

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Grazielle de Campos Anaia

DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR FI-FAAS
APÓS SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA: AVALIAÇÃO CRÍTICA DE ADSORVENTES

São Paulo

24/01/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Grazielle de Campos Anaia

DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS POR FI-FAAS APÓS
SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA:
AVALIAÇÃO CRÍTICA DE ADSORVENTES

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Fábio Rodrigo Piovezani Rocha

São Paulo

2008

Grazielle de Campos Anaia

Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: avaliação crítica de adsorventes.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica).

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

À toda minha família, que me apoiou e não mediu esforços para que eu chegasse até aqui. Muitas são as pessoas especiais, teria que escrever, escrever e não chegaria a um fim. Quero ter um viver de continuar honrando-os pra que nessa Terra nossos dias sejam prolongados.

Ao professor Fábio que mesmo não me conhecendo deu a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa. A você minha infinita gratidão pela orientação sempre presente, contribuição sem medida na minha formação e a paciência dispensada a mim em cada etapa desta jornada.

Ao Tuca e Célia... como é difícil agradecê-los. Esta dedicatória é pouco perto do que vocês representam pra mim. Com muito labor de amor cuidaram de mim como verdadeiros mordomos e não me faltou uma palavra de encorajamento. E também foram muitas as alegrias. Se hoje tive algum avanço foi porque vocês estiveram todo este tempo me suprindo em vida na comunhão. Escrevo estas palavras para que apenas vocês as compreendam e ninguém mais.

E ao futuro...”Se a nossa esperança em Cristo se limita apenas a esta vida, somos os mais infelizes de todos os homens.” (1 Co 15:19)

AGRADECIMENTOS

A todo pessoal do laboratório, Carlos, Sidnei, Diogo, Erlando, Mariana e Wanessa por este tempo de convivência e amizade.

Ao prof. Pedro Vitoriano de Oliveira por ter permitido que grande parte deste trabalho fosse realizado no seu laboratório.

Aos professores Paulo Rogério Miranda Correia e Maria Encarnación V. Suárez Iha, membros da banca de exame de qualificação, que contribuíram para o prosseguimento do trabalho.

A Patrícia pelos muitos cafezinhos para “abrir os trabalhos do dia” e sua enorme contribuição na discussão de resultados e sugestões.

A doutoranda Juliana Naozuka que desde o início se dispôs a me ensinar no manuseamento do equipamento e ao Edivan Vieira por ter efetuado as medidas em ICP OES.

Aos funcionários do departamento de Química Analítica que mesmo fora do laboratório foram tão presentes e em especial à Lúcia que sempre se referia a mim de forma tão querida.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A muitas outras pessoas que não estão aqui, muito obrigada!

RESUMO

Anaia, G. C., **Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: avaliação crítica de adsorventes**, 2008. 120 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo.

Um procedimento de separação e pré-concentração em sistemas de análises em fluxo acoplado a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FI-FAAS) é proposto para a determinação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Diferentes adsorventes (XAD-7, sílica-gel e sílica funcionalizada C18) foram avaliados para a imobilização do reagente 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) que forma complexos com diversos íons metálicos. A avaliação e seleção do adsorvente baseou-se em isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R)) e estudos de dessorção. O modelo de Langmuir indicou que a sílica-gel adsorve uma quantidade maior de TAN $(1,81 \pm 0,08) \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$ em relação à XAD-7 $(4,05 \pm 0,51) \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$ e à sílica funcionalizada C18 $1,58 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$. Pelo modelo de Freundlich, foi verificado que a superfície da XAD-7 apresenta elevada heterogeneidade energética dos sítios de adsorção evidenciado pelo parâmetro n de $2,57 \pm 0,08$ contra $1,01 \pm 0,02$ para sílica-gel. A constante de Freundlich foi de $(0,232 \pm 0,023)$ e $(2,27 \pm 0,59) \text{ g g}^{-1}$ para XAD-7 e sílica-gel, respectivamente. O modelo de D-R revelou que ocorre fisissorção para ambos os adsorventes. Estudos de dessorção permitiram concluir que a XAD-7 modificada apresentou a menor massa de TAN dessorvida em comparação com a sílica-gel, nas condições de acidez a serem empregadas nas etapas de retenção e eluição dos íons metálicos. Desta forma, XAD-7 imobilizada com o TAN foi selecionada para pré-concentração dos metais no sistema de análises em fluxo. Utilizando um amostrador temporizado eletronicamente, as variáveis vazão e concentração do eluente, pH de retenção,

vazão e tempo de pré-concentração da amostra foram avaliadas. Na etapa de amostragem, os íons metálicos foram pré-concentrados por 300 s na forma de complexos com o TAN, empregando vazão de amostra de $6,2 \text{ mL min}^{-1}$ e pH 7,5. A eluição foi efetuada com $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e vazão de $6,2 \text{ mL min}^{-1}$. O limite de detecção e o fator de enriquecimento foram estimados em $0,20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e 68; $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e 15 e $0,060 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e 44 para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. Os coeficientes de variação foram estimados em 3,2%, 5,6% e 3,6% para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. O procedimento proposto para FI não é adequado para a pré-concentração de metais em amostras contendo altas concentrações de íons cloreto, devido à formação de cloro-complexos, que prejudicam a formação de complexos com TAN na fase sólida.

Palavras chaves: análises em fluxo, espectrometria de absorção atômica com chama, pré-concentração em fase sólida, XAD-7, TAN, cobre, níquel, cádmio, adsorção.

ABSTRACT

Anaia, G. C., **Determination of metallic ions by FI-FAAS after separation and preconcentration in solid-phase: critical evaluation of adsorbents**, 2008. 120 p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A flow-based procedure for separation and preconcentration coupled to flame atomic absorption spectrometry (FI-FAAS) is proposed for determination of Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Different sorbents (XAD-7, silica gel and C18 bonded silica) were evaluated for the immobilization of the reagent 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN), which reacts with several metal ions yielding complexes. The evaluation and selection of the adsorbent was based on adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R)) as well as desorption studies. The Langmuir model indicated that silica gel uptakes higher amount of TAN $(1.81 \pm 0.08) \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$ as compared to $(4.05 \pm 0.51) \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$ for XAD-7 and $(1.58 \times 10^{-2}) \text{ g g}^{-1}$ for C18 bonded silica. Based on the Freundlich model, it was verified that XAD-7 surface presented high energetic heterogeneity of the adsorption sites evidenced by the parameter n of 2.57 ± 0.08 against 1.01 ± 0.02 to silica gel. The Freundlich constant was 0.232 ± 0.023 and $2.27 \pm 0.59 \text{ g g}^{-1}$ for XAD-7 and silica gel, respectively. The D-R model revealed that physical sorption occurred for both adsorbents. The modified XAD-7 showed the lowest desorbed mass in comparison to silica gel, in the same acidity conditions employed for retention and eluting steps of the metal ions. XAD-7 modified with TAN was thus selected to concentrate metal ions in the flow system. Using a time-based sample loading, the variables like eluent flow rate and concentration; pH in the retention step, sample flow rate and loading sample time were investigated. In the sampling step, the metal ions were preconcentrated for 300 s in the form of TAN complexes, employing a sample flow rate of 6.2 mL min^{-1} and pH 7.5. The elution

was carried out with $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ and flow rate of 6.2 mL min^{-1} . The detection limits and enrichment factors were estimated as $0.2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and 68; $1.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and 15 and $0.060 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and 44 for Cu(II), Ni(II) and Cd(II), respectively. The coefficients of variation were estimated as 3.2%, 5.6% and 3.6% for Cu(II), Ni(II) and Cd(II), respectively. The proposed procedure is not appropriate for the preconcentration of metals in samples containing high chlorides concentrations due to the formation of chloride-complexes that hinder the formation of the TAN-complexes on the solid phase.

Keywords: flow analysis, flame atomic absorption spectrometry, solid-phase preconcentration, XAD-7, TAN, copper, nickel, cadmium, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Módulo de análises para separação com coluna inserida na linha de amostragem.....	24
Figura 2	Módulo de análises para separação com coluna inserida no percurso analítico.....	25
Figura 3	Módulo de análises com coluna inserida na parte móvel do injetor.....	25
Figura 4	Módulo de análises para pré-concentração baseada no volume. E – eluente.....	26
Figura 5	Módulo de análises para pré-concentração baseada em tempo. E – eluente.....	26
Figura 6	Representação da estrutura química da sílica-gel.....	37
Figura 7	Estrutura química do adsorvente XAD-7.....	38
Figura 8	Estrutura química do complexante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol.....	40
Figura 9	Equilíbrios ácido-base do 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol.....	40
Figura 10	Diagrama de distribuição de espécies do reagente TAN.....	41
Figura 11	Diagrama de fluxos do módulo de análises para separação e pré-concentração.....	50
Figura 12	Massa de TAN adsorvida em função do tempo de contato para os sistemas XAD-7/TAN, sílica-gel/TAN e C18/TAN.....	55
Figura 13	Curva de Langmuir para o sistema XAD-7/TAN na forma não-linearizada e linearizada.....	56
Figura 14	Curva de Freundlich para o sistema XAD-7/TAN.....	57
Figura 15	Curva de D-R para o sistema XAD-7/TAN.....	58
Figura 16	Curva de Langmuir para o sistema sílica-gel/TAN na forma não-linearizada e linearizada.....	59
Figura 17	Curva de Freundlich para o sistema sílica-gel/TAN.....	60
Figura 18	Curva de D-R para o sistema sílica-gel/TAN.....	61
Figura 19	Estrutura química da monoetanolamina (MEA) e di-2-piridilcetonasaliciloilhidrazona (DPKSH).....	64

Figura 20	Espectros de absorção molecular do TAN.....	66
Figura 21	Curva experimental da variação da massa de TAN adsorvida por grama de adsorvente (sílica gel) em função do tempo.....	69
Figura 22	Modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema sílica-gel/TAN.....	70
Figura 23	Modelo de pseudo-primeira ordem para o sistema sílica-gel/TAN, nas concentrações.....	72
Figura 24	Curvas experimentais da variação da massa de TAN adsorvida por grama de adsorvente (XAD-7) em função do tempo.....	73
Figura 25	Modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema XAD-7/TAN.....	74
Figura 26	Modelo de pseudo-primeira ordem para o sistema XAD-7/TAN.....	76
Figura 27	Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Cu(II) em diferentes vazões de acetileno.....	78
Figura 28	Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Ni(II) em diferentes vazões de acetileno.....	78
Figura 29	Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Cd(II) em diferentes vazões de acetileno.....	79
Figura 30	Distribuição de átomos de Cu(II) em chama ar/acetileno em condições redutoras e oxidante.....	80
Figura 31	Variação da absorbância em função da taxa de aspiração para: Ni(II), Cd(II) e Cu(II).....	81
Figura 32	Curvas de absorbância em função da concentração de Cu(II) em: água e concentrado I.....	82
Figura 33	Curvas de absorbância em função da concentração de Ni(II) em: água e concentrado I.....	82
Figura 34	Curvas de absorbância em função da concentração de Cd(II) em: água e concentrado I.....	83
Figura 35	Curvas de absorbância em função da concentração de Cu(II) em: água e concentrado II.....	83

Figura 36	Curvas de absorvância em função da concentração de Ni(II) em: água e concentrado II.....	84
Figura 37	Curvas de absorvância em função da concentração de Cd(II) em: água e concentrado II.....	84
Figura 38	Curvas de absorvância em função da concentração de Cu(II) em: água e água de mar.....	86
Figura 39	Efeito da concentração de eluente sobre o sinal analítico para: Cu(II), Ni(II) e Cd(II).....	88
Figura 40	Registros dos sinais transientes para Cd(II) empregando diferentes vazões.....	89
Figura 41	Efeito da acidez sobre o sinal analítico.....	90
Figura 42	Efeito da vazão da amostra sobre o sinal analítico para Cu(II), Cd(II) e Ni(II), volume de amostra fixo em 2 mL.....	91
Figura 43	Efeito da vazão da amostra sobre o sinal analítico para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em tempo fixo de 30 s.....	92
Figura 44	Efeito do tempo de pré-concentração sobre o sinal analítico para Cu(II), Ni(II) e Cd(II).....	94
Figura 45	Curva analítica de calibração para Cu(II), empregando tempo de pré-concentração de 174 s.....	96
Figura 46	Curva analítica de calibração para Ni(II), empregando tempo de pré-concentração de 174 s.....	96
Figura 47	Curva analítica de calibração para Cd(II), empregando tempo de pré-concentração de 174 s.....	97
Figura 48	Curvas de calibração para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) obtidas por aspiração direta das soluções no FAAS.....	98
Figura 49	Curvas analíticas de calibração com 300 s de pré-concentração...	99
Figura 50	Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Cu(II).....	103
Figura 51	Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Ni(II).....	103
Figura 52	Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Cd(II).....	104
Figura 53	Efeito da fração volumétrica da amostra (água de mar) sobre o sinal analítico para Cu(II), Ni(II) e Cd(II).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Materiais não convencionais empregados em procedimentos de pré-concentração em sistemas em fluxo.....	35
Tabela 2	Propriedades físicas dos adsorventes XAD-7, sílica-gel e sílica funcionalizada C18.....	39
Tabela 3	Constantes de estabilidade parciais dos complexos dos metais Cu(II), Ni(II) e Cd(II) com o reagente TAN.....	41
Tabela 4	Condições de operação recomendadas no manual do fabricante para determinação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) por FAAS.....	47
Tabela 5	Condições de operação recomendadas no manual do fabricante para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) por ICP OES.....	47
Tabela 6	Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN.....	62
Tabela 7	Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich para XAD-7/TAN, XAD-7/MEA e XAD-7/DPKSH....	63
Tabela 8	Massa de TAN dessorvida dos materiais modificados.....	66
Tabela 9	Resultados experimentais obtidos através do modelo de pseudo-segunda ordem para sílica-gel/TAN.....	71
Tabela 10	Resultados experimentais para o modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema XAD-7/TAN.....	75
Tabela 11	Resultados experimentais para o modelo de pseudo-primeira ordem para 10 minutos de tempo de contato.....	77
Tabela 12	Coefficientes obtidos pela regressão linear das curvas obtidas em diferentes meios.....	83
Tabela 13	Razão entre os coeficientes angulares das curvas obtidas para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) na presença e ausência dos concentrados para hemodiálise.....	85
Tabela 14	Efeito da vazão do eluente para Cu(II), Ni(II) e Cd(II).....	88
Tabela 15	Condições experimentais otimizadas para separação e pré-concentração de Cu(II), Ni(II) e Cd(II).....	95
Tabela 16	Parâmetros de regressão linear das curvas analíticas obtidas com tempo de pré-concentração de 174 s.....	97

Tabela 17	Parâmetros de regressão linear das curvas analíticas obtidas com tempo de pré-concentração de 300 s.....	100
Tabela 18	Características analíticas para o sistema de separação e pré-concentração operando com 174 e 300s de pré-concentração.....	100
Tabela 19	Comparação das características analíticas para outros sistemas empregados para pré-concentração dos íons metálicos por SPE..	101
Tabela 20	Porcentagens de recuperação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em meio do concentrado III.....	105
Tabela 21	Porcentagens de recuperação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em 4,25 e 0,5 mol L ⁻¹ de NaCl.....	106
Tabela 22	Testes de adição e recuperação para metais adicionados em águas naturais.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS

B	constante energética
b	coeficiente linear
c	concentração
$C_{\text{adicionada}}$	concentração adicionada
C_{ads}	concentração de adsorbato por grama de adsorvente
C_{eq}	concentração de equilíbrio
$C_{\text{recuperada}}$	concentração recuperada
CV	coeficiente de variação
CVAAS	Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (do inglês <i>Cold vapor atomic absorption spectrometry</i>)
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	energia (kJ mol^{-1})
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês <i>Electrothermal atomic absorption spectrometry</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (do inglês <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>)
FE	fator de enriquecimento
HGAAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês <i>Hydride generation atomic absorption spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
k_1	constante de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	constante de adsorção de pseudo-segunda ordem
$K_{\text{D-R}}$	constante de Dubinin-Radushkevich
K_{F}	constante de Freundlich
K_{f}	constante de formação
K_{L}	constante de Langmuir
L	ligante
LD	limite de detecção
m	coeficiente angular
M	metal

m_{ads}	massa adsorvida por grama de adsorvente
$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$	massa máxima adsorvida por grama de adsorvente
$m_{\text{máx}}^{\text{ads exp}}$	massa máxima adsorvida determinada experimentalmente
n	parâmetro de heterogeneidade energética dos sítios de adsorção
$q_{\text{máx}}$	massa de adsorvida no equilíbrio
$q_{\text{máx, calc}}$	massa de adsorbato calculada
q_t	massa de adsorbato em t diferente de zero
R	constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
r	coeficiente de regressão linear
SPE	Extração em fase sólida (do inglês <i>Solid-phase extraction</i>)
T	temperatura (K)
t	tempo
TAN	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol
UV-vis	Espectrofotometria no ultravioleta-visível
ϵ	potencial de Polanyi
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	22
1.1	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	22
1.2	ADSORÇÃO.....	28
1.2.1	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
1.2.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	33
1.2.3	ADSORVENTES.....	35
1.3	REAGENTE 1-(2-TIAZOLILAZO)-2-NAFTOL.....	39
2.	OBJETIVOS.....	43
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	44
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	44
3.3	PROCEDIMENTOS.....	46
3.3.1	AVALIAÇÃO DE EFEITOS DE MATRIZ.....	46
3.3.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	47
3.3.3	SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO PARA SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	49
3.3.4	AVALIAÇÃO DE VARIÁVEIS RELACIONADAS À PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	54
4.1.1	TEMPO MÍNIMO DE CONTATO PARA O SISTEMA ADSORVENTE/ADSORBATO.....	54
4.1.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	54
4.2	ESTUDOS DE DESSORÇÃO.....	65
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	68
4.3.1	SISTEMA SÍLICA-GEL/TAN.....	68

4.3.2	SISTEMA XAD-7/TAN.....	73
4.4	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ATOMIZAÇÃO DE COBRE, NÍQUEL E CÁDMIO.....	77
4.5	SISTEMAS DE ANÁLISES EM FLUXO PARA SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	87
4.5.1	AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS RELACIONADAS À PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	87
4.6	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	95
4.7	ANÁLISE DE AMOSTRAS.....	102
4.7.1	CONCENTRADO PARA HEMODIÁLISE.....	102
4.7.2	AMOSTRAS DE ÁGUA DE MAR.....	106
4.7.3	ÁGUAS NATURAIS.....	107
5.	CONCLUSÃO.....	110
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

1. INTRODUÇÃO

1.1 Extração em Fase Sólida

Apesar de muitas técnicas analíticas apresentarem sensibilidade e seletividade elevadas, em análises químicas de amostras reais, a espécie de interesse está frequentemente presente em matrizes complexas e/ou em concentração abaixo do limite de detecção, não podendo ser determinada diretamente. Esta dificuldade pode ser contornada recorrendo a métodos de separação e pré-concentração.

Os métodos analíticos com propósitos de separação e/ou pré-concentração podem ser baseados em processos eletroquímicos, envolvendo eletrólise; precipitação ou co-precipitação¹; extração líquido-líquido convencional² ou por ponto nuvem³ e extração sólido-líquido.^{4, 5}

A extração líquido-líquido convencional é baseada na solubilidade relativa da espécie em duas fases imiscíveis, sendo empregada para isolamento ou pré-concentração de espécies. Apresenta inconvenientes como o alto consumo de reagentes tóxicos, separação ineficiente de interferentes, baixa frequência analítica e alta geração de resíduos. Outra modalidade de extração, baseada na transferência de massa de uma fase líquida (amostra) para a fase sólida (adsorvente), é a extração em fase sólida (SPE). Em relação a outros tipos de extração, a SPE proporciona simplicidade, baixo risco de contaminação de amostras por geralmente evitar a introdução de reagentes, elevados fatores de enriquecimento e diversidade na combinação de fases sólidas e agentes complexantes. Essas características são atraentes para o desenvolvimento de procedimentos analíticos.⁶ A extração em fase sólida em batelada pode ser efetuada em colunas de vidro⁷, cartuchos⁸ e discos⁹. A aplicação de procedimentos de SPE em batelada requer etapas sucessivas como

condicionamento da fase sólida, retenção do analito no adsorvente, lavagem da coluna visando a eliminação de componentes indesejáveis da matriz e eluição dos analitos retidos na fase sólida.¹⁰ A extração em fase sólida pode ser satisfatoriamente implementada em sistemas de análises em fluxo. Esta associação permite melhorar o desempenho analítico, especialmente em características como frequência de amostragem, consumo de amostras e reagentes, repetibilidade e risco de contaminação. Em contrapartida, os fatores de enriquecimento são geralmente menores que em procedimentos em batelada.¹¹

Em procedimentos de pré-concentração, elevados fatores de enriquecimento são desejáveis. Para assegurar essa condição em procedimentos em fluxo, sem afetar a frequência de amostragem, é necessário que a amostra atravesse a coluna a vazões maiores. Entretanto, as características da cinética de sorção podem ser um fator limitante devido à retenção incompleta do analito em função do tempo de contato reduzido.¹¹

Sistemas de análises em fluxo têm sido propostos para implementar procedimentos de separação e pré-concentração por SPE, incluindo a detecção do analito no próprio suporte sólido¹². Nos módulos de análises dedicados à separação, preferencialmente, os interferentes são sorvidos e as espécies de interesse passam pela coluna sem que ocorra a retenção. Entre as configurações possíveis, destacam-se: *i*) posicionamento da coluna na linha de inserção da amostra (Figura 1); *ii*) posicionamento da coluna no percurso analítico (Figura 2); *iii*) posicionamento da coluna de forma a permitir regeneração em linha (Figura 3). Diferentemente da configuração *i*, na configuração *ii* a alça de amostragem é preenchida com a amostra sem prévia a separação de interferentes. Para ambas as configurações são requeridas colunas de alta capacidade. A terceira configuração (Figura 3) permite a

regeneração da fase sólida a cada ciclo de processamento da amostra. As configurações para a pré-concentração podem ser baseadas em volume¹³ ou em tempo¹⁴. Em configurações baseadas no volume (Figura 4), a quantidade de amostra depende das dimensões da alça de amostragem, como o comprimento e diâmetro. Estes sistemas apresentam menores frequências de amostragem em relação aos baseados no tempo, pois parte do tempo é gasto para o preenchimento da alça de amostragem. Sistemas baseados na amostragem por tempo (Figura 5), requerem um injetor temporizado, pois a quantidade de amostra depende do tempo de permanência do injetor na posição de amostragem, que deve ser rigorosamente controlado, e da vazão que deve ser constante.¹⁵

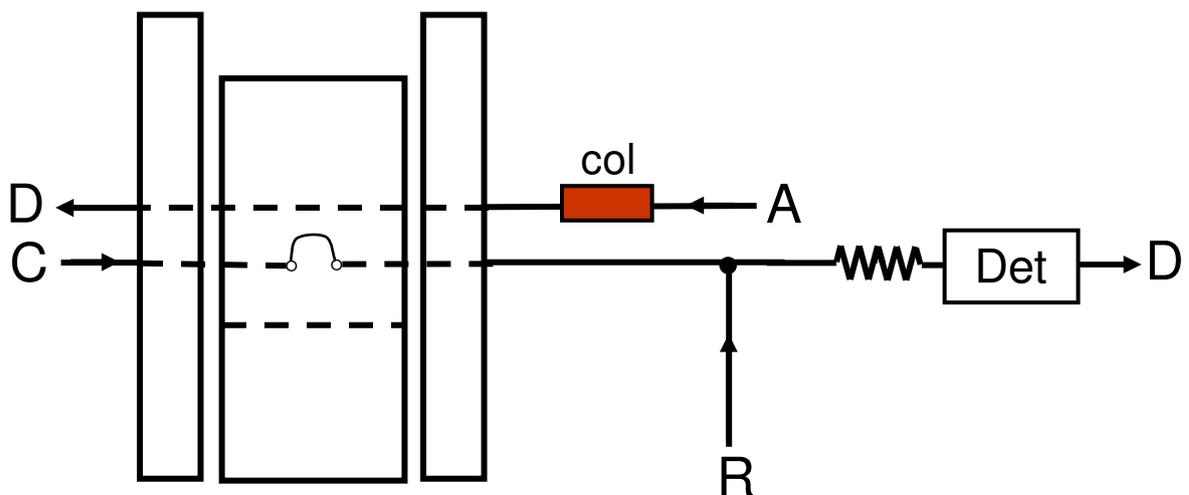


Figura 1: Módulo de análises para separação com coluna inserida na linha de amostragem. A – amostra, C – transportador, R – reagente, Det – detector, col – mini-coluna contendo material sólido, D – recipiente de descarte.

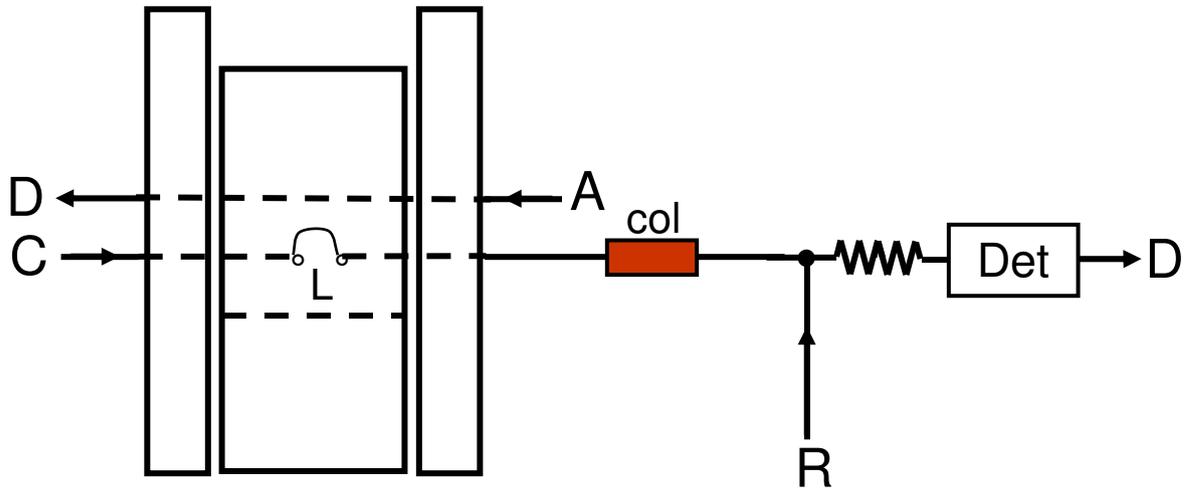


Figura 2: Módulo de análises para separação com coluna inserida no percurso analítico. Símbolos definidos na legenda da Figura 1.

