



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**“AVALIAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO
ON-LINE DE ARSÊNIO UTILIZANDO SÍLICA GEL MODIFICADA
COM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO”**

GREICE TREVISAN MACAROVSKA

Orientadora: Prof^a Dr^a Solange Cadore

Campinas - SP

Agosto 2005

Dedico à minha família, mesmo os presentes apenas em pensamento

Aos amigos de coração pela ajuda sempre

À Michel pelo apoio, amor e dedicação.

*O rio atinge seus objetivos porque
aprendeu a contornar obstáculos.*

Lao-tsé

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Solange Cadore pela ajuda, a amizade, e o conhecimento transmitido.

Às minhas amigas de graduação Lais, Larissa, Luciana, Fabiana, Cassiana Osana, Telma que moram no meu coração pra sempre, em especial a Gisele, pela ajuda durante todo o mestrado.

Aos amigos do laboratório e em especial a Rafael e Mariana, sempre dispostos a ajudar, companheiros em todos momentos.

Ao Paulo, nosso técnico sempre com boas idéias.

Ao professor Nivaldo Baccan por todo conhecimento e apoio.

A todos os funcionários do IQ.

Ao Instituto de Química.

À CAPES pela bolsa de estudo concedida.

SÚMULA CURRÍCULAR

Greice Trevisan Macarowscha

Brasileira, natural de São Paulo

Data de Nascimento: 18/08/1978

Formação Acadêmica

2002: Bacharelado em Química - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas – SP – Brasil.

Atividades Acadêmicas

Participação no Programa de Estágio Docente II (apoio à docência) - Período 06-12/2004. Disciplina de QA 313 Química III (Engenharia Química) – Instituto de Química – Departamento de Química Analítica

Trabalhos apresentados em congressos

1. *"Determinação de cádmio em esmaltes de unha por FAAS"*, Macarowscha, G. T., Bortoleto, G. G. Queiroz, P. R. e Cadore, S., 11^o Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas, SP, Brasil, 2001.
2. *"Estudo de interferentes na pré-concentração e determinação on-line de arsênio utilizando sílica gel modificada com óxido de zircônio"*, Macarowscha, G. T., Bortoleto, G. G. e Cadore, S., 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de

Química, Salvador, BA, Brasil, e 26^o Congresso Latino Americano de Química, Salvador, BA, Brasil - 2004.

3. “*Multielemental determination in yogurt by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*”, Ito, A. H; Macarowscha, G. T.; Silva, J. C. J, Baccan, N. and Cadore S., “, *8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Paraty, RJ, Brazil, 2004.

4. “*A factorial optimization of experimental parameters for As preconcentration and determination by FI-HG AAS*” , Macarowscha G. T., Bortoleto, G. G. and Cadore, S, Euroanalysis XIII, Salamanca, Spain, 2004.

Publicação

Bortoleto, G. G., Macarowscha, G. T. and Cadore, S.; “Determination of Cadmium by Flame-Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Silica Gel Modified with Cupferron”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2), 2004, 313 – 317.

RESUMO

Avaliação de Interferências na Pré-Concentração *on-line* de Arsênio Utilizando Sílica Gel Modificada com Óxido de Zircônio

Autor: Greice Trevisan Macarowscha

Orientadora : Profa. Dra. Solange Cadore

A técnica de geração de hidretos é seletiva, devido à separação das espécies de interesse da matriz na forma de hidretos antes da atomização. Entretanto no sistema de pré-concentração de arsênio estudado observou-se alguns efeitos de interferência devidos principalmente à presença dos ânions fosfato e sulfato, em função do material sorvente utilizado.

O sistema estudado é baseado na extração líquido-sólido para determinação de As utilizando uma mini coluna de vidro (0,3 x 3,5 cm) preenchida com 70 mg de sílica gel modificada com óxido de zircônio. Após 2 minutos de pré-concentração, o analito é eluído com ácido clorídrico 3 mol L⁻¹ preenchendo uma alça de 150 µL enquanto a segunda alça do sistema de injeção em fluxo com zonas coalescentes é preenchida com o reagente redutor, NaBH₄ 1,0 % (m/v). A arsina gerada é transportada a um tubo de quartzo com o auxílio de N₂. Em condições otimizadas o fator de enriquecimento obtido é da ordem de 20 vezes, considerando o aumento da sensibilidade da curva analítica após a etapa de pré-concentração. Os limites de detecção e quantificação são, respectivamente, 0,05 e 0,35 µg L⁻¹ e o desvio padrão relativo foi sempre menor que 5 %.

Para eliminar os efeitos de interferência foram testados alguns procedimentos tais como adição de mascarantes e mudanças na configuração do sistema. Os resultados mostraram que é possível determinar As na presença de um excesso de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de sulfato.

A determinação de As em amostras de aços certificadas mostrou recuperação entre 102 e 112 %, com boa repetibilidade, mostrando que o sistema pode ser usado nas condições estabelecidas de interferência.

ABSTRACT

Evaluation of Interferences for in On-Line Preconcentration of Arsenic using Silica Gel Modified with Zirconium Oxide

Author: Greice Trevisan Macarowscha

Supervisor : Profa. Dra. Solange Cadore

The hydride generation is a selective technique due to the separation of interest species from the matrix before the atomization. However, the studied system showed some interferences effects in the preconcentration material mainly in the presence of phosphate and sulphate anions.

The studied system for arsenic determination is based in an on-line liquid-solid extraction using a mini column (0.3 X 3.5 cm) containing 70 mg of $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. After 2 minutes the preconcentrated species are eluted with 3 mol L^{-1} HCl, loading a 150 μL sampling loop, while a 1.0% NaBH_4 solution loads a second loop. The arsine generated is carried to a quartz tube atomizer with N_2 . The preconcentration step allowed an enrichment factor of 20 times. The calculated limits of detection and quantification were 0.05 and 0.35 $\mu\text{g L}^{-1}$ of As, respectively, and the relative standard deviations were less than 5%.

In order to overcome the interferences some procedures were evaluated like masking agentes and changing in the system configuration. As a result it is possible to determine As in an excess of 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ of phosphate and 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ of sulphate.

Arsenic determination in steels Reference Standard Materials of steels shows recovery between 102 and 112%, with good repeatability, concluding that the

system is adequate to determine As in samples under established conditions of interference.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

ANVISA: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA

APDC: PIRROLIDINADITIOCARBAMATO DE AMÔNIO

DMSO : DIMETILSUFÓXIDO

EDXRF : ENERGIA DISPERSIVA COM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

ETAAS: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO
ELETROTÉRMICA

FAO : FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION

FI: INJEÇÃO EM FLUXO

FIA: ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

HG AAS: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE
HIDRETOS

HPLC: CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

ICP-MS: ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO

ICP OES: ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM FONTE DE PLASMA COM
ACOPLAMENTO INDUTIVO

LOD: LIMITE DE DETECÇÃO

LOQ: LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

NIST - SRM: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY –
STANDARDS REFERENCE MATERIAL

PCZ: PONTO DE CARGA ZERO

SiO₂/ZrO₂: SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

WHO: WORLD HEALTH ORGANIZATION

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do sistema de pré-concentração de As acoplado ao sistema FIA-HG-AAS.....	17
Figura 2: Esquema do sistema de pré-concentração de As acoplado ao sistema FIA-HG-AAS utilizando duas colunas seqüenciais.....	23
Figura 3: Calibração da temperatura do atomizador eletrotérmico.....	28
Figura 4: Gráfico Normal das Estimativas dos Efeitos	32
Figura 5: Curvas analíticas para arsênio, com e sem pré-concentração.....	34
Figura 6: Efeito de interferência de cátions na determinação de arsênio.....	35
Figura 7: Efeito de interferência dos elementos que geram hidretos.....	36
Figura 8: Estudo dos ânions interferentes na pré-concentração de arsênio utilizando a sílica gel modificada com óxido de zircônio.....	37
Figura 9: Variação do sinal de As (III) para diferentes concentrações de fosfato, em diferentes valores de pH.....	41
Figura 10: Variação do sinal analítico do As (III) na presença de diferentes concentrações de fosfato.....	43
Figura 11: Sinal analítico do As versus mascarantes.....	45
Figura 12: Efeito da adição de diferentes concentrações da mescla KI/Ác. Ascórbico na ausência e na presença do interferente fosfato.....	47

Figura 13: Efeito da massa de material adsorvente na pré-concentração de arsênio.....	49
Figura 14: Efeito da concentração do agente redutor no sistema estudado para pré-concentração de As.....	50
Figura 15: Efeito do etanol na pré-concentração de As com $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$	55
Figura 16: Efeito da evaporação no sinal analítico de solução padrão de As e amostras de vinho.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Programa utilizado no forno de microondas para digestão de amostras de vinho.....	27
Tabela 2: Parâmetros otimizados para a pré-concentração de As inorgânico utilizando sílica gel modificada com óxido de zircônio.....	29
Tabela 3: Parâmetros empregados e níveis das variáveis no planejamento fatorial.....	30
Tabela 4: Estimativas dos efeitos.....	31
Tabela 5: Valores dos efeitos para a modelagem.....	31
Tabela 6: Resultados otimizados para os métodos Univariados e Multivariados.....	33
Tabela 7: Valores de pH para a determinação de arsênio e fosfato, utilizando fases sólidas modificadas com zircônio.....	40
Tabela 8: Valores de Ks_0 para os compostos de zircônio formados com fosfato e com o arsenato	44
Tabela 9: Teor de As obtido na análise de amostras de aços certificados.....	59
Tabela 10: Comparação entre diferentes técnicas de geração de hidretos em análises de amostras certificadas de aço.....	60
Tabela 11: Elementos constituintes do material de referência certificado SRM 361 - AISI 4340 Steel	74

Tabela 12: Elementos constituintes do material de referência certificado SRM 362 - LA Steel (AISI 94B17) (mod.)	74
--	----

Tabela 13: Elementos constituintes do material de referência certificado SRM 363 - Chromium-Vanadium Steel (Modified)	75
--	----

Tabela 14: Elementos constituintes do material de referência certificado SRM 364 - LA Steel, High C (mod.)	75
---	----

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Importância do Arsênio.....	3
2.2 Determinação de Arsênio.....	6
2.3 Espectrometria de absorção atômica para determinação de arsênio.....	7
2.4 Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG AAS).....	8
2.5 Sistemas automatizados para a geração de hidretos e pré-concentração.....	10
2.6 Sílica gel modificada com óxido de zircônio.....	12
3. OBJETIVO.....	15
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
4.1 Material e equipamentos.....	15
4.1.1 Sistema de injeção em fluxo.....	15
4.1.2 Coluna de vidro.....	16
4.1.3 Sílica gel modificada com zircônio.....	16
4.1.4 Sistema de injeção em fluxo empregado na pré-concentração de As.....	17
4.1.5 Reator-separador gás – líquido.....	18

