar quantidade conveniente de solução-tampão TRIS e completar o volume com água desionizada. Dosar Pb (II) de acordo com o sistema apresentado na figura 5.1a e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar curva analítica e brancos de reagentes apropriados.

### **5.15.2- Resultados e discussão**

Amostras de vinho contêm teores relativamente altos de chumbo; provavelmente, este metal é, hoje, um dos mais importantes contaminantes na dieta humana [77]. A contaminação do vinho por chumbo é um problema que ocorre desde os tempos ancestrais. Estudos revelam que os chineses e romanos tiveram o seu vinho contaminado devido ao uso de alguns utensílios construídos com ligas de chumbo [78]. Atualmente, a contaminação do vinho pode ter múltiplas e diversificadas origens: o solo do cultivo da uva; pesticidas e fertilizantes; precipitação atmosférica; material usado para produzir, transportar e estocar o vinho, etc [79]. Assim, o teor de chumbo no vinho depende da região e país de origem [80].

*Tabela 5.15:* Resultado da análise de vinhos o sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC. Nível de confiança: 95 %. IC: Intervalo de confiança. N.D.: Não detectado. Número de determinações:4.

<b>Marca</b>	<b>Tipo</b>	<b>Origem</b>	<b>Quantidade de chumbo adicionada (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Quantidade de chumbo encontrada (<math>\mu\text{g.l}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
Sauvignon	Tinto	França	0,00	16,4 $\pm$ 3,4	--
			40,00	53,3 $\pm$ 4,5	92,2
Vinho do Frei	Tinto	Brasil	0,00	8,8 $\pm$ 2,7	--
			40,00	45,2 $\pm$ 3,0	90,9
Caetê	Tinto	Brasil	0,00	33,8 $\pm$ 5,9	-
			40,00	73,3 $\pm$ 6,0	98,8
Caetê	Branco	Brasil	0,00	36,4 $\pm$ 0,1	-
			40,00	74,7 $\pm$ 1,4	95,8
Valdorella	Tinto	Itália	0,00	42,7 $\pm$ 3,1	-
			40,00	85,7 $\pm$ 3,0	101,0
Liebraufmilch	Branco	Alemanha	0,00	8,4 $\pm$ 1,5	-
			40,00	48,7 $\pm$ 2,4	100,8
Piagentini	Branco	Brasil	0,00	35,3 $\pm$ 3,7	-
			40,00	75,4 $\pm$ 2,8	100,1
Chalise	Branco	Brasil	0,00	N.D.	-
			40,00	37,5 $\pm$ 4,9	93,7

## 5.16- Sistema com duas válvulas manuais e duas colunas

### 5.16.1- Procedimento

Preparar curva analítica de acordo com o item 5.7.1, dentro da faixa de linearidade. Dosar Pb (II) de acordo com o sistema apresentado na figura 5.16.1 e as condições iniciais da tabela 5.1b em concordância com as condições já estabelecidas. Preparar curva analítica e brancos de reagentes apropriados.