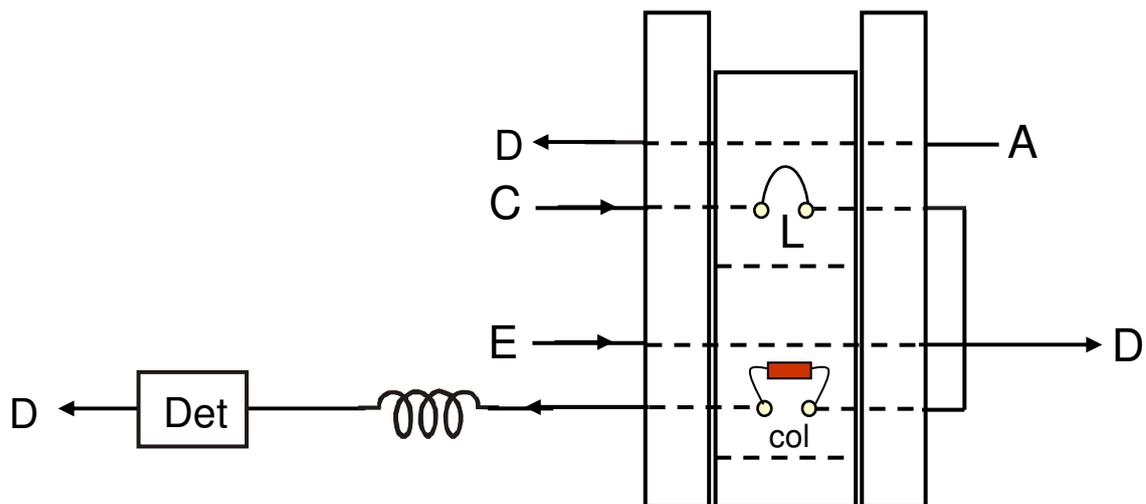


Figura 3: Módulo de análises com coluna inserida na parte móvel do injetor. E – eluente. Outros símbolos definidos na legenda da Figura 1.

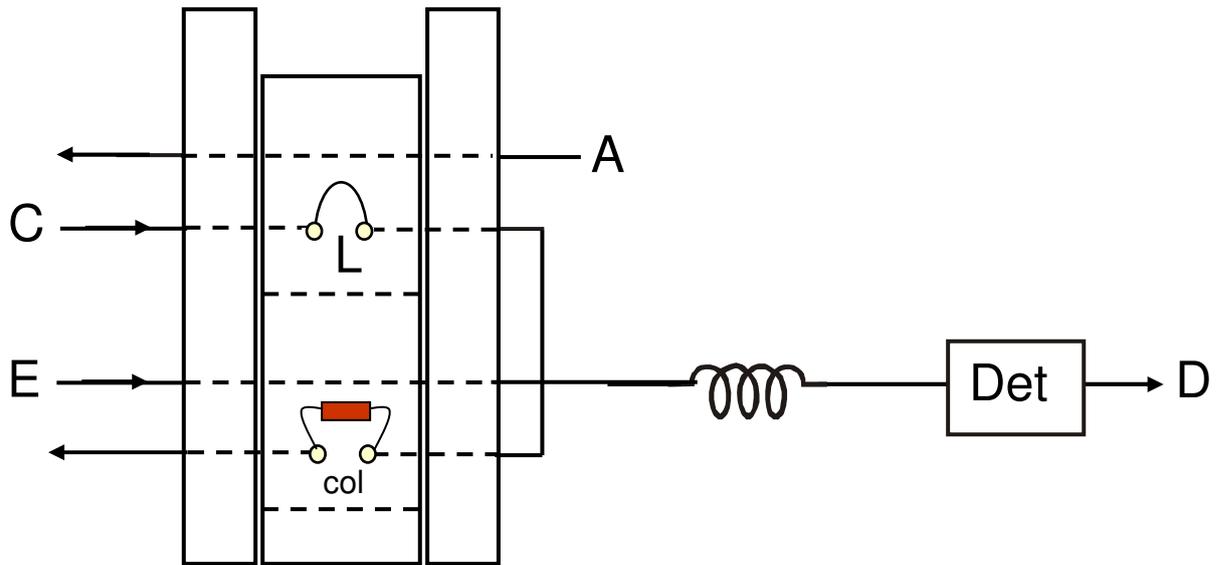


Figura 4: Módulo de análises para pré-concentração baseada no volume.
E – eluente. Outros símbolos definidos na legenda da Figura 1.

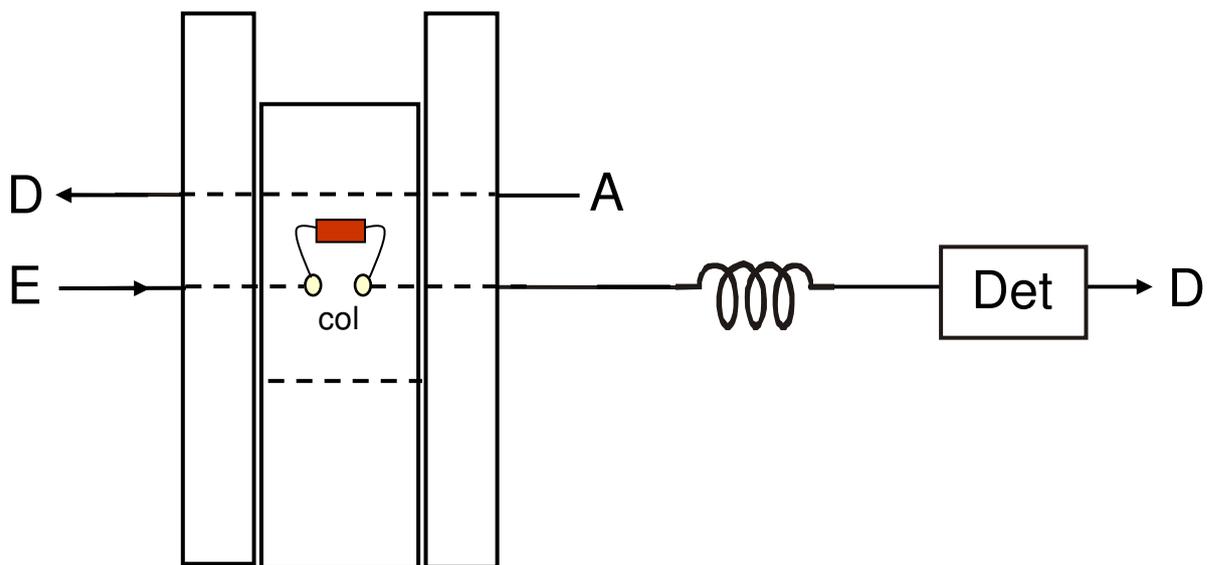


Figura 5: Módulo de análises para pré-concentração baseada em tempo.
E – eluente. Outros símbolos definidos na legenda da Figura 1.

No primeiro trabalho de SPE em sistemas de análises por injeção em fluxo, foi proposto um procedimento analítico para a determinação de íons amônio a de nível traços em águas naturais, empregando uma coluna empacotada com a resina

Amberlite IRA 120. Neste trabalho, os efeitos da concentração do eluente, vazão do transportador, comprimento da coluna e acidez das amostras foram avaliados. Foram estimadas recuperações entre 94 e 106% para amônio adicionado às amostras e um desvio padrão relativo de 1,03%.¹⁶

Várias técnicas analíticas podem ser associadas aos sistemas em fluxo para a pré-concentração em linha, como detectores espectrofotométricos¹⁷, FAAS^{14, 18}, ETAAS¹⁹, HGAAS²⁰, ICP OES²¹, detectores eletroquímicos²² e a quimiluminescência^{23,24}.

A detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama associada aos sistemas de pré-concentração em fluxo foi empregada pela primeira vez por Olsen et al.²⁵ A espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) e/ou a espectrometria de emissão ótica (ICP OES) podem ser facilmente acopladas aos sistemas de análises fluxo, pois as etapas de pré-concentração/eluição podem ser efetuadas em modo contínuo com a atomização.²⁶ Embora a FAAS apresente custo relativamente baixo, alta frequência analítica, baixa influência de interferências provenientes da matriz e facilidade de operação, a baixa eficiência de nebulização e o tempo reduzido de permanência dos átomos na chama afetam a sensibilidade da técnica, alcançando limites de quantificação da ordem de mg L⁻¹. Os limites de quantificação podem ser melhorados pelo acoplamento a procedimentos de pré-concentração em linha, sendo alcançados valores comparáveis aos obtidos pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS).²⁷

Um dos inconvenientes relacionados ao emprego de procedimentos de pré-concentração em sistemas de análises em fluxo é a diminuição da frequência de amostragem. Uma alternativa para contornar este problema é o emprego de mais de

uma coluna para implementar simultaneamente o tratamento de diversas amostras. Neste sentido, Miranda et al.²⁸ propuseram um procedimento de pré-concentração simultânea em sistemas em fluxo para a determinação de Cd(II) e detecção por FAAS. Com a pré-concentração baseada no tempo, foram inseridas quatro colunas empacotadas com a resina AG50W-X8 na parte móvel do injetor. Com esta configuração, foi estimada uma frequência de amostragem de 80 h⁻¹ e limite de detecção de 0,7 µg L⁻¹.

Queiroz et al.²⁹ propuseram um procedimento para separação e pré-concentração de Cu(II) em amostras de água de mar em sistemas de análises em fluxo com detecção por ETAAS. No módulo de análises, uma coluna empacotada com o reagente 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 foi posicionada no braço do amostrador. Ao contrário do FAAS, na detecção por ETAAS a pré-concentração e eluição são efetuadas em modo descontínuo com a atomização e volumes reduzidos de eluato (da ordem de microlitros) são inseridos no tubo de grafite.¹⁹ A sensibilidade elevada da técnica associada a procedimentos de separação e pré-concentração possibilita que ultra-traços de analitos sejam determinados. No procedimento descrito por Queiroz et al.²⁹ foram estimados limite de detecção e fator de enriquecimento de 5 ng L⁻¹ e 33, respectivamente.

1.2 Adsorção

O mecanismo de retenção da espécie química em SPE depende da natureza do adsorvente e pode incluir a adsorção, quelação, pareamento iônico e troca-iônica. O principal fenômeno que rege a SPE é a adsorção definida, segundo a IUPAC, como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial devido à atuação de forças na superfície.³⁰ A adsorção é um processo físico-químico

que ocorre entre a fase sólida, denominada adsorvente, e as espécies químicas retidas na superfície (adsorbato). A adsorção é classificada em química, ou organofuncionalização, e física, ou imobilização. Na adsorção química, o adsorvente é altamente modificado, ocorrendo a formação de ligações covalentes com energia de adsorção entre 40 e 800 kJ mol⁻¹. Ocorre a formação de monocamada com interações entre adsorvente/adsorbato específicas e seletivas. Na adsorção física, a estrutura do adsorvente é pouco afetada e as forças de interação são do tipo van der Waals, com energia de adsorção entre 4 e 40 kJ mol⁻¹ e formação de mono ou multicamadas. O processo ocorre para qualquer espécie podendo ser lento ou rápido.³¹⁻³³

1.2.1 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos que descrevem as relações entre a quantidade da espécie química adsorvida pela fase sólida e a quantidade remanescente na solução quando se alcança o equilíbrio, a temperatura constante.³⁴ A obtenção de dados para a construção de isotermas é experimentalmente simples, pois uma quantidade conhecida de adsorbato é mantida em contato com uma massa conhecida de adsorvente. Supõe-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície.³⁵ Alguns fatores que influenciam a interação entre adsorvente/adsorbato devem ser levados em consideração no estudo das isotermas, tais como o tempo de contato, a extensão da adsorção (mono ou multicamadas), a faixa de concentração do adsorbato, propriedades texturais, pH e temperatura.^{36,37}

Kyriakopoulos et al.³⁷ investigaram os efeitos das estruturas das resinas e adsorbatos, pH e temperatura sobre a adsorção de herbicidas (alaclor, amitrol,

trifluralina e prometrina) em XAD-4 (polímero de poliestireno-divinilbenzeno) e XAD-7 (polímero acrílico alifático não-iônico). Observaram que a adsorção das partes hidrofóbicas dos herbicidas ocorre nos adsorventes em diferentes extensões, principalmente devido às interações de van der Waals. Outras interações (e.g. ligações de hidrogênio) e ionização de grupos funcionais da molécula (determinada pelo pH) devem afetar o mecanismo de adsorção. É esperada que a adsorção aumente com a hidrofobicidade da molécula. Outros parâmetros como o tamanho da cadeia hidrocarbônica, impedimento estérico e interações do tipo dipolo-dipolo com grupos hidrofílicos foram consideradas para comparação da adsorção dos diferentes herbicidas. A acidez é uma variável que afeta a adsorção pela mudança de carga na superfície do adsorvente e ionização grupos funcionais do adsorbato. Na maioria dos casos, uma elevação da temperatura exerce um efeito negativo sobre a adsorção.

Vários são os modelos de isotermas, porém os mais encontrados na literatura para a avaliação de sistemas adsorvente/adsorbato são os de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O modelo de Langmuir permite avaliar a capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente e estimar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção. Algumas condições devem ser obedecidas para o ajuste a este modelo: (i) as moléculas devem ser adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de sítios de adsorção; (ii) cada sítio deve manter apenas uma molécula adsorvida; (iii) a quantidade máxima possível de adsorção corresponde à monocamada em superfície homogênea; (iv) a superfície deve ser completamente uniforme do ponto de vista energético.³⁸ A equação que descreve o modelo de Langmuir (equação 1) apresenta uma relação entre a massa adsorvida (m_{ads}) e a concentração de equilíbrio (C_{eq}).

$$m_{ads} = \frac{m_{m\acute{a}x}^{ads} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (\text{equa\c{c}\~{a}o 1})$$

Onde: m_{ads} (g g^{-1}) é a massa de adsorbato remanescente na solu\c{c}\~{a}o no equil\~{i}brio; $m_{m\acute{a}x}^{ads}$ (g g^{-1}) é a capacidade m\acute{a}xima de adsor\c{c}\~{a}o da monocamada; K_L (L g^{-1}) é a constante de Langmuir, relacionada ao equil\~{i}brio de adsor\c{c}\~{a}o e C_{eq} (mol L^{-1}) é a concentra\c{c}\~{a}o do adsorbato em equil\~{i}brio com o adsorvente. A constante de Langmuir é um par\~{a}metro que relaciona um conjunto de fatores referentes ao processo de adsor\c{c}\~{a}o, como caracter\~{i}sticas f\~{i}sico-qu\~{i}micas do adsorbato e do adsorvente e a energia envolvida. Pela lineariza\c{c}\~{a}o da equa\c{c}\~{a}o 1, observa-se que a regress\~{a}o linear do gr\~{a}fico de $1/m_{ads}$ em fun\c{c}\~{a}o de $1/C_{eq}$ (equa\c{c}\~{a}o 2) fornece os coeficientes linear e angular, correspondendo a $1/m_{m\acute{a}x}^{ads}$ e $1/(m_{m\acute{a}x} K_L)$, respectivamente.

$$\frac{1}{m_{ads}} = \frac{1}{m_{m\acute{a}x}^{ads} \times K_L \times C_{eq}} + \frac{1}{m_{m\acute{a}x}^{ads}} \quad (\text{equa\c{c}\~{a}o 2})$$

O modelo de Freundlich fornece uma rela\c{c}\~{a}o quantitativa, na qual a adsor\c{c}\~{a}o aumenta com o aumento da concentra\c{c}\~{a}o de equil\~{i}brio.³⁹ O modelo avalia a distribui\c{c}\~{a}o energ\~{e}tica dos s\~{i}tios ativos da superf\~{i}cie, al\~{e}m da adsor\c{c}\~{a}o em multicamadas, diferentemente do modelo de Langmuir. A equa\c{c}\~{a}o 3 descreve matematicamente este modelo.

$$m_{ads} = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (\text{equa\c{c}\~{a}o 3})$$

Onde: m_{ads} ($g\ g^{-1}$) é a massa de adsorbato remanescente na solução no equilíbrio; K_F ($g\ g^{-1}$) é a constante de Freundlich, que relaciona a força de contato entre o adsorvente e o adsorbato; C_{eq} ($mol\ L^{-1}$) é a concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente e n é o parâmetro que avalia a distribuição energética dos sítios de adsorção. Se $n > 1$, a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se $n = 1$, a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos. A relação linear (equação 4) é obtida aplicando o logaritmo à equação 3, na qual o coeficiente angular é dado por $1/n$ e o linear por $\log K_F$.

$$\log m_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (\text{equação 4})$$

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) fornece informações sobre a natureza da adsorção (física ou química). O modelo é baseado na teoria do Potencial de Polanyi e suas hipóteses não assumem superfície homogênea ou potencial de sorção constante.⁴⁰ É representado pela equação 5, onde C_{ads} ($mol\ L^{-1}\ g^{-1}$) é a concentração de adsorbato por grama de adsorvente; K_{DR} ($mol\ g^{-1}$) é a constante de Dubinin-Radushkevich, relativa à massa máxima de adsorbato por grama de adsorvente; B ($J^2\ mol^{-2}$) é a constante relacionada à energia de adsorção e ε é o potencial de Polanyi, calculado por $RT \ln[1+(1/C_{eq})]$, onde R é a constante dos gases ($8,314\ JKmol^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin. A relação linear (equação 6) é obtida aplicando o logaritmo natural à equação 5, sendo o coeficiente angular dado por $-B$ e o linear por $\ln K_{DR}$. A energia de adsorção é obtida pela equação 7, onde E ($kJ\ mol^{-1}$) é a energia livre referente à transferência de 1 mol de adsorbato da solução para a superfície do adsorvente.⁴¹

$$C_{ads} = K_{DR} \times e^{-B \times \varepsilon^2} \quad (\text{equação 5})$$

$$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2 \quad (\text{equação 6})$$

$$E = \frac{1}{(-2 \times B)^{1/2}} \quad (\text{equação 7})$$

1.2.2 Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos fornecem informações a respeito do mecanismo de adsorção, além de permitirem avaliar a taxa de adsorção que ocorre na interface. Na literatura, os modelos de pseudo-primeira ordem (Langergren), pseudo-segunda ordem e Morris-Weber (difusão intrapartícula) são vastamente aplicados para avaliação de adsorventes.

A equação diferencial do modelo de Langergren é expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{m\acute{a}x} - q_t) \quad (\text{equação 8})$$

Onde $q_{m\acute{a}x}$ e q_t (g g^{-1}) são as massas de adsorbato adsorvida no equilíbrio e em $t \neq 0$, respectivamente e k_1 ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem. A integração e aplicação das condições limites (condição inicial, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_{ads} = q_t$ para cada tempo t) da equação 8 fornecem a equação 9.⁴²

$$\log(q_{m\acute{a}x} - q_t) = \log q_{m\acute{a}x,calc} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{equação 9})$$

A regressão linear da curva obtida pela equação 9 fornece a partir dos coeficientes angulares e lineares, os valores de k_1 e $q_{m\acute{a}x, calc}$. O sistema que tem o mecanismo de adsorção descrito pelo modelo de pseudo-primeira ordem dá indícios de que o adsorbato está ligado a um único sítio ativo na superfície do adsorvente.⁴³

A equação diferencial do modelo de pseudo-segunda ordem é expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{m\acute{a}x, calc} - q_t)^2 \quad (\text{equação 10})$$

Onde $q_{m\acute{a}x}$ e q_t ($g\ g^{-1}$) são as massas de adsorbato adsorvida no equilíbrio e em $t \neq 0$, respectivamente e k_2 (min^{-1}) é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem. A integração e aplicação das condições limites (condição inicial, $q_t = 0$ em $t = 0$ e para cada tempo t , $q_{ads} = q_t$) da equação 10 fornecem a equação 11.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{m\acute{a}x, calc}^2} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x, calc}} t \quad (\text{equação 11})$$

A regressão linear para os dados experimentais ajustados pela equação 11 fornece a partir dos coeficientes angular e linear, os valores de $q_{m\acute{a}x, calc}$ ($g\ g^{-1}$) e k_2 (min^{-1}). O mecanismo de adsorção que segue o modelo de pseudo-segunda ordem dá indícios de que o adsorbato está ligado a dois sítios ativos da superfície do adsorvente.^{44,45}

1.2.3 Adsorventes

Os adsorventes podem ser divididos em orgânicos, incluindo os polímeros naturais e sintéticos; inorgânicos (como sílica-gel, zeólitas, alumina) e substratos biológicos⁴⁶. A utilização da casca de arroz para remoção de contaminantes metálicos em amostras de água mineral, natural e vinho⁴⁷, adsorção de níquel em materiais biosorventes⁴⁸ e remoção de metais tóxicos de efluentes aquosos a partir da casca de coco verde quimicamente tratada⁴⁹ são alguns exemplos de materiais não convencionais empregados em procedimentos de extração em fase sólida.

Embora os adsorventes naturais caracterizem-se pelo baixo custo e acessibilidade, a aplicação em geral compromete o desempenho analítico pela falta de seletividade (necessidade de recorrer à imobilização de agentes orgânicos) e baixa reprodutibilidade dos resultados devido à não-uniformidade do material.⁵

Na Tabela 1, estão apresentados outros exemplos de materiais não convencionais empregados em procedimentos de pré-concentração em sistemas de análises em fluxo.

Tabela 1: Materiais não convencionais utilizados em procedimentos de pré-concentração em sistemas em fluxo.

Adsorvente	Analitos	Amostra	Detecção	Referência
Substâncias húmicas	Cd(II) Pb(II)	água e suco de frutas	FAAS	50
Bactéria <i>Spirulina platensis</i>	La(III) Nd (III) Ce (III)	água de mar, residual e torneira	ICP OES	51
Fulereno	Co (II)	farinha de trigo	ETAAS	52
Celulose	Cr (III) Cr (VI)	água	FAAS	53

Alguns sólidos adsorventes são extensivamente empregados na SPE em sistemas de análises em fluxo, pelas características de reversibilidade, estabilidade mecânica da fase sólida e adsorção rápida do analito. A reversibilidade refere-se à regeneração da fase sólida a cada ciclo de eluição. Se este requisito não for atendido, uma alternativa é utilizar colunas de alta capacidade ou efetuar a troca do material após uma série de medidas. A fase sólida não deve ser alterada pela amostra ou eluente, conferindo estabilidade mecânica ao adsorvente. Esta característica é importante quando se faz a imobilização do reagente na superfície do adsorvente sendo indesejável a lixiviação.⁵⁴ Processos rápidos de retenção e eluição aumentam a seletividade e a frequência de amostragem do procedimento.⁵⁵

Colunas preenchidas com trocadores iônicos têm sido empregadas em sistemas de análises em fluxo permitindo alcançar resultados satisfatórios em termos de sensibilidade e seletividade. Para a separação e pré-concentração de íons metálicos, resinas trocadoras catiônicas fortemente ácidas ou resinas trocadoras aniônicas fortemente básicas (para a retenção de complexos metálicos carregados negativamente) têm sido empregadas. Estas resinas podem ser utilizadas para a remoção de interferentes aniônicos, apesar da falta de seletividade deste tipo de material. Como exemplo do uso tipo de resina, pode ser citado o trabalho de Sanz et al.⁵⁶, que avaliaram o desempenho da resina de troca aniônica Dowex M-41 para a separação e especiação em linha das espécies Hg^{2+} e CH_3Hg^+ por CVAAS em águas naturais. Limite de detecção de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e recuperações superiores a 95 % foram estimados para o procedimento proposto.

A sílica-gel é um polímero inorgânico amorfo, obtido da areia, formado por monômeros de SiO_2 e pela parte funcionalizada, os grupos silanóis (Si-OH) (Figura 6). Estes grupos ligados ao átomo de Si encontram-se na forma de silanóis vicinais,

geminais e isolados e comportam-se como ácidos de Bronsted ($pK_a = 9,5$). A distribuição de diferentes formas de silanóis na superfície é responsável pela heterogeneidade e elevada área superficial, potencializando a capacidade de retenção e a reatividade química do polímero.⁵⁷ Segundo Camel⁶, a sílica-gel apresenta vantagens como estabilidade mecânica e capacidade de modificação química e/ou física com uma diversidade de substâncias orgânicas, porém sua aplicação está restrita a uma faixa de pH entre 2 e 8.⁵⁸ Alan et al.⁵⁹ investigaram um procedimento seletivo de separação e pré-concentração em sílica-gel modificada com 2,3-dihidroxibenzaldeído (DHB) de íons metálicos (Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II)) presentes em amostras complexas e/ou em baixas concentrações, como água de rio e mar.

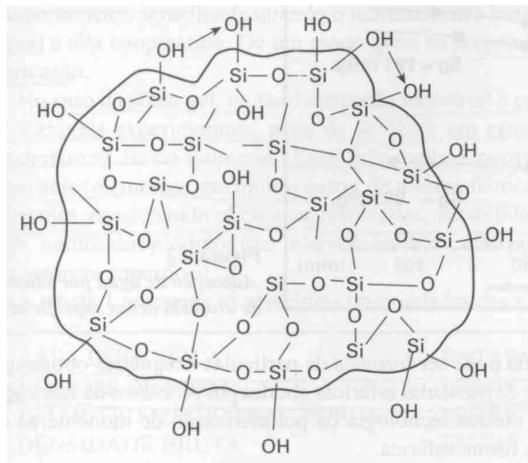


Figura 6: Representação da estrutura química da sílica-gel.

As resinas da série Amberlite XAD são polímeros orgânicos sintéticos de natureza apolar (XAD-4, XAD-2, XAD-16) ou polar (XAD-7, XAD-8).⁶⁰ Estas resinas apresentam-se fisicamente na forma de esferas, diferindo pelo teor de ligações cruzadas definido pela porcentagem de divinilbenzeno durante o processo de síntese. O elevado teor de ligações cruzadas confere ao material a estrutura

macrorreticular caracterizada pelo reduzido efeito de inchaço do material em contato com o solvente, rigidez física, estabilidade térmica, estabilidade na faixa de pH de 0 a 14, elevada área superficial e distribuição uniforme de tamanho de poro.⁶¹ A Amberlite XAD-7 é um polímero acrílico alifático não-iônico, hidrofílico e macrorreticular, que apresenta polaridade intermediária entre as resinas da família XAD (Figura 7). Essa resina foi utilizada por Moyano et al.⁶² para determinação de Bi(III) em concentrações a nível traço em fluidos biológicos. Neste procedimento, o produto da reação de complexação do Bi(III) com o reagente 8-quinolinol adsorvido na XAD-7 foi eluído com HNO₃ 2 mol L⁻¹. Coeficiente de variação de 2,5% e limite de detecção de 0,03 µg L⁻¹ foram estimados.

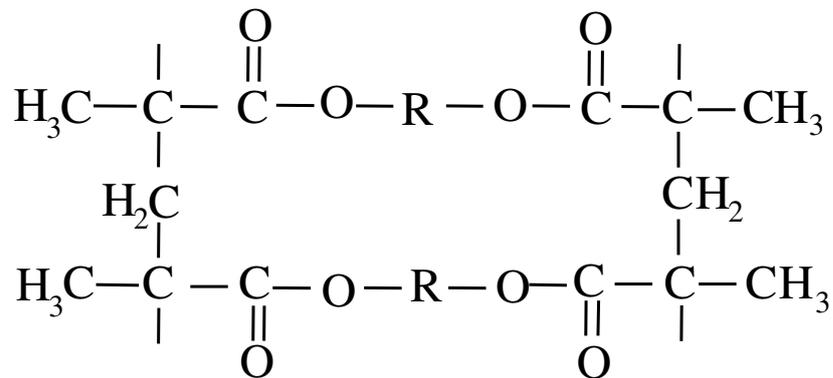


Figura 7: Estrutura química do adsorvente XAD-7.