4.1.6 Atomizador eletrotérmico.....	19
4.1.7 Limpeza do atomizador.....	19
4.1.8 Sistema de detecção (AAS).....	20
4.1.9 Sistema digestor utilizado para a amostra de vinho.....	20
4.2 Reagentes e soluções.....	21
4.2.1 Soluções padrão de arsênio.....	21
4.2.2 Outros reagentes e soluções.....	21
4.3 Teste de interferência.....	22
4.4 Uso de material sólido para retenção do tetrahidroborato de sódio.....	23
4.5 Procedimento de Extração para separação de fosfato.....	24
4.6 Amostras	25
4.6.1 Vinhos.....	25
4.6.1.1 Introdução direta.....	25
4.6.1.2 Evaporação.....	25
4.6.1.3 Tratamento com HNO ₃ em chapa de aquecimento.....	26
4.6.1.4 Tratamento em forno de microondas.....	26
4.6.2 Aços.....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Calibração do atomizador eletrotérmico.....	28
5.2 Otimização Multivariada.....	29
5.3 Figuras de mérito do sistema estudado.....	33

5.4	Estudo de interferências.....	34
5.4.1	Estudo do Interferente Fosfato versus pH.....	39
5.5	Estudo de Mascarantes.....	42
5.5.1	Adição de iodeto potássio e ácido ascórbico.....	46
5.6	Uso de material sólido para retenção do tetrahidroborato de sódio.....	48
5.7	Aumento da massa do material adsorvente ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$)	49
5.8	Aumento da concentração de tetrahidroborato de sódio.....	50
5.9	Procedimento de extração	51
6	APLICAÇÃO DO SISTEMA A DIFERENTES TIPOS DE AMOSTRAS.....	52
6.1	Vinhos.....	53
6.2	Aços.....	58
7	CONCLUSÃO.....	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
9	APÊNDICES.....	73

1 INTRODUÇÃO

Qualquer que seja o método analítico selecionado para a determinação de uma substância, deve ser um método específico, e isto quer dizer que deve ser capaz de medir a quantidade exata da substância a despeito da presença de quaisquer outras [1].

Na prática, poucos processos analíticos atingem este ideal, no entanto muitos métodos são seletivos, ou seja, podem ser usados para se determinar um grupo pequeno de íons na presença de outros íons. Em muitos casos, a seletividade desejada é alcançada procedendo-se sob condições cuidadosamente controladas. Frequentemente, no entanto, a presença de certas substâncias numa amostra pode impedir a medida direta da quantidade da espécie de interesse caracterizando-se as chamadas *interferências*. A seleção de métodos para a separação entre os interferentes e as substâncias de interesse é tão importante quanto a seleção do método de determinação [1].

A técnica de geração de hidretos é seletiva devido à separação das espécies de interesse sob a forma de um hidreto gasoso, eliminando a presença da matriz antes da etapa de atomização da espécie de interesse. Entretanto, podem ocorrer outras interferências como absorção de fundo, presença de alquil e aril compostos, principalmente em amostras biológicas e ambientais, diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento na amostra, além dos efeitos devido às demais espécies que geram hidretos [2].

Por outro lado, essas interferências podem ser contornadas pela adição de mascarantes, pelo controle do estado de oxidação dos analitos estudados e uma mineralização eficiente da amostra.

Quando é utilizado um sistema de pré-concentração baseado na adsorção do elemento em uma fase sólida (extração sólido-líquido), são obtidos altos fatores de pré-concentração justificando a grande quantidade de trabalhos desenvolvidos nessa área [3,4].

Este trabalho foi realizado com o intuito de avaliar o efeito de interferências em um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de As inorgânico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do Arsênio

O Arsênio, descoberto por Albertus Magnus, no século XVIII, é o elemento atômico de número 33. O nome Arsênio provém do grego “arsenikon”, palavra utilizada para designar o pigmento amarelado do mineral orpimento (As_2S_3) [5].

Apresenta-se, em geral, sob a forma de cristais cinzentos, brilhantes e de aspecto metálico, que quando aquecidos se oxida rapidamente formando um composto com cheiro característico de alho [6].

A sua configuração eletrônica, $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$, permite que esta espécie assuma diferentes estados de oxidação variando entre -3 , 0 , $+3$ e $+5$ [7].

O arsênio é um elemento amplamente distribuído no meio ambiente e pode ser encontrado na atmosfera, sistemas aquáticos, sedimentos e matéria viva, sendo suas fontes naturais ou antropogênicas. Está presente em mais de 245 minerais, sendo que os mais comuns são os sulfetos, sulfetoarsenatos e arsenatos, com destaque para a arsenopirita [7].

Os compostos de As são utilizados na indústria, na fabricação de vidros especiais, como agentes dopantes em semicondutores, LEDs, material para *laser* (GaAs), preservativos de madeira e venenos. Na agricultura é usado como herbicida e na pecuária como promotor de crescimento para alguns animais. [5,6].

O trióxido de arsênio produz uma solução sem cor, gosto e cheiro e foi o agente homicida preferido da Idade Média. Séculos depois, seu uso continua, mas não na mesma proporção, como foi visto em caso recente na cidade de Campinas, SP, em que algumas pessoas de uma mesma família morreram devido ao envenenamento por arsênio [8]. Em contrapartida, este composto está sendo utilizado na medicina para o tratamento de câncer, com doses intravenosas de $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ por dia [9,10].

A toxicidade do elemento depende de sua forma química e do estado de oxidação. Além disso, outros fatores como estado físico, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação e natureza dos substituintes, entre outros, afetam o grau de toxidez. Arsênio inorgânico é mais tóxico que suas formas orgânicas sendo que arsênio (III) é mais tóxico que o arsênio (V) [11]. Isso ocorre porque o arsenato compete por sítios ligantes de fosfato com enzimas resultando na formação de ésteres de arsenato, que são instáveis. O arsenito age de uma forma totalmente diferente, envolvendo a formação de um complexo estável com o ácido lipóico. A maioria dos envenenamentos por As é explicada pela inibição daquelas enzimas que requerem um ácido lipóico como coenzima. Estas incluem piruvato desidrogenase, α -cetoglutarato desidrogenase e α -ceto ácido desidrogenase de cadeia ramificada [12]. Nos seres humanos, a maioria do As inorgânico é desintoxicado por metilação e excretado pela urina, em forma de ácido monometilarsênico e dimetilarsênico [13].

A exposição do homem ao arsênio pode se dar através da ingestão, inalação ou contato com a pele. A ingestão de As pelo homem, através de alimentos e água, é de cerca de 45 $\mu\text{g}/\text{dia}$ e 10 $\mu\text{g}/\text{dia}$ [14], respectivamente, e as quantidades de As presente na urina de um homem e de uma mulher são, respectivamente, 155 e 105 nmol L^{-1} [13].

O conteúdo de arsênio estimado no corpo humano é entre 3 e 4 mg, e tende a aumentar com a idade. O arsênio pode ser amplamente encontrado no corpo humano incluindo o fígado, pulmão, rins e pele, com maior concentração nas unhas e cabelos devido ao grupo sulfidril contido na queratina [15].

O envenenamento agudo ou subagudo por arsênio tem efeitos clínicos que incluem febre, diarreia, anorexia, vômito, aumento de irritabilidade e perda de cabelos [15].

Os sinais de envenenamento crônico são sempre dermatológicos (hiperpigmentação e hiperqueratose), hematológicos (anemia e leucopenia) e hepáticos, além de alguns tipos de câncer como, por exemplo, pele, garganta e pulmão [15].

A presença do As em alguns tipos de alimentos e bebidas é uma consequência da acumulação devido à sua ampla distribuição no meio ambiente. Hoje em dia, o arsênio é usado principalmente na agricultura e suas áreas relacionadas [14,16].

Os constituintes inorgânicos contidos em vinhos e bebidas dependem de numerosos fatores, incluindo tipos de solos, variedade de uvas, condições climáticas, poluição, práticas da vinicultura e processos de manufatura.

O conteúdo natural mineral primário é distinto dos contaminantes secundários derivados do uso de pesticidas e fertilizantes ou daqueles adquiridos durante a vinificação (apesar de ocorrer a redução do conteúdo mineral durante esse processo) [16,17].

A junta internacional da Food and Agriculture Organization/World Health Organization (*FAO/WHO*) estabelece o valor máximo permitido de $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ de arsênio inorgânico de peso em massa, em alimentos. No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) limita o teor de As em água para consumo em $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [18].

As mudanças no comportamento alimentar nos últimos anos têm aumentado o consumo de frutas e bebidas tais como vinho, cervejas e sucos. Com exceção de alimentos marinhos, que podem possuir alto teor de arsênio, a concentração de As em alimentos é, geralmente, menor que $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ [15]. Apesar disto, efeitos fisiológicos podem ser observados, levando à necessidade do monitoramento de As por uma técnica que tenha seletividade e sensibilidade adequadas, como HG AAS, ICP-MS, ETAAS, HPLC, etc. [19, 20, 21].

2.2 Determinação de Arsênio

A determinação de As pode ser realizada por diversas técnicas analíticas, dentre as quais destaca-se a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS),

Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Recentes pesquisas descrevem outras técnicas como Espectrometria de Fluorescência de Raios-X [22], Espectrometria de Fluorescência Atômica [16] e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência [21].

A escolha da técnica e de um ou outro método de análise vai depender da sensibilidade analítica e do limite de detecção desejados, além de características da matriz, tempo e custo da análise.

2.3 Espectrometria de absorção atômica para determinação de arsênio

Em 1955, Alan Walsh demonstrou que os íons metálicos podiam ser reduzidos em uma chama e que a sua concentração seria determinada pela absorção da luz monocromática incidente, resultando na técnica analítica conhecida hoje como Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) [23]. Quase todos os elementos metálicos podem ser determinados empregando-se a AAS. No entanto, elementos como antimônio, arsênio, bismuto, selênio, germânio e telúrio são difíceis de determinar pela nebulização direta da solução em uma chama de ar-acetileno ou de hidrogênio-argônio e, além disso, suas linhas de ressonância estão na região do ultravioleta distante (190 a 230 nm), onde a absorção de fundo proveniente da chama é grande [24]. Em 1961, L'vov [25] apresentou o conceito de Atomização Eletrotérmica, que possibilitava a atomização da amostra numa

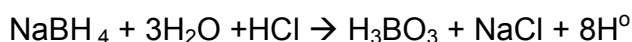
única etapa, fornecendo uma nuvem atômica mais concentrada e, conseqüentemente, uma melhor sensibilidade era alcançada. Mas o sistema apresentou alguns problemas como dispersão da luz, interferências de matriz e absorção molecular por alguns elementos, além de perda de elementos voláteis durante o aquecimento [24].

2.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto (HG AAS)

Algumas espécies químicas possuem a propriedades de formar hidretos gasosos, os quais podem ser determinados, após sua separação da matriz, pelo acoplamento da técnica de geração de hidretos com a Espectrometria de Absorção Atômica. O primeiro trabalho descrito na literatura para determinação de arsênio por geração de hidreto gasoso e detecção por AAS foi desenvolvido por Holak [26].