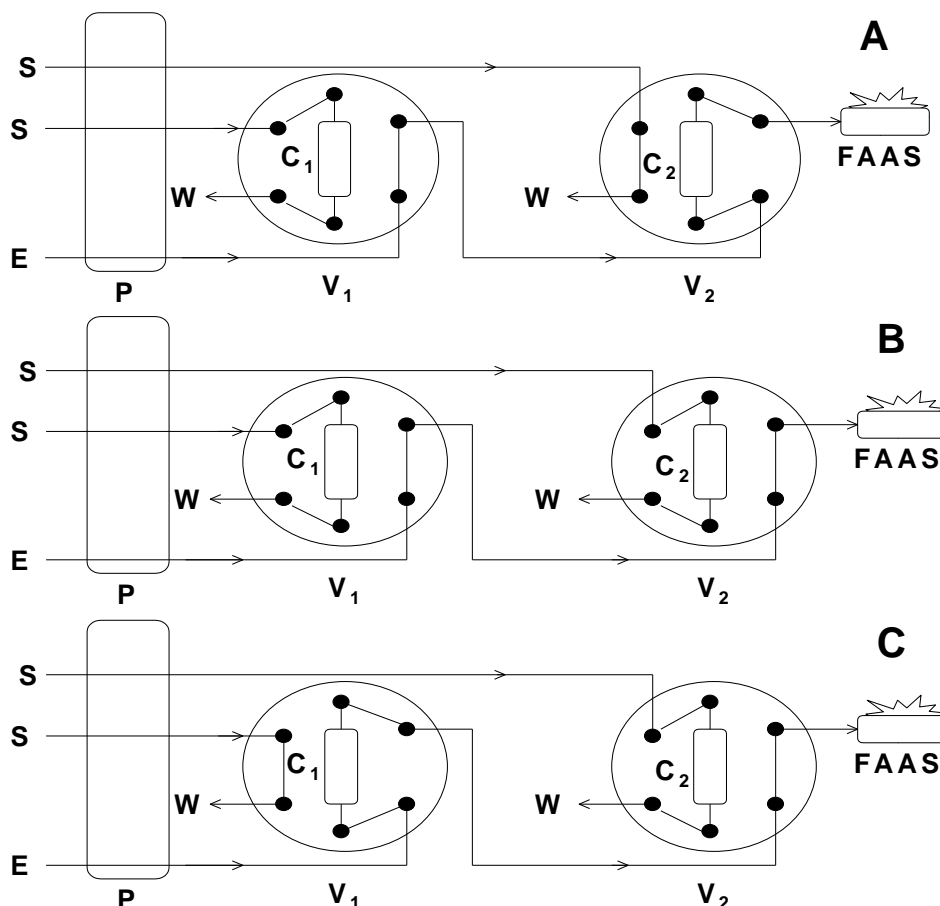


Figura 5.16.1: Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama usando duas colunas e pré-concentração simultânea. S, amostra; E, eluente; P, bomba peristáltica; C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>, minicolunas de espuma de poliuretano impregnadas com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol; V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>, válvulas rotatórias de seis vias; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama e W, descarte.

*Tabela 5.16.1:* Sequência de operação de válvulas do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC.

Tempo (s)	10	50	10
Coluna 1	Pré-concentração		Eluição
Coluna 2	Eluição	Pré-concentração	
Posição das válvulas	A	B	C

### 5.16.2- Resultados e discussão

*Tabela 5.16.2:* Valores de média de altura do pico, desvio-padrão e desvio-padrão relativo para várias concentrações de Pb (II) no sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC.

Concentração de Pb (II) ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Média de altura do pico	Desvio-padrão (s)	Desvio-padrão relativo (%)
0	0,0082	0,00056	6,83
10	0,0147	0,00075	5,10
25	0,0253	0,00154	6,11
50	0,0476	0,00235	4,94
100	0,0756	0,00239	3,16
200	0,1542	0,00422	2,74
500	0,3994	0,00798	2,00

O sistema com duas colunas apresenta uma maior frequência de amostras ( $102 \text{ h}^{-1}$ ), em relação ao sistema com apenas uma coluna ( $48 \text{ h}^{-1}$ ). Em algumas situações, uma alta frequência é indispensável em análises. No entanto, de acordo com os valores obtidos na tabela 5.16.2, o sistema com duas colunas apresenta uma precisão relativamente menor do que quando utilizada uma coluna. Provavelmente, isso é devido à dificuldade em preparar duas colunas relativamente semelhantes.

Outro fator que pode ter influenciado na precisão é a maior complexidade na operação com válvulas manuais, em relação ao sistema com uma válvula e uma coluna. A operação com as válvulas, ou seja, a compatibilidade na mudança de sua posição com o tempo, está sujeita a erros devido à participação humana. É provável que esse fator seja minimizado pela utilização de válvulas controladas eletronicamente. O desvio-padrão relativo correspondente a cada valor de concentração, calculado como  $(s/X) \times 100$ , sendo  $s$  o desvio-padrão para sete medidas e  $X$  o valor médio dessas medidas, está indicado na tabela 5.16.2. A equação da curva analítica é  $y = 0,00514 + 0,00078 x$ , com coeficiente de correlação  $r = 0,9994$ .

Um sistema utilizando duas colunas que provavelmente teria a precisão melhorada em relação às válvulas manuais é aquele utilizando válvulas controladas eletronicamente. A representação esquemática desse sistema é apresentada na figura 5.16.2. O sistema operaria de acordo com a sequência apresentada na tabela 5.16.3. Entretanto, a frequência de amostras seria diminuída ( $60 \text{ h}^{-1}$ ) em relação ao sistema com duas válvulas manuais ( $102 \text{ h}^{-1}$ ), pois a pré-concentração seria alternada.

*Tabela 5.16.3:* Sequência de operação de válvulas do sistema para pré-concentração em linha de Pb (II) usando duas colunas de EPU/BTAC e válvulas solenóides.

Tempo (s)	10	50	10	50
Coluna 1	Pré-concentração		Eluição	
Coluna 2	Eluição		Pré-concentração	
Posição das válvulas	A		B	