A sílica modificada C18 é um sólido branco de caráter hidrofóbico obtido pela organofuncionalização a partir da reação da sílica-gel com um agente sililante. A presença de silanóis residuais superficiais em materiais que não sofreram o tratamento de recobrimento resulta na capacidade de retenção de frações metálicas podendo ocasionar baixa reprodutibilidade em análises cromatográficas.⁶³ Semelhantemente à sílica-gel, o emprego da sílica C18 é limitado à faixa de pH que

pode ser utilizada sem alterar a superfície e sua seletividade é melhorada pela imobilização de um reagente orgânico adequado às espécies presentes na amostra. Materiais adsorventes não polares ou de polaridade baixa, como a sílica funcionalizada C18, têm sido utilizados na retenção de complexos metálicos de baixa polaridade em fase aquosa por adsorção.⁶⁴ Ruzicka e Arndal⁶⁵ empregaram a sílica funcionalizada C18 na pré-concentração de Cu(II) e Pb(II), após complexação com 1-(2-piridilazo)-2-naftol e detecção por espectrometria de absorção atômica. Ali et al.⁶⁶ desenvolveram um procedimento para a pré-concentração de Cu(II), Cd(II) e Co(II) em sílica modificada C18 impregnada com o agente complexante 1,10-fenantrolina, aplicado a amostras biológicas e geológicas. Na Tabela 2 estão apresentadas as propriedades físicas dos adsorventes avaliados.

Tabela 2: Propriedades físicas dos adsorventes XAD-7, sílica-gel e sílica funcionalizada C18.

	XAD-7 ⁶¹	sílica-gel ³⁶	C18 ⁶⁷
área superficial (m ² g ⁻¹)	450	500	312
tamanho de partícula (mesh)	20 – 40	230 – 400	5
diâmetro de poro (nm)	8	5 – 400	9
volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	1,14	0,75	0,64
densidade (g cm ⁻³)	1,24	0,3 – 0,6	-

1.3 Reagente 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol

O reagente 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN), Figura 8, é um sólido de cor laranja obtido da reação de diazotação do 2-aminotiazol com NaNO₂ e posterior reação com 2-naftol em meio alcoólico contendo NaOH.⁶⁸

O comportamento do TAN em solução está diretamente associado aos equilíbrios ácido-base (Figura 9). Em meio ácido, o TAN é solúvel devido à formação

de uma espécie carregada positivamente, sendo esta espécie de cor amarela. Na forma neutra o reagente é altamente solúvel em solventes orgânicos e insolúvel em água. Em soluções fortemente básicas, o TAN encontra-se na forma de ânion, apresentando cor vermelha. Desta forma, o espectro de absorção UV-vis do reagente tem alteração do máximo de absorção em função do pH, ocorrendo o deslocamento batocrômico e hipsocrômico na ionização e protonação, respectivamente. A baixa solubilidade deste reagente associada às propriedades de complexar metais de transição o torna adequado para aplicação em procedimentos de separação e pré-concentração de metais em amostras aquosas.^{69, 70}

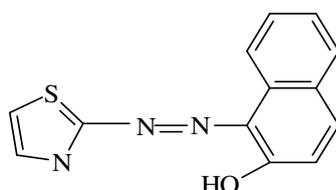


Figura 8: Estrutura química do complexante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol.

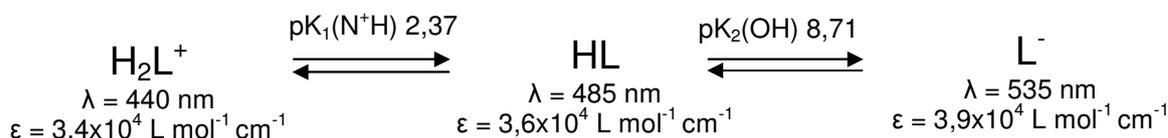


Figura 9: Equilíbrios ácido-base do 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol.⁶⁹

O diagrama apresentado na Figura 10 mostra a distribuição das diferentes formas do reagente TAN em função do pH. A espécie na forma H_2L^+ predomina em pH abaixo de 2 e se observa um aumento da fração da espécie HL acima deste valor de pH (a espécie HL tem sua maior fração no intervalo de pH entre 4 e 8). Em pH acima de 8, observa-se o desprotonamento da espécie HL com conseqüente aumento da fração L^- .

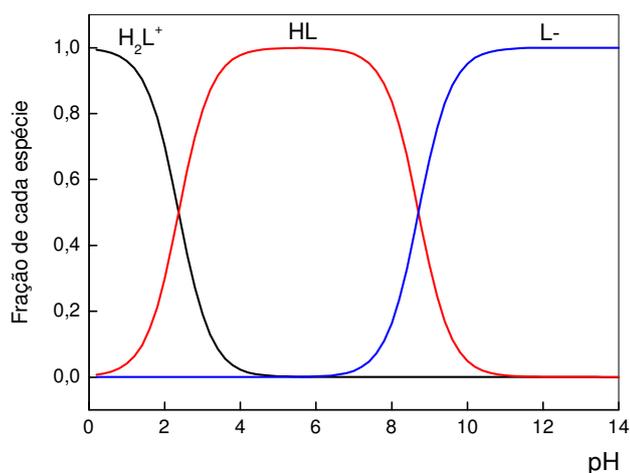


Figura 10: Diagrama de distribuição de espécies do reagente TAN.

As constantes de estabilidade dos complexos dos íons metálicos considerados neste trabalho com o reagente TAN estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Constantes de estabilidade parciais dos complexos dos metais Cu(II), Ni(II) e Cd(II) com o reagente TAN.⁶⁹

metal	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML2}$
Cu(II)	10,92	11,60
Ni(II)	9,55	9,45
Cd(II)	6,59	5,61

Lle et al.⁷¹ investigaram a sorção de Zr(IV), Hf(IV) e U(VI) em XAD-16 imobilizada com o agente complexante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol. Em um experimento efetuado em coluna, foi verificada elevada afinidade de sorção para os elementos em condições de pH 2 e espectros de infravermelho indicaram que o TAN reage formando complexos tridentados.

Zaporozhets et al.⁷² desenvolveram um método em batelada para a pré-concentração de Cu(II) e Zn(II) empregando o adsorvente sílica-gel modificado com

reagente 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol para análises de amostras de águas naturais e de torneira com detecção por FAAS. Baixas recuperações encontradas pelas dificuldades de complexação do TAN com Cu(II), devido à formação de complexos estáveis com a matéria orgânica presente na matriz, foram contornadas recorrendo a procedimentos de mineralização das amostras. A formação de complexos instáveis de Zn(II) com substâncias orgânicas provenientes de águas naturais permitiu sua determinação sem procedimentos de mineralização. Limites de detecção de 10 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II) e Zn(II) foram estimados pelo procedimento proposto.

Sílica funcionalizada com C18 modificada com TAN foi utilizada para a determinação de Zn(II) em preparações farmacêuticas⁷³, de Zn(II) e Ni(II) explorando as diferenças na taxa de sorção⁷⁴, de Fe(II) em águas naturais⁷⁵ e para a determinação simultânea de empregando tratamento quimiométrico dos dados⁷⁶. Nestas aplicações, as medidas foram baseadas em espectrofotometria em fase sólida, sendo o suporte sólido regenerado após cada ciclo de medida empregando soluções ácidas diluídas.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar por meio de estudos de adsorção e dessorção os adsorventes XAD-7, sílica-gel e sílica funcionalizada C18 para a imobilização do agente complexante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol, visando o emprego em procedimentos de separação e pré-concentração de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em sistemas de análises em fluxo com detecção por FAAS.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e equipamentos

As medidas de absorção atômica foram efetuadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Analytik Jena, modelo AAS vario 6) equipado com lâmpadas de catodo oco do mesmo fabricante.

As medidas de absorção molecular foram efetuadas em um espectrofotômetro UV-vis (Femto, modelo 700 S) equipado com uma cela de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Uma cela de fluxo com caminho ótico de 100 cm (Ocean Optics), constituída com um guia de ondas de Teflon AF-2400, foi empregada nos estudos de desorção do reagente imobilizado nos diferentes suportes sólidos.

Para a separação e pré-concentração em linha, foi empregado um injetor temporizado eletronicamente (Micronal), sendo a propulsão de fluidos realizada com uma bomba peristáltica com 8 canais (Ismatec, modelo IPC – 8) equipada com tubos de Tygon de diferentes diâmetros.

As medidas de pH foram realizadas em peagâmetro (Metrohm 654) equipado com eletrodo de vidro combinado preenchido com solução de KCl 3 mol L⁻¹. A centrifugação foi efetuada com um equipamento da Incibrás – Spin IV e nos estudos de adsorção foi utilizado um agitador orbital TE – 140. Uma balança analítica (Sartorius BP 110S) foi utilizada em todas as pesagens.

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada. Soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ Cu(II), Cd(II) e Ni(II) foram preparadas seguindo as recomendações do fabricante, a partir de soluções Tritsol (Merck, Darmstaldt, Alemanha). Estudos de avaliação do efeito da

altura de observação em diferentes composições de chama foram efetuados com soluções 10 mg L^{-1} Cu(II), Ni(II) e Cd(II). O efeito da taxa de aspiração foi avaliado com solução contendo $0,700 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II), $1,40 \text{ mg L}^{-1}$ Ni(II) e $0,250 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II).

Soluções analíticas de referência dos metais foram preparadas a partir de diluições sucessivas das soluções estoque, em meio $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 . Foram preparadas soluções nas faixas de concentração de $0,350 - 5,60 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II), $0,700 - 11,2 \text{ mg L}^{-1}$ Ni(II) e $0,120 - 2,00 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) em meio de água e de concentrado polieletrólítico para hemodiálise, visando avaliar os efeitos de matriz. Soluções foram também preparadas para a construção de curvas analíticas de Cu(II) em meio de água de mar ($0,636 - 5,6 \text{ mg L}^{-1}$) e água ($0,636 - 6,16 \text{ mg L}^{-1}$).

Para os estudos de adsorção e dessorção, foi preparada solução estoque $0,1\%$ (m/v) TAN (Sigma-Aldrich) em 72% de etanol (Merck) e 28% de Triton X-100 $0,1\%$ (m/v). Solução tampão hexamina (Synth) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada em pH $6,5$, ajustado com solução 2 mol L^{-1} HCl. As soluções de trabalho de TAN foram preparadas por diluição da solução estoque com concentrações finais de tampão e Triton X-100 iguais a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foram utilizados os adsorventes XAD-7 (área de superfície específica $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho de partícula de $20 - 40 \text{ mesh}$, Merck), sílica-gel 60 ($230 - 400 \text{ mesh}$, Sigma-Aldrich) e cartuchos de sílica funcionalizada C18 ($312 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Waters).

Os concentrados polieletrólíticos para hemodiálise foram preparados no laboratório em três composições distintas. A mistura dos sais foi solubilizada sob aquecimento e agitação. O concentrado II foi filtrado posteriormente ao resfriamento. As composições dos concentrados são apresentadas a seguir:

- ✓ Concentrado I: $19,0\text{g NaCl}$; $16,6\text{g CH}_3\text{COONa}$; $0,502\text{g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0,617\text{g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $8,34\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ em 100 mL de água⁷⁷;

- ✓ Concentrado II: 11,9g NaCl; 0,225g KCl; 0,155g MgCl₂.6H₂O; 0,585g CaCl₂.2H₂O; 2,21g NaHCO₃ em 100 mL de água⁷⁷;
- ✓ Concentrado III: 5,84g NaCl; 13,6g CH₃COONa; 0,149g KCl; 2,94g NaHCO₃; 0,259g CaCl₂.2H₂O; 0,153g MgCl₂.6H₂O em 1000 mL de água.⁷⁸

A calibração do espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi efetuada com soluções de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) (10 – 500 µg L⁻¹) preparadas em meio de água deionizada e 0,014 mol L⁻¹ HNO₃. Os brancos analíticos foram preparados em meio de água deionizada e 0,014 mol L⁻¹ HNO₃.

A amostra de água de mar foi cedida pelo Instituto de Oceanografia da Universidade de São Paulo. As amostras de águas de rio e de lago foram coletadas na cidade de Piracicaba-SP. As amostras de água mineral foram adquiridas no mercado local.

3.3 Procedimentos

3.3.1 Avaliação de efeitos de matriz

Os efeitos de matriz foram investigados para soluções preparadas (item 3.2) em meio a 80% dos concentrados para hemodiálise I, II, de água de mar e na ausência da amostra. As condições de operação do FAAS foram as recomendadas no manual do fabricante e estão apresentadas na Tabela 4. A partir dos coeficientes angulares obtidos da regressão linear das curvas analíticas foram possíveis os cálculos para avaliação dos efeitos de matriz.

As medidas em ICP OES foram efetuadas para avaliar a exatidão do procedimento proposto, utilizando amostras enriquecidas com os analitos. As

medidas de emissão foram efetuadas empregando os comprimentos de onda de 324,7 e 224,7 nm para Cu(II), 232,0; 231,6 e 221,6 nm para Ni(II) e 228,8 e 214,4 nm para Cd(II). As condições de operação utilizadas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4: Condições de operação recomendadas no manual do fabricante para determinação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) por FAAS, utilizando vazão de ar de 430 L h⁻¹.

	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
λ (nm)	324,8	232,0	228,8
resolução (nm)*	0,8	0,2	0,8
i (mA)	4	4	4

*definida pelo ajuste da fenda de saída do monocromador

Tabela 5: Condições de operação do ICP OES utilizadas para determinação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II).

Potência (W)	1400
Nebulizador	Cross-flow
Câmara de nebulização	Double pass, Scott-type
Fluxo de gás principal (L min ⁻¹)	12
Fluxo de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Fluxo de gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0
Vazão de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,5

3.3.2 Estudos de adsorção e dessorção

A lavagem da XAD-7 e sílica-gel foi efetuada de acordo com o procedimento empregado por Antonio et al.³⁶ Inicialmente, aproximadamente 30 mL de água deionizada foi colocada em contato com o adsorvente em agitação por 10 minutos. A água de lavagem foi desprezada e o procedimento foi repetido duas vezes. A seguir,

o sólido foi colocado em contato com 20 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e 10 mL de água deionizada, sendo a suspensão mantida em agitação por 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e procedeu-se à lavagem do adsorvente com água deionizada até pH neutro. O sólido foi filtrado e mantido em dessecador por 48 horas. Pela recomendação técnica⁶¹, a lavagem da XAD-7 visa a remoção de sais de cloreto de sódio e carbonato de sódio que são adicionados à resina para impedir o crescimento de bactérias.

Para avaliar o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, aproximadamente (0,0500±0,0001) g de adsorvente foi pesado em balança analítica e colocado em contato com 10 mL de solução de concentração conhecida de TAN, preparada em pH 6,5. Para os sistemas XAD-7/TAN, sílica-gel/TAN e C18/TAN as concentrações foram fixadas em 5,00x10⁻⁵ mol L⁻¹, 9,02x10⁻⁵ mol L⁻¹ e 9,02x10⁻⁵ mol L⁻¹, respectivamente. As suspensões foram submetidas em tempos variados à agitação orbital, centrifugadas e as medidas de absorbância foram realizadas no sobrenadante em 488 nm.

Para a construção das isotermas de adsorção, aproximadamente (0,0500±0,0001) g de adsorvente foi pesado em balança analítica e colocado em contato com 10 mL de solução de concentração conhecida de TAN, preparada em pH 6,5, sendo o tempo de agitação orbital pré-determinado no experimento da cinética de adsorção. Para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN, a faixa de concentração variou de 4,70x10⁻⁵ a 1,08x10⁻⁴ mol L⁻¹ e de 6,27x10⁻⁵ a 1,25x10⁻⁵ mol L⁻¹, respectivamente. Após centrifugação, as medidas da absorbância no sobrenadante foram realizadas em 488 nm.

A adsorção de TAN por C18 foi avaliada utilizando um cartucho disponível comercialmente (Waters). O experimento foi executado com solução de 6,02x10⁻⁵

mol L⁻¹ TAN a uma vazão de 1 mL min⁻¹, bombeada com o auxílio de uma bomba peristáltica. Alíquotas de 25 mL de solução que percolava o cartucho eram coletadas e a absorvância era medida em 488 nm.

Estudos de cinética de adsorção foram realizados apenas para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN. Aproximadamente (0,1000±0,0001) g de adsorvente pesado em balança analítica foi colocado em contato com 10 mL de solução de TAN de concentração conhecida. As soluções foram preparadas nas concentrações de 2,00x10⁻⁵, 4,00x10⁻⁵, 5,02x10⁻⁵, 6,47x10⁻⁵ e 8,00x10⁻⁵ mol L⁻¹. As suspensões foram submetidas em tempos variados à agitação orbital, centrifugadas e a absorvância do sobrenadante foi medida em 488 nm.

Nos experimentos de dessorção, massas de aproximadamente (0,1000±0,0001) g dos adsorventes XAD-7 e sílica-gel modificados com o complexante TAN foram mantidas sob agitação com soluções 0,5 ou 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ou 0,1 mol L⁻¹ hexamina (pH 6,5) por 1 hora. O material C-18/TAN foi avaliado com as mesmas soluções, porém foi empregado um sistema de recirculação das soluções com o auxílio de uma bomba peristáltica (1 mL min⁻¹) por 1 hora.

Após o tempo de contato, foram efetuadas as medidas de absorvância da solução sobrenadante nos comprimentos de onda de 441 e 445 nm para soluções 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ em HNO₃, respectivamente, e em 488 nm para solução 0,1 mol L⁻¹ hexamina. As medidas de absorvância das soluções em meio ácido e tampão hexamina foram efetuadas com celas de caminho ótico de 1 e 100 cm, respectivamente.

3.3.3 Sistema de análises em fluxo para separação e pré-concentração

O diagrama de fluxos do módulo de análises empregado para separação e pré-concentração dos íons metálicos está representado na Figura 11. Foi empregado um injetor comutador temporizado contendo uma coluna de acrílico (3 cm de comprimento, 0,4 cm d.i.) na posição de alça de amostragem. Na etapa de amostragem, a amostra foi bombeada a vazão de $6,2 \text{ mL min}^{-1}$ e recebeu por confluência a solução tampão, fluindo a $1,8 \text{ mL min}^{-1}$. O volume de amostra é definido pela vazão e pelo tempo de permanência do injetor na posição de amostragem. Finalizado o tempo de pré-concentração programado, o injetor foi comutado, procedendo-se à etapa de eluição. Os metais retidos na fase sólida foram eluídos e a zona de amostra foi transportada até a entrada do nebulizador. Em alguns experimentos, o tempo de pré-concentração foi controlado utilizando o temporizador da bomba peristáltica.

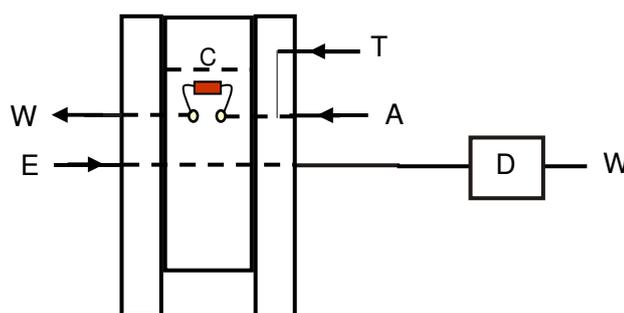


Figura 11: Diagrama de fluxos do módulo de análises para separação e pré-concentração: A-amostra ($6,2 \text{ mL min}^{-1}$); T-solução tampão $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ hexamina, pH 6,5 ($1,8 \text{ mL min}^{-1}$); E-eluyente $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ($6,2 \text{ mL min}^{-1}$); C-coluna empacotada com o adsorvente; D-detector(FAAS); W- recipiente de descarte.

3.3.4 Avaliação das variáveis relacionadas à pré-concentração

Uma coluna de acrílico empacotada com 0,0230g de XAD-7 modificado com TAN foi preparada para avaliar as variáveis relacionadas à pré-concentração de Cu(II), Ni(II) e Cd(II). A otimização iniciou-se pela avaliação da concentração de HNO₃ no eluente. Soluções 0,05, 0,08, 0,2 e 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ foram bombeadas a vazão de 6,2 mL min⁻¹. Fixada a concentração do eluente, procedeu-se à avaliação do efeito da vazão entre 2,6 e 10 mL min⁻¹.

O efeito da acidez na retenção dos íons metálicos na fase sólida modificada foi avaliado utilizando uma solução de tampão 0,5 mol L⁻¹ hexamina e vazão de 1,8 mL min⁻¹. O pH das soluções tampão foi ajustado com solução 2 mol L⁻¹ HCl para 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5. Neste experimento, foram utilizadas soluções contendo 0,700 mg L⁻¹ Cu(II), 1,40 mg L⁻¹ Ni(II) e 0,250 mg L⁻¹ Cd(II).

O efeito da vazão da amostra foi avaliado para os três analitos, em dois experimentos diferentes, mantendo o volume de amostra ou o tempo de pré-concentração fixos em 2 mL e 30 s, respectivamente. Vazões de amostra de 1,2; 2,6; 6,2 e 10 mL min⁻¹ foram avaliadas.

Soluções contendo 0,140 mg L⁻¹ Cu(II), 0,280 mg L⁻¹ Ni(II) e 0,0500 mg L⁻¹ Cd(II) foram utilizadas para avaliação do efeito do tempo de pré-concentração entre 30 e 110 s.

3.3.5 Avaliação de características analíticas

Empregando 174,2 s de pré-concentração, curvas analíticas foram construídas com soluções preparadas em água para Cu(II) (25 – 264 µg L⁻¹), Ni(II) (50 – 770 µg L⁻¹) e Cd(II) (10 – 76,5 µg L⁻¹). O coeficiente de variação (CV) foi estimado a

partir de dez medidas independentes utilizando soluções contendo $132 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II), $290 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) e $57,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II).

Para estimativa dos fatores de enriquecimento, foram obtidas curvas analíticas de Cu(II) ($0,636 - 6,16 \text{ mg L}^{-1}$), Ni(II) ($1,40 - 6,95 \text{ mg L}^{-1}$) e Cd(II) ($0,250 - 2,32 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando a aspiração direta das soluções no espectrômetro de absorção atômica com chama.

Os limites de detecção (LD) foram estimados segundo a recomendação da IUPAC a nível de confiança de 99,7% ($3xS_{\text{branco}/m}$) partir de dez medidas de absorbância do branco analítico.

Para estimativa dos limites de detecção e fatores de enriquecimento para tempo de pré-concentração de 300 s, foram construídas curvas analíticas de Cu(II) ($10 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni(II) ($30 - 530 \mu\text{g L}^{-1}$) e Cd(II) ($5 - 57,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

3.3.6 Eficiência de separação e análise de amostras

A eficiência de pré-concentração e separação foi avaliada com soluções contendo $0,700 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II), $1,40 \text{ mg L}^{-1}$ Ni(II) e $0,250 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II), preparadas em diferentes proporções (25, 50, 75 e 100% v/v) dos concentrados polieletrólíticos para hemodiálise (I e II) e água de mar.

Visando investigar os efeitos dos íons cloreto sobre a eficiência de retenção foram preparadas soluções de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) contendo 132 , 530 e $24 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As soluções foram preparadas em água (132 , 530 e $24 \mu\text{g L}^{-1}$); $4,25$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e em meio do concentrado polieletrólítico III.

Para as amostras de água de rio, lago, e mineral, testes de adição e recuperação foram efetuados com soluções em dois níveis de concentração dentro da faixa linear. Soluções foram preparadas em meio de amostra contendo 25 e

30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II), 25 e 290 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) e 10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II). As mesmas soluções foram analisadas por ICP OES com configuração axial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos de Adsorção

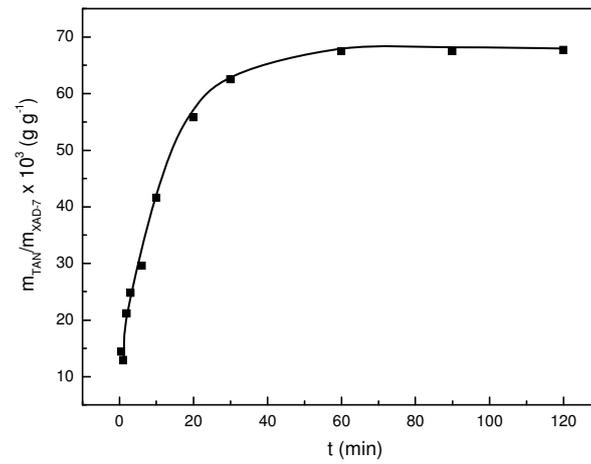
4.1.1 Tempo mínimo de contato para o sistema adsorvente/adsorbato

Experimentos para definir o tempo mínimo de contato adsorvente/adsorbato para alcançar a condição de equilíbrio, referente à adsorção máxima, foram efetuados para os sistemas XAD-7/TAN, sílica-gel/TAN e C-18/TAN, com soluções preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2. A partir da análise dos gráficos da Figura 12, os tempos mínimos de contato para os sistemas XAD-7/TAN, sílica-gel/TAN e C18/TAN foram de 35, 210 e 20 minutos, respectivamente. Esses tempos de contato foram fixados para obtenção das isotermas de adsorção e cálculo dos parâmetros relacionados.

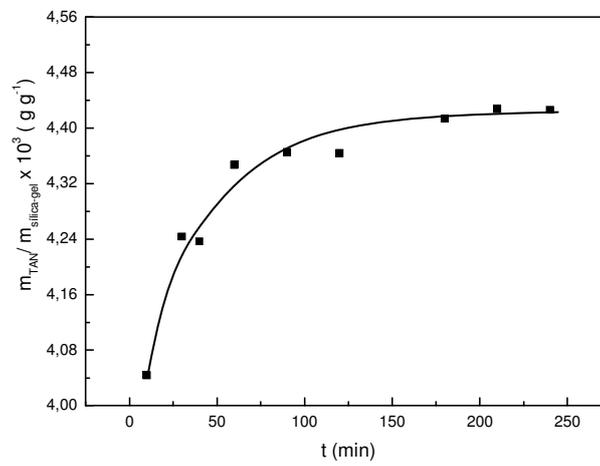
4.1.2 Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (item 1.2.1) foram aplicados aos dados experimentais dos sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN. Os procedimentos experimentais para construção das curvas de isotermas de adsorção estão descritos no item 3.3.2.

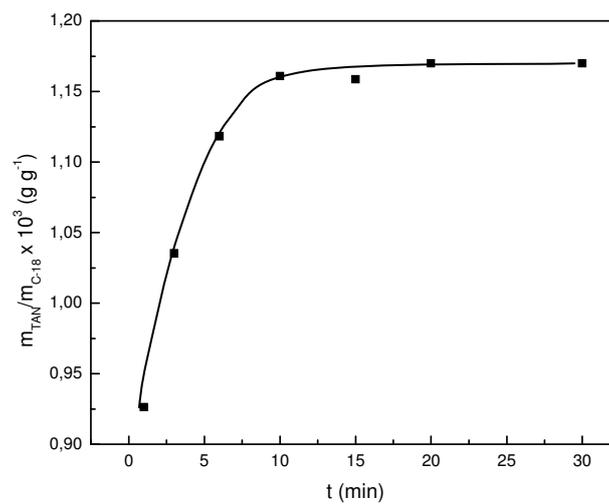
O gráfico da Figura 13 descreve as curvas nas formas (a) não-linearizada (equação 1) e (b) linearizada do modelo de Langmuir (equação 2) para o sistema XAD-7/TAN.