A geração de hidretos pode ser feita através do uso de diferentes agentes redutores: metais em meio ácido ou borohidreto de sódio em meio ácido. A redução por metal/ácido emprega geralmente Zn/H^+ para a formação da arsina, cujo tempo de reação é de 10 minutos, diminuindo a frequência analítica e dificultando a automação do sistema [27].

Atualmente, o método mais usado emprega uma solução de NaBH_4/H^+ , segundo a reação representada pela equação (1).



onde E= As; m=3 e n=3

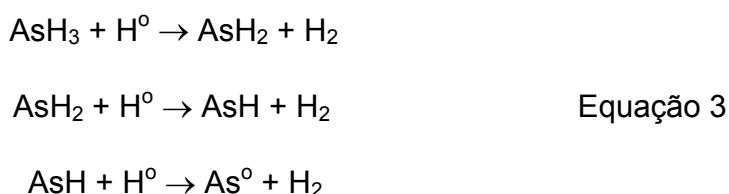
A vantagem da utilização do borohidreto de sódio como agente redutor é que a reação é rápida e reduz todos os elementos que formam hidretos voláteis: As, Sb, Bi, Pb, Sn, Ge, Se e Te.

A atomização dos hidretos sofreu um grande avanço quando a chama foi substituída por atomizadores eletrotérmicos. A vantagem de seu emprego é o aumento da sensibilidade e diminuição da absorção de fundo, já que o hidreto encontra-se em um ambiente mais limpo do que uma chama de gases. Os atomizadores são tubos feitos de quartzo e o aquecimento do tubo pode ser feito com um fio de Ni-Cr enrolado externamente à sua superfície [28], com uma chama [24] ou, então, internamente, com um filamento de tungstênio [29].

Estudos termodinâmicos mostraram que os hidretos sofrem decomposição a baixas temperaturas, não ocorrendo formação de átomos, sendo a atomização atribuída à presença de radicais livres, observando-se que a presença de oxigênio aumenta a sensibilidade da medida [30]. A atomização do hidreto de As (arsina) dentro de um tubo de tungstênio é sugerida por Welz e Melcher [31] como sendo um mecanismo no qual moléculas de hidreto colidem com radicais hidrogênio formados na presença de oxigênio. A reação proposta para a formação da arsina está mostrada na equação 2:



A arsina gerada é transportada ao atomizador, juntamente com o excesso de radicais hidrogênio e a formação dos átomos de As é proporcional ao número de colisões dos radicais livres com o hidreto, num processo que ocorre segundo a equação 3:



2.5 Sistemas automatizados para a geração de hidretos e pré-concentração

A análise por injeção em fluxo, FIA, foi introduzida por Ruzicka e Hansen [32], em 1975, como uma técnica inovadora no que se refere à introdução de amostras. A injeção em fluxo (FI) tem como característica a introdução da amostra em um fluxo carregador inerte, que é diluído devido à dispersão. As vantagens de um sistema FI são: alta sensibilidade, menor consumo de reagentes e amostras, elevada frequência analítica, simplicidade de operação em linha, diminuição do risco de contaminação e geração de menor quantidade de resíduo.

Numa análise química, uma etapa de pré-concentração é necessária quando o equipamento não tem sensibilidade suficiente para determinar quantidades de traços e ultratraços. Pode-se citar como métodos de pré-

concentração a precipitação, coprecipitação, cristalização, volatilização, troca iônica, extração por solventes, extração líquido-líquido, extração líquido-sólido, filtração, eletrodeposição, eletroforese e emulsão com membranas líquidas. A escolha de um deles vai depender do material a ser analisado, dos elementos a serem determinados, da técnica analítica a ser utilizada, levando a procedimentos com diferentes graus de complexidade, tempo de análise e custo. Atualmente, muitos trabalhos utilizam a extração líquido-sólido (ou extração em fase sólida), onde diferentes materiais sólidos sorventes, modificados [33] ou não [34] com um reagente complexante adequado, podem ser empregados.

Trabalhos na literatura sugerem a utilização de sistemas em fluxo para a determinação de As em diferentes matrizes.

As foi determinado em aços por ETAAS, após extração *on-line* com molibdênio [35].

A determinação de As (III) e As (V) utilizando ETAAS com forno de grafite em água também já foi realizada em um sistema FI onde o As (III) e o As (V) reagem com APDC e verde de malaquita. O complexo formado era então adsorvido por uma micro-coluna de sílica gel para pré-concentração e eluído com etanol para a determinação de As (III) e com DMSO para determinar As (V) [36].

Usando espectrometria de fluorescência atômica acoplada a um gerador de hidretos num sistema *on-line*, Wei *et al.* determinaram ultratraços de As em amostras biológicas e ambientais, usando uma membrana de troca iônica para remover o vapor de água em um processo contínuo [37].

Jitmanee *et al.* realizaram a especiação de As (III) e As (V) em águas naturais utilizando duas colunas de troca aniônica em um sistema em linha e as medidas foram feitas por ICP OES [3].

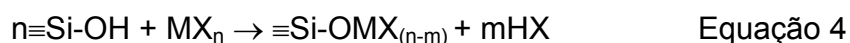
2.6 Sílica gel modificada com óxido de zircônio

A sílica gel é um dos substratos comumente utilizados em procedimentos de pré-concentração, além da alumina, resinas de troca iônica e zeólitos. A sílica gel é normalmente usada pelo fato de preencher a maioria dos requisitos de um substrato – alta resistência mecânica e porosidade. É um óxido inorgânico, representado por SiO_2 , no qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. Os grupos silanóis, Si-OH , da superfície da sílica gel permitem a imobilização de uma grande variedade de moléculas organofuncionais em sua superfície [38].

A sílica gel modificada com óxido de zircônio pode ser representada como $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Os métodos mais usados para a obtenção de óxidos metálicos suportados na sílica gel são a impregnação, troca iônica e enxerto, sendo este último o método usado na reação de inorganofuncionalização do material utilizado neste estudo [38, 39].

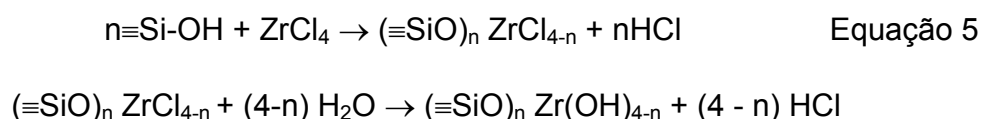
O enxerto pode ser realizado pela interação direta do haleto ou alcóxido com grupos hidroxilas da superfície ou pela reação em fase líquida do material

sorvente com o íon metálico, como mostra a equação 4, onde $\equiv\text{Si-OH}$ representa os grupos silanóis da superfície da sílica, M é o metal ligante e X o haleto utilizado.

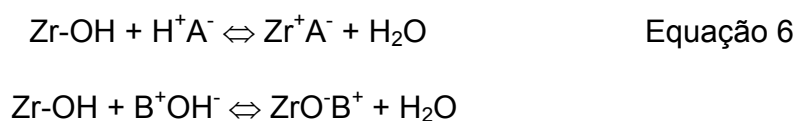


Através desse método de síntese, óxidos altamente dispersos têm sido obtidos, nos quais as propriedades morfológicas iniciais do material sólido, como granulometria, área superficial e porosidade, permanecem praticamente inalteradas observando-se a formação de ligação covalente entre o material sorvente e a espécie adsorvida [38, 39].

A reação que representa a modificação da superfície da sílica gel pelo ZrCl_4 pode ser representada pela equação 5.



O óxido de zircônio apresenta caráter anfótero, isto é, quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica. Em meio ácido a superfície adquire carga positiva, enquanto que em meio básico adquire carga negativa. As reações que ocorrem podem ser escritas da seguinte forma:



onde Zr-OH representa o sítio de adsorção da superfície, H^+A^- um ácido mineral e B^+OH^- uma base. Isto significa que em condições básicas o material adsorve cátions e em condições ácidas adsorve ânions [40].

Além disso, possui um ponto de carga zero (PCZ) que depende das condições de síntese. Na literatura são encontrados valores entre 6,7; 8,0; 5,5 e 4,0 [40].

Alguns trabalhos na literatura relatam o uso de sólidos modificados com zircônio na determinação de As. Yuchi *et al.* utilizaram um polímero gel modificado com zircônio (IV) na pré-concentração de arsenato e fosfato simultaneamente, seguido pela eluição com KOH 0,1 mol L⁻¹ e determinação espectrofotométrica com molibdênio [41]. Vassileva e Furuta utilizaram uma coluna de ZrO₂ de grande área superficial para a pré-concentração de 18 elementos, entre eles o arsênio, os quais eram eluídos com HNO₃ 3 mol L⁻¹ e determinados no ICP OES [42].

Usando uma fase sólida modificada Trung *et al.* pré-concentraram As (III) e As (V) em águas, eluindo as espécies de interesse com HCl ou NaOH para posterior determinação por HG AAS [43].

Paräniemi e Ahlgrén, utilizando carvão ativado modificado com zircônio, pré-concentraram As (V) usando como suporte papel de filtro antes da determinação por EDXRF [22].

Esses trabalhos demonstram a eficiência de sólidos modificados com óxido de zircônio na pré-concentração do arsênio. Desta forma, SiO₂/ZrO₂ também pode ser utilizada para este fim.

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento da sílica-gel modificada com óxido de zircônio na pré-concentração “on-line” de arsênio inorgânico, destacando os problemas relacionados a interferências. Serão discutidas alternativas para a eliminação das interferências através da adição de mascarantes, extração e mudança na configuração do sistema, entre outras alternativas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material e equipamentos

4.1.1 Sistema de injeção em fluxo

O sistema FI de zonas coalescentes em confluência, utilizado para a determinação de arsênio, é constituído por uma bomba peristáltica Ismatec®, modelo IPC (8 canais) e tubos de bombeamento de Tygon (Technicon). Tubos de polietileno (CPL ref. 90, com 0,8 mm de diâmetro interno) foram empregados na construção dos condutores do sistema de fluxo, no acoplamento da mini coluna de vidro ao injetor e também nas junções da bobina de reação. Um injetor, tipo proporcional modificado, foi empregado como unidade de comutação para a

introdução das soluções e um conector foi empregado para a confluência dos reagentes, ambos sendo confeccionados em acrílico.

4.1.2 Coluna de vidro

Para a pré-concentração de As foi empregada uma coluna de vidro (3,5x 0,3cm) contendo cerca de 70 mg de sílica gel modificada com óxido de zircônio e lã de vidro silanizada nas extremidades, para manter o material sólido dentro da coluna e evitar o entupimento do injetor.