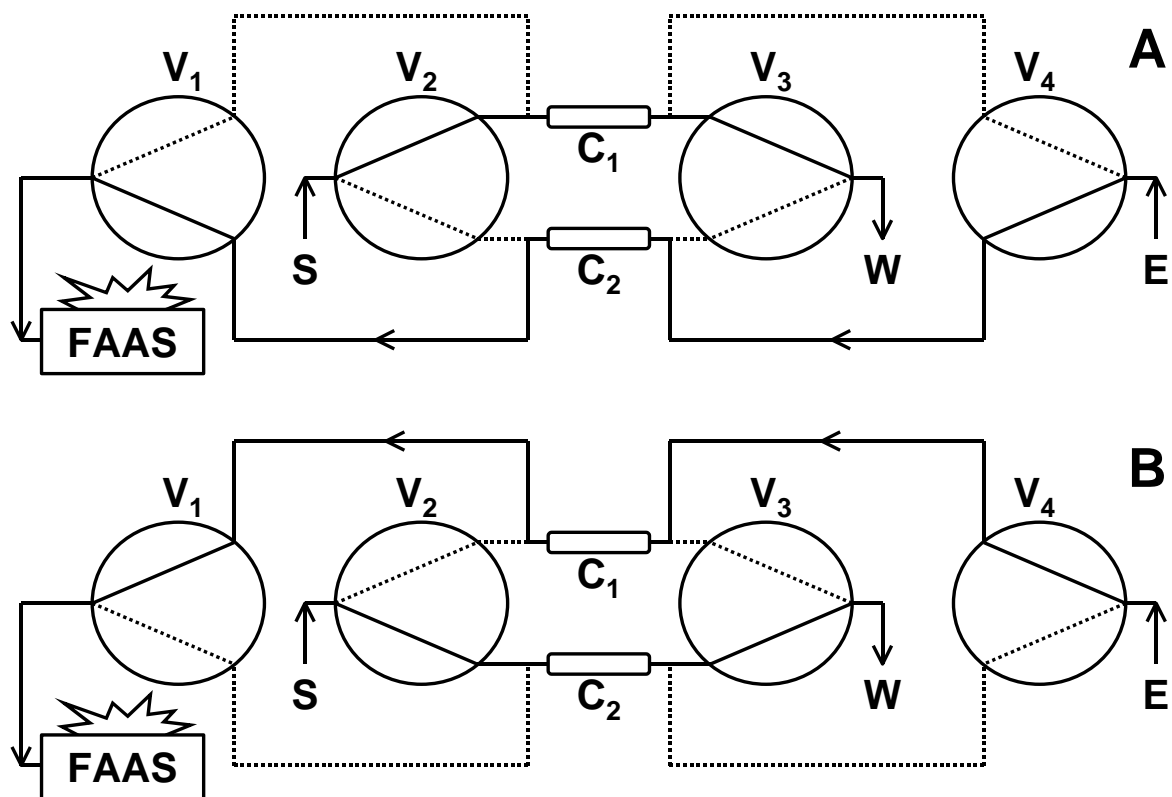


Figura 5.16.2: Representação esquemática do sistema em linha para pré-concentração e determinação de chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica com chama usando duas colunas e pré-concentração alternada. S, amostra; E, eluente; C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>, minicolunas de espuma de poliuretano impregnadas com 2-(2-benzotiazolilazo)-p-cresol; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, e V<sub>4</sub>, válvulas solenóides de duas vias; FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama e W, descarte. A = Etapa de pré-concentração na coluna C<sub>1</sub> e eluição na coluna C<sub>2</sub> ; B = Etapa de eluição na coluna C<sub>1</sub> e pré-concentração na coluna C<sub>2</sub>.

## 5.17- Parâmetros do método

*Tabela 5.17:* Parâmetros do sistema de pré-concentração em linha de Pb (II) usando coluna de EPU/BTAC.

Eluente	Solução de ácido clorídrico 0,10 mol.l <sup>-1</sup>
pH da amostra	7,00
Solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	TRIS
Volume de solução-tampão utilizada no ajuste de pH da amostra	10,00 ml
Tempo de pré-concentração	60 segundos
Vazão da amostra	7,0 ml.min <sup>-1</sup>
Vazão do eluente	4,0 ml.min <sup>-1</sup>
Dimensões da coluna	4,00 cm x 0,30 cm
Capacidade da coluna	27 µg.g <sup>-1</sup>
Limite de detecção	1,03 µg.l <sup>-1</sup>
Limite de quantificação	3,44 µg.l <sup>-1</sup>
Faixa de linearidade	1,03 a 500,00 µg.l <sup>-1</sup>
Fator de pré-concentração	26
Eficiência de concentração	21 min <sup>-1</sup>
Índice de consumo	0,27 ml
Fator de transferência de fase	0,77
Frequência de amostras	48 h <sup>-1</sup>

## ***Capítulo VI***

---

### **Conclusões**



# Capítulo VI

## Conclusões

A caracterização do BTAC, realizada através da medida do ponto de fusão da substância (158-160°C) e posterior comparação com valores da literatura indicou a pureza do reagente. A obtenção dos espectros de absorção nas regiões do visível e infravermelho, bem como a análise elementar do reagente, ajudou a confirmar a sua identidade. O estudo das características espectrofotométricas dos sistemas cádmio-BTAC e chumbo-BTAC proporcionou uma melhor avaliação das condições para os procedimentos de pré-concentração.