(a)

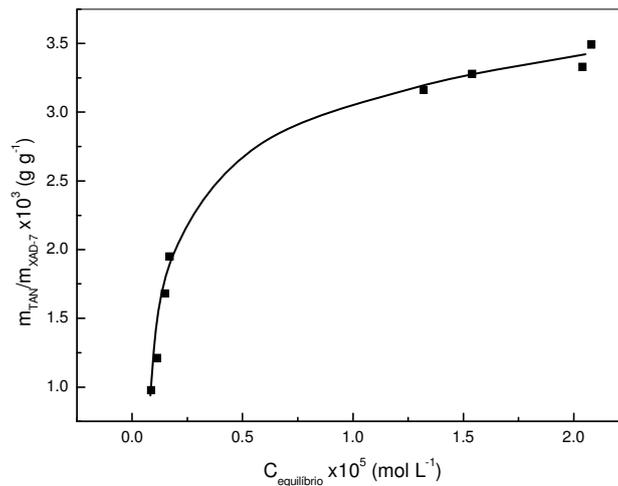


(b)

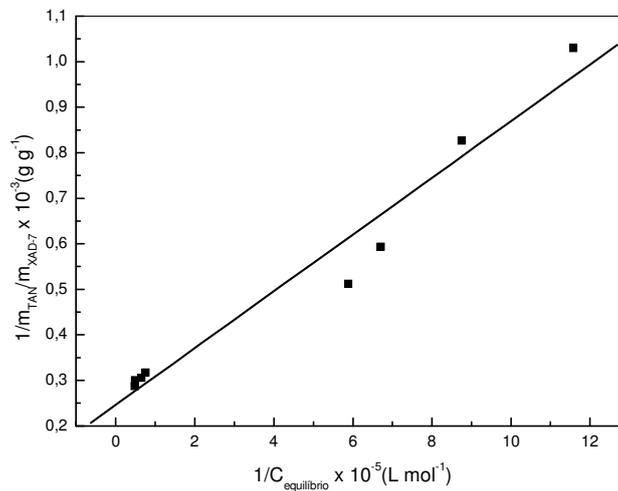


(c)

Figura 12: Massa de TAN adsorvida em função do tempo de contato para os sistemas: (a) XAD-7/TAN, (b) sílica-gel/TAN e (c) C18/TAN.



(a)



(b)

Figura 13: Curva de Langmuir para o sistema XAD-7/TAN na forma: (a) não-linearizada e (b) linearizada.

Os parâmetros do modelo de Langmuir foram calculados com os dados fornecidos pela regressão linear da isoterma da Figura 13b. A reta ajustada de acordo com o modelo (equação 2), apresentou coeficiente de regressão linear de 0,979. Os coeficientes linear e angular foram utilizados para o cálculo da massa máxima de TAN adsorvida na superfície da XAD-7 para a formação da monocamada ($m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$) e da constante de Langmuir (K_L) que envolve um conjunto de fatores

relacionado ao processo de adsorção, como as características físico-químicas do adsorbato e do adsorvente e a energia envolvida. Desta forma, o sistema avaliado apresentou K_L de $(3,95 \pm 0,32) \times 10^5 \text{ L g}^{-1}$ e $m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ de $(4,05 \pm 0,51) \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$. O gráfico da Figura 13a forneceu uma massa máxima adsorvida de $3,41 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$, concordante com a estimativa feita pelos parâmetros da curva linearizada.

O gráfico da Figura 14 descreve a curva na forma linearizada obtida pela aplicação do modelo de Freundlich, equação 4, para o sistema XAD-7/TAN.

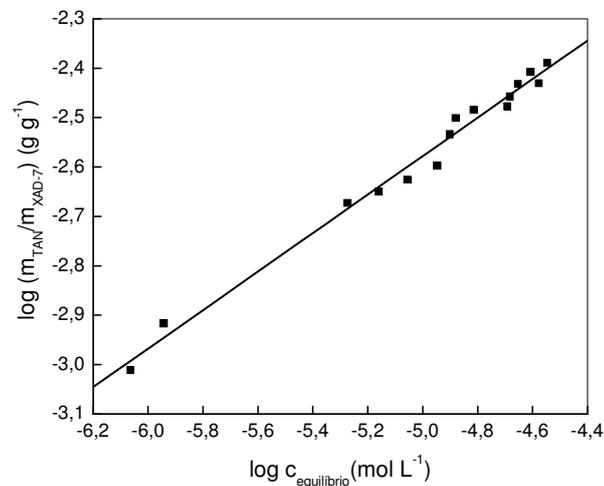


Figura 14: Curva de Freundlich para o sistema XAD-7/TAN.

O ajuste dos pontos experimentais a este modelo forneceu uma reta, de acordo com a equação 4, com coeficiente de regressão linear de 0,979. Os coeficientes angular e linear fornecidos pela regressão linear da curva permitiram calcular o parâmetro n e a constante de Freundlich (K_F), respectivamente. O sistema XAD-7/TAN apresentou n de $2,57 \pm 0,08$ e K_F de $(0,232 \pm 0,023) \text{ g g}^{-1}$. O parâmetro n , maior que 1, evidencia que os sítios ativos de adsorção são energeticamente heterogêneos; sendo os de maior energia, provavelmente, os primeiros a serem ocupados pelo adsorbato.

A curva na forma linearizada do modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), equação 6, para o sistema XAD-7/TAN é apresentada na Figura 15.

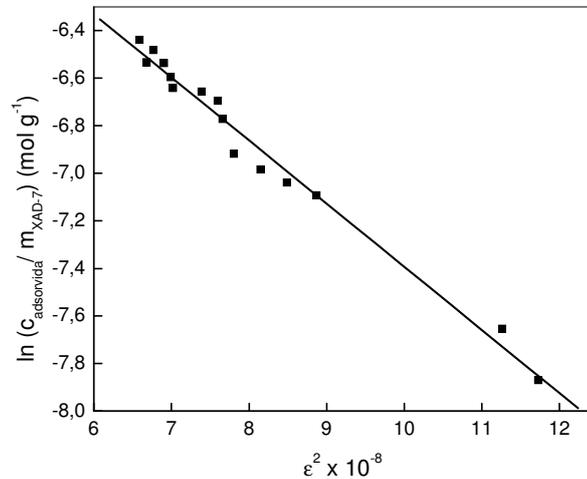
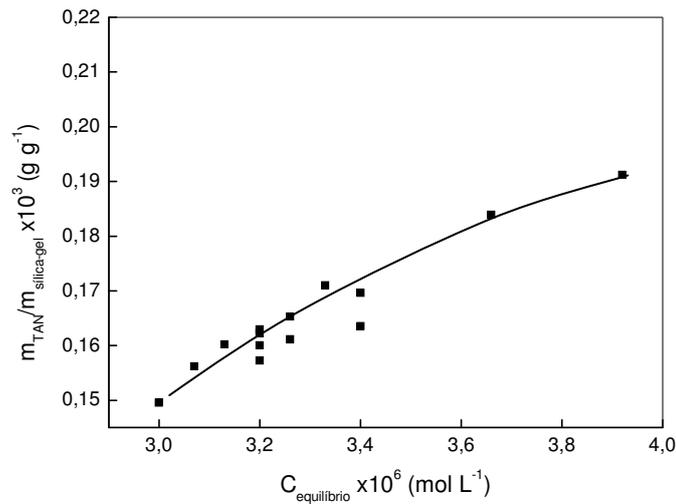


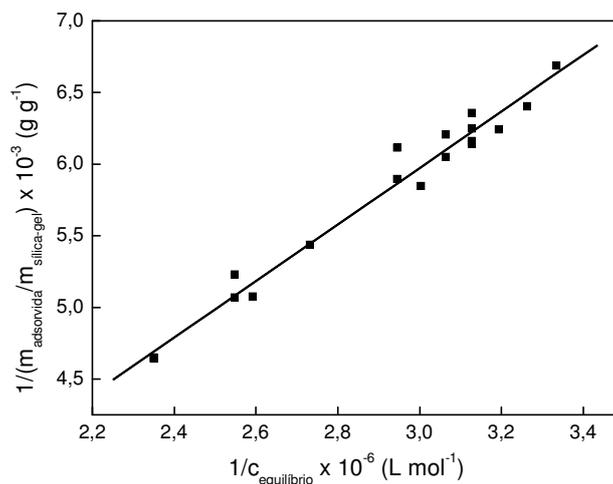
Figura 15: Curva de D-R para o sistema XAD-7/TAN.

O ajuste dos pontos a este modelo forneceu uma reta, de acordo com equação 6, com coeficiente de regressão linear de 0,992. O modelo de Dubinin-Radushkevich forneceu a constante K_{D-R} e a energia média de adsorção (equação 7) de $(0,196 \pm 0,011) \text{ mol g}^{-1}$ e $13,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Pelo modelo de D-R é possível concluir que ocorre fisissorção ($E < 25 \text{ kJ mol}^{-1}$), ou seja, o TAN é adsorvido na superfície através de forças fracas de van der Waals.

O gráfico da Figura 16 descreve as curvas nas formas (a) não-linearizada (equação 1) (b) linearizada do modelo de Langmuir (equação 2) para o sistema sílica-gel/TAN.



(a)



(b)

Figura 16: Curva de Langmuir para o sistema sílica-gel/TAN na forma: (a) não-linearizada e (b) linearizada.

O ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Langmuir para esta condição experimental forneceu uma reta, de acordo com a equação 2, com coeficiente de regressão linear de 0,986. O modelo forneceu $m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ de $(1,81 \pm 0,08) \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$ e K_L de $(2,81 \pm 0,12) \times 10^2 \text{ L g}^{-1}$. Experimentalmente (Figura 16a), a massa máxima adsorvida foi de $0,0187 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$. A discordância entre os valores pode ser atribuída à faixa de concentração escolhida.

O gráfico da Figura 17 descreve a curva na forma linearizada obtida aplicando o modelo de Freundlich para os dados experimentais para o sistema sílica-gel/TAN.

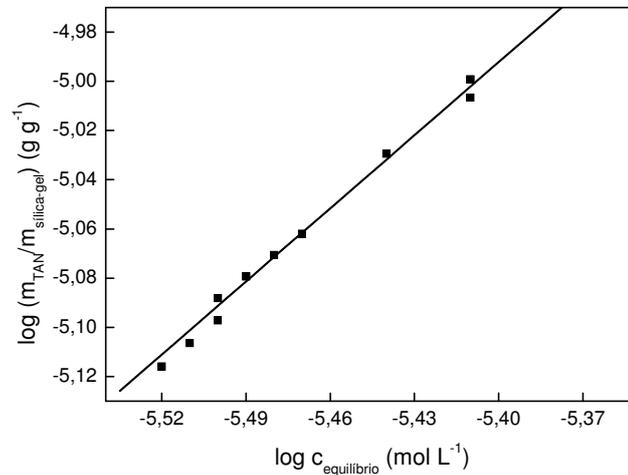


Figura 17: Curva de Freundlich para o sistema sílica-gel/TAN.

De acordo com a equação 4, o ajuste dos pontos experimentais a este modelo forneceu uma reta descrita pela equação 4, com coeficiente de regressão de 0,998. Os coeficientes angular e linear fornecidos pela regressão linear forneceram os parâmetros n e a constante de Freundlich (K_F), respectivamente. O sistema avaliado apresentou n de $1,01 \pm 0,02$ e K_F de $(2,27 \pm 0,59) \text{ g g}^{-1}$. O parâmetro K_F , elevado, evidencia que o adsorbato TAN está fortemente adsorvido na superfície do suporte sólido, sendo necessário um eluente com elevada força de eluição para dessorção. O valor de n próximo a unidade indica que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea.

A curva na forma linearizada do modelo de Dubinin-Radushkevich para o sistema sílica-gel/TAN é apresentada na Figura 18.

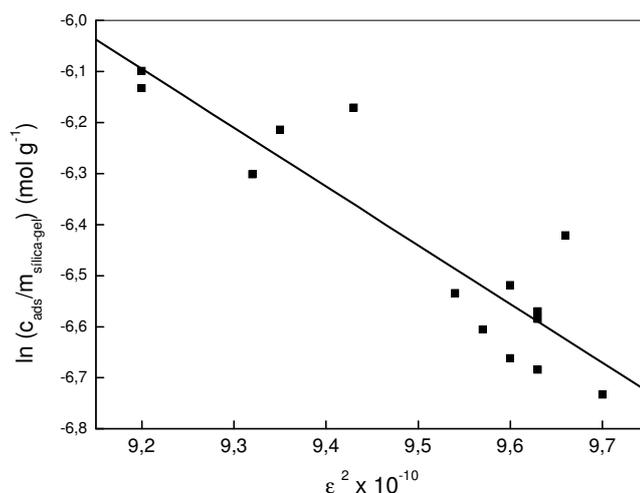


Figura 18: Curva de D-R para o sistema sílica-gel/TAN.

Os dados experimentais de $\ln(c_{\text{ads}}/m_{\text{ads}})$ em função de ϵ^2 da Figura 18 apresentaram baixo coeficiente de correlação, 0,808. Para esse sistema, neste modelo, é possível que a escolha da faixa de concentração experimental não tenha sido adequada. Embora o ajuste ao modelo não tenha sido adequado, os parâmetros desta isoterma foram calculados com os dados obtidos pela regressão linear para uma avaliação qualitativa. A constante de Dubinin-Radushkevich e a energia média de adsorção (equação 7) calculadas foram de $27,5 \text{ mol g}^{-1}$ e $7,07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Não foi possível obter as isotermas de adsorção para o sistema C18/TAN devido a problemas experimentais: dificuldade de filtração do material devido ao pequeno tamanho de partícula; e espalhamento de radiação na medidas espectrofotométricas pelos sólidos em suspensão; adsorção do reagente no material que constitui os filtros (e.g. acetato de celulose), inviabilizando a medida de absorbância na solução; adsorção quantitativa, mesmo com uma massa de $0,0500 \text{ g}$ e concentração de TAN próxima ao limite de solubilidade nas condições de trabalho. Estas dificuldades foram contornadas utilizando um procedimento em fluxo para

avaliação qualitativa do processo de adsorção detalhado no item 3.3.3. Foi utilizada uma solução de TAN, cujo sinal de absorvância inicial foi de 0,896. Esta solução foi bombeada através de uma coluna contendo o adsorvente e a máxima adsorção do adsorbato foi determinada através do volume de solução necessário para que a absorvância da solução após atravessar a coluna fosse igual ao valor inicial. Os resultados obtidos com este procedimento indicaram que a sílica funcionalizada C18 adsorve $1,58 \times 10^{-2}$ g de TAN por grama de adsorvente.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich aplicados aos dados experimentais para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN.

Tabela 6: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN.

ISOTERMA DE LANGMUIR		
Parâmetro	XAD-7	SÍLICA-GEL
$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ (g g ⁻¹)	$(4,05 \pm 0,51) \times 10^{-3}$	$(1,81 \pm 0,08) \times 10^{-2}$
K_L (L g ⁻¹)	$(3,95 \pm 0,32) \times 10^5$	$(2,81 \pm 0,12) \times 10^2$
ISOTERMA DE FREUNDLICH		
K_F (g g ⁻¹)	0,232±0,023	2,27±0,59
n	2,57±0,08	1,01±0,02
ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH		
K_{D-R} (mol g ⁻¹)	0,196±0,011	27,5
E (kJ mol ⁻¹)	13,7	7,07

A rigor, os parâmetros das isotermas dos sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN não podem ser diretamente comparados por se tratarem de materiais de características físico-químicas diferentes. Entretanto, são possíveis algumas considerações qualitativas, que serão apresentadas após os estudos de dessorção (item 4.2).

Ferreira et al.⁴⁵ e Freitas et al.⁷⁹ aplicaram os modelos de Langmuir, Freundlich e D-R para estudar a adsorção da monoetanolamina (MEA) e di-2-piridilcetonasaliciloilhidrazona (DPKSH) em XAD-7, respectivamente. As estruturas químicas destes compostos são mostradas na Figura 19. Os resultados obtidos para o sistema XAD-7/TAN, XAD-7/MEA e XAD-7/DPKSH foram comparados e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para XAD-7/TAN, XAD-7/MEA e XAD-7/DPKSH.

	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
	$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ (g g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	K_F (g g ⁻¹)	n	K_{D-R} (mol g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)
TAN	$4,05 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^5$	0,232	2,57	0,196	13,7
MEA ⁴⁵	$5,18 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^4$	4,41	1,40	0,0840	9,78
DPKSH ⁷⁹	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^2$	0,170	1,3	$6,63 \times 10^{-2}$	9,54

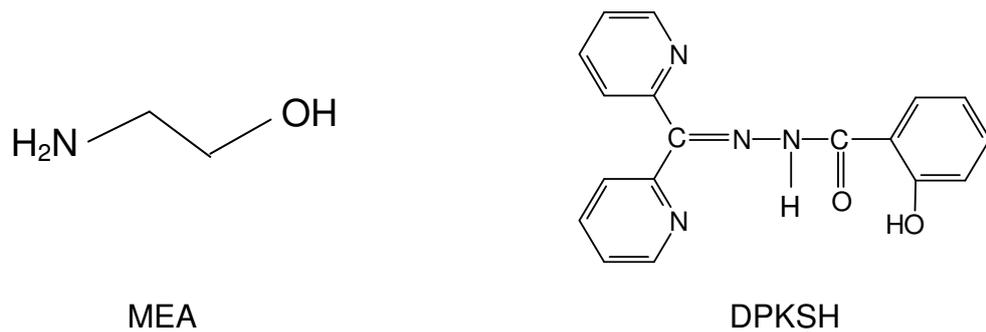


Figura 19: Estruturas químicas da monoetanolamina (MEA) e di-2-piridilcetonasaliciloilhidrazona (DPKSH).

Comparando os sistemas XAD-7/TAN e XAD-7/MEA (Tabela 7) em relação ao modelo de Langmuir, o sistema XAD-7/TAN apresenta a constante (K_L) mais elevada. Esta constante está relacionada a fatores físicos, químicos e energéticos do adsorvente e adsorbato que envolvem o processo de adsorção. A formação da monocamada no equilíbrio, avaliada pela massa máxima de TAN adsorvida por grama de adsorvente é menor para XAD-7/TAN em relação ao sistema XAD-7/MEA. O sistema XAD-7/DPKSH apresentou maior $m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ dentre os três sistemas indicando que uma quantidade maior de DPKSH compõe a monocamada na superfície do adsorvente. Para os três sistemas, n foi maior que 1, indicando a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção do adsorvente frente ao adsorbato. Esta evidência é concordante pois se trata do mesmo adsorvente (XAD-7). Entretanto, deve-se ressaltar que o parâmetro n não representa um valor quantitativo, mas uma indicação qualitativa de heterogeneidade energética. A força de contato, avaliada pela constante de Freundlich (K_F), foi maior para o sistema XAD-7/MEA em relação à XAD-7/TAN, ou seja, a MEA deve ser aparentemente mais fortemente adsorvida em XAD-7. Para o sistema XAD-7/DPKSH, o parâmetro K_F estimado pelo modelo de Freundlich apresentou o menor valor em relação aos sistemas XAD-7/TAN e XAD-7/MEA, provavelmente, devido ao elevado impedimento

estérico da espécie constituída por 3 anéis aromáticos. Para os três sistemas, a natureza da adsorção é física ($E < 25 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.2 Estudos de dessorção

Estudos de dessorção do complexante foram realizados para os adsorventes XAD-7, sílica-gel e sílica funcionalizada C18 modificados com o TAN. Neste experimento, foi avaliada a dessorção do TAN da fase sólida em 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ e 0,1 mol L⁻¹ tampão hexamina, empregando 1 hora de tempo de contato. O procedimento foi avaliado para as soluções que provavelmente seriam utilizadas nas etapas de pré-concentração dos metais na fase sólida (tampão hexamina) e de eluição dos íons metálicos complexados com o TAN (HNO₃). Espectros de absorção molecular foram obtidos para soluções de TAN preparadas nos diferentes meios (Figura 20). Para determinar a quantidade de TAN dessorvida, medidas espectrofotométricas foram realizadas para soluções preparadas em 0,1 mol L⁻¹, tampão hexamina (pH 6,5), 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ e 0,5 mol L⁻¹ HNO₃. Os estudos de dessorção também visaram escolher o material mais adequado para emprego no procedimento de pré-concentração em fluxo. Os procedimentos experimentais estão descritos no item 3.3.2 e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

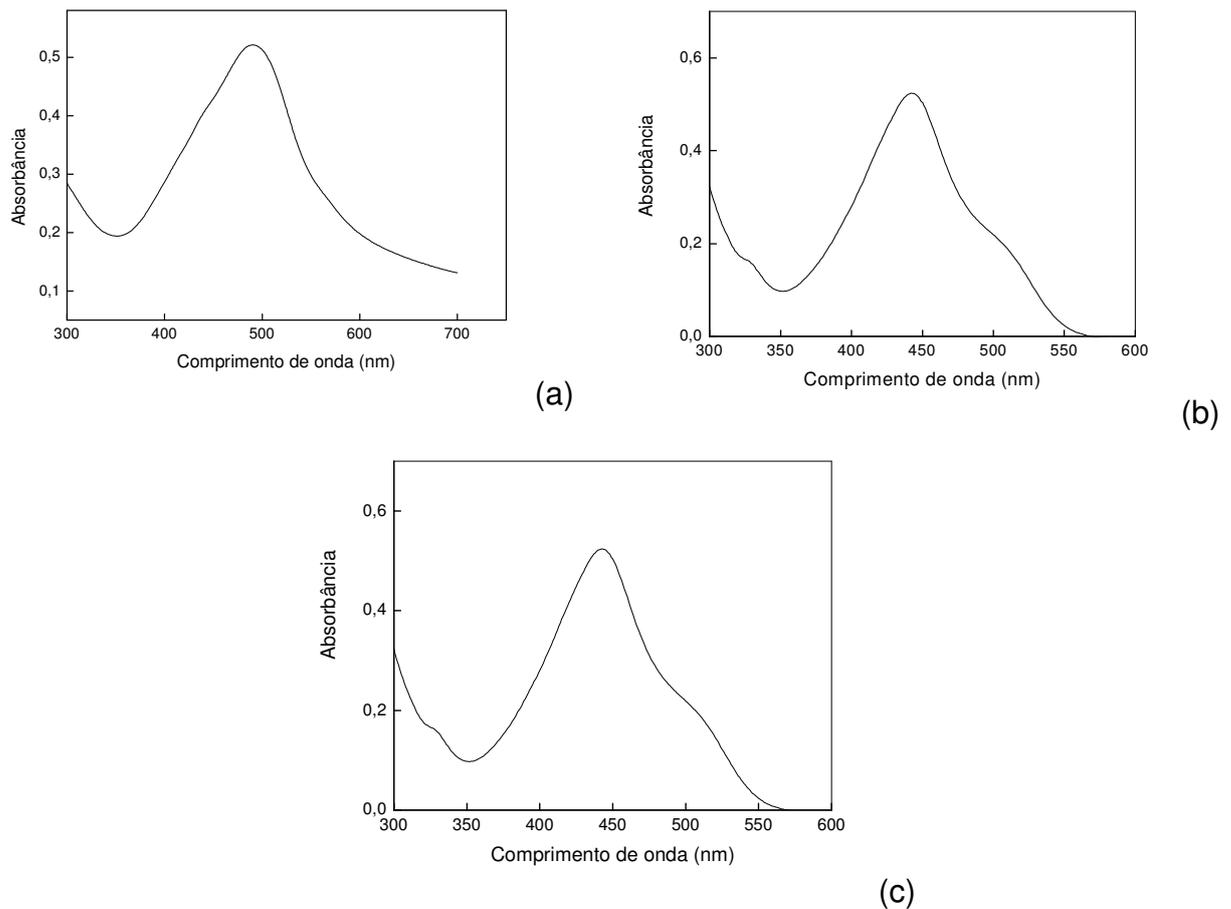


Figura 20: Espectros de absorção molecular do TAN: (a) tampão hexamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5; (b) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 8: Massa de TAN dessorvida dos materiais modificados.

Solução	XAD-7	SÍLICA-GEL	C18
	$(m_{\text{TAN dessorv}}/m_{\text{ads}}) (\text{g g}^{-1})$	$(m_{\text{TAN dessorv}}/m_{\text{ads}}) (\text{g g}^{-1})$	$(m_{\text{TAN dessorv}}/m_{\text{ads}}) (\text{g g}^{-1})$
$0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$	$3,83 \times 10^{-6}$	$3,88 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$
$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$	$5,21 \times 10^{-5}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-4}$
$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ hexamina, pH 6,5	$2,17 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$

Os dados apresentados indicam que a maior lixiviação de TAN ocorreu para HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, seguido de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e do tampão hexamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento do TAN está diretamente associado ao equilíbrio ácido-base

envolvido, pois mudanças de pH ocasionam deslocamentos do equilíbrio ácido-base da espécie levando-a para a forma protonada ou desprotonada (Figuras 9 e 10). Em meio ácido, o TAN ($pK_a = 2,37$) é mais solúvel em água, devido à formação de uma espécie carregada positivamente. Em pH 6,5, condição experimental adotada para o tampão hexamina, a massa de TAN desorvida para os três materiais é menor. Nesta condição específica, o adsorbato está na forma neutra sendo, portanto, praticamente insolúvel em fase aquosa.

Os resultados obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich também poderiam ser utilizados para seleção dos adsorventes, porém nos três materiais ocorre adsorção física. É relatado na literatura que adsorbatos que se ligam quimicamente à superfície do material apresentam menor tendência à lixiviação durante a etapa de eluição.⁸⁰ Pelo modelo de Freundlich, foi possível avaliar a força de contato (K_F) entre adsorvente/adsorbato. O parâmetro K_F foi estimado em 2,27 e 0,232, para os adsorventes sílica-gel e XAD-7, respectivamente. Os resultados de isotermas de adsorção foram concordantes com os obtidos na avaliação da desorção para XAD-7 e sílica-gel (Tabela 8). Nas mesmas condições experimentais (pH 6,5), o material de maior K_F (sílica-gel) apresentou menor lixiviação ($1,26 \times 10^{-5} \text{ g g}^{-1}$) em relação à XAD-7 ($2,17 \times 10^{-5} \text{ g g}^{-1}$). De acordo com o modelo de Langmuir, o adsorvente sílica-gel apresenta, em pH 6,5, massa de TAN adsorvida ($1,81 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$) cerca de 4,5 vezes maior em relação à XAD-7 ($4,05 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$). Entretanto, os estudos de desorção efetuados em meio ácidos (condição diferente da empregada nos estudos de adsorção) indicaram que a massa de TAN é lixiviada é pelo menos 10 vezes maior para a sílica gel. Em sistemas de separação e pré-concentração em fluxo, é desejável que vários ciclos de pré-concentração sejam efetuados sem a necessidade de re-imobilização do complexante na fase sólida. Desta forma, XAD-7

é o adsorvente mais adequado para a imobilização do TAN visando emprego em condições ácidas, por apresentar menor lixiviação do reagente.

4.3 Cinética de adsorção

Visando obter informações sobre o mecanismo de adsorção para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN, foram aplicados os modelos de Langergren (pseudo-primeira ordem) e de pseudo-segunda ordem (item 1.2.2) aos dados experimentais. Os resultados foram obtidos com soluções em diferentes concentrações iniciais de TAN, fixando-se a massa de adsorvente e variando o tempo de contato.

4.3.1 Sistema sílica-gel/TAN

O gráfico da Figura 21 apresenta as curvas experimentais de variação da massa de TAN adsorvida em função do tempo para diferentes concentrações iniciais. Os resultados do modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema sílica-gel/TAN estão apresentados na Figura 22.