4.1.3 Sílica gel modificada com zircônio [44]

Em uma solução contendo 11,6 g (0,05 mol) de tetracloreto de zircônio (Acros), previamente dissolvidos em 300 mL de etanol seco, foram adicionados cerca de 50 g de sílica gel (Fluka) com tamanho de partículas entre 0,025 e 0,2 mm, previamente ativadas. A mistura foi mantida em refluxo por 8 horas sob atmosfera de Nitrogênio e o material sólido foi lavado por decantação, filtrado e seco à temperatura de 127 °C para eliminar o solvente. Depois foi hidrolizado por imersão em água desionizada, lavado por decantação para eliminação dos íons Cl^- e finalmente filtrado e seco a 150 °C.

4.1.4 Sistema de injeção em fluxo empregado na pré-concentração de As

O sistema FI com zonas coalescentes em confluência utilizado na pré-concentração do As foi estudado por Bortoleto [34] e todos os parâmetros foram mantidos (Figura 1): carregadores = H_2O (NaBH_4) e HCl 1 mol L^{-1} (amostra); vazão de carregadores = $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; volume de amostra e de NaBH_4 = $150 \mu\text{L}$; bobina de reação = 30 cm ; vazão do gás de arraste (N_2) = 90 mL min^{-1} e temperatura do atomizador = $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

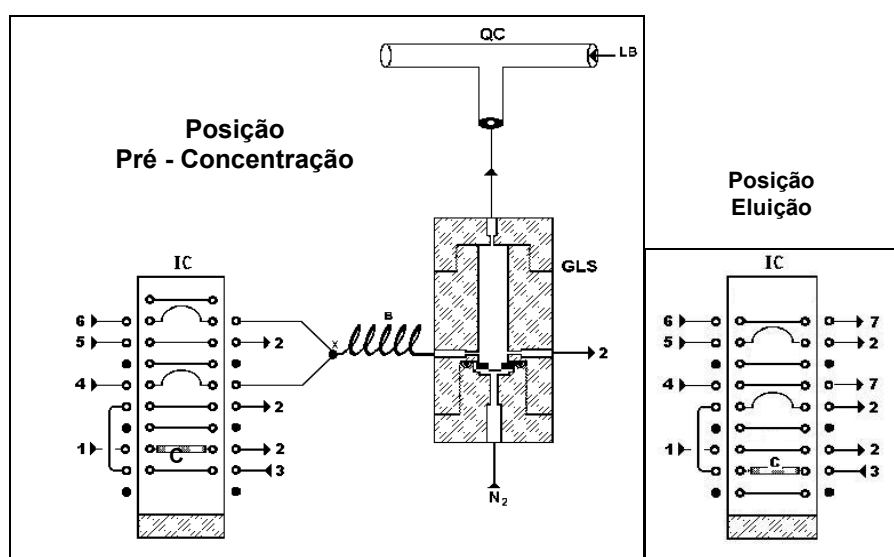


Figura 1. Esquema do sistema de pré-concentração de As acoplado ao sistema FIA-HG-AAS: 1- amostra a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 2-descarte; 3-eluyente HCl 3 mol L^{-1} a $3,2 \text{ mL min}^{-1}$; 4- HCl 1 mol L^{-1} a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 5- NaBH_4 1% a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 6- H_2O ; IC - injetor empregado na etapa de pré-concentração; C-coluna de pré-concentração, B- bobina de reação, 30 cm ; X- ponto de confluência; GLS- reator-separador gás-líquido; QC- atomizador e LB- caminho óptico.

A pré-concentração é efetuada passando-se a amostra pela coluna durante dois minutos, com o injetor na posição de pré-concentração. Em seguida, o injetor é comutado para a posição de eluição e, decorridos 7 segundos, o injetor é comutado novamente para a posição de pré-concentração. O As eluído é levado para o sistema de geração de hidretos e um novo ciclo de pré-concentração é iniciado. O contato do borohidreto de sódio com o As em meio ácido gera a arsina, que é separada da fração líquida no reator separador gás-líquido e transportada pelo gás de arraste N_2 , até o atomizador eletrotérmico, onde ocorre o processo de atomização da espécie de interesse.

4.1.5 Reator-separador gás - líquido

O reator-separador gás-líquido tipo varredura [28] foi confeccionado em acrílico, com 6 cm de altura e 1cm de diâmetro interno, contendo uma placa porosa de vidro, para separar a arsina gerada do meio reacional líquido. Neste separador, os orifícios de entrada da mistura reacional e do descarte posicionam-se na mesma altura, resultando na presença de um volume de residência de 200 μL no interior do separador. A fração líquida é continuamente aspirada pela bomba peristáltica. Na extremidade inferior do separador um fluxo de N_2 , usado como gás de arraste, com vazão controlada por um regulador de vazão de gás (Vogtlin), transporta a arsina até o atomizador.

4.1.6 Atomizador eletrotérmico

O atomizador eletrotérmico é confeccionado em quartzo, contendo dois tubos conectados na forma de um “T”, com câmara de atomização de 17 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno e câmara de introdução de 10 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno. A câmara de atomização foi recoberta com dois metros de um fio de Ni-Cr nº 25 ($8,4 \Omega/\text{m}$; diâmetro de 0,45 mm), o qual atua como resistência elétrica. Sobre esta resistência enrolou-se um fio de amianto para isolamento térmico. Uma capa de alumínio envolve o atomizador, a fim de fornecer temperaturas mais elevadas e minimizar as trocas de calor com o ambiente.

4.1.7 Limpeza do atomizador

A limpeza do atomizador é efetuada lavando-o internamente com ácido fluorídrico 1:10 (v/v) durante 15 minutos e, a seguir, com água desionizada. Este tratamento evita a presença de sítios ativos (silanóis) que catalisam a recombinação dos radicais $\text{H}^\bullet$ e $\text{OH}^\bullet$ durante o mecanismo de atomização. Seca-se em estufa à aproximadamente 100°C . Preenche-se o atomizador com solução silanizante (diclorodimetil-silano 5% em tolueno) e mantém-se o atomizador preenchido com esta solução por 4 horas. Seca-se em estufa por 2 horas, a

110°C, passando a seguir um fluxo de nitrogênio gasoso.

O atomizador é armazenado dentro de um dessecador após esse processo.

4.1.8 Sistema de detecção (AAS)

Foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Intralab, modelo Gemini AA 12/1475 (VARIAN), equipado com lâmpada de cátodo ôco de arsênio e lâmpada de deutério como corretor de fundo. O comprimento de onda selecionado para a determinação de arsênio é 193,7 nm e a corrente máxima para operação da lâmpada é 10 mA. As medidas de absorbância foram registradas em altura de pico.

4.1.9 Sistema digestor utilizado para a amostra de vinho.

Foi utilizado um sistema de microondas fechado (Provecto Analítica DGT 100 Plus) equipado com sensores de temperatura e pressão e magnetron de 2450 MHz com potência nominal 1200 W.

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada de alta pureza (18,2 MΩ cm) purificada através do sistema Milli-Q (Millipore, USA).

4.2.1 Soluções padrão de arsênio

Solução de As (III), 1004 mg L⁻¹, foi preparada a partir de As₂O₃ (99,5%, Carlo Erba) em 25 mL de NaOH 20% seguida da adição de 2 gotas de fenolftaleína e neutralização com HCl 20% (v/v). O volume final foi elevado a 1000 mL usando HCl 1,0 mol L⁻¹. Esta solução foi estocada em frasco de polietileno e sob refrigeração.

As soluções de trabalho foram preparadas diariamente por diluição das soluções padrão de arsênio, utilizando-se micropipeta Gilson[®].

4.2.2 Outros reagentes e soluções

A solução de borohidreto de sódio (NaBH₄ 95%, Nuclear) foi preparada em 100 mL de KOH (Merck) 0,05 mol L⁻¹, armazenada em frasco de polietileno e estocada sob refrigeração, mantendo-se estável por 7 dias.

As soluções de ácido clorídrico foram preparadas a partir do ácido concentrado (37% em peso e $d=1,19 \text{ g/mL}$, Carlo Erba) em 1000 mL de água desionizada nas concentrações de 5 mol L^{-1} ; 3 mol L^{-1} ; 2 mol L^{-1} ; $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Utilizou-se L-cisteína (95%, Labsynth) como reagente pré-redutor.

O ajuste de pH foi realizado utilizando-se soluções diluídas de NaOH e HCl em um pHmetro marca Quimis.

Para o procedimento de extração utilizou-se Clorofórmio e álcool n-butílico (Synth) e Molibdato de Sódio (Merck).

4.3 Teste de interferência

As soluções estoque, na concentração final de 1 g L^{-1} para estudo de interferência dos anions foram preparadas pela diluição em HCl 1 mol L^{-1} dos respectivos sais: Na_2SO_4 (Merck), KH_2PO_4 (Nuclear), KF (Quell), NaNO_3 (Merck), NaAc (Merck), NaHCO_3 (Baker). As soluções de estudo foram então preparadas a partir de diluições das soluções estoque utilizando micropipeta.

Os mascarantes Ca (Titrisol – Merck), Fe (preparada a partir de Fe metálico 99,5% - ACS), e Al (Titrisol - Merck) utilizados foram obtidos a partir de soluções padrão 1 g L^{-1} . A solução padrão de Zr foi obtida da diluição de ZrCl_4 (Acros) em ácido clorídrico 1 mol L^{-1} . Os mascarantes foram adicionados às soluções de Arsênio com auxílio de uma micropipeta.

4.4 Uso de material sólido para retenção do tetrahidroborato de sódio

Foi utilizado o sistema desenvolvido por Vilarinho [45] para o estudo do acoplamento de uma coluna de tetrahidroborato de sódio on-line. As características do sistema estão descritas na Figura 2.

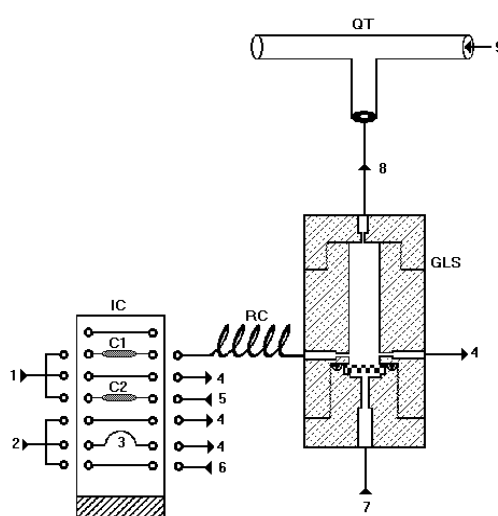


Figura 2. Esquema do sistema de pré-concentração de As acoplado ao sistema FIA-HG-AAS utilizando duas colunas seqüenciais: **IC** - injetor comutador; **RC** - bobina de reação (40 cm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro interno); **GLS** - reator-separador gás líquido; **QT** - atomizador; **C1** - coluna Dowex 1 X-8 modificada com tetrahidroborato de sódio; **C2** - coluna de pré-concentração; **1** - NaBH_4 0,03 e 0,05% em KOH 0,05 mol L^{-1} (2,8 mL min^{-1}); **2** - amostra (2,8 mL min^{-1}); **3** - volume de injeção (100 μL); **4** - descarte; **5** - eluente HCl 3,0 mol L^{-1} (3,2 mL min^{-1}); **6** - HCl 1,0 mol L^{-1} (2,8 mL min^{-1}); **7** - N_2 (90 mL min^{-1}); **8** - fluxo de gás; **9** - caminho óptico do AAS.