O estudo do efeito do tipo e concentração de eluente, e do pH da amostra na pré-concentração em linha de cádmio permitiu observar que soluções suficientemente ácidas promovem rápida dessorção. Esse fato possibilita concluir que a sorção ocorre através de complexação dos metais pelo BTAC impregnado na espuma. Quando o meio apresenta concentração hidrogeniônica favorável à complexação, a sorção ocorre; no entanto, a brusca diminuição de pH na coluna, causada pela introdução de ácido, desfavorece a formação do complexo, e o cátion passa para a fase aquosa. Também a observação de coloração esverdeada na coluna, quando passadas soluções mais concentradas de cádmio e chumbo, permite concluir que há complexação, pois essa é a coloração dos complexos desses metais com o reagente BTAC.

De acordo com os resultados do efeito da vazão de amostra na pré-concentração de cádmio ou chumbo pela coluna de EPU-BTAC, a sorção é relativamente rápida, pois o sinal analítico mantém-se constante até a relativamente altos valores de vazão, abaixo de 8,00 ml.min<sup>-1</sup>.

Os resultados do efeito de vazão de eluição no sinal e no fator de transferência de fase confirmam a rápida dessorção, provocada pela já citada brusca mudança nas condições de pH na coluna.

Na construção das colunas cilíndricas, deve-se atentar para os limites estabelecidos pelo seu comprimento. A coluna não deve ser tão curta de forma que o componente da solução passe tão rápido que haja uma diminuição de cerca de 25 % no sinal, como ocorreu nos resultados da tabela 4.9. No entanto, a coluna não deve ser tão longa, de forma a ocasionar um aumento de pressão no sistema e posterior diminuição da quantidade de solução e de componente que passa pela coluna, resultando, numa diminuição de 35 % no sinal.

A inclinação da curva analítica obtida no sistema de pré-concentração de cádmio,  $y = 0,01449 + 0,01369 x$ , foi comparada com a inclinação da curva analítica obtida através de medida direta, sem pré-concentração,  $y = 0,000248 + 0,000331 x$ , cuja faixa linear é de 10.0 a 400.0  $\mu\text{g l}^{-1}$ . De forma análoga, foi calculado o fator de pré-concentração para o sistema de pré-concentração de chumbo. A inclinação da curva analítica obtida no sistema de pré-concentração de chumbo,  $y = 0,00363 + 0,00128 x$ , foi comparada com a inclinação da curva analítica obtida através de medida direta, sem pré-concentração,  $y = 0.00041 + 0.00005x$ , cuja faixa linear é de 43.0 a 5000.0  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Da relação entre esses valores obtém-se o fator de pré-concentração para cádmio (41) e chumbo (26), e os outros parâmetros que dele dependem, relacionados nas tabelas 4.17, 5.17 e 6.1. De acordo com esses valores, o sistema proposto é conveniente para determinações dos metais estudados, quando comparados a outros trabalhos propostos na literatura, alguns deles expostos na tabela 1.5.

Os valores do fator de transferência de fase obtidos para os sistemas de cádmio e chumbo indicam que não há retenção completa, nas condições utilizadas. Apesar de alguns resultados indicarem uma sorção rápida, ela é incompleta, provavelmente, devido ao alto valor de vazão utilizado ( 7,00  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). É provável que, quando usados menores valores de vazão, o fator de transferência de fase tenha o seu valor aumentado. É possível que os valores da capacidade da coluna para chumbo e cádmio sejam maiores quando menores valores de vazão de amostra sejam utilizados.

*Tabela 6.1: Parâmetros dos sistemas para pré-concentração em linha de cádmio e chumbo usando coluna de EPU/BTAC.*

	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
Capacidade da coluna	3,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$	27 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Limite de detecção	0,28 $\mu\text{g.l}^{-1}$	1,03 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Limite de quantificação	0,93 $\mu\text{g.l}^{-1}$	3,44 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Faixa de linearidade	0,28 a 30,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$	1,03 a 500,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Fator de pré-concentração	41	26
Eficiência de concentração	33 $\text{min}^{-1}$	21 $\text{min}^{-1}$
Índice de consumo	0,17 ml	0,27 ml
Fator de transferência de fase	0,74	0,77
Frequência de amostras	48 $\text{h}^{-1}$	48 $\text{h}^{-1}$

A tabela 6.2 relaciona os parâmetros de dois sistemas para pré-concentração em linha chumbo usando colunas de diferentes suportes, a resina Amberlite XAD-2 e EPU, ambos impregnados com o reagente BTAC.

*Tabela 6.2: Parâmetros dos sistemas para pré-concentração em linha de chumbo usando colunas com diferentes suportes impregnados com BTAC.*

Suporte	<b>Amberlite XAD-2 [20]</b>	<b>EPU [Este trabalho]</b>
<b>f (<math>\text{h}^{-1}</math>)</b>	26	48
<b>L.D. (<math>\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}</math>)</b>	3.7	1.0
<b>EF</b>	27	26
<b>CE(<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	12	21
<b>Capacidade (<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>)</b>	0,045	0,130

O processo de sorção de um cátion metálico em um suporte sólido impregnado com um reagente complexante depende de alguns fatores, como área superficial e porosidade da fase sólida, e também da quantidade do reagente contido na fase sólida.