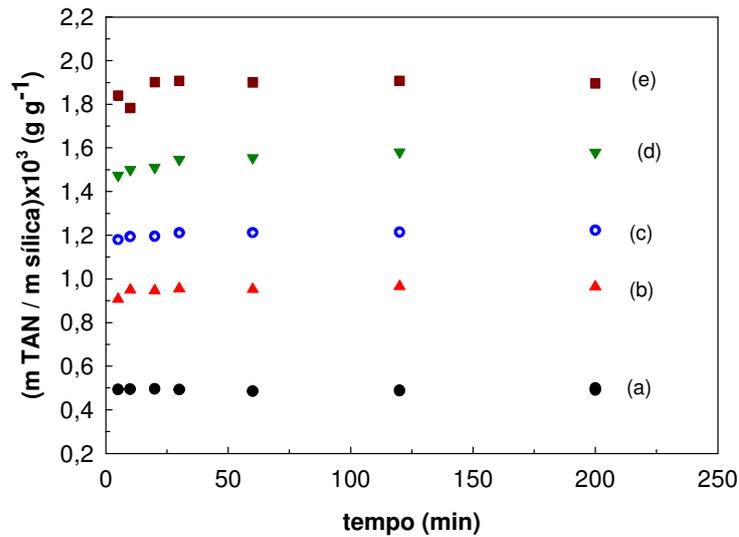
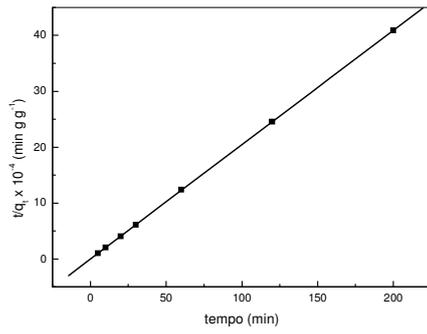
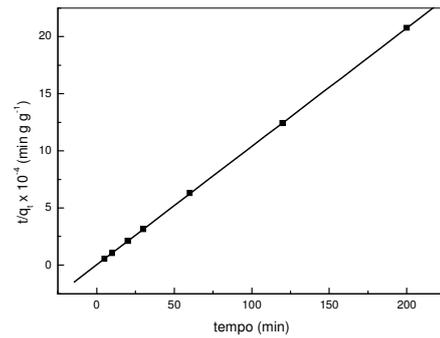


Figura 21: Curva experimental da variação da massa de TAN adsorvida por grama de adsorvente (sílica gel) em função do tempo. Concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$ e (e) $8,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ TAN.

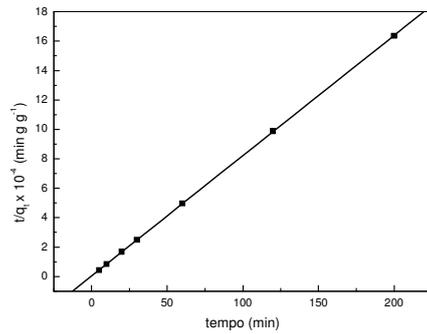
A construção de gráficos de t/q_t em função de t forneceu relações lineares ($r = 0,999$) para todas as concentrações de adsorbato avaliadas. A partir dos parâmetros obtidos pela regressão linear, a constante cinética (k_2) e a quantidade de TAN adsorvida foram calculadas pelos coeficientes angular e linear, respectivamente. Os valores experimentais das massas máximas adsorvidas foram obtidos das curvas da Figura 21. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.



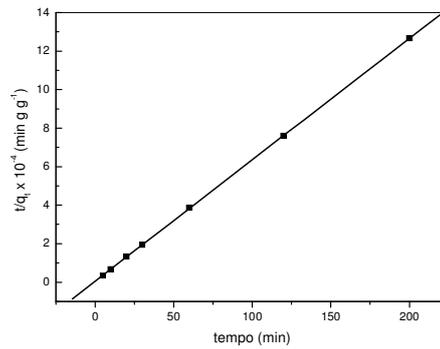
(a)



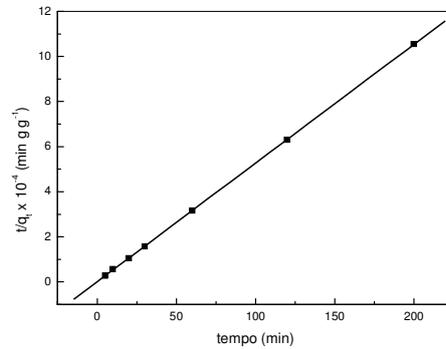
(b)



(c)



(d)



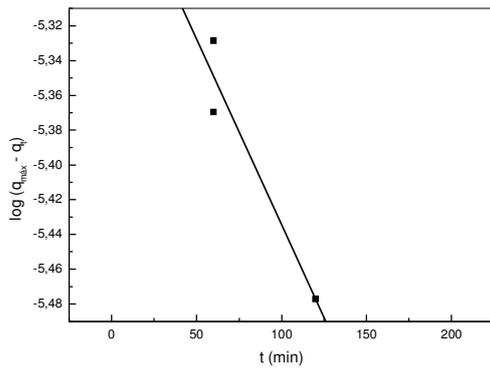
(e)

Figura 22: Modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema sílica-gel/TAN, nas concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$, (e) $8,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ TAN

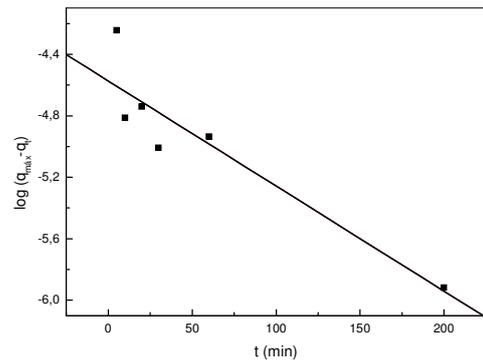
Tabela 9: Resultados experimentais obtidos através do modelo de pseudo-segunda ordem o sistema sílica-gel/TAN.

$C_{TAN} \times 10^5$ (mol L ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	$m_{máx}^{ads}_{calc}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	$m_{máx}^{ads}_{exp}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	r
2,00	8,02	0,493	0,494	0,999
4,00	2,97	0,963	0,965	0,999
5,02	2,11	1,22	1,21	0,999
6,47	0,881	1,59	1,58	0,999
8,00	5,24	1,90	1,90	0,999

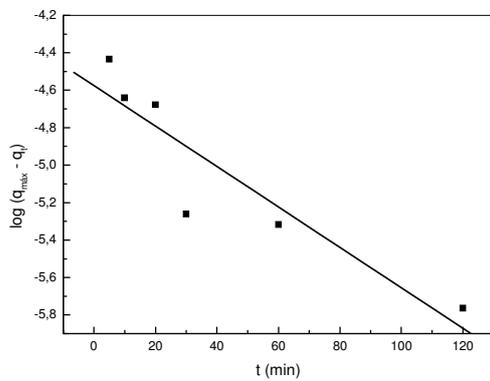
O ajuste dos dados experimentais ao modelo (coeficientes de regressão linear próximo da unidade) e a concordância entre a $m_{máx}^{ads}$ calculada e experimental indicam que a adsorção ocorre via mecanismo de pseudo-segunda ordem. O mecanismo de segunda ordem indica que o adsorbato (TAN) liga-se a dois sítios ativos da superfície do adsorvente (sílica-gel). Visando confirmar esta observação experimental, os dados foram também aplicados ao modelo de pseudo-primeira ordem. Os gráficos resultantes estão apresentados na Figura 23.



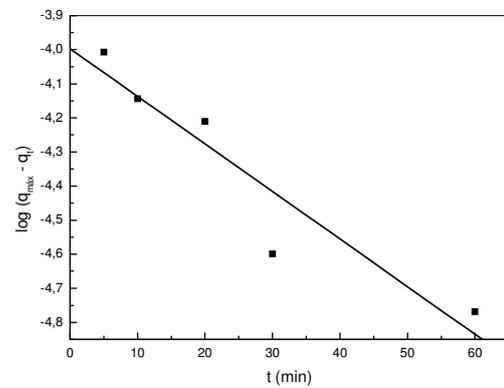
(a)



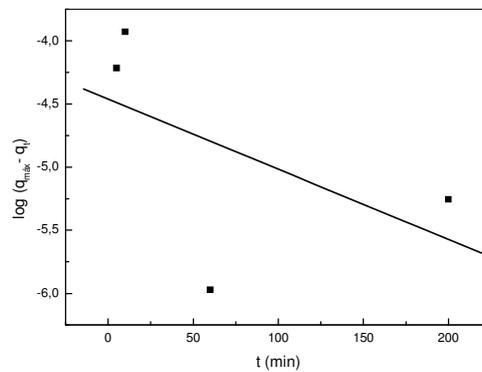
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 23: Modelo de pseudo-primeira ordem para o sistema sílica-gel/TAN, nas concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$ e (e) $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ TAN.

A construção de gráficos de $\log(q_{\max} - q_t)$ em função de t não demonstrou um ajuste linear dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem. Este comportamento é observado em toda a faixa de tempo de contato e concentrações

iniciais estudadas. A baixa correlação dos dados experimentais ao modelo indica que o adsorbato não adsorve na superfície do adsorvente ocupando apenas um sítio ativo e confirma que o processo de adsorção segue um mecanismo de pseudo-segunda ordem.

4.3.2 Sistema XAD-7/TAN

O gráfico da Figura 24 apresenta as curvas experimentais de variação da massa de TAN adsorvida em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de adsorbato. Os resultados do modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema XAD-7/TAN estão apresentados na Figura 25.

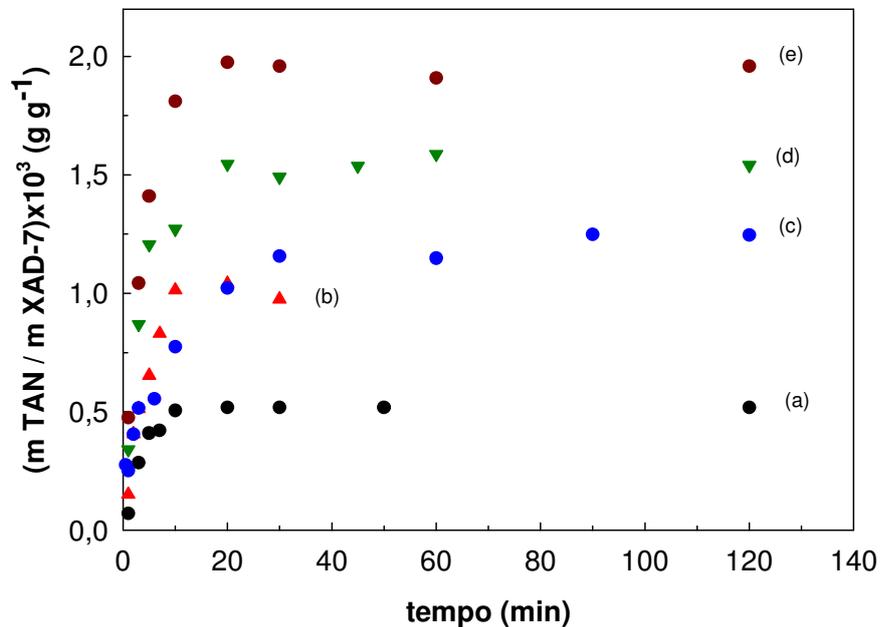
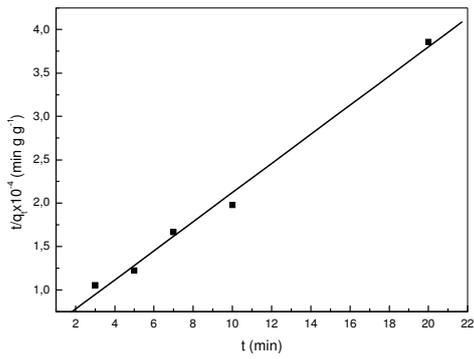
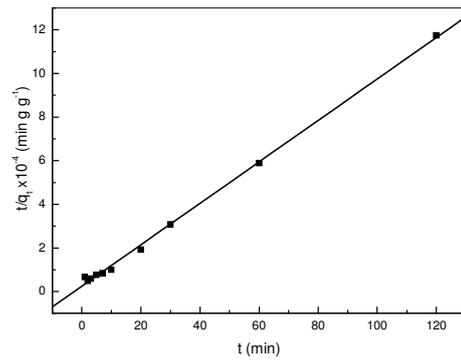


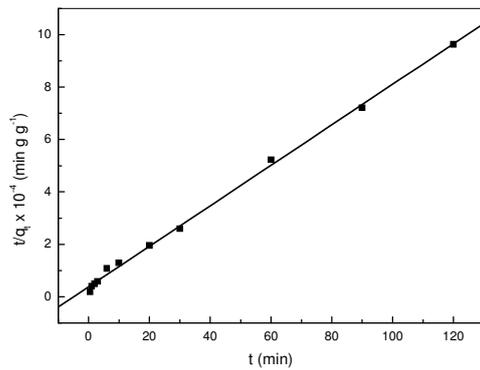
Figura 24: Curvas experimentais da variação da massa de TAN adsorvida por grama de adsorvente (XAD-7) em função do tempo. Concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$ e (e) $8,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ TAN.



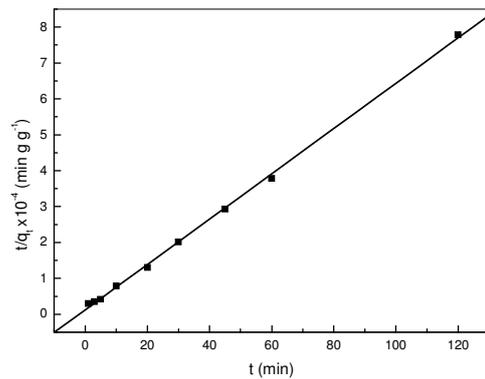
(a)



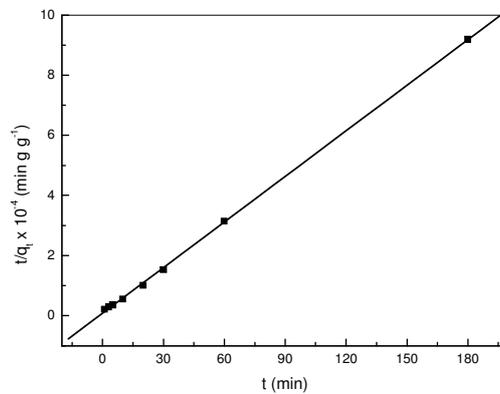
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 25: Modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema XAD-7/TAN. Concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$ e (e) $8,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ TAN.

A construção de um gráfico de t/q_t em função de t forneceu uma relação linear ($r > 0,996$) para todas as concentrações de adsorbato e tempos de contato estudados. O cálculo da constante cinética (k_2) e da quantidade de TAN adsorvida foi possível a partir dos parâmetros da regressão linear, coeficientes angular e linear,

respectivamente. Os valores experimentais das massas máximas adsorvidas foram obtidos das curvas da Figura 24. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

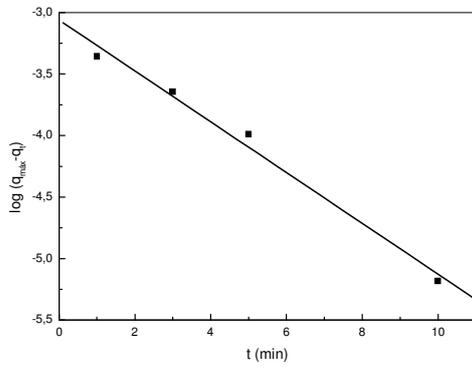
Tabela 10: Resultados experimentais para o modelo de pseudo-segunda ordem para o sistema XAD-7/TAN.

C_{TAN} $\times 10^5$ (mol L ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}_{\text{calc}}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	$m_{\text{máx}}^{\text{ads}}_{\text{exp}}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	r
2,00	6,35	0,596	0,518	0,996
4,00	4,48	1,05	1,01	0,999
5,02	1,56	1,29	1,25	0,998
6,47	3,36	1,59	1,56	0,999
8,00	3,06	1,98	1,96	0,999

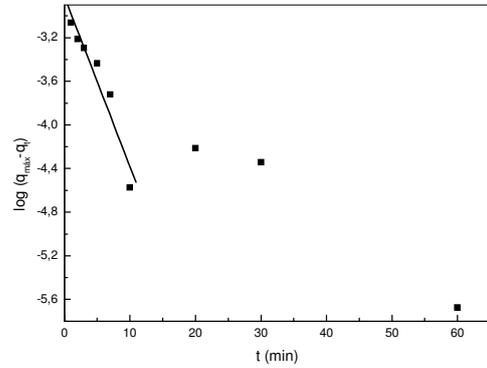
Os valores dos coeficientes de regressão linear e a proximidade dos valores de $m_{\text{máx}}^{\text{ads}}$ calculada e experimental indicam que o sistema segue o mecanismo de pseudo-segunda ordem. No caso da concentração inicial mais baixa utilizada, $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, o grande número de sítios disponíveis favorece a adsorção e, conseqüentemente, k_2 apresenta um valor elevado. A massa máxima adsorvida calculada aumentou em função da concentração inicial de TAN e os valores foram concordantes com aqueles obtidos experimentalmente. O modelo pode ser satisfatoriamente aplicado para calcular a quantidade de massa adsorvida no equilíbrio. No caso dos valores de k_2 , observa-se uma variação irregular mas, com o aumento da concentração inicial de TAN utilizada, k_2 tende a um valor constante, independente da concentração inicial.

Os dados experimentais para as concentrações iniciais do adsorbato também foram aplicados modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 26). A regressão linear

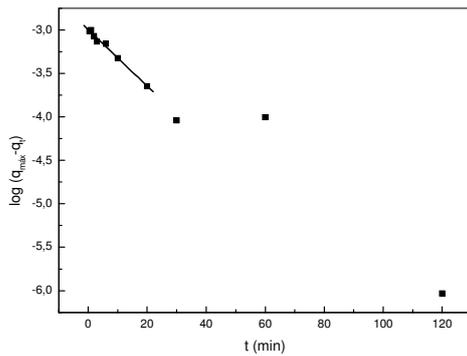
dos dados obtidos experimentalmente, considerando o modelo de pseudo-primeira ordem, forneceu os resultados apresentados na Tabela 11.



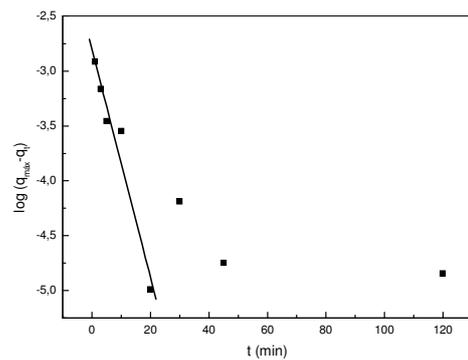
(a)



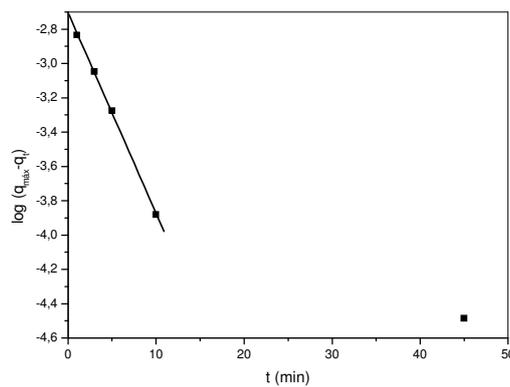
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 26: Modelo de pseudo-primeira ordem para o sistema XAD-7/TAN, nas concentrações: (a) $2,00 \times 10^{-5}$, (b) $4,00 \times 10^{-5}$, (c) $5,02 \times 10^{-5}$, (d) $6,47 \times 10^{-5}$ e (e) $8,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ TAN.

A Figura 26 torna evidente uma variação linear de $\log (q_{m\acute{a}x}-q_t)$ em função do tempo, na região inicial do estudo cinético (tempos inferiores a 10 minutos), indicando que o sistema XAD-7/TAN segue o mecanismo de pseudo-primeira ordem nestas condições. Neste intervalo de tempos de contato, o adsorbato liga-se à superfície ocupando apenas um sítio de adsorção. Os resultados calculados para a massa máxima adsorvida também se aproximam dos obtidos experimentalmente (Tabela 11).

Tabela 11: Resultados experimentais para o modelo de pseudo-primeira ordem para 10 minutos de tempo de contato.

C_{TAN} $\times 10^5$ (mol L ⁻¹)	k_1 (g g ⁻¹ min ⁻¹)	$m_{m\acute{a}x}^{ads}_{calc}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	$m_{m\acute{a}x}^{ads}_{exp}$ $\times 10^3$ (g g ⁻¹)	r
2,00	0,475	0,875	0,521	0,951
4,00	0,359	1,51	1,02	0,961
5,02	0,0748	1,01	1,25	0,994
6,47	0,239	1,12	1,56	0,976
8,00	0,269	1,98	1,98	0,999

4.4 Otimização das condições de atomização de cobre, níquel e cádmio

Procedeu-se inicialmente à otimização das condições de operação do espectrômetro de absorção atômica, embora estas condições já estejam bem estabelecidas na literatura (item 3.3.1). Nestes experimentos, foram avaliados os efeitos da vazão de acetileno, altura de observação e taxa de aspiração com soluções contendo 10 mg L⁻¹ de Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Os resultados estão apresentados nas Figuras 27 a 29.

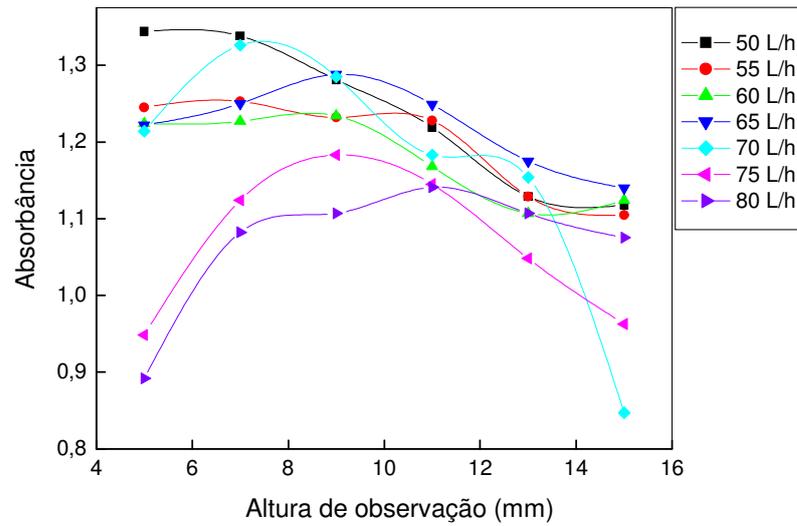


Figura 27: Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Cu(II) em diferentes vazões de acetileno. Vazão de ar de 430 L h^{-1} .

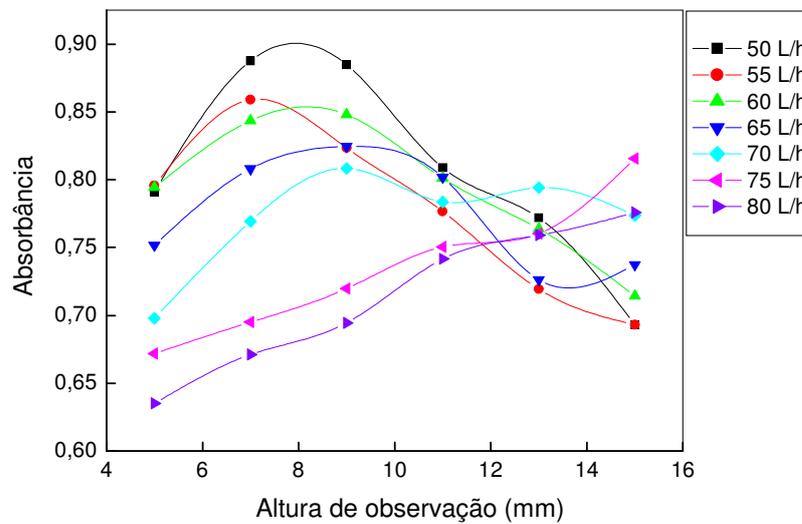


Figura 28: Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Ni(II) em diferentes vazões de acetileno. Vazão de ar de 430 L h^{-1} .

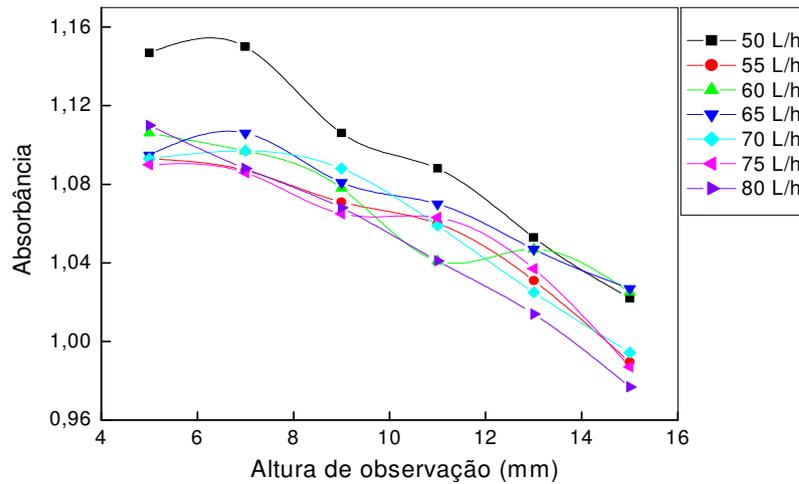


Figura 29: Efeito da altura de observação sobre a absorbância de Cd(II) em diferentes vazões de acetileno. Vazão de ar de 430 L h^{-1} .

A partir dos gráficos das Figuras 27 a 29, observou-se que os metais Cu(II), Ni(II) e Cd(II) tem a atomização favorecida em chama oxidante. Isto evidencia que os precursores atômicos destes elementos são óxidos. O esquema da Figura 30 apresenta a distribuição de átomos de cobre em chama ar/acetileno em condições oxidante (chama pobre) e redutora (chama rica).⁸¹ Os átomos de cobre encontram-se extensamente distribuídos na chama evidenciando pouca dependência da condição da chama e altura de observação. Em alturas de observação maiores, uma diminuição do número de átomos de cobre é observada, devido aos lentos processos de recombinação e/ou diluição dos átomos na chama. Neste mesmo experimento (Figuras 27 a 29), foi possível selecionar a altura de observação ótima para determinação destes elementos. Dessa forma, para os três elementos a vazão de acetileno e altura de observação foram fixadas em 50 L h^{-1} e 7 mm, respectivamente. Houve concordância dessas informações com as recomendadas pelo fabricante.

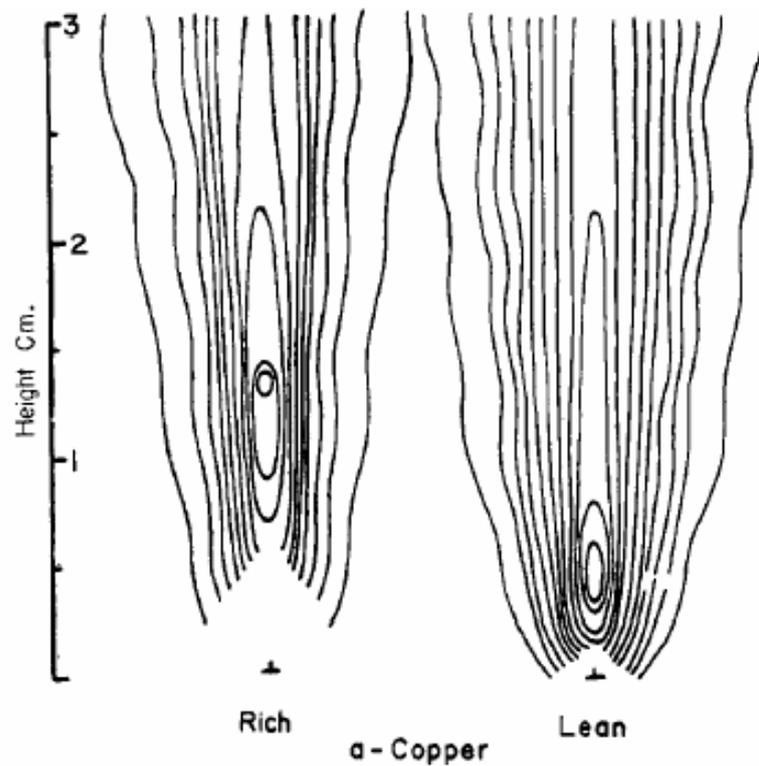


Figura 30: Distribuição de átomos de Cu(II) em chama ar/acetileno em condições redutoras e oxidante. Adaptada da referência 80.