4.5 Procedimento de Extração para separação do Fosfato [46]

Em um funil de separação de 125 mL foram adicionados 25 mL de água desionizada, 50 μg de As (III) e 12,5 mL de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} contendo 0,03 g mL^{-1} de molibdato de sódio. A esse funil adicionaram-se 25 mL da mistura 1:3 1-butanol-clorofórmio e agitou-se por 30 segundos. Em seguida, o funil foi deixado em repouso para a separação das fases. A fase inferior foi descartada, repetindo-se a extração mais três vezes. Na última extração foram adicionados apenas 10 mL de n-butanol e recolhida a fase superior.

A amostra então foi levada à evaporação em chapa de aquecimento, até quase seca adicionando-se, então, cuidadosamente, 5 mL HNO_3 concentrado.

O procedimento foi repetido em triplicata, sendo que em um grupo das amostras foi adicionado fosfato na concentração de 1000 μg .

Após a evaporação do solvente as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100,0 mL. Alíquotas de 4,0 mL tiveram o pH ajustado para 5, foram avolumadas em balão de 100,0 mL e analisadas no sistema de pré-concentração.

4.6 Amostras

4.6.1 Vinhos

As amostras de vinho receberam diferentes tipos de tratamento, conforme descrito a seguir.

4.6.1.1 Introdução direta

Duas amostras de vinho branco foram enriquecidas com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III), em uma das amostras foi adicionado 0,1% (m/v) de L-cisteína e em seguida as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração. O procedimento foi realizado em duplicata.

4.6.1.2 Evaporação

Alíquotas de 30,0 mL de vinhos foram evaporadas em chapa de aquecimento até um volume final de aproximadamente 5 mL. As amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e em uma das amostras foi

adicionado 0,1% (m/v) de L-cisteína. Em seguida as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração. O procedimento foi realizado em duplicata.

4.6.1.3 Tratamento com HNO₃ em chapa de aquecimento

A alíquotas de 30,0 mL de vinhos foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado e em seguidas as amostras foram levadas à chapa de aquecimento até quase secura. As soluções resultantes foram transferidas para balão de 100,0 mL e o volume completado com água desionizada. Em uma das amostras foi adicionado 0,1% (m/v) de L-cisteína. Em seguida as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração. O procedimento foi realizado em duplicata.

4.6.1.4 Tratamento em forno de microondas

Alíquotas de 15,0 mL de amostras de vinhos foram evaporadas em chapa de aquecimento até um volume final de 8,0 mL para eliminação de excesso de etanol. Em seguida as amostras foram transferidas para o frasco de digestão. Foram adicionados 1,0 mL de HNO₃ concentrado e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30%. O programa utilizado para a digestão está descrito na Tabela 1. As soluções finais tiveram seu pH ajustado para 5,5 e foram transferidas para

balão volumétrico de 100,0 mL. Em seguida as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração.

Tabela 1. Programa utilizado no forno de microondas para digestão de amostras de vinho [47].

Etapa	Potência / W	Tempo / minutos
1	150	10
2	0	2
3	300	5
4	0	2
5	500	10

4.6.2 Aços

As amostras de aço certificadas SRM 361, 362, 363 e 364 foram pesadas e tratadas com HNO_3 concentrados em chapa de aquecimento até sua total dissolução. Em seguida foram avolumadas para balões volumétricos apropriados de 50,0 100,0 e 250,0 mL. Alíquotas de 2, 0 mL das amostras tiveram seu pH ajustado para 3,5 e em seguida foram transferidas para balão volumétrico de 100,0 mL completando-se o volume com água desionizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calibração do atomizador eletrotérmico

A temperatura de atomização da arsina é um dos parâmetros que necessitam ser otimizados e controlados, visando garantir a eficiência do processo de formação dos átomos de arsênio. Assim, a calibração do atomizador é uma etapa fundamental para a determinação de arsênio e, na prática, estabelece a voltagem aplicada pelo Varivolt. Os resultados obtidos (Figura 3) mostram que o Varivolt deve ser ajustado de forma a fornecer cerca de 100 V ao sistema, o que garante uma temperatura em torno de 900 °C, adequada para a atomização da arsina.

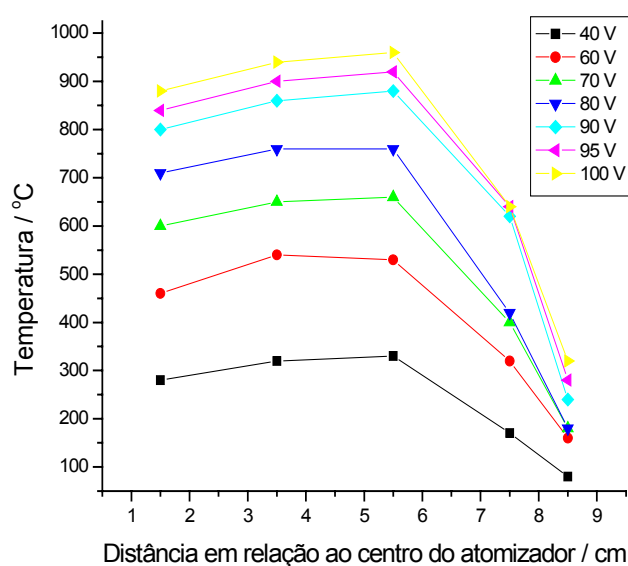


Figura 3: Calibração da temperatura do atomizador eletrotérmico.

5.2 Otimização Multivariada

O sistema de injeção em fluxo empregado na pré-concentração de arsênio utilizando a sílica-gel modificada com óxido de zircônio foi estudado por Bortoleto para determinação de arsênio inorgânico em águas naturais [48].

Um dos passos mais importantes na pré-concentração em linha é a otimização de parâmetros envolvidos no sistema, tais como tempo de pré-concentração e eluição, assim como a vazão das soluções na pré-concentração e eluição do Arsênio. Os parâmetros estabelecidos para o sistema utilizando sílica gel modificada com óxido de zircônio estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros otimizados para a pré-concentração de As inorgânico em sílica gel modificada com óxido de zircônio [48].

Eluente	HCl 3 mol L ⁻¹
Tempo de pré-concentração	2 minutos
Vazão eluente e amostra	3,2 mL min ⁻¹
Vazão NaBH ₄ , HCl (1 mol L ⁻¹) e H ₂ O	2,8 mL min ⁻¹
Concentração do borohidreto de sódio	1% (m/v) em KOH 0,05 mol L ⁻¹
Tempo de eluição	7 segundos
pH de adsorção	~5
Tamanho da coluna	3,5 cm x 0,3 cm
Quantidade de material na coluna	~70 mg
Tamanho da partícula	230 – 400 mesh
Pré-redutor	L-cisteína 0,1% (m/v)

Para garantir o uso das melhores condições analíticas, foi realizado um estudo de otimização multivariado. Para isto considerou-se os parâmetros experimentais A, B, C e D, que foram avaliados em dois níveis, na forma de um planejamento fatorial 2^4 considerando os parâmetros de otimização, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros empregados e níveis das variáveis no planejamento fatorial.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
A. Tempo de pré-concentração / s	90	120
B. Tempo de eluição / s	7	9
C. Vazão de pré-concentração / mL min ⁻¹	2,8	3,2
D. Vazão de eluição / mL min ⁻¹	2,8	3,2

Os resultados do planejamento fatorial foram obtidos da realização de 16 experimentos e os efeitos das variáveis foram calculados usando o programa *Chemomatrix* [49]. Os resultados para as estimativas dos efeitos estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4: Estimativa dos Efeitos

I	=	119.4375
A	=	24.1250
B	=	-7.8750
AB	=	-4.1250
C	=	9.3750
AC	=	-4.3750
BC	=	.1250
ABC	=	-1.1250
D	=	-4.6250
AD	=	3.1250
BD	=	-5.8750
ABD	=	-3.6250
CD	=	-7.6250
ACD	=	-.8750
BCD	=	1.6250
ABCD	=	2.8750

Empregando os valores dos efeitos calculados (Tabela 5) para a modelagem, foi construído um gráfico normal para as estimativas (Figura 4).

Tabela 5: Valores dos efeitos para a modelagem

I	=	119.4375
A	=	12.0625
B	=	-3.9375
AB	=	-2.0625
C	=	4.6875
AC	=	-2.1875
BC	=	.0625
ABC	=	-.5625
D	=	-2.3125
AD	=	1.5625
BD	=	-2.9375
ABD	=	-1.8125
CD	=	-3.8125
ACD	=	-.4375
BCD	=	.8125
ABCD	=	1.4375

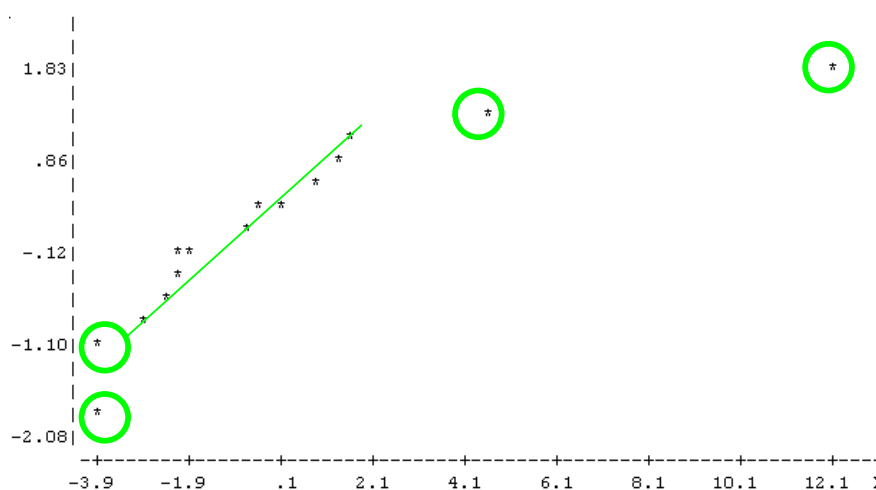


Figura 4. Gráfico Normal das Estimativas dos Efeitos

Os valores que quando plotados no gráfico das estimativas se afastam da reta média dos efeitos são classificados como os efeitos estatisticamente significantes.

Foi observado pela Figura 4 que os efeitos principais A, tempo de pré-concentração, B, tempo de eluição e C, vazão de pré-concentração são estatisticamente significantes para o sistema estudado. Os efeitos de interação CD, vazão de pré-concentração e vazão de eluição, mostraram ser também estatisticamente significantes.

Assim, a variação desses níveis de fatores no sistema pode afetar os sinais obtidos.