Assim, esse processo pode apresentar características diferentes para diferentes sorventes impregnados com o mesmo reagente, principalmente em sistemas em linha, nos quais a pressão causada pela coluna pode ser um parâmetro importante. Os dados da tabela 6.2 demonstram que a coluna do sistema EPU-BTAC apresenta uma capacidade ( $0.169 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) consideravelmente maior que a coluna do sistema Amberlite XAD-2-BTAC ( $0.065 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). Os mais prováveis mecanismos de sorção do BTAC, assim como outros corantes tiazolilazo e benzotiazolilazo, pela EPU, são a extração por solvente como éter dietílico, e o mecanismo da cátion-quelação [8]. No entanto, o mecanismo de extração de várias espécies, inclusive os azocompostos, ainda não está totalmente elucidado, havendo ainda muito espaço para estudos nesse aspecto.

O uso de espuma de poliuretano impregnada com reagentes orgânicos representa uma nova alternativa na determinação de metais ao nível de traços, usando procedimentos de enriquecimento em linha baseados em extração em fase sólida. Utilizando-se os sistemas representados nas figuras 5.16.1 e 5.16.2, existe a possibilidade de desenvolvimento de métodos de pré-concentração simultânea para detecção por FAAS ou ICP. Poderiam ser determinados simultaneamente, diversos metais que formam complexos com o reagente BTAC, como cádmio, chumbo, níquel cobalto, cobre e zinco.

## ***Capítulo VII***

---

---

### **Referências Bibliográficas**

# Capítulo VII

## Referências Bibliográficas

- 
- [1] SAKUMA, A. M.; SCORSFAVA, M. A.; ZENEBON, O.; TIGLEA, P.; FUKUMOTO, C. J. Hortaliças comercializadas em São Paulo: Aspectos da contaminação por chumbo, cádmio e zinco. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 49, n.1, p. 81-84, 1989.
- [2] TAHVONEN, T. Contents of lead and cadmium in foods and diets. **Food Rev. Int.**, Danvers, v. 12, n. 1, p. 1-70, 1996.
- [3] ROBARDS, K.; WORSFOLD, P. Cadmium: Toxicology and analysis. A review. **Analyst**, Cambridge, v. 116, p. 549-568, 1991.
- [4] WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim: John Wiley, 1985. 506 p. ISBN 3-527-26193-1.
- [5] E. M. THURMAN AND M. S. MILLS. Solid-Phase Extraction – Principles and Practice, John Wiley & Sons, 1998.
- [6] FANG, Z. Flow Injection Separation and Preconcentration, Weinheim: John Wiley, 1993. 259 p. ISBN 3-527-28308-0.
- [7] BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation, **J. Chem. Soc. A.**, Cambridge, v. 7, p. 1082, 1970.
- [8] BRAUN, T.; NAVRATIL, J. D.; FARAG, A. B. Polyurethane foam sorbents in Separation Science, CRC Press, Boca Raton, 1985, 219 p.
- [9] CARVALHO, M. S. Uso de espuma de poliuretano na recuperação de gálio de rejeitos industriais. Tese (Doutorado em Ciências), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1993.
- [10] [Handbook of Marine Science](#)
- [11] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of analytical chemistry, Orlando, Saunders College Publishing, 1996, 870p.
- [12] VALCÁRCEL, M.; CASTRO, M. D. L. Non-chromatographic continuous separation techniques, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1991. 290 p.
- [13] TYSON, J. F. Atomic spectrometric detectors for flow injection analysis. . **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 234, n. 1 , p. 3-12, 1990.

- 
- [14] FANG, Z.; ZHU, Z. H.; ZHANG, S. C.; XU, S. K.; GUO, L.; SUN, L. J. On-line separation and preconcentration in flow injection analysis. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 214, n. 1-2, p. 41-55, 1988.
- [15] FANG, Z.; DONG, L. P.; XU, S. K. Critical-evaluation of the efficiency and synergistic effects of flow-injection techniques for sensitivity enhancement in Flame Atomic Absorption Spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, Cambridge, v. 7, n. 2, p. 293-299, 1992.
- [16] FANG, Z.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy-metals by Atomic Absorption Spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 164, p. 23-39, 1984.
- [17] HARTENSTEIN, S. D.; RUZICKA, J.; CHRISTIAN, G. D. Sensitivity enhancements for flow-injection analysis inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry using an online preconcentrating ion-exchange column. **Anal. Chem.**, Washington, v. 57, n. 1, p. 21-25, 1985.
- [18] FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; ARAUJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite. **Talanta**, Amsterdã, v. 50, n. 6, p. 1253-1259, 2000.
- [19] 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 Spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 403, n. 1-2, p. 259-264, 2000.
- [20] FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; GANZAROLLI, E.; CURTIUS, A. J. An automated on-line flow system for preconcentration and determination of lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Microchem. Journal**, San Diego, v. 68, n. 1, p. 41-46, 2001.
- [21] LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L. C. Application of modified polyurethane foam in on-line preconcentration system for lead determination in seafoods by FAAS. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, no prelo, 2001.
- [22] MARSHALL, M. A.; MOTTOLA, H. A. Performance studies under flow conditions of silica-immobilized 8-quinolinol and its application as a

---

preconcentration tool in flow-injection atomic absorption determinations. **Anal. Chem.**, Washington, v. 57, n. 3, p. 729-733, 1985.