O efeito da taxa de aspiração foi avaliado com as soluções de referência de Cu(II), Ni(II) e Cd(II), Figura 31. Para a introdução direta das soluções, não foi observada significativa variação dos sinais analíticos com a da taxa de aspiração. Entretanto, para o acoplamento com sistemas de análises em fluxo, é desejável que a taxa de aspiração seja ligeiramente inferior à vazão de introdução das soluções por meio da bomba peristáltica. Desta forma, a introdução da solução no nebulizador não é governada pelo efeito Venturi, minimizando interferências no transporte causadas pelas diferenças de viscosidade das soluções.

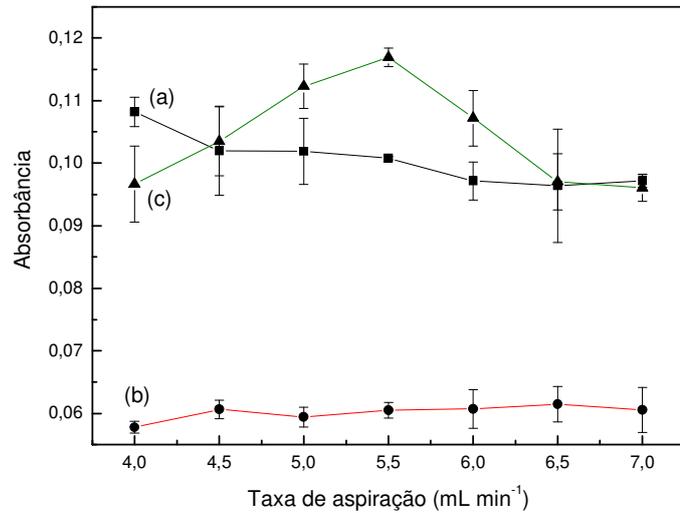


Figura 31: Variação da absorvância em função da taxa de aspiração para: (a) Ni(II), (b) Cd(II) e (c) Cu(II).

A presença de efeitos de matriz na determinação dos íons metálicos em concentrado polieletrólítico para hemodiálise (item 3.2) foi avaliada utilizando as condições de operação do espectrômetro de absorção atômica otimizadas nos experimentos anteriores. É considerado que há efeito de matriz se a razão entre os coeficientes angulares das curvas obtidas em meio de água e dos concentrados for diferente de 1. Foram obtidas curvas analíticas em meio de água e do concentrado I (Figuras 32 a 34) e concentrado II (Figuras 35 a 37).

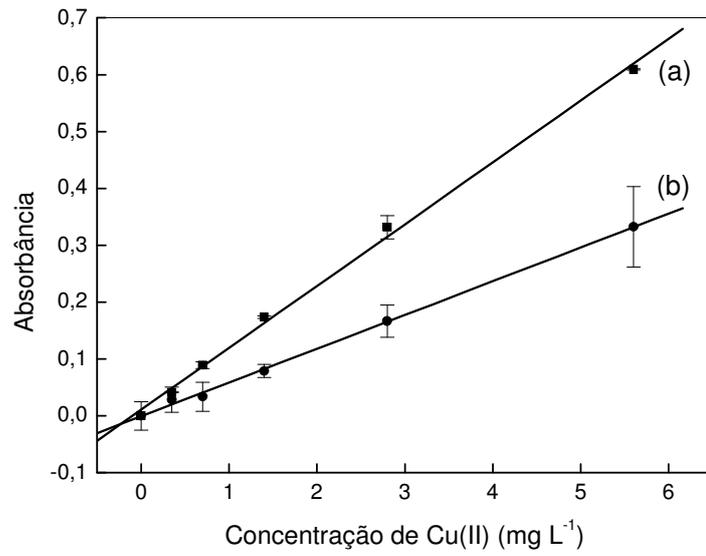


Figura 32: Curvas de absorvância em função da concentração de Cu(II) em: (a) água e (b) concentrado I.

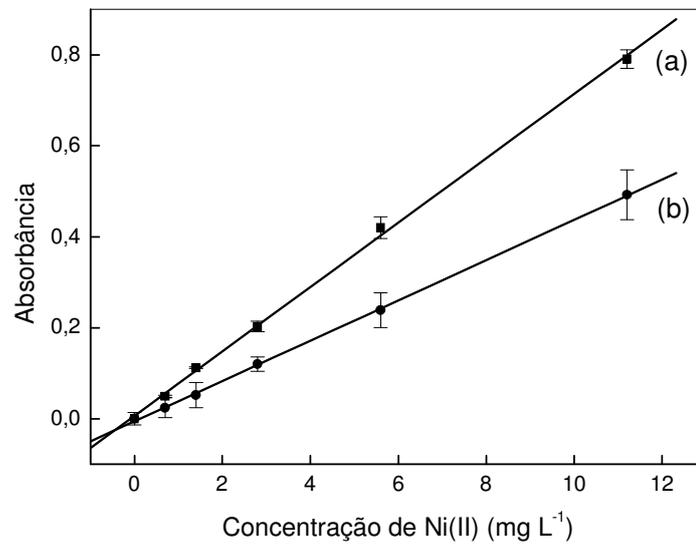


Figura 33: Curvas de absorvância em função da concentração de Ni(II) em: (a) água e (b) concentrado I.

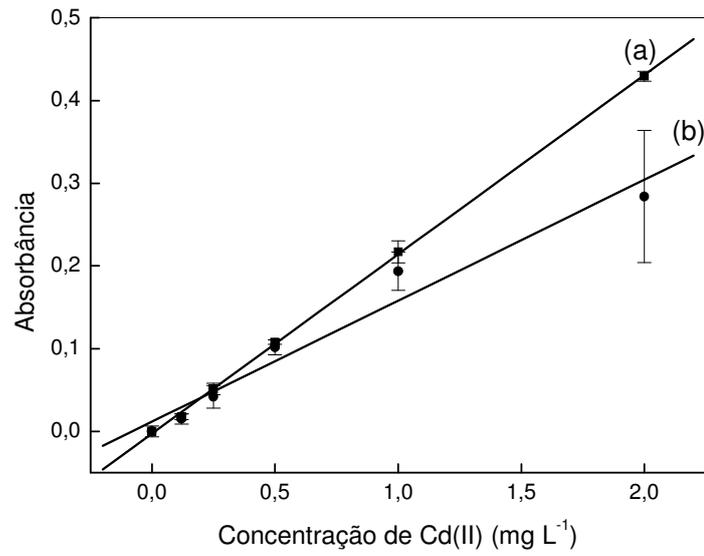


Figura 34: Curvas de absorvância em função da concentração de Cd(II) em: (a) água e (b) concentrado I.

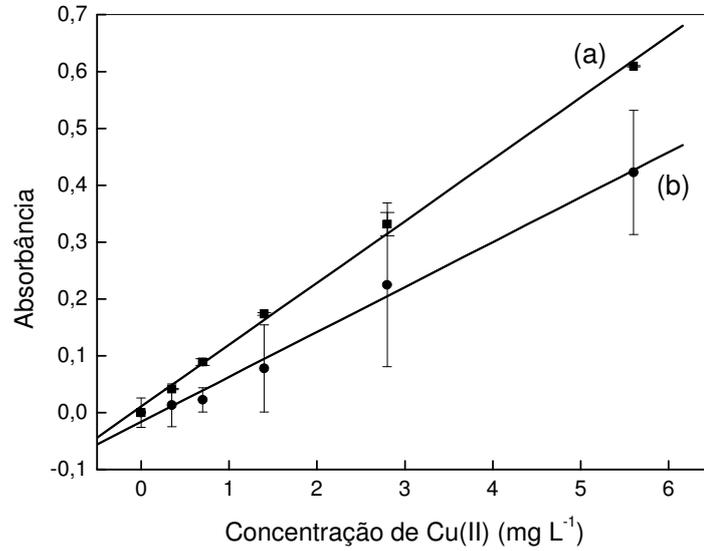


Figura 35: Curvas de absorvância em função da concentração de Cu(II) em: (a) água e (b) concentrado II.

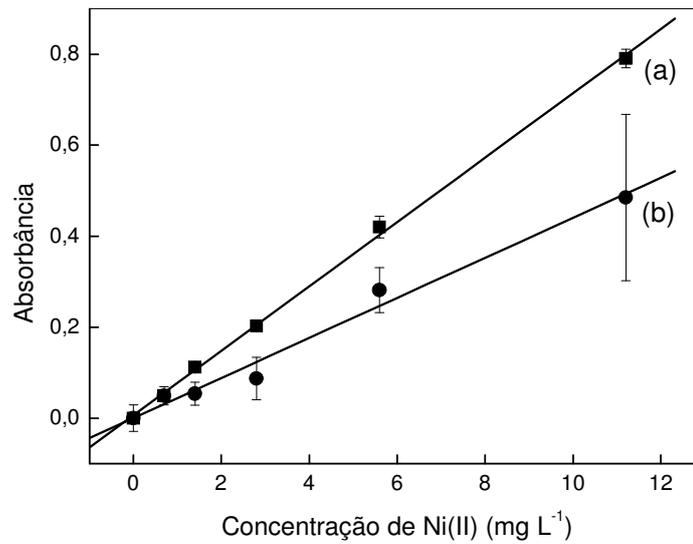


Figura 36: Curvas de absorvância em função da concentração de Ni(II) em: (a) água e (b) concentrado II.

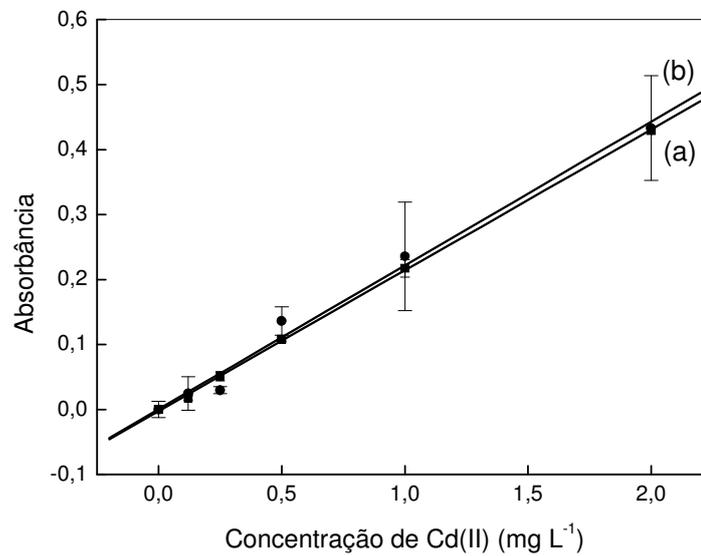


Figura 37: Curvas de absorvância em função da concentração de Cd(II) em: (a) água e (b) concentrado II.

Na Tabela 12, estão apresentados os parâmetros da regressão linear das curvas mostradas nas Figuras 32 a 37. As razões entre os coeficientes angulares

das curvas obtidas na presença e ausência da amostra são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 12: Coeficientes da regressão linear das curvas obtidas em diferentes meios ($A = mc + b$).

meio	Cu(II)			Ni(II)			Cd(II)		
	m (L mg ⁻¹)	b	r	m (L mg ⁻¹)	b	r	m (L mg ⁻¹)	b	r
água	0,108	0,0109	0,997	0,0708	0,0067	0,999	0,216	-0,0026	0,999
C I*	0,059	-0,0006	0,998	0,0443	-0,0055	0,999	0,146	-0,0116	0,962
C II*	0,079	-0,0161	0,991	0,0440	-0,0002	0,982	0,221	0,0005	0,988

* Concentrados polieletrólíticos para hemodiálise I e II, respectivamente

Tabela 13: Razão entre os coeficientes angulares das curvas obtidas para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) na presença e ausência dos concentrados para hemodiálise.

Analitos	Concentrado I	Concentrado II
Cu(II)	0,546	0,727
Ni(II)	0,626	0,621
Cd(II)	0,676	1,02

As razões entre os coeficientes angulares diferentes de 1 (Tabela 13) indicam efeitos de matriz, ou seja, as análises pela aspiração direta dos analitos presentes nos concentrados não poderiam ser efetuadas pela comparação com uma curva de calibração obtida com soluções preparadas somente em água. Exceção deve ser feita à determinação de Cd(II) no concentrado II, no qual o efeito de matriz não foi verificado (Figura 37, razão dos coeficientes angulares = 1,02). A primeira hipótese

para justificar estes resultados, seria o efeito dos componentes da matriz, altamente iônica e viscosa, no processo de nebulização da amostra. A introdução da amostra através de uma bomba peristáltica operando com vazões ligeiramente superiores à aspiração pelo efeito Venturi poderia ser uma alternativa para minimizar este efeito. Entretanto, também deve ser considerado um efeito sobre a atomização, o que justificam os resultados observados para Cu(II) e Ni(II) no concentrado II, frente ao resultado obtido para Cd(II). Provavelmente, o componente orgânico (glicose) também deve interferir na atomização dos elementos. Diferentemente do cobre e níquel, somente para cádmio no concentrado II a calibração poderia ser efetuada em solução aquosa, com composição salina diferente das amostras.

O efeito de matriz foi também avaliado para a determinação de Cu(II) em amostra de água de mar (soluções descritas no item 3.2). O resultado está apresentado no gráfico da Figura 38.

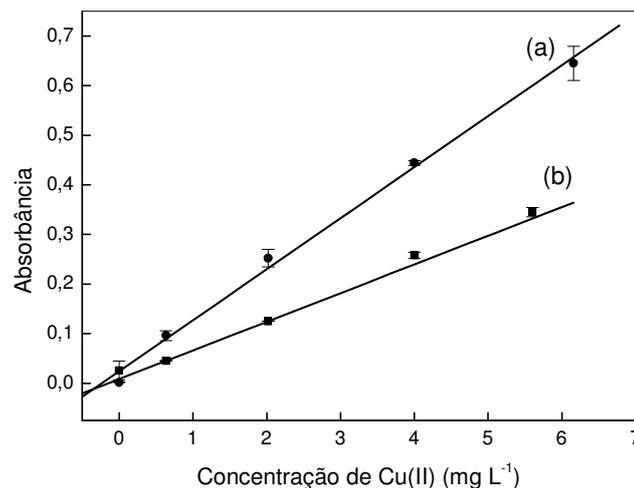


Figura 38: Curvas de absorvância em função da concentração de Cu(II) em: (a) água e (b) água de mar.

As curvas analíticas (Figura 38) apresentaram coeficientes de regressão de 0,997 e 0,999 e equações descritas por $A = (0,0243 \pm 0,0135) + (0,1030 \pm 0,0040)c$ e $A = (0,0086 \pm 0,0007) + (0,0577 \pm 0,0003)c$ para soluções preparadas na ausência e presença da água de mar, respectivamente. A razão entre os coeficientes angulares forneceu um valor de 0,56, indicando a presença de efeitos de matriz.

Apesar dos efeitos de matriz serem superados empregando estratégias como a compatibilização de matriz ou o método das adições de analito, um procedimento de separação e pré-concentração é uma alternativa mais viável devido à baixa concentração dos analitos esperada nas amostras.

4.5 Sistemas de análises em fluxo para separação e pré-concentração

4.5.1 Avaliação das variáveis relacionadas à pré-concentração

Com respeito ao sistema de análises em fluxo para separação e pré-concentração, foi avaliado inicialmente o efeito da concentração de HNO_3 na eluição dos analitos (item 3.3.4). Utilizando o módulo de análises esquematizado no item 3.3.3, soluções de HNO_3 com concentrações entre 0,05 e 0,5 mol L^{-1} foram bombeadas a uma vazão de 6,2 mL min^{-1} . Os resultados estão apresentados na Figura 39.

O meio ácido favorece a liberação dos metais complexados com TAN. Os resultados (Figura 39) para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) mostram um aumento da absorvância até a concentração de 0,2 mol L^{-1} e uma ligeira diminuição do sinal analítico para a concentração de 0,5 mol L^{-1} . O aumento da concentração de ácido eleva a taxa com que ocorre a eluição. Em concentrações maiores, a maior quantidade de íons H^+ disponíveis na solução favorece a protonação do ligante e a liberação dos metais complexados com o TAN. Entretanto, elevadas concentrações

de ácido devem ser evitadas para minimizar a dessorção do complexante da fase sólida (Tabela 8). Por outro lado, em baixas concentrações de ácido, um volume maior de solução é requerido para a eluição, resultando em maior dispersão do analito na zona de amostra. Considerando esses fatores, a concentração de eluente foi fixada em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para os procedimentos posteriores.

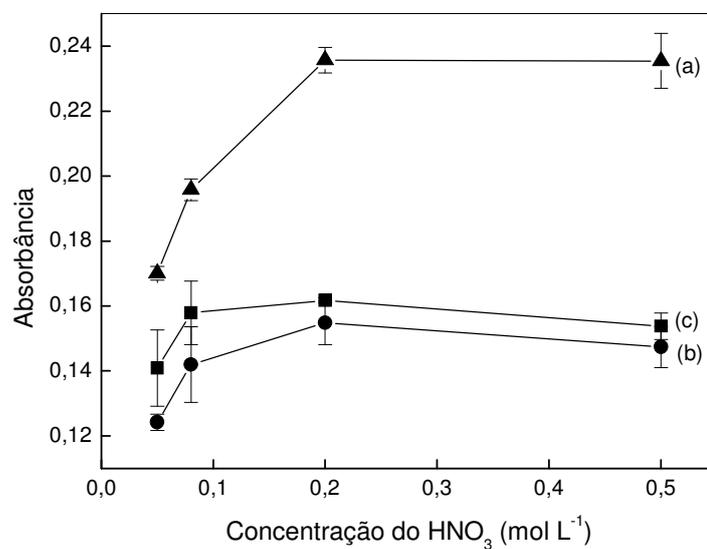


Figura 39: Efeito da concentração de eluente sobre o sinal analítico para: (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II).

O efeito da vazão do eluente foi investigado entre $2,6$ e 10 mL min^{-1} . Os resultados para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Efeito da vazão do eluente para Cu(II), Ni(II) e Cd(II).

vazão (mL min^{-1})	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
2,6	0,1854	0,0930	0,1194
6,2	0,2332	0,1482	0,1608
10	0,2505	0,1862	0,1890

Os resultados apresentados (Tabela 14) indicam que o sinal analítico é dependente da vazão do eluente, parâmetro relacionado à taxa de dessorção do analito e dispersão. A Figura 40 apresenta os registros de sinais transientes em diferentes vazões para Cd(II), empregando $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ como eluente. O aumento do sinal analítico com a vazão é uma evidência de que a cinética de dessorção das espécies é rápida. Com o aumento da vazão, os sinais transientes tornam-se mais altos e estreitos (Figura 40). Esta característica é importante, porque permite que as espécies sejam eluídas quantitativamente, regenerando a fase sólida e evitando efeitos de memória para o ciclo seguinte. A fim de evitar excessivo aumento da impedância hidrodinâmica, foi escolhida vazão de eluente de $6,2 \text{ mL min}^{-1}$.

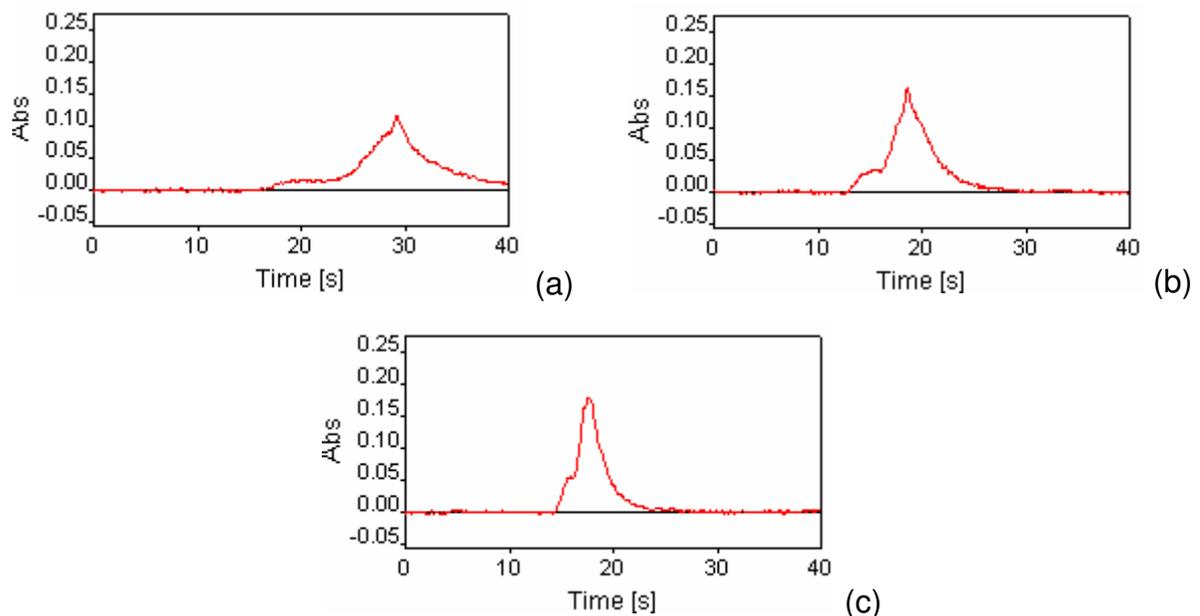


Figura 40: Registros dos sinais transientes para Cd(II) empregando vazões de: (a) 2,6; (b) 6,2; (c) 10 mL min^{-1} .

O efeito da acidez na retenção dos metais durante a etapa de pré-concentração foi avaliado utilizando tampões hexamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (item 3.3.4). Os resultados estão apresentados na Figura 41.

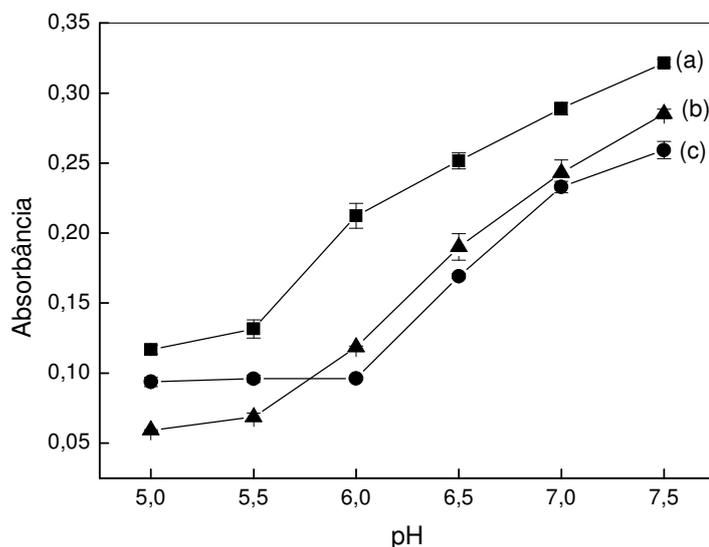


Figura 41: Efeito da acidez sobre o sinal analítico de (a) Cu(II), (b) Cd(II) e (c) Ni(II).

Os resultados apresentados (Figura 41) mostram um aumento da capacidade de retenção dos metais com o pH. O aumento do pH favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos complexos com TAN. Supondo que na fase sólida seja formado um complexo de estequiometria 1:1, o processo pode ser representado pelo equilíbrio:



Entretanto, apesar da condição de pH ser favorável à formação dos complexos, aspectos cinéticos também devem ser considerados, visto que o tempo de contato entre os analitos e a fase sólida é limitado. Não foram avaliados intervalos de pH acima ou abaixo da faixa investigada pois, de acordo com os equilíbrios ácido-base

do TAN (Figura 9), a formação da espécie na forma protonada e/ou ionizada aumentaria a solubilidade do reagente na solução, favorecendo a lixiviação deste da fase sólida. O pH na etapa de retenção foi fixado em 7,5 para os três íons metálicos.

A avaliação do efeito da vazão da amostra foi efetuada em experimentos onde o volume de amostra ou o tempo de pré-concentração permaneceram fixos em 2 mL e 30 s, respectivamente. A primeira estratégia (volume fixo de amostra) visou avaliar a eficiência de retenção e a segunda (tempo fixo), o efeito do aumento da vazão sobre o sinal analítico. Os resultados estão apresentados nas Figuras 42 e 43.

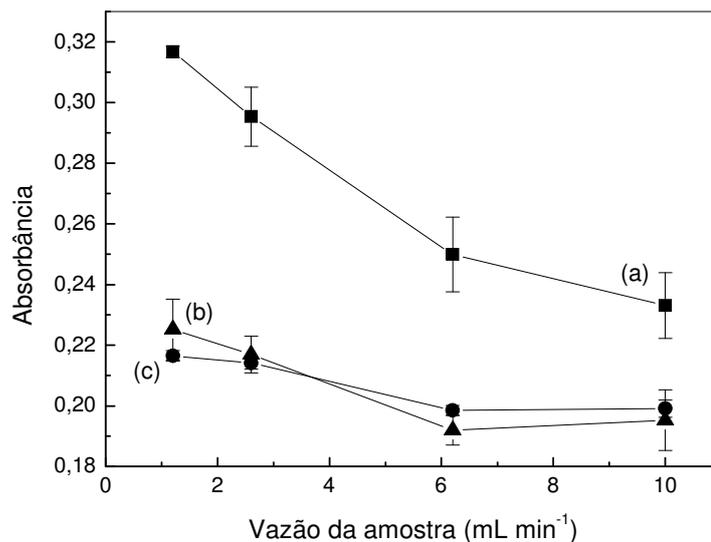


Figura 42: Efeito da vazão da amostra sobre o sinal analítico para (a) Cu(II), (b) Cd(II) e (c) Ni(II), volume de amostra fixo em 2 mL.

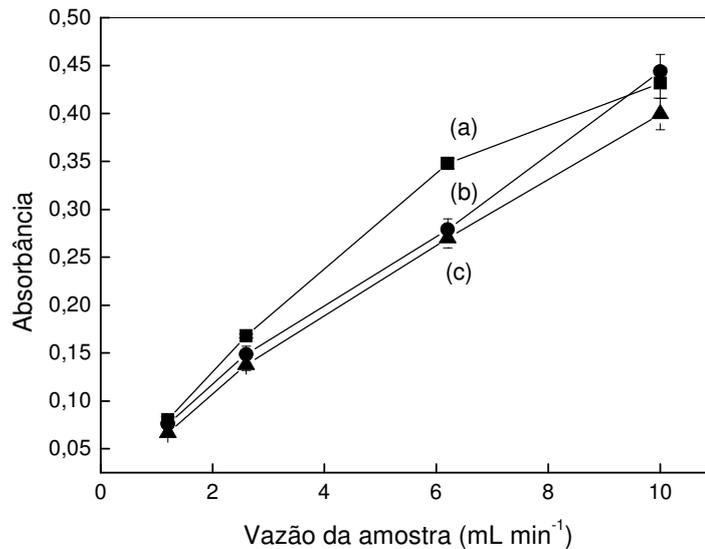


Figura 43: Efeito da vazão da amostra sobre o sinal analítico para (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II) em tempo fixo de 30 s.