A Tabela 6 mostra os parâmetros otimizados para os métodos multivariados e univariados.

Tabela 6: Parâmetros otimizados para métodos Univariados e Multivariados.

Fatores	Univariados	Multivariados
1. Tempo de pré-concentração / s	120	120
2. Tempo de eluição / s	7	7
3. Vazão de pré-concentração / mL min ⁻¹	3,2	2,8
4. Vazão de eluição / mL min ⁻¹	3,2	3,2

O uso de métodos multivariados leva, em geral, às melhores condições analíticas para pré-concentração, diminuindo o tempo e o número de experimentos, além de fornecer informações úteis a respeito do sistema estudado, permitindo que sejam feitas alterações benéficas nas características melhorando, assim, o sinal analítico do sistema.

5.3 Figuras de mérito do sistema estudado

A sílica gel modificada com óxido de zircônio apresentou um fator de pré-concentração de 20 vezes, o que possibilita a determinação de As em baixos níveis de concentração (Figura 5). Os valores de LOD e LOQ são, respectivamente, 0,05 µg L⁻¹ e 0,35 µg L⁻¹. Porém, quando a sílica gel modificada foi utilizada para a análise de águas naturais, foi observado efeito de interferência

bastante acentuado, que não permitiu a sua utilização para a pré-concentração de arsênio nesse tipo de matriz.

Devido às qualidades do sistema desenvolvido considerou-se necessário um estudo dos efeitos de interferentes no sistema de pré-concentração, para permitir que o mesmo seja utilizado em diferentes matrizes.

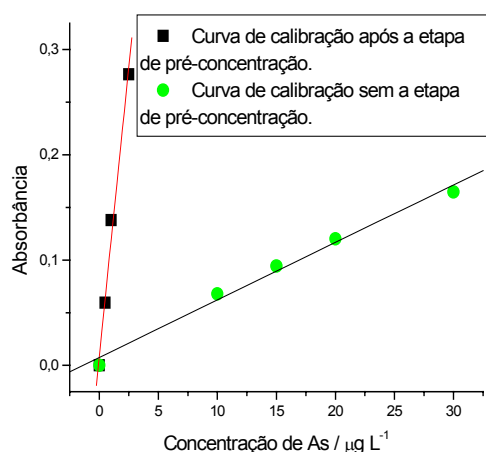


Figura 5. Curvas analíticas para arsênio, com e sem pré-concentração.

5.4 Estudo de interferências

Um estudo realizado previamente mostrou que existe um efeito de interferência no sistema quando se utiliza a sílica gel modificada com óxido de zircônio na pré-concentração de As inorgânico em águas naturais não contaminadas. As interferências encontradas foram atribuídas, principalmente, a

presença de ânions na amostra, uma vez que diferentes cátions não causam séria interferência no sinal analítico correspondente a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, nas concentrações estudadas: Cd ($8 \mu\text{g L}^{-1}$), V ($16 \mu\text{g L}^{-1}$), Co ($14 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba ($36 \mu\text{g L}^{-1}$), Mo ($16 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn ($26 \mu\text{g L}^{-1}$), Al ($160 \mu\text{g L}^{-1}$), Fe (III) ($300 \mu\text{g L}^{-1}$), K ($2000 \mu\text{g L}^{-1}$), Mg ($4800 \mu\text{g L}^{-1}$), Na ($7000 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ca ($18000 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 6).

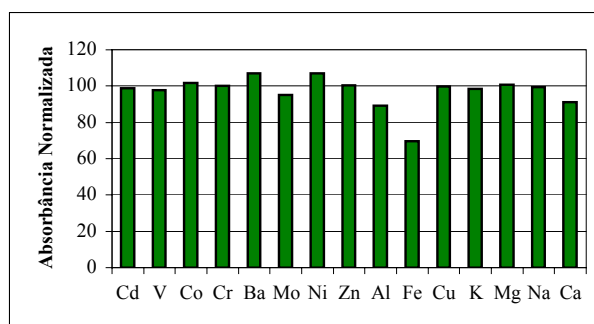


Figura 6. Efeito de interferência de cátions na determinação de arsênio [48].

As interferências mais graves devidas aos cátions são causadas pelo Fe e pelo Al, e já haviam sido descritas por outros autores [50,51] que atribuem a diminuição do sinal analítico do As na presença do Fe a uma oxidação do As (III) para As (V), enquanto Fe é reduzido preferencialmente, desfavorecendo a geração de arsina.

Os elementos que formam hidretos, isto é, Sb (III), Sb (V), Se (IV), Se (VI), Bi e Sn (IV) e Pb também foram estudados, verificando-se que o Sb (III) e o Se (IV) causam interferências na determinação de As, como mostrado na Figura 7.

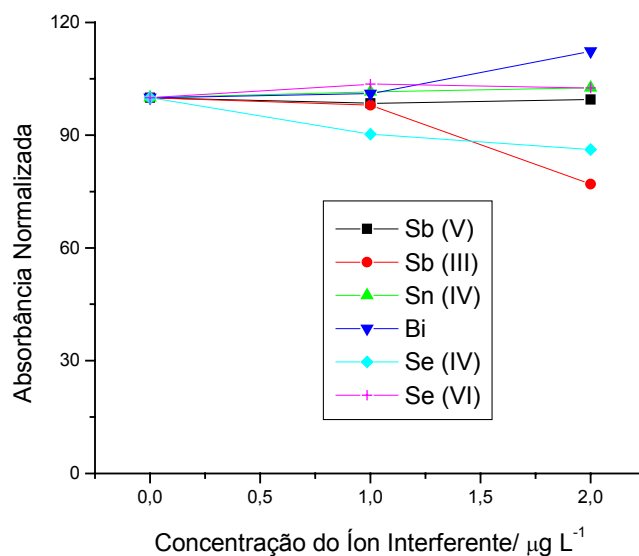


Figura 7. Efeito de interferência dos elementos que geram hidretos [48].

Porém, a adição de L-cisteína elimina essas interferências causadas pelos cátions e elementos geradores de hidretos atuando, portanto, como agente pré-redutor e mascarante para o sistema.

Um estudo para ânions realizado anteriormente mostrou que alguns deles afetam de forma acentuada o sistema de pré-concentração, principalmente o fosfato e o sulfato, o que pode dificultar a análise de alguns tipos de amostras, como águas e bebidas.

Portanto, um estudo de interferência mais sistemático para os ânions propostos anteriormente, foi realizado com a adição de quatro concentrações diferentes, em um excesso de 10, 100, 1000 e 10000 vezes, em relação à concentração do arsênio, que foi fixada em $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Assim, as concentrações de nitrato, bicarbonato, sulfato, fosfato, cloreto, acetato e fluoreto foram 20, 200, 2000, 20000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esse estudo incluiu dois ânions, o acetato e o fluoreto, que não tinham sido investigados anteriormente. Foi considerado que o acetato pode estar presente em vinhos e o fluoreto pode estar presente nas águas fluoretadas. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 8.

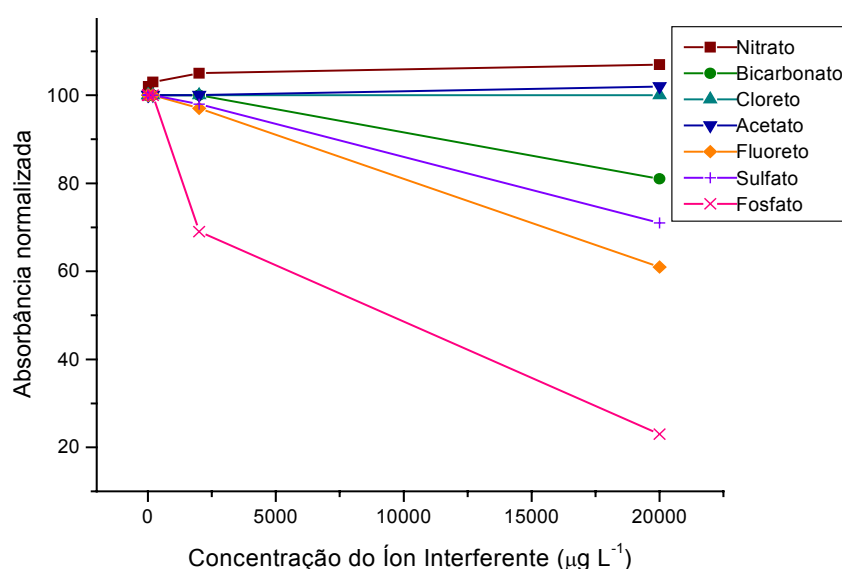


Figura 8. Estudo dos ânions interferentes na pré-concentração do arsênio utilizando sílica gel modificada com óxido de zircônio.

Nesse estudo, confirmou-se as interferências dos ânions sulfato e fosfato e observou-se que o bicarbonato e o fluoreto também afetam a determinação de arsênio.

A interferência dos ânions fosfato e fluoreto já havia sido citada na pré-concentração de arsênio utilizando carvão ativado modificado com zircônio por

Paraniemi *et al.* [22], devido, possivelmente, a uma competição desses ânions pelos sítios ativos do material sorvente. O fosfato é, provavelmente, adsorvido de forma quantitativa, enquanto o fluoreto é adsorvido mais fracamente. Isto explica o fato da queda drástica de eficiência de pré-concentração de As na presença de fosfato e a queda menos pronunciada para o fluoreto.

Já Vassileva e Furuta [42] utilizaram uma micro-coluna de pré-concentração contendo ZrO_2 com grande área superficial e determinaram 18 elementos, entre eles o As, em água natural, não mencionando nenhum problema de interferência causada por ânions. Isso se deve ao fato de que existem muitos sítios ativos livres e que não houve a competição por eles entre os ânions e os íons metálicos de interesse.

A grande interferência encontrada para o ânion fosfato é devida ao baixo produto de solubilidade do composto que se forma na presença de zircônio e fosfato. O valor de K_{so} para o $\text{Zr}_3(\text{PO})_4$ é de $1,0 \times 10^{-132}$ [52].

Se compararmos os valores de entalpia de formação para o pirofosfato de zircônio, $\alpha\text{-ZrP}_2\text{O}_7$ ($-2796,0 \pm 5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$), e para o piroarsenato de zircônio, $\alpha\text{-ZrAs}_2\text{O}_7$ ($-1964,5 \pm 7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [53], observamos que a formação de um composto de zircônio com o fosfato tem a entalpia de formação muito menor. Isto significa que, realmente, ele se forma mais facilmente do que um composto de arsenato de zircônio, comprovando então a forma de interferência causada por esse ânion na coluna de pré-concentração.

Essa capacidade de formação do composto altamente insolúvel de fosfato de zircônio foi utilizada em alguns trabalhos que descrevem a adsorção e pré-concentração de fosfato.