[23] OLSEN, S.; PESSEDA, L. C. R.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Combination of flow-injection analysis with Flame Atomic Absorption Spectrophotometry - determination of trace amounts of heavy-metals in polluted seawater. **Analyst**, Cambridge, v. 108, p. 905-917, 1983.

[24] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A. An on-line preconcentration system for nickel determination in food by Flame Atomic Absorption Spectrometry after on-line preconcentration. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, no prelo, 2001.

[25] FANG, Z.; XU, S. K.; ZHANG, S. C. Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for flow-injection atomic spectrometric systems. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 200, n. 1, p. 35-49, 1987.

[26] YAN, X. P.; SPERLING, M.; WELZ, B. Application of a macrocycle immobilized silica gel sorbent to flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for interference-free determination of trace lead in biological and environmental samples. **Anal. Chem.**, Washington, v. 71, n. 19, p. 4216-4222, 1999.

[27] MA, R. L.; VANMOL, W.; ADAMS, F. Determination of Cd, Cu, and Pb in estuarine water and fertilizers by graphite furnace AAS with flow injection sorbent. **Atom. Spectrosc.**, Norwalk, v. 17, n. 4, p. 176-181, 1996

[28] FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, H. C.; LEMOS, V. A. Flow injection system to molybdenum preconcentration using polyurethane foam. Resultados não-publicados.

[29] CASSELLA, R. J.; BITENCOURT, D. T.; BRANCO, A. G.; FERREIRA, S. L. C.; JESUS, D. S.; CARVALHO, M. S.; SANTELLI, R. E. On-line preconcentration system for Flame Atomic Absorption Spectrometry using unloaded polyurethane foam: determination of zinc in waters and biological materials. **J. Anal. At. Spectrom.**, Cambridge, v. 14, n. 11, p. 1749-1753, 1999.

[30] JESUS, D. S.; CASSELLA, R. J.; FERREIRA, S. L. C.; COSTA, A. C. S.; CARVALHO, M. S.; SANTELLI, R. E. Polyurethane foam as a sorbent for continuous flow analysis: Preconcentration and spectrophotometric determination



---

of zinc in biological materials. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 366, n. 1-3, p. 263-269, 1998.

[31] ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F. J.; BERGAMIN, H.; JORGENSEN, S. S.; REIS, B. F. Merging zones in flow injection analysis .2. Determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 104, n. 2, p. 279-284, 1979.

[32] CASSELLA, R. J.; SANTELLI, R. E.; BRANCO, A. G.; LEMOS, V. A.; FERREIRA, S. L. C.; CARVALHO, M. S. Selectivity enhancement in spectrophotometry: on-line interference suppression using polyurethane foam minicolumn for aluminum determination with Methylthymol Blue. **Analyst**, Cambridge, v. 124, n. 5, p. 805-808, 1999.

[33] FERREIRA, S. L. C.; JESUS, D. S.; CASSELLA, R. J.; COSTA, A. C. S.; CARVALHO, M. S.; SANTELLI, R. E. An on-line solid phase extraction system using polyurethane foam for the spectrophotometric determination of nickel in silicates and alloys. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 378, n. 1-3, p. 287-292, 1999.

[34] REIS, B. F.; MIRANDA, C. E. S.; BACCAN, N. Pré-concentração empregando extração fase líquida – fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrométrica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, 623-635, 1996.

[35] FANG, Z.; WELZ, B. High-efficiency low sample consumption online ion-exchange pre-concentration system for flow-injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 543-546, 1989.

[36] FANG, Z.; XU, S. K.; ZHANG, S. C. The determination of trace amounts of heavy-metals in waters by a flow-injection system including ion-exchange preconcentration and Flame Atomic Absorption spectrometric detection. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 164, p. 41-50, 1984.

[37] MIRANDA, C. E. S.; OLIVARES, S.; REIS, B. F.; LUZARDO, F. M. On-line preconcentration employing a tannin resin for copper determination in plant material and food stuff by Atomic Absorption Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 11, n. 1, p. 44-49, 2000.

[38] ALI, A.; SHEN, H.; GU, X.; XU, G. M.; YE, Y. X.; YIN, X. F. Copper determination by flow injection on-line sorbent preconcentration coupled with flame

---

atomic absorption spectrometry using 1,10 phenanthroline. **Lab. Robotics Automat.**, Nova Iorque, v.12, n. 2, p. 97-103, 2000.

[39] ELÇI, L.; ARSLAN, Z.; TYSON, J. F. Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, Amsterdã, v. 55, n. 7, p. 1109-1116, 2000.