A vazão da amostra pode afetar a eficiência de retenção dos analitos, e o experimento realizado mantendo o volume constante fornece informações sobre a taxa de reação e retenção na fase sólida modificada. O sinal analítico manteve-se praticamente constante com o aumento da vazão para os elementos Ni(II) e Cd(II) (Figura 42), indicando que a formação dos complexos na fase sólida é rápida. Mesmo em elevadas vazões (reduzido tempo de contato das espécies com a XAD-7 modificada) a retenção não foi significativamente prejudicada. No entanto, para Cu(II) observa-se uma diminuição da eficiência de retenção com o aumento da vazão (variação de cerca 40 % entre os valores limites avaliados), indicando que Cu(II) exibe cinética de retenção mais lenta em relação a Ni(II) e Cd(II). Em situações em que volume de amostra é um aspecto crítico, seria conveniente trabalhar com vazões menores para obter maior aproveitamento da amostra. No entanto, este fator não é crítico para amostras de águas naturais e soluções empregadas em hemodiálise, para as quais pode-se privilegiar a frequência de

amostragem. Teixeira et al.⁷⁴ estudaram a influência da vazão sobre a eficiência de retenção de Ni(II) no suporte C18/TAN no intervalo entre 0,7 e 2,2 mL min⁻¹. Neste sistema, a retenção de Ni(II) foi marcadamente influenciada pela vazão, sendo esta observação explorada para a determinação simultânea de Ni(II) e Zn(II). Diferenças nas condições experimentais (pH na etapa de retenção, tipo e quantidade de material sólido e faixa de vazões avaliadas) justificam as discrepâncias observadas nos dois trabalhos.

Mantendo constante o tempo de pré-concentração, observa-se (Figura 43) o aumento da absorvância com a vazão da amostra, refletindo a maior quantidade de analito coletada na coluna. O sinal analítico para Cd(II) e Ni(II) aumenta de forma aproximadamente linear, devido à baixa dependência da eficiência de retenção com a vazão, situação diferente da observada para Cu(II), Figura 42a. Maiores volumes de amostra pré-concentrados na coluna compensam o efeito da diminuição da eficiência de retenção dos analitos e resultam em maiores fatores de enriquecimento. Embora a vazão de amostra de 10 mL min⁻¹ forneça um sinal analítico maior, a vazão foi fixada em 6,2 mL min⁻¹ para evitar aumento excessivo da impedância hidrodinâmica e conseqüentes vazamentos.

A dependência do sinal analítico com o tempo de pré-concentração foi avaliada para soluções contendo 140 µg L⁻¹ Cu(II), 280 µg L⁻¹ Ni(II) e 50 µg L⁻¹ Cd(II) e os resultados são apresentados na Figura 44.

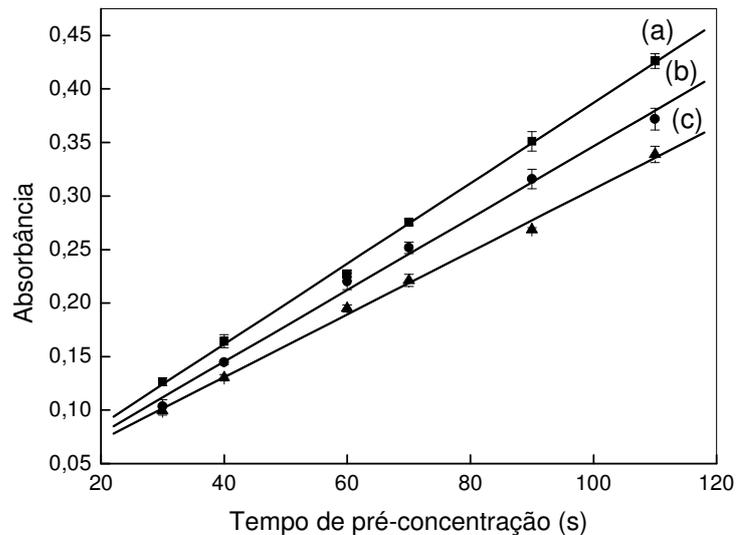


Figura 44: Efeito do tempo de pré-concentração sobre o sinal analítico para (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II).

Os três elementos apresentaram comportamentos semelhantes em relação a esta variável. O aumento do tempo de permanência do injetor na posição de amostragem permitiu que uma quantidade maior de amostra atravessasse a coluna empacotada. A relação linear observada (coeficientes de regressão de 0,998, 0,995 e 0,997 para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente) confirma que com até 110 s de amostragem os metais são eficientemente retidos na fase sólida sem que se observe modificação na eficiência de retenção ou saturação da coluna. Empregando 300 s de pré-concentração, também não foi verificada a saturação da fase sólida, pela observação do comportamento linear com a variação da concentração de analito neste tempo de pré-concentração. Quando a pré-concentração é baseada na amostragem por tempo, o volume de amostra que atravessa a coluna é calculado pelo produto da vazão e pelo tempo de permanência do injetor na posição de amostragem. Com as condições propostas (tempo de retenção de 174 s), o volume total de amostra foi de 18 mL para cada ciclo de pré-concentração.

Otimizadas as variáveis relacionadas à pré-concentração, a eficiência da coluna foi avaliada considerando os sinais de absorvância. Pelo menos 220 ciclos de pré-concentração podem ser implementados sem diminuição significativa do sinal analítico (variação de 5,9%). Este resultado é superior ao observado por Teixeira et al.⁷⁴, no qual 100 ciclos de pré-concentração foram implementados sem que houvesse alteração do sinal analítico, empregando 0,2 mol L⁻¹ HNO₃ como eluente e sílica funcionalizada C18/TAN como suporte sólido. Para medidas posteriores, a coluna foi novamente empacotada com o adsorvente previamente modificado com TAN. As condições otimizadas para a pré-concentração dos analitos são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Condições experimentais otimizadas para separação e pré-concentração de Cu(II), Ni(II) e Cd(II).

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor selecionado
vazão do eluente (mL min ⁻¹)	2,6-10	6,2
concentração do eluente (mol L ⁻¹)	0,05-0,5	0,2
pH de retenção	5,0-7,5	7,5
vazão da amostra (mL min ⁻¹)	1,2-10	6,2

4.6 Características analíticas

Utilizando as condições otimizadas para determinação de cobre, níquel e cádmio, foram estimadas as características analíticas (item 3.3.5) empregando o sistema de separação e pré-concentração, operando com tempo de pré-concentração de 174 s. As curvas analíticas são apresentadas nas Figuras 45 a 47 e os parâmetros da regressão linear são mostrados na Tabela 16.

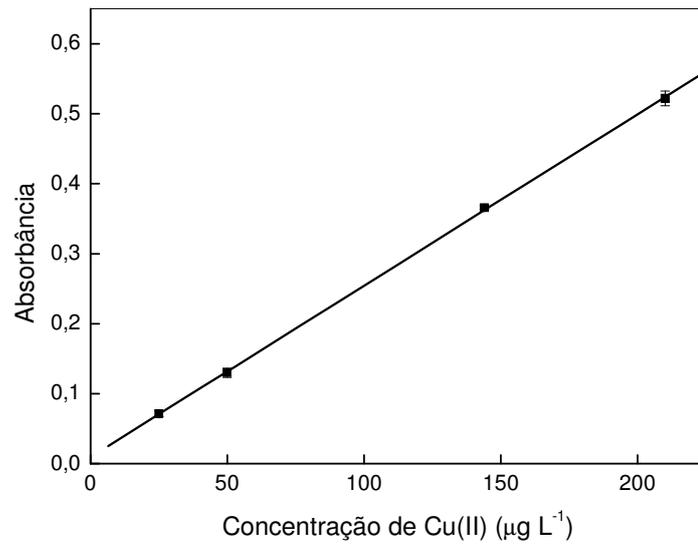


Figura 45: Curva analítica de calibração para Cu(II), empregando tempo de pré-concentração de 174 s.

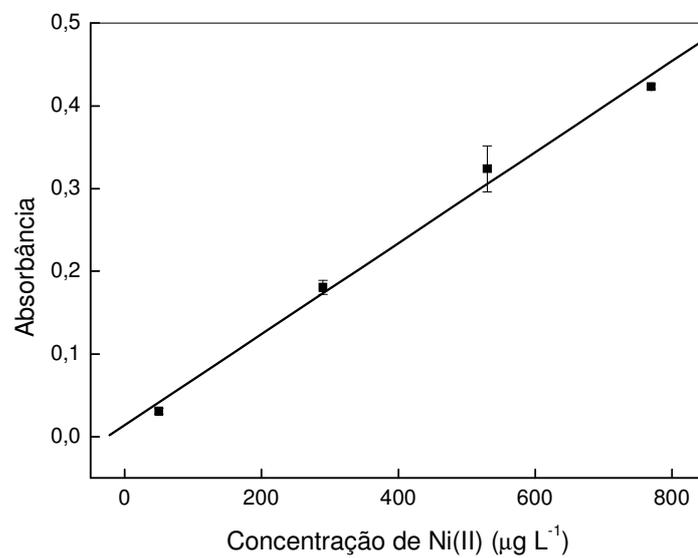


Figura 46: Curva analítica de calibração para Ni(II), empregando tempo de pré-concentração de 174 s.

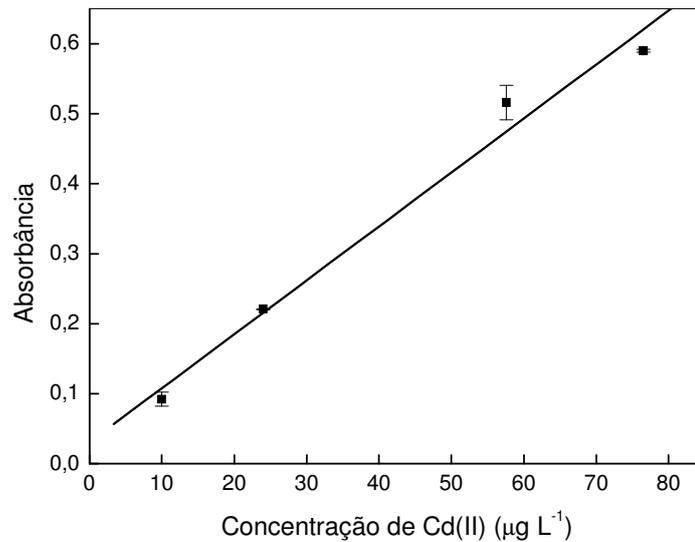
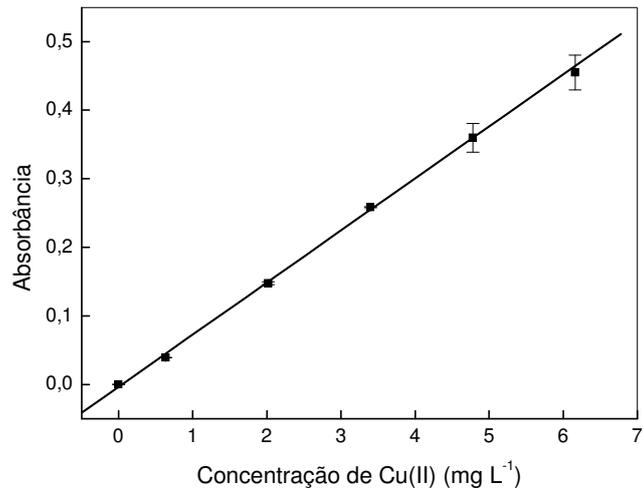


Figura 47: Curva analítica de calibração para Cd(II), empregando tempo de pré-concentração de 174s.

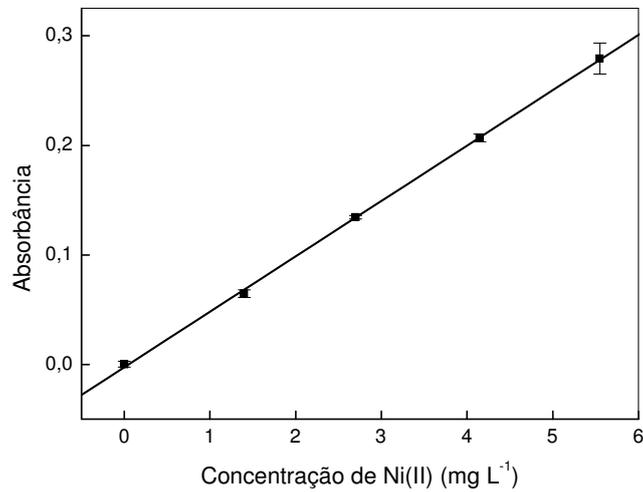
Tabela 16: Parâmetros de regressão linear das curvas analíticas ($A = mc + b$) obtidas com tempo de pré-concentração de 174 s.

Analito	m (L μg^{-1})	b	r
Cu(II)	$0,00245 \pm 0,00002$	$0,00939 \pm 0,00286$	0,999
Ni(II)	$0,00055 \pm 0,00003$	$0,01410 \pm 0,01720$	0,995
Cd(II)	$0,00770 \pm 0,00050$	$0,03060 \pm 0,03580$	0,991

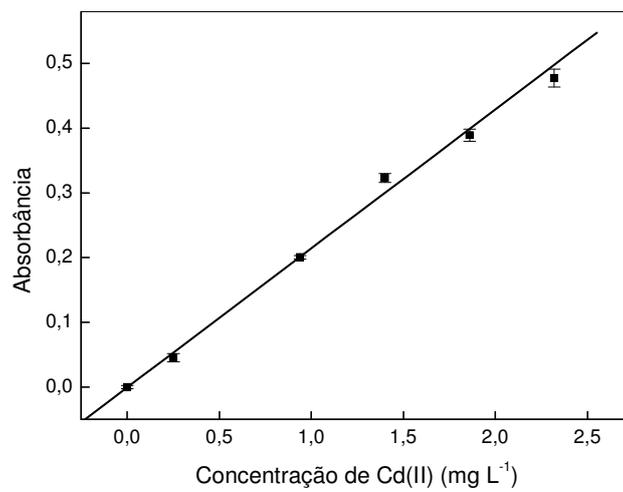
Os limites de detecção foram estimados a nível de confiança de 99,7 % em $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$, $16 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. Os coeficientes de variação ($n=10$) foram estimados em 3,3 %, 5,9 % e 3,6 % para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. Foram construídas curvas analíticas para os elementos em estudo pela aspiração direta das soluções pelo equipamento de absorção atômica (Figura 48), para o cálculo do fator de enriquecimento. Utilizando um tempo de pré-concentração de 174 s, os fatores de enriquecimento foram estimados em 31, 12 e 37 para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente.



(a)



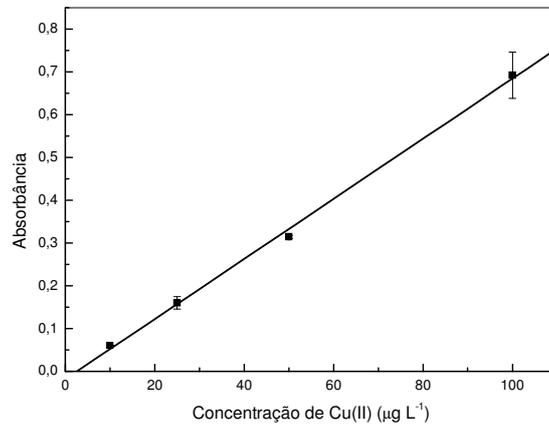
(b)



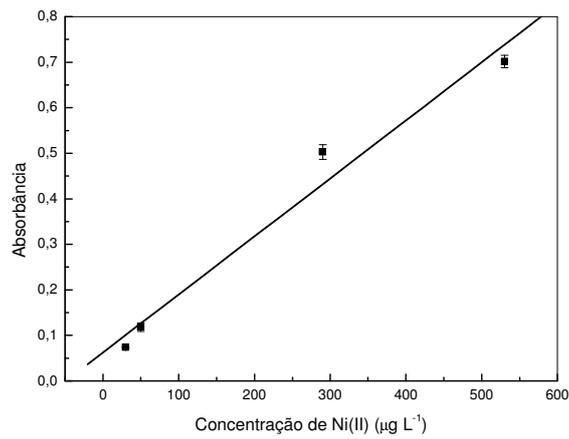
(c)

Figura 48: Curvas de calibração para (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II) obtidas por aspiração direta das soluções no FAAS.

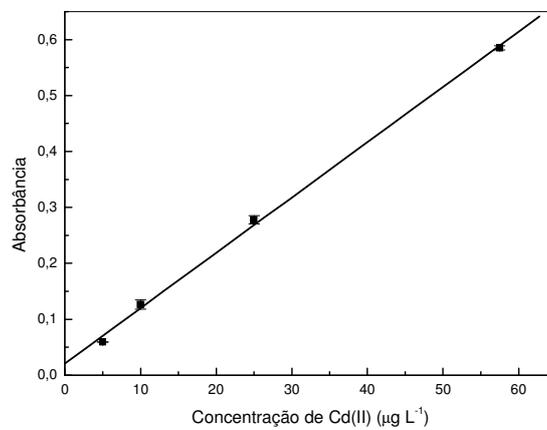
As características analíticas também foram estimadas empregando 300 s de pré-concentração. As curvas analíticas obtidas estão apresentadas na Figura 49 e os parâmetros de regressão linear são mostrados na Tabela 17.



(a)



(b)



(c)

Figura 49: Curvas analíticas de calibração obtidas para (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II), empregando 300 s de pré-concentração.

Medidas de absorvância do branco analítico foram obtidas para estimativa do limite de detecção: $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. Para um volume de amostra de 30 mL, os fatores de enriquecimento foram 68, 15 e 44 para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente.

Tabela 17: Parâmetros de regressão linear das curvas analíticas ($A = mc + b$) obtidas com tempo de pré-concentração de 300 s.

Analito	m	b	r
Cu(II)	$0,00703 \pm 0,00002$	$-0,01840 \pm 0,01300$	0,998
Ni(II)	$0,04440 \pm 0,00010$	$0,06250 \pm 0,00140$	0,987
Cd(II)	$0,00988 \pm 0,00028$	$0,02131 \pm 0,00092$	0,999

Na Tabela 18, estão apresentados os resultados estimados para os limites de detecção e fatores de enriquecimento para cobre, níquel e cádmio, empregando 174 e 300 s de pré-concentração.

Tabela 18: Características analíticas para o sistema de separação e pré-concentração operando com 174 e 300s de pré-concentração.

Características	Tempo de pré-concentração					
	174 s			300 s		
	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	1,3	16	1,2	0,20	1,5	0,060
Coeficientes de variação (%) ^b	3,3	5,9	3,6	-	-	-
Fatores de enriquecimento	31	12	37	68	15	44

a. 99,7% de confiança; b. n = 7

Observa-se para os três elementos a diminuição do limite de detecção quando se efetuou as medidas utilizando 300 s de pré-concentração. O volume de solução

coletado na coluna empregando 300 s (30 mL) é praticamente o dobro do coletado com 174 s de pré-concentração (18 mL). Porém a diminuição do limite de detecção não variou na mesma proporção do volume pré-concentrado. Observou-se nos limites de detecção com 300 s de pré-concentração, uma variação 6,5, 10,7 e 20,0 vezes para Cu(II), Ni(II) e Cd(II), respectivamente. O aumento do tempo de pré-concentração não refletiu em um aumento significativo dos fatores de enriquecimento para Ni(II) e Cd(II). Somente para Cu(II) foi observado aumento proporcional do fator de enriquecimento para o maior tempo de pré-concentração.

Na Tabela 19 estão apresentados alguns resultados provenientes da literatura para comparação das características analíticas de outros sistemas empregados para pré-concentração.

Tabela 19: Características analíticas obtidas em outros sistemas empregados para pré-concentração dos íons metálicos por SPE.

adsorvente/adsorbato	metais	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FE	detecção	ref.
XAD-7/VAS ^a	Cu(II)	10	10	FAAS	82
XAD-4/NN ^b	Cu(II)	0,4	61	FI-FAAS	80
sílica-gel/DDPA ^c	Cu(II)	0,05	12	FI-ETAAS	83
	Cd(II)	0,003	13		

^a vermelho de alizarina S

^b β -nitroso- α -naftol

^c dietilditiofosfato de amônio

Lemos et al.⁸⁰ efetuaram a adsorção do β -nitroso- α -naftol no adsorvente XAD-4 para determinação de cobre em amostras de alimentos utilizando sistema de análises em fluxo. Estimaram as características analíticas empregando vazão de 5 mL min⁻¹ e 180 s de pré-concentração. Foram possíveis no mínimo 300 ciclos de pré-concentração sem lixiviação do reagente da fase sólida.

Santos et al.⁸³ efetuaram em um experimento em batelada de separação e pré-concentração de cobre em amostras salinas, modificando fisicamente a resina pela adsorção do reagente vermelho de alizarina S. Embora tivessem utilizado 1 g de material modificado e 50 mL de volume de amostra, não obtiveram um fator de enriquecimento elevado, como normalmente se espera em procedimentos em batelada em comparação aos obtidos em fluxo. Recuperações superiores a 95 % foram estimadas para as amostras.

Ma et al.⁸⁴ estimaram o limite de detecção em sistemas de análises fluxo empregando vazão de amostra de $8,7 \text{ mL min}^{-1}$ durante 20 s, totalizando em 2,9 mL de amostra coletada na coluna. Os limites de detecção estimados foram menores que os obtidos no procedimento proposto (Tabela 18), em função da maior sensibilidade do ETAAS. Entretanto, os fatores de enriquecimento estimados foram significativamente menores pois um volume menor foi utilizado no procedimento de pré-concentração.

4.7 Análise das amostras

4.7.1 Concentrado para hemodiálise

A eficiência de separação e pré-concentração foi avaliada para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em meio de diferentes proporções dos concentrados I e II (item 3.2), utilizando soluções contendo $0,700 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II), $1,40 \text{ mg L}^{-1}$ Ni(II) e $0,250 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II). Os resultados para Cu(II), Ni(II) e Cd(II) estão apresentados nas Figuras 50, 51 e 52, respectivamente.

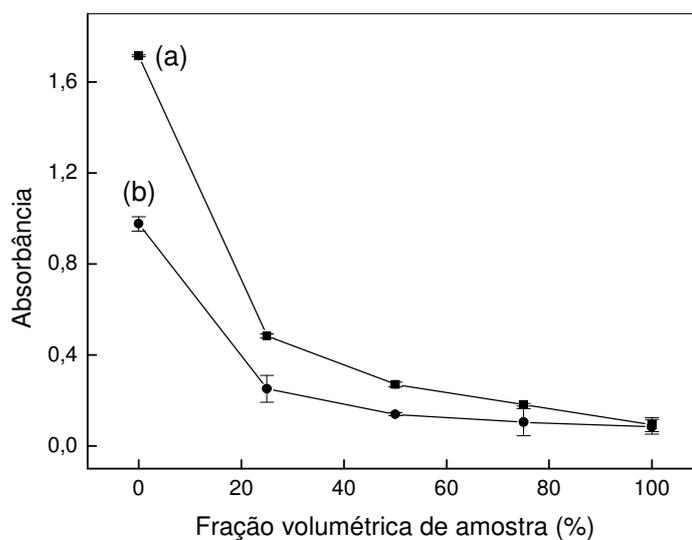


Figura 50: Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Cu(II): (a) concentrado I e (b) concentrado II; tempo de pré-concentração = 174 s

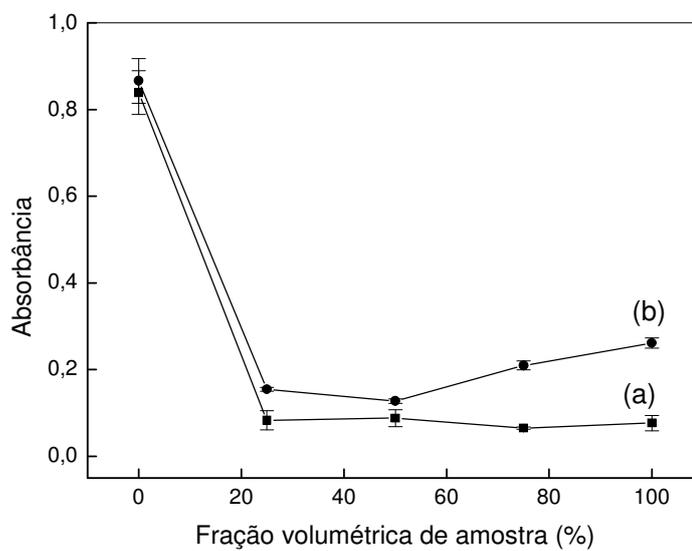


Figura 51: Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Ni(II): (a) concentrado I e (b) concentrado II; tempo de pré-concentração = 174 s

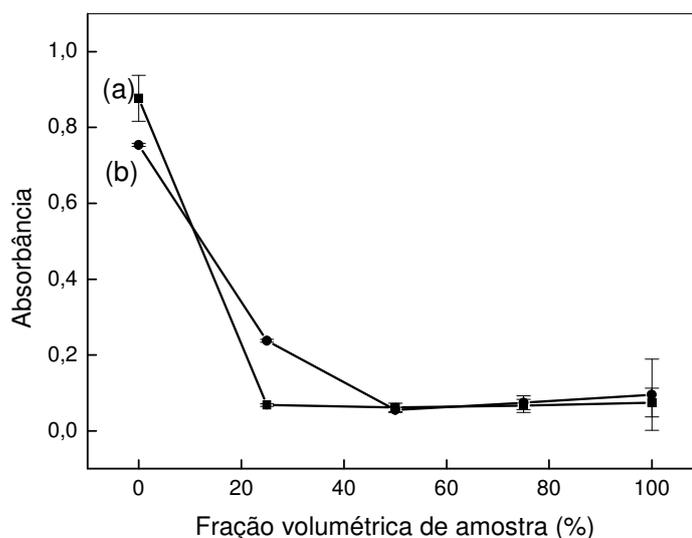
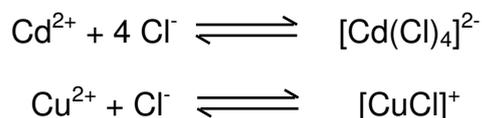


Figura 52: Efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para Cd(II): (a) concentrado I e (b) concentrado II; tempo de pré-concentração = 174 s

Os sinais analíticos foram pronunciadamente afetados pela matriz da amostra, indicando que não houve retenção (ou esta foi prejudicada) provavelmente devido à complexação dos íons metálicos por cloreto. A complexidade da matriz, contendo aproximadamente $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ (concentrado I) e $4,25 \text{ mol L}^{-1}$ (concentrado II) de cloreto, impede a complexação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) pelo TAN. Estas condições favorecem a formação das espécies $[\text{Cd}(\text{Cl}_4)]^{2-}$ ($K_f = 794$) e $[\text{CuCl}]^+$ ($K_f = 1,17$) segundo as reações de complexação indicadas abaixo:⁸⁴



É relatado na literatura que cloro-complexos com o elemento Ni(II) são bem mais fracos que os formados com Cd(II) e Cu(II). Entretanto a formação dos complexos é favorecida pela elevada concentração de cloreto nas amostras.⁸⁵

A eficiência de separação e pré-concentração foi também avaliada empregando soluções contendo $132 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II), $530 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) e $24 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) preparadas em meio de água e concentrado III. Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Porcentagens de recuperação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em meio do concentrado III.