Yoshida *et al.* [54] utilizaram uma resina modificada com zircônio (IV) para adsorção de fosfato, enquanto Hashitani *et al.* [55] utilizaram carvão ativado modificado com zircônio para pré-concentração de fosfato em água. Por outro lado, Yuchi *et al.* [41] utilizaram um polímero gel modificado com zircônio para pré-concentração de Arsenato e Fosfato simultaneamente, e após a eluição o As foi determinado por espectrofotometria. Okumura *et al.* [56] determinaram fosfato em águas utilizando um cartucho modificado com zircônio.

5.4.1 Estudo do Interferente Fosfato versus pH

Assim como na extração líquido-líquido, quando se utilizam materiais sólidos para pré-concentração é necessário que seja feito um estudo de pH para encontrar um valor ótimo para adsorção do analito desejado.

A $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, por apresentar caráter anfótero, adquire carga positiva em meio ácido e carga negativa em meio básico, o que lhe confere a característica de material sorvente de ânions em baixos valores de pH [40]. Segundo o estudo prévio [48] a adsorção de As pode ocorrer desde pH 2,5 até 8, para o sistema

estudado, mostrando que, embora o material seja adsorvido em uma faixa de pH baixa, ainda ocorre adsorção em valores de pH mais elevados, devido ao fato desse material não apresentar um ponto de carga zero (PCZ) muito bem estabelecido [40].

Nos trabalhos encontrados na literatura para pré-concentração de As utilizando uma fase sólida modificada com Zr são descritos valores de pH entre 2-5 [22], menor que 2,5 [41] e igual a 8 [42].

Já nos trabalhos que utilizam zircônio para a adsorção de fosfato os valores de pH encontrados na literatura foram entre 2 e 4 [54], abaixo de 8 e acima de 13,5 [55], menores que 2,5 [41] e 2 [56]. A Tabela 7 sumariza os valores de pH estudados.

Tabela 7: Valores de pH para a determinação de arsênio e fosfato, utilizando fases sólidas modificadas com zircônio.

Determinação de As	Determinação de Fosfato
$2 < \text{pH} < 5$ [22]	$2 < \text{pH} < 4$ [54]
$\text{pH} < 2,5$ [41]	$\text{pH} < 8$ e $\text{pH} > 13,5$ [55]
$\text{pH} = 8$ [42]	$\text{pH} < 2,5$ [41]
$4 < \text{pH} < 9$ [43]	$\text{pH} = 2$ [56]

Esses dados mostram que a adsorção em ambos os casos irá depender, além do zircônio contido no material, também do material sólido utilizado.

Pode-se observar que o valor de pH 5, utilizado neste estudo, concorda com aqueles descritos na literatura para a adsorção de arsênio e de fosfato. Entretanto, o ideal seria encontrar um valor de pH no qual não houvesse a adsorção de fosfato e que a quantidade de As adsorvida pela fase sólida continuasse inalterada.

Para verificar se a mudança do pH da solução afeta a interação entre o material sólido e o fosfato, foi realizado um experimento mantendo a concentração constante de As em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de fosfato variando em 200, 2000 e 20000 $\mu\text{g L}^{-1}$, variando o pH entre 1 e 10 (Figura 9).

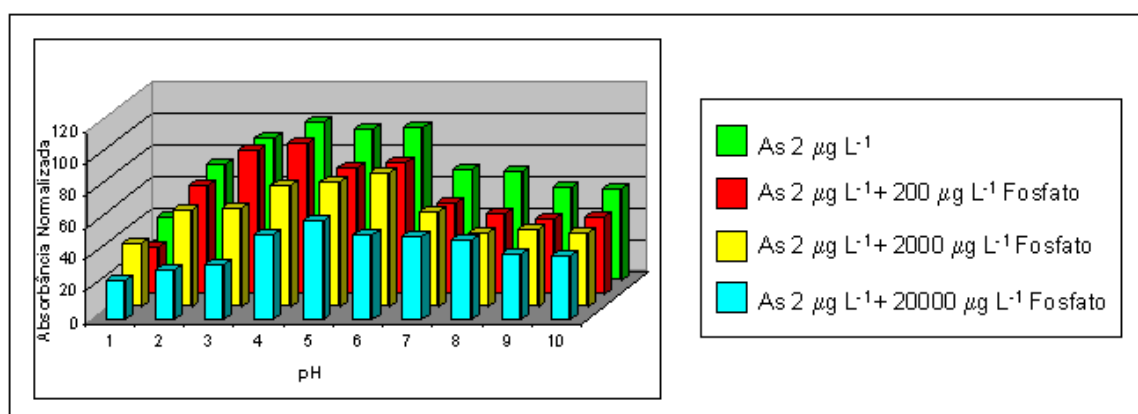


Figura 9. Variação do sinal de As (III) para diferentes concentrações de fosfato, em diferentes valores de pH.

O estudo realizado mostrou que um aumento na concentração de fosfato ocasiona uma diminuição do sinal analítico de As (III), independentemente do pH da amostra. A diminuição do sinal em relação à maior concentração de fosfato foi

maior em valores de pH mais baixos, como já era esperado devido ao caráter anfótero do material. Já em valores de pH mais altos a diminuição do sinal analítico do As foi menor em relação à maior concentração de fosfato. Essa menor variação do sinal analítico deve ser consequência do caráter anfótero do material e também de uma menor adsorção do As na ausência do interferente fosfato. Portanto, através desse estudo ficou claro que o ânion fosfato interfere em toda a faixa de pH estudado.

5.5 Estudo de Mascarantes

Muitos métodos são utilizados para minimizar os efeitos interferentes na matriz. Pode-se fazer uso do aumento da acidez e controle da concentração do reagente redutor, entre outros [57].

Mais interessante do que a remoção do interferente é a neutralização da ação interferente pela adição de um agente mascarante [58,59,60]. Um agente mascarante ideal seria aquele capaz de realizar as modificações químicas necessárias reduzindo a interferência e mantendo o mesmo sinal analítico da técnica na ausência do mesmo [58].

Para avaliar a concentração crítica de fosfato para o sistema de pré-concentração, foi realizado um estudo mantendo a concentração de As em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e variando-se a concentração de fosfato de 0,1 a $10.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Na Figura 10

podemos verificar a diminuição do sinal analítico, com o aumento da concentração deste interferente.

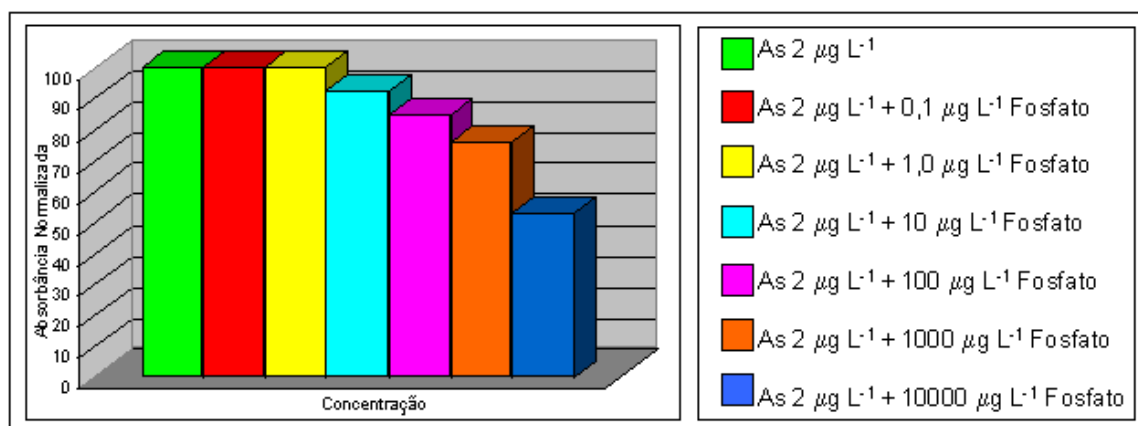


Figura 10. Variação do sinal analítico do As (III) na presença de diferentes concentrações de fosfato.

Com a finalidade de encontrar um reagente que atue sobre o efeito interferente do fosfato no sinal analítico do As (III), alguns reagentes foram testados. O método consistiu em manter a quantidade de As fixa em $2 \mu\text{g L}^{-1}$, adicionando fosfato em concentração de $10000 \mu\text{g L}^{-1}$ e mascarantes variando entre 100, 1000 e $10000 \mu\text{g L}^{-1}$.

A escolha dos mascarantes foi feita a partir dos valores do produto de solubilidade dos compostos formados, (K_{s0}), com o fosfato. Assim, os mascarantes escolhidos para o teste foram Ca, Zr, Al e Fe. A Tabela 8 mostra os valores de K_{s0} para os compostos formados com fosfato e com o arsenato.

Tabela 8: Valores de K_{s0} para os compostos formados com fosfato e com o arsenato [52].

Mascarante	Fosfatos	Arsenatos
Zr	$1,0 \times 10^{-132}$	Não tabelado
Ca	$2,0 \times 10^{-29}$	$1 \times 10^{-18,17}$
Al	$5,8 \times 10^{-19}$	$1 \times 10^{-15,80}$
Fe	$1,3 \times 10^{-22}$	$1 \times 10^{-20,24}$

Como observa-se pela Tabela 8, os valores para os compostos formados com o fosfato são sempre menores do que os formados com o arsenato. Isto significa que, em tese, os compostos que estão se formando preferencialmente seriam os compostos de fosfato, com exceção para o composto com zircônio que não é tabelado. Entretanto, como explicado anteriormente, o fosfato de zircônio é preferencialmente formado por razões termodinâmicas.

A Figura 11 mostra o sinal analítico de arsênio obtido na presença de 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fosfato e diferentes concentrações dos reagentes mascarantes.