[40] PYRZYNSKA, K.; CHEREGI, M. Lead determination with on-line enrichment system. **Wat. Res.**, Oxford, v. 34, n. 17, p. 4215-4219, 2000.

[41] 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 FAAS. **Spectrochim. Acta Part B**, Amsterdã, v. 55, n. 9, p. 1497-1502, 2000.

[42] MELO, M. H.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchem. Journal**, Orlando, v. 65, n. 1, p. 59-65, 2000.

[43] BRUHN, C. G.; VILCHES, C.; CID H. J. Optimization of Flame Atomic Absorption Spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction of cadmium and lead in biological materials. **Bol. Soc. Chil. Quim.**, Concepción, v. 44, n. 3, p. 321-335, 1999.

[44] GARRIDO, J. M. P. J.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; DELERUE-MATOS, C. Automatic on-line sorbent extraction preconcentration system for Flame Atomic Absorption spectrometric determination of copper and lead in table and fortified wines. **J. Flow Injection Anal.**, v. 16, n. 2, p. 199-211, 1999.

[45] TONY, K. A.; KARTIKEYAN, S.; VIJAYALAKSHMY, B.; RAO, T. P.; IYER, C. S. P. Flow injection on-line preconcentration and Flame Atomic Absorption spectrometric determination of iron, cobalt, nickel, manganese and zinc in sea-water. **Analyst**, Cambridge, v.124, n.2, p. 191-195, 1999.

[46] ALI, A.; YE, Y. X.; XU, G. M.; YIN, X. F. Copper determination after FI on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol as a complexing reagent. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Berlim, v. 365, n. 8, p. 642-646, 1999.

[47] TAO, G. H.; FANG Z. L. Dual stage preconcentration system for Flame Atomic Absorption Spectrometry using flow injection on-line ion-exchange followed by

---

solvent extraction. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Berlim, v. 360, n. 2, p. 156-160, 1998.

[48] WALAS, S.; BOROWSKA, E.; HERDA, M.; HERMAN, M.; MROWIEC, H. Determination of cadmium and lead in plant materials by flow injection - Flame Atomic Absorption Spectrometry. Elimination of the matrix effect in the preconcentration step. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Reading, 72, n. 3, p. 217-226, 1998.

[49] RAO, T. P.; KARTHIKEYAN, S; VIJAYALEKSHMY, B.; IYER, C. S. P. Speciative determination of chromium(VI) and chromium(III) using flow-injection on-line preconcentration and Flame Atomic Absorption spectrometric detection. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 369, n. 1-2, p.69-77, 1998.

[50] ENRIQUEZ-DOMINGUEZ, M. F.; YEBRA-BIURRUN, M. C.; BERMEJO-BARRERA, M. P. Determination of cadmium in mussels by Flame Atomic Absorption Spectrometry with preconcentration on a chelating resin in a flow injection system. **Analyst**, Cambridge, v. 123, n.1, p. 105-108, 1998.

[51] CESPÓN-ROMERO, R. M.; YEBRA-BIURRUN, M. C.; BERMEJO-BARRERA, M. P. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium(III) in natural waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 327, n.1, p. 37-45, 1996.

[52] SOOKSAMITI, P.; GECKEIS, H.; GRUDPAN, K. Determination of lead in soil samples by in-valve solid-phase extraction flow injection Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analyst**, Cambridge, v. 121, n.10, p. 1413-1417, 1996.

[53] LIMA, R.; LEANDRO, K. C.; SANTELLI, R. E. Lead preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Talanta**, Amsterdã, v. 43, n. 6, p. 977-983, 1996.

[54] 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**, Amsterdã, v. 51, n.14, p. 1917-1923, 1996.

- 
- [55] PEÑA, Y. P.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M. Preconcentration of copper traces on C-60/C-70 fullerenes by formation of ion-pairs and chelates. **Anal. Chem.**, Washington, v. 67, n.15, p. 2524-2529, 1995.
- [56] LIU, X. Z.; FANG, Z. L. Flame Atomic Absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 316, n.3, p. 329-335, 1995.
- [57].GALLEGO, M.; PEÑA, Y. P.; VALCÁRCEL, M.; Fullerenes as sorbent materials for metal preconcentration. **Anal. Chem.**, Washington, v. 66, n. 22, p. 4074-4078, 1994.
- [58] PEÑA, Y. P.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M. On-line sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by Atomic Absorption Spectrometry. **Talanta**, Amsterdã, v. 42, n. 2, p. 211-218, 1995.
- [59] SANTELLI, R. E.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M. , Preconcentration and Atomic Absorption determination of copper traces in waters by on-line adsorption-elution on an activated carbon minicolumn. **Talanta**, Amsterdã, v. 41, n. 5, p. 817-823, 1994.
- [60] SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric detection. **Anal. Chem.**, Washington, v. 64, n. 24, p. 3101-3108, 1992.
- [61] XU, S.; SPERLING, M.; WELZ, B. Flame Atomic Absorption Spectrometric determination of cadmium and copper in biological reference materials using on-line sorbent extraction preconcentration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Nova Iorque, v. 344, n. 12 , p. 535-540, 1992.
- [62] XU, S.; SUN, L.; FANG, Z. Determination of gold in ore by Flame Atomic Absorption Spectrometry with flow injection on-line sorbent extraction preconcentration. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdã, v. 245, n.1, p. 7-11, 1991.
- [63] COETZEE, P. P.; TALJAARD, I.; DEBEER, H.; On-line preconcentration of silver on activated alumina and determination in borehole water by flow-injection atomic absorption spectrophotometry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Nova Iorque, v. 336, n. 3, p. 201-204, 1990.