	$C_{\text{adicionada}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{recuperada}} \times 10^{-2} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	recuperação (%)
Cu(II)	0,132	$3,08 \pm 0,17$	23
Ni(II)	0,530	$11,9 \pm 0,6$	22
Cd(II)	0,0240	$0,397 \pm 0,025$	16

Embora a concentração de cloreto seja menor no concentrado III (aproximadamente $0,109 \text{ mol L}^{-1}$), ainda é significativa a influência do ambiente químico da amostra na retenção dos metais, comprovada pelas baixas recuperações obtidas.

Visando investigar a influência dos íons cloreto na eficiência de retenção dos íons metálicos, foram preparadas soluções em meio de NaCl $4,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $132 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II), $530 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni(II) e $24 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) visando a comparação entre as concentrações adicionadas e recuperadas e estimativa das recuperações. Os resultados estão apresentados na Tabela 21.

É possível afirmar (Tabela 21) que a recuperação é prejudicada mesmo nas concentrações de ânions cloreto mais baixas avaliadas ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sendo a retenção das espécies prejudicada pela presença da espécie nas amostras. De acordo com os resultados apresentados, os íons Cu(II) são os menos afetados na presença do interferente. As porcentagens de recuperação praticamente iguais para Cd(II), em ambas as soluções de NaCl, são um indício da formação quantitativa de

cloro-complexos mesmo na presença da menor concentração de cloreto, devido à elevada constante de formação dos cloro-complexos.

Tabela 21: Porcentagens de recuperação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em 4,25 e 0,5 mol L⁻¹ de NaCl.

	0,5 mol L ⁻¹ NaCl			4,25 mol L ⁻¹ NaCl		
	C _{adicionada} (mg L ⁻¹)	C _{recuperada} x10 ² (mg L ⁻¹)	recuperação (%)	C _{adicionada} (mg L ⁻¹)	C _{recuperada} x10 ² (mg L ⁻¹)	recuperação (%)
Cu(II)	0,132	8,17±0,35	61,9	0,132	4,52±0,20	34,2
Ni(II)	0,530	9,08±0,15	17,1	0,530	0,140±0,078	0,264
Cd(II)	0,0240	0,575±0,055	23,9	0,0240	0,516±0,075	21,5

4.7.2 Amostras de água de mar

O sinal analítico de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) foi investigado para soluções preparadas em diferentes proporções de uma amostra de água de mar (Figura 53).

Semelhantemente aos resultados apresentados para os concentrados para hemodiálise, baixa eficiência de retenção foi verificada para os analitos adicionados na amostra da água de mar, que contém cerca de 0,5 mol L⁻¹ de cloreto. Lepane⁸⁶ desenvolveu um método de separação de substâncias húmicas em diferentes resinas XAD presentes em água de mar. Além da interferência de cloreto, a presença de substâncias húmicas na matriz pode dificultar a formação de complexos com o agente complexante TAN.⁷² Achterberg et al.⁸⁷ relataram as constantes de estabilidade condicionais de complexos formados com substâncias húmicas e metais Cu(II) (10-13) e Ni(II) (17,3-18,7). No procedimento proposto⁸⁸, digestão das amostras por incidência de radiação ultravioleta foi satisfatoriamente utilizada para a decomposição da matéria orgânica presente, para posterior determinação de Cu(II) empregando o sistema de análises em fluxo com detecção por quimiluminescência.

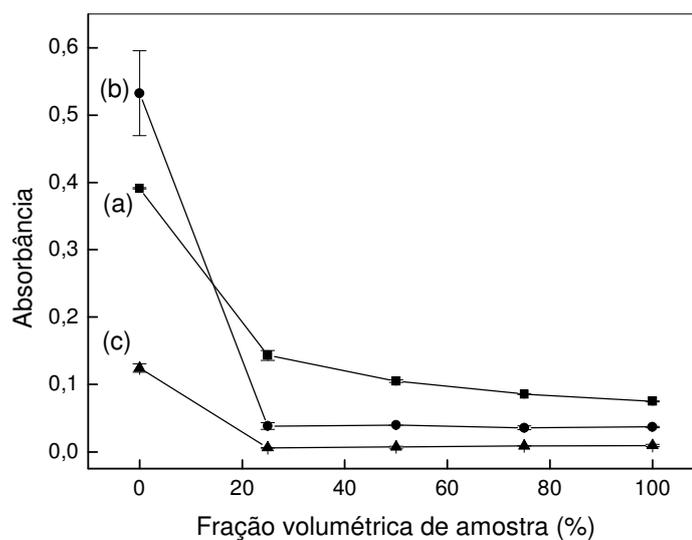


Figura 53: Efeito da fração volumétrica da amostra (água de mar) sobre o sinal analítico para (a) Cu(II), (b) Ni(II) e (c) Cd(II).

4.7.3 Águas naturais

A eficiência de pré-concentração do sistema de análises em fluxo empregando XAD-7 modificada com o reagente TAN foi avaliada para águas de rio, lago e mineral. Os resultados obtidos pelo procedimento proposto foram comparados aos obtidos pela técnica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As condições de operação do equipamento estão descritas na Tabela 5. Os resultados estão apresentados na Tabela 22,

Tabela 22: Determinação de Cu(II), Ni(II) e Cd(II) em amostras de águas enriquecidas pelo procedimento proposto e por ICP OES.

Cu(II)			
		FI-FAAS	ICP OES
amostra	adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
rio	25	4	28
lago	30	6	32
mineral 1	25	7	28
mineral 2*	30	9	34

Ni(II)			
		FI-FAAS	ICP OES
Amostra	adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
rio	50	10	51
lago	25	17	23
mineral 1	290	58	291
mineral 2*	100	114	96

Cd(II)			
		FI-FAAS	ICP OES
amostra	adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
rio	10	4	11
lago	24	9	25
mineral 1	50	12	49
mineral 2*	24	22	25

*Amostra comercial

Os resultados, apresentados na Tabela 22, foram discordantes com os valores adicionados e obtidos por ICP OES. As baixas recuperações encontradas revelam que interferências provenientes da matriz prejudicam a retenção dos analitos no material sólido modificado. A complexação dos íons metálicos pela matéria orgânica da matriz é mais favorável que a complexação dos metais com o reagente TAN. Uma evidência de que o efeito é devido à complexação por matéria orgânica

presente nas amostras foram os resultados concordantes com as quantidades adicionadas e valores obtidos por ICP OES observados para a Cd(II) e Ni(II) na amostra comercial de água mineral, que contém menor concentração de substâncias orgânicas.

Embora águas naturais sejam amostras menos complexas em relação aos concentrados para hemodiálise e água de mar, um pré-tratamento da amostra é também requerido. Procedimentos de digestão ácida em forno de microondas ou pela incidência de radiação ultravioleta poderiam ser empregados para contornar as dificuldades de análise das amostras. Esta alternativa será avaliada posteriormente.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a avaliação de adsorventes para a retenção de um reagente complexante bastante utilizado em procedimentos analíticos e avaliação do material modificado para separação e pré-concentração de íons metálicos em sistemas de análises em fluxo. Os adsorventes XAD-7 e sílica-gel foram avaliados mediante a aplicação de modelos de isothermas de adsorção e estudos de dessorção. Os modelos de isothermas revelaram que o adsorvente sílica-gel é o material que apresenta maior massa de TAN adsorvido na superfície. Entretanto, os estudos de dessorção, permitiram concluir que este material dessorve uma massa maior do reagente nas condições ácidas requeridas para a eluição dos íons metálicos. Este comportamento do material em meio ácido dificultaria sua aplicação em procedimentos de extração em fase sólida em sistemas de análises em fluxo, onde é interessante que um número máximo de ciclos de pré-concentração sejam efetuados sem a re-imobilização do reagente. O sistema sílica C18/TAN, avaliado de uma forma não-convencional, adsorveu $1,58 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$, porém nos estudos de dessorção foi obtido um comportamento semelhante à sílica-gel. O sistema XAD-7 apresentou dessorção mínima nas três condições experimentais investigadas. Desta forma, o adsorvente XAD-7 foi selecionado para desenvolver os procedimentos de separação e pré-concentração.

A aplicação de modelos de cinética de adsorção para os sistemas XAD-7/TAN e sílica-gel/TAN mostraram que ambos os sistemas seguem o modelo de pseudo-segunda ordem, porém para o sistema XAD-7/TAN foi observado que para até 10 minutos de tempo de contato, em todas as concentrações iniciais, o sistema segue o modelo de Langergren (pseudo-primeira ordem).

Condições oxidantes de chama, verificadas nos experimentos que avaliaram os efeitos da vazão de acetileno e altura de observação, foram requeridas para a atomização dos átomos de cobre, níquel e cádmio. A necessidade de procedimentos de separação e pré-concentração foi verificada pela presença de efeitos de matriz para os concentrados I e II e pelas baixas concentrações dos analitos nestas amostras.

As características analíticas, limite de detecção, fator de enriquecimento e coeficiente de variação foram estimados para cobre, níquel e cádmio empregando 174 e 300 s. Para 174 s foram estimados os limites de detecção em 1,3; 16 e 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre, níquel e cádmio, respectivamente. Com 300 s de pré-concentração, foi possível a diminuição nos limites de detecção, sendo estimados em 0,20; 1,5 e 0,060 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre, níquel e cádmio, respectivamente. Com 300 s de pré-concentração, foi observado o aumento significativo do fator de enriquecimento apenas para Cu(II).

A eficiência do sistema de separação e pré-concentração em fluxo foi avaliada pela verificação do efeito da fração volumétrica da amostra sobre o sinal analítico para os concentrados I e II. Os resultados indicaram que a matriz altamente complexa interfere na complexação dos íons metálicos com o reagente TAN, provavelmente devido à presença de cloreto. A complexação preferencial dos metais por cloreto foi verificada até mesmo em concentrações do ânion da ordem de 0,5 mol L^{-1} . Baixas porcentagens de recuperação (16 a 23%) foram obtidas para os íons metálicos adicionados no concentrado III.

A amostra de água de mar, avaliada em diferentes proporções, semelhantemente apresentou interferências provenientes da matriz. Além da

presença de cloreto, a matéria orgânica (substâncias húmicas) impede a formação de complexos com o TAN, de acordo com o observado por Zaporozhets et al.⁷²

Resultados das determinações analíticas em amostras de águas de rio, lago e mineral enriquecidas com os analitos obtidos no sistema de análises em fluxo foram comparadas aos obtidos por ICP OES e revelaram a ineficiência do sistema proposto para a separação e pré-concentração de espécies metálicas nestas amostras. Provavelmente, a presença de matéria orgânica afeta a retenção das espécies e um procedimento de pré-tratamento da amostra é requerido para a eliminação destas substâncias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 ELÇI, L., SAHIN, U., ÖZTAS, S., Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation, **Talanta**, 44, 1997, 1017-1023.
 - 2 FERREIRA, G.C.M., GOIS, L.M.N., LOBO, W., The removal of dinitrochlorobenzene from industrial residues by liquid-liquid extraction with chemical reaction, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 24, 2007, 453-459.
 - 3 KULICHENKO, S.A., DOROSHCHUK, V.A., LELYUSHOK, S.A., ISHCHEKOV, V.B., Micellar extraction preconcentration of silver with thiazolylazo reagents into a nonionic surfactant phase at cloud point, **Journal of Analytical Chemistry**, 66, 2007, 940-945.
 - 4 PEREIRA, G.M., ARRUDA, M.A.Z., Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, **Microchimica Acta**, 141, 2003, 115-131.
 - 5 FERREIRA, S.L.C., ANDRADE, J.B., KORN, M.G.A., PEREIRA, M.M.R., SOUZA, A.S., LEMOS, V.A., RODRIGUES, F.M., FERREIRA, H.S., SILVA, E.G.P., Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques, **Journal of Hazardous Materials**, 145, 2007, 358-367.
 - 6 CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements, **Spectrochimica Acta**, 58, 2003, 1177-1233.
 - 7 WU, Y.W., DUAN, J.K., JIANG, Z.C., HU, B., Chelating resin micro-column separation/preconcentration vaporization ICP-OES determination of trace bismuth in environmental and biological samples, **Atomic Spectroscopy**, 27, 2006, 62-68.
 - 8 LI, R.P., DONG, L.L., HUANG, J.X., Hydrophilic interaction chromatographic determination of epirubicin in human plasma using solid phase extraction for sample clean-up, **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, 30, 2007, 2409-2418.
 - 9 KARVE, M., RAJGOR, R.V., Solid phase extraction of lead octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex 302 and determination by flame atomic absorption spectrometry, **Journal of Hazardous Materials**, 141, 2007, 607-613.
 - 10 LANÇAS, F.M., **Extração em Fase Sólida**, v. 4, editora Rima, Brasil, 2004.
 - 11 FANG, Z., **Flow Injection Separation and Preconcentration**, VHC Publishers, New York, 1993.

12 MIRO, M., FENZEL, W., Flow through sorptive preconcentration with direct optosensing at solid surfaces for trace-ion analysis, **Trends in Analytical Chemistry**, 23, 2004, 11-20.

13 MORENO, C., PINTO, J.J., GARCIA-VARGAS, M., A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection, **Talanta**, 64, 2004, 562-565.

14 LIU, Y., GUO, Y., SHUANGMING, M., CHANG, X., Online separation and preconcentration of trace heavy metals with 2,6-dihydroxyphenyl-diazoaminoazobenzene impregnated amberlite XAD-4, **Microchimica Acta**, 158, 2007, 239-245.

15 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, **Química Nova**, 19, 1996, 623-635.

16 BERGAMIN-FILHO, H., REIS, B.F., JACINTHO, A.O., ZAGATTO, E.A.G., Determination of ammonium ions at $\mu\text{g L}^{-1}$ level in natural waters with pulsed Nessler reagent, **Analytica Chimica Acta**, 117, 1980, 81-89.

17 SANTOS-FILHA, M.M., REIS, B.F., BERGAMIN-FILHO, H., BACCAN, N., Flow-injection determination of low levels of ammonium in natural waters employing preconcentration with a cation-exchange resin, **Analytica Chimica Acta**, 261, 1992, 339-343.

18 LI, Q.M., ZHAO, X.H., LV, Q.Z., LIU, G.G., The determination of zinc in water by flame atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration by malachite green loaded microcrystalline triphenylmethane, **Separation and Purification Technology**, 55, 2007, 76-81.

19 ALONSO, E.V., TORRES, A.G., PAVÓN, J.M.C., Flow injection on-line electrothermal atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 55, 2001, 219-232.

20 BERKKAN, A., ERTAS, N., Determination of lead in dialysis concentrates using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, **Talanta**, 64, 2004, 423-427.

21 MOYANO, S., POLLA, G., SMICHOWSKI, P., GASQUEZ, J.A., MARTINEZ, L.D., On-line preconcentration of vanadium in tap and river water sample by flow injection coupled plasma-optical emission spectrometry (FI-ICP-OES), **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 21, 2006, 422-426.

22 PUIG-LLEIXA, C., BARTROLLI, J., VALLE, D., MONTLLO, D., TOMICO, A., Determination of monochloroacetic acid using a flow injection system featuring a flow through ion-selective electrode and an ion-exchange column for the minimization of interference by chloride, **Analytica Chimica Acta**, 359, 1998, 311-320.

23 BURGUERA, J.L., BURGUERA, M., TOWNSHEND, A., Determination of zinc and cadmium by flow injection analysis and chemiluminescence, **Analytica Chimica Acta**, 127, 1981, 199-201.

24 QI, H.L., LV, J., LI, B.X., Determination of phenol at ng L⁻¹ level by flow injection chemiluminescence combined with on-line solid-phase extraction, **Spectrochimica Acta Part B**, 66, 2007, 874-878.

25 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**, 108, 1983, 905-917.

26 TYSON, J.F., Atomic spectrometric detectors for flow-injection analysis, **Analytica Chimica Acta**, 234, 1990, 3-12.

27 OJEDA, C.B., ROJAS, F.S., PAVÓN, J.M.C., On line preconcentration of palladium using a microcolumn packed with a chelating resin and its subsequent determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Microchimica Acta**, 158, 2007, 103-110.

28 MIRANDA, C.E.S., REIS, B.F., KRUG, F.J., A flow injection with four exchange resin columns for cadmium preconcentration and determination by flame AAS, **Journal of Brazilian Chemical Society**, 6, 1995, 387-392.

29 QUEIROZ, Z.F., ROCHA, F.R.P., KNAPP, G., KRUG, F.J., Flow system with in-line separation/preconcentration coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry with W-Rh permanent modifier for copper determination in seawater, **Analytica Chimica Acta**, 463, 2002, 275-282.

30 IUPAC (Internacional Union Pure and Applied Chemistry), **Compendium of Chemical Terminology**, 2^a edition, 1997, 85.

31 TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, 24, 2001, 808-818.

32 KAFTAN, Ö., MÜGE, A., EROGLU, A.E., SHAHWAN, T., ARTOK, L., NI, C., Synthesis, characterization, and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from water, **Analytica Chimica Acta**, 547, 2005, 31-41.

33 SOUSA, S.K., FILHA, V.L.S.A., HUGO, V., FONSECA, M.G., ESPÍNOLA, J.G.P., ARAKAKI, L.N.H., Quimissorção de cátions divalentes em sílica-gel modificada com ácido tioglicólico a influência do pH e força iônica, **Química Nova**, 30, 2007, 528-534.

34 TAN, I.A.W., HAMEED, B.H., AHMAD, A.L., Equilibrium and kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, **Chemical Engineering Journal**, 127, 2007, 111-119.

-
- 35 ÖZCAN, A., ÖCU, E.M., ÖZCAN, S., Kinetics, isotherm and thermodynamics of adsorption of blue acid 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, **Colloids and Surfaces A**, 277, 2006, 90-97.
- 36 ANTONIO, P., Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel, **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, 2003.
- 37 KYARIAKOPOULOS, G., DOULIA, D., ANAGNOSTOPOULOS, E., Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents, **Chemical Engineering Science**, 60, 2005, 1177-1186.
- 38 AKHTAR, M., HASANY, S.M., BHANGER, M.I., IQBAL, S., Low cost sorbents for removal of parathion pesticide from aqueous solutions, **Chemosphere**, 66, 2007, 1829-1838.
- 39 LOPES, N.P., QUEIROZ, M.E.L.R., NEVES, A.A., Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo, **Química Nova**, 25, 2002, 544-547.
- 40 ANTONIO, P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M.E.V., Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms, **Talanta**, 64, 2004, 484-490.
- 41 HSIEH, C.T., TENG, H., Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of actives carbon fabrics in aqueous solutions, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 75, 2000, 1066-1072.
- 42 ANTONIO, P., SUÁREZ-IHA, M.E.V., Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel, **Colloid and Interface Science**, 307, 2007, 24-28.
- 43 CHEUNG, C.W., PORTER, J.F., MICKAY, G., Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions effluents using bone char, **Water Research**, 35, 2001, 605-612.
- 44 VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R., Equilibrium and kinetic modeling of cadmium biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste, **Water Research**, 40, 2006, 291-302.
- 45 FERREIRA, F.A., Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV), **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, 2007.
- 46 MARTÍNEZ, P.T., BECEIRO-GONZÁLEZ, E., MUNIATEGUI-LORENZO, S., PRADA-RODRÍGUEZ, D., Micro-columns packed with *Chlorella vulgares* immobilized on silica gel for mercury speciation, **Talanta**, 68, 2006, 1489-1496.

47 TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z., Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS, **Microchemical Journal**, 77, 2004, 163-175.

48 PANDA, G.C., DAS, S.K., BANDOPADHYAY, T.S., GUHA, A.K., Adsorption of nickel on husk of *Lathyrus sativus*: behavior and binding mechanism, **Colloids and Surfaces B**, 57, 2007, 135-142.

49 SOUSA, F.W., MOREIRA, S., OLIVEIRA, A.G., CAVALCANTI, R.M., NASCIMENTO, R.F., ROSA, M.F., Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos, **Química Nova**, 30, 2007, 1153-1157.

50 PEREIRA, M.G., ARRUDA, M.A.Z., Preconcentration of cadmium (II) and lead (II) using humic substances and flow system coupled to flame atomic-absorption spectrometry, **Microchimica Acta**, 146, 2004, 215-222.

51 MAQUIEIRA, A., ELMAHADI, H., PUCHADES, R., Preconcentration and determination of some lanthanide elements with immobilized bacteria by flow-injection inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 11, 1996, 99-106.

52 GONZÁLEZ, M.M., GALLEGO, M., VALCÁRCEL, M., Effectiveness of fullerene as a sorbent for the determination of trace amounts of cobalt in wheat flour by electrothermal atomic-absorption spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 14, 1999, 711-716.

53 NAGHMUSH, A.M., PYRZYNSKA, K., TROJANOWICZ, M., Determination of chromium in different oxidation-states by selective online preconcentration on cellulose sorbents and flow-injection flame atomic-absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 288, 1994, 247-257.

54 VALCÁRCEL, M., CASTRO, M.D.L., Integration of reaction (retention) and spectroscopic detection in continuous flow-system, **Analyst**, 115, 1990, 699-703.

55 TEIXEIRA, L.S., ROCHA, F.R.P., Espectrofotometria em fase sólida, **Analytica**, 5, 2003, 36-39.

56 SANZ, J., RAPOSO, J.C., LARRETA, J., MARTINEZ-ARKARAZO, I., DIEGO, A., MADARIAGA, J.M., On-line separation for speciation in natural waters by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry, **Journal of Separation Science**, 27, 2004, 1202-1210.

57 AIROLD, C., FARIAS, R.F., O uso da sílica-gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, **Química Nova**, 23, 2000, 496-503.

58 PRADO, A.G.S., FARIA, E.A., PADILHA, P.M., Aplicação e modificação química da sílica-gel obtida de areia, **Química Nova**, 28, 2005, 544-547.

59 ALAN, M., KARA, D., FISCHER, A., Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde, **Separation Science and Technology**, 42, 2007, 879-895.

60 RIBEIRO, M.H.L., SILVEIRA, D., FERREIRA-DIAS, S., Selective adsorption of limonin and narigin from orange juice to natural and synthetic adsorbents, **Europe Food Residue Technology**, 215, 2002, 462-471.

61 ROHM AND HAAS COMPANY, **Technical Information Bulletin**, PDS 529 A, 2003, 1-4.

62 MOYANO, S., GÁSQUEZ, J.A., OLSINA, R., MARCHEVSKY, E., MARTINEZ, L.D., Preconcentration system for bismuth determination in urine using FI-ICP-AES with ultrasonic nebulization, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 14, 1999, 259-262.

63 SNIDER, L.E., KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.L., **Practical HPLC Method Development**, 2^a edition, 189-192.

64 ABBASSE, G., OUDDANE, B., FISCHER, J.C., Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use of synthetic complexing agents and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 374, 2002, 873-878.

65 RUZICKA, J., ARNDAL, A., Sorbent extraction in flow injection analysis and its application to enhancement of atomic spectroscopy, **Analytica Chimica Acta**, 216, 1989, 243-255.

66 ALI, A., YIN, X., SHEN, H., YE, Y., GU, X., 1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 392, 1999, 283-289.

67 GRITTI, F., GUIOCHON, G., Physical origin of peak tailing on bonded C18 silica in reversed-phase liquid chromatography, **Journal of Chromatography A**, 1028, 2004, 75-88.

68 OMAR, M.M., MOHAMED, G. G., Potenciometric, spectroscopic and thermal studies on the metal chelates of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol, **Spectrochimica Acta**, 61, 2005, 929-936.

69 **Handbook of Organics Analytical Reagents**, CRC Press, Florida, 1992, 203-204.

70 LEMOS, V.A., SANTOS, E.S., SANTOS, M.S., YAMAKI, R.T., Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods, **Microchimica Acta**, 158, 2007, 189-204.

71 LLE, W., LEE, S.E., LEE, C.H., KIM, Y.S., A chelating resin containing 1-(2-thiazolylazo)2-naphthol as the functional group; synthesis and sorption behavior for trace metal ions, **Microchemical Journal**, 70, 2001, 195-203.

72 ZAPOROZHETS, O., PETRUNIOCK, N., BESSARABOVA, O., SUKHAN, V., Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol, **Talanta**, 49, 1999, 899-906.

73 TEIXEIRA, L.S.G.; ROCHA, F.R.P.; KORN, M.; REIS, B.F.; FERREIRA, S.L.C., COSTA, A.C.S.; Flow-injection solid-phase spectrophotometry for the determination of zinc in pharmaceutical preparations, **Analytica Chimica Acta**, 383, 1999, 309-315.

74 TEIXEIRA, L.S.G., ROCHA, F.R.P., KORN, M., REIS, B.F., FERREIRA, S.L.C., COSTA, A.C.S., Nickel and zinc determination by flow-injection solid-phase spectrophotometry exploiting different sorption rates, **Talanta**, 51, 2000, 1027-1033.

75 TEIXEIRA, L.S.G.; ROCHA, F.R.P.; A green analytical procedure for sensitive and selective determination of iron in water samples by flow-injection solid-phase spectrophotometry, **Talanta**, 71, 2007, 1507-1511.

76 TEIXEIRA, L. S. G., COSTA, A. C. S., GARRIGUES S., DE LA GUARDIA, M., Flow-injection solid phase partial least-squares spectrophotometric simultaneous determination of iron, nickel and zinc, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 13, 2002, 54-59.

77 BOHRER, D., NASCIMENTO, P.C., GUETERRES, M., TREVISAN, M., SEIBERT, E., Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium, copper, and zinc in high-salt content samples after simultaneous separation on polyethylene powder impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to the analysis of hemodialysis fluids, **Analyst**, 124, 1999, 1345-1350.

78 RODRIGUES, J.L., MAGALHÃES C.S., LUCCAS, P.O., Flow injection spectrophotometric determination of Al in hemodialysis solutions, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 36, 2005, 1119-1123.

79 FREITAS, P.A.M., Estudos de adsorção de di-2-piridilcetonasalicilolhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo XAD-7 modificada com DPKSH. **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 2007.

80 LEMOS, V.A., SANTOS, E.S., GAMA, E.M., A comparative study of two sorbents copper in flow injection preconcentration system, **Separation and Purification Technology**, 56, 2007, 212-219.

81 RANN, C.S., HAMBLY, A.N., Distribution of atoms in an atomic absorption flame, **Analytical Chemistry**, 37, 1965, 879-884.

82 SANTOS, A.F., KORN, M.G.A., JAEGER, H.V., SILVA, N.M.S., COSTA, A.C.S., Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S, **Química Nova**, 25, 2002, 1086-1090.

83 MA, R., MOL, W.V., ADAMS, F., Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 293, 1994, 251-260.

84 LURIE, J., **Handbook of Analytical Chemistry**, Mir Publishers, 1975, 292-293.

85 MARCZENKO, Z., **Separation and spectrophotometric determination of elements**, 2^a ed., John Wiley & Sons, 1986, 393.

86 LEPANE, V., Comparison of XAD resins for the isolation of humic substances from seawater, **Journal of Chromatography A**, 845, 1999, 329-335.

87 ACHTERBERG, E.P., BRAUNGARDT, C.B., SANDFORD, R.C., WORSFOLD, P. J., UV digestion of seawater samples prior to the determination of copper using flow injection with chemiluminescence detection, **Analytica Chimica Acta**, 440, 2001, 27-36.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)