- 
- [64] LIU, Y.; INGLE, J. D. Automated 2-column ion-exchange system for determination of the speciation of trace-metals in natural-waters. **Anal. Chem.**, Washington, v. 61, n. 6, p. 525-529, 1989.
- [65] LIU, Y.; INGLE, J. D. Automated on-line ion-exchange trace enrichment system with Flame Atomic Absorption detection. **Anal. Chem.**, Washington, v. 61, n. 6, p. 520-524, 1989.
- [66] GUSEV, S. I. ; ZHVAKINA, M. V.; KOZHEVNIKOVA, I. A., Synthesis and study of some *o*-hydroxyphenylazo-benzothiazoles and their interaction with different cations, **Zh. Anal. Khim.**, Moscou, v. 26, n. 5, p. 859-863, 1971. **Chem. Abstr.**, v. 75, 119183a, p. 43, 1971.
- [67] GUSEV, S. I. ; ZHVAKINA, M. V.; KOZHEVNIKOVA, I. A., Extraction and photometric determination of cadmium with bromobenzothiazolylazocresol. **Zh. Anal. Khim.**, Moscou, v. 26, n. 8, p. 1493-1498, 1971. **Chem. Abstr.**, v. 75, 147501w, 1971.
- [68] GUSEV, S. I. ; ZHVAKINA, M. V.; KOZHEVNIKOVA, I. A.; MALTSEVA, L. S., Determination of nickel in alloys by means of 6-bromobenzthiazolyl-(2'-azo-2)-4-methylphenol. **Zh. Anal. Khim.**, Moscou, v. 33, n. 5, p. 735-737, 1978.
- [69] FRAGA, I. C. S. Determinação espectrofotométrica de níquel utilizando o reagente 2-(2'-benzotiazolilazo)-*p*-cresol. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1989.
- [70] HOVIND, H. R., Thiazolylazo dyes and their applications in Analytical Chemistry. **Analyst**, Cambridge, v.100, p. 769-796, 1975.
- [71] SANTOS, W. N. L. Sistema de pré-concentração em linha para determinação de níquel em alimentos empregando a Espectrometria de Absorção Atômica com chama. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.
- [72] GUSEV, S. I. ; SHEVALDINA, I. M.; KUREPA, G. A., Reaction between thallium (III) and benzthiazolylazo compounds. **Zh. Anal. Khim.**, Moscou, v. 30, n. 2, p. 279-283, 1975.
- [73] CARVALHO M. S.; FRAGA, I. C. S.; NETO K., C., M.; FILHO, E. Q. S., Seletive determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2'-benzothiazolylazo)-*p*-cresol as a spectrophotometric reagent. **Talanta**, Amsterdã, v. 43, n. 10, p. 1675-1680, 1996.

- 
- [74] FRAGA, I. C. S.; FARIAS, P. A. M.; OHARA, A. K., Determination of molybdenum in the presence of 2-(2'-benzothiazolylazo)-p-cresol by catalytic-adsorptive stripping voltammetry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Berlim, v. 366, n. 3, p. 307-309, 2000.
- [75] LEMOS, V. A. Extração em fase sólida usando espuma de poliuretano para separação de alumínio (III) de outros cátions metálicos. 130f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1998.
- [76] MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986, 1648 p.
- [77] JORHEM, L.; SUNDSTRÖN, B. Direct determination of lead in wine using graphite furnace. **Atom. Spectrosc.**, Norwalk, v. 16, n. 6, p.226-228, 1995.
- [78] MATTHEWS, M. R ; PARSONS, P. J. A simple method for the determination of lead in wine using Zeeman Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry. **Atom. Spectrosc.**, Norwalk, v. 14, n. 2, p. 41-46, 1993.
- [79] ALMEIDA, C. M. R.; VASCONCELOS, M. T. S. D. UV-irradiation and MW-digestion pre-treatment of Port wine suitable for the determination of lead isotope ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **J Anal. At. Spectrom.**, Cambridge, v. 14, n. 12, p. 1815-1821, 1999.
- [80] SANZ, J.; BASTERRA, P.; GALBAN, J.; CASTILLO, J. R. Some observations on the use of a hydride generation flame-heated silica tube Atomic Absorption spectrophotometric system for the determination of lead in wine. **Microchem. Journal**, Orlando, v. 40, n. 1, p. 5115-124, 1989.