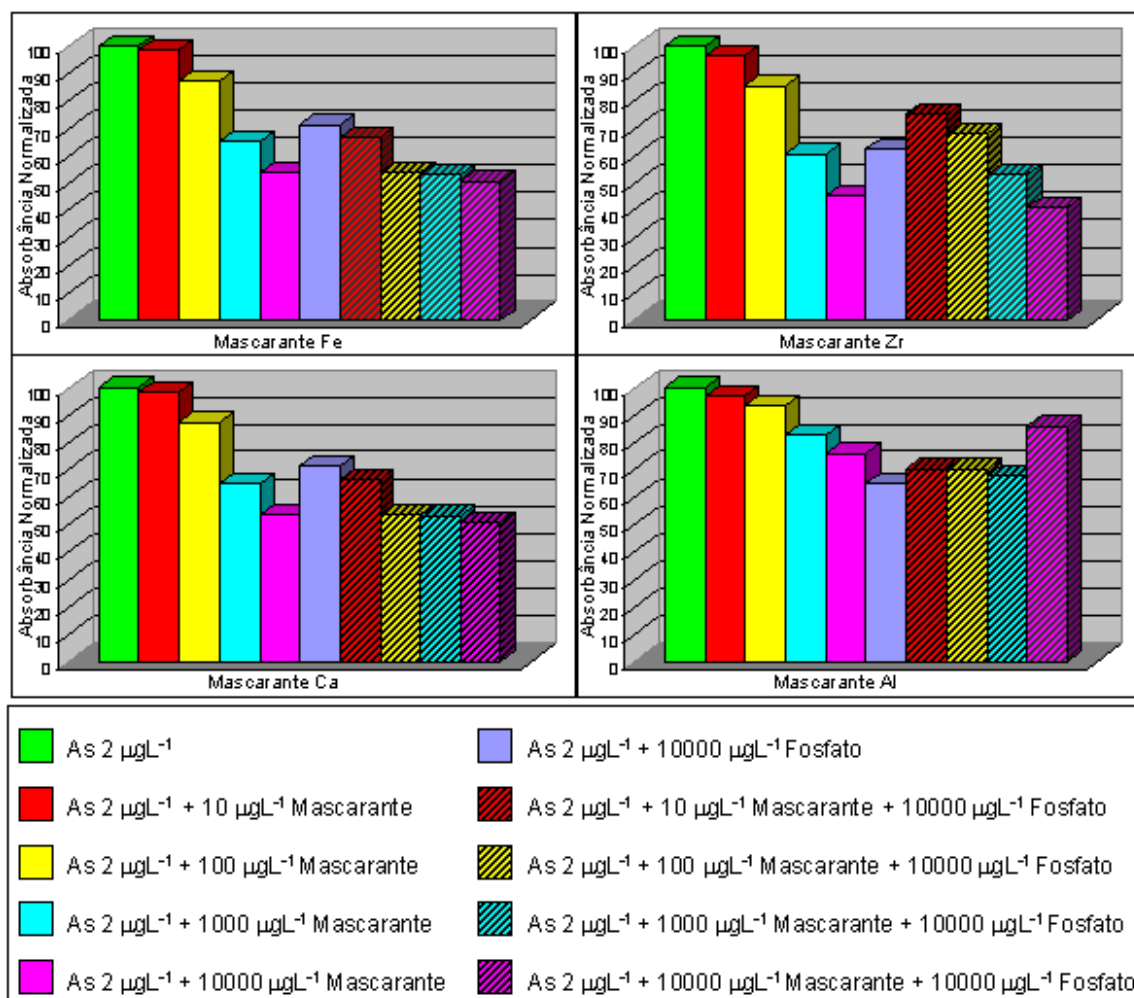


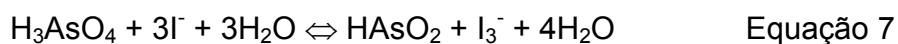
Figura 11. Sinal analítico do As versus mascarantes.

Nos gráficos mostrados na Figura 11 observamos que nenhum mascarante entre os escolhidos melhorou significativamente o sinal para o As e, para a adição de Ca, Fe e Zr, houve até uma diminuição do sinal com a adição dos mascarantes, na presença do fosfato. O mascarante Al foi o único que não diminuiu o sinal do As na presença do fosfato. Isso pode ser explicado pelos valores mostrados na Tabela 8, pois apesar do Al formar o composto mais solúvel com o fosfato, ele

também é o que tem o maior valor de K_{s0} com o arsenato. Assim, a competição pela formação do arsenato de alumínio é menor.

5.5.1 Adição de iodeto potássio e ácido ascórbico

A mescla KI/Ac. Ascórbico já é conhecida como mascarante para determinações de As por geração de hidretos [61]. O iodeto de potássio é um agente redutor auxiliar que reduz o As(V) em meio fortemente ácido. O ácido ascórbico, por sua vez, é adicionado ao KI para estabilizar e prevenir sua oxidação pelo ar ou pelo Fe (III), evitando a formação de I_3^- , segundo a equação 7.



A reação é altamente dependente da concentração de iodeto, da acidez, da temperatura, da composição da matriz e dos agentes oxidantes empregados para a digestão da amostra. A presença de I_3^- em excesso leva a formação de AsI_3 , que pode ser perdido por volatilização em sistemas abertos, e também de I_2 , que pode ser arrastado juntamente com o gás hidrogênio, provocando um elevado sinal da linha de base [61].

O estudo de Moretto e Cadore [61] para a determinação de As encontrou uma proporção de iodeto de potássio e de ácido ascórbico de 0,5:1,0% (m/v). A partir desse valor foram realizados estudos variando-se a concentração de KI em

0,2; 0,5 e 0,8% e as concentrações de ácido ascórbico em 0,5; 1,0 e 1,5%, mantendo-se fixas as concentrações de As em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e de fosfato em $10000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 12.

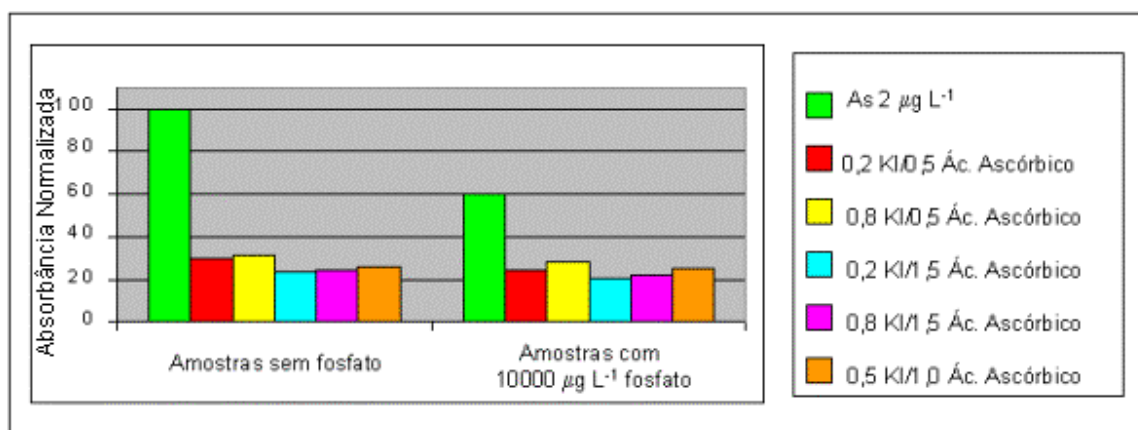


Figura 12. Efeito da adição de diferentes proporções de mesclas KI/Ác. Ascórbico na ausência e presença do interferente fosfato.

Como pode ser observado, a adição da mescla redutora (KI + Ác. Ascórbico) não elimina o efeito de interferência e além, diminui o sinal analítico para o arsênio, na ausência do interferente.

5.6 Uso de material sólido para retenção do tetrahidroborato de sódio

Conforme descrito na literatura, Tesfalidet e Irgum [62] utilizaram uma coluna de resina de troca iônica impregnada com tetrahidroborato de sódio em um sistema de injeção em fluxo.

A coluna era regenerada passando-se pelo sistema uma solução de tetrahidroborato de sódio de concentração 4% (m/v) por 60 segundos. O uso de sistemas onde o íon BH_4^- encontra-se ligado a uma resina de troca iônica oferece várias vantagens quando comparado ao uso de soluções de tetrahidroborato de sódio, destacando-se a conveniência, a estabilidade e a redução de interferentes [45].

Vilarinho [45] utilizou a resina Dowex 1X8 como material sólido impregnado com tetrahidroborato de sódio 5% (m/v) e solução regenerante de 1% (m/v). Utilizando os parâmetros definidos por Vilarinho, esse material foi introduzido no sistema estudado, com o objetivo de minimizar/eliminar o efeito de interferências.

Foram utilizadas duas concentrações de soluções regenerantes de tetrahidroborato de sódio, 0,03% e 0,05% (m/v), entretanto não foi possível obter sinal para o As (III), uma vez que havia formação de H_2 em grande quantidade encobrindo o sinal do As. Assim, esta alternativa para a eliminação de interferentes também não se mostrou adequada.

5.7 Aumento da massa do material adsorvente ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$)

Teoricamente, quando tem-se uma massa maior de material de pré-concentração, temos um maior número de sítios ativos livres disponíveis para a adsorção. Porém, muitas vezes o aumento exagerado do tamanho da coluna dificulta a sua adaptação a sistemas em linha, ocorrendo obstrução do sistema e dificuldade de acoplamento.

Assim, foi realizado um estudo variando a quantidade de material de pré-concentração na coluna, evitando provocar mudanças nas características do sistema. O estudo foi realizado mantendo-se a concentração de As fixa em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e fósforo em $10000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 13.

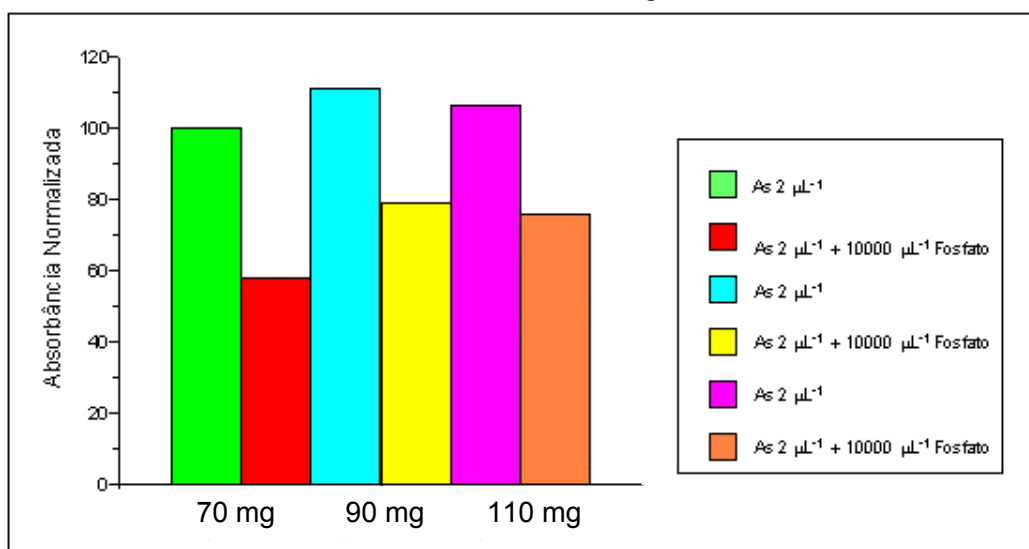


Figura 13. Efeito da massa de material adsorvente na pré-concentração de arsênio.

A Figura 13 mostra que um aumento do tamanho da coluna realmente diminui a interferência do fosfato, porém não ocorre a recuperação total do sinal analítico do As na presença de altas concentrações.

5.8 Aumento da concentração de tetraidroborato de sódio

Para verificar se um aumento na concentração de tetraidroborato de sódio poderia diminuir os efeitos de interferência do sistema, foi realizado um estudo variando-se a concentração do agente redutor de 1,5% (m/v) e 2,5% (m/v).

Essas concentrações foram escolhidas porque valores maiores de concentrações provocaram formação de hidrogênio em excesso impedindo que o sinal obtido fosse determinado.

Para o estudo mantiveram-se as condições previamente estabelecidas para o sistema e utilizou-se solução $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As com concentração de fosfato em $10000 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão mostrados no gráfico da Figura 14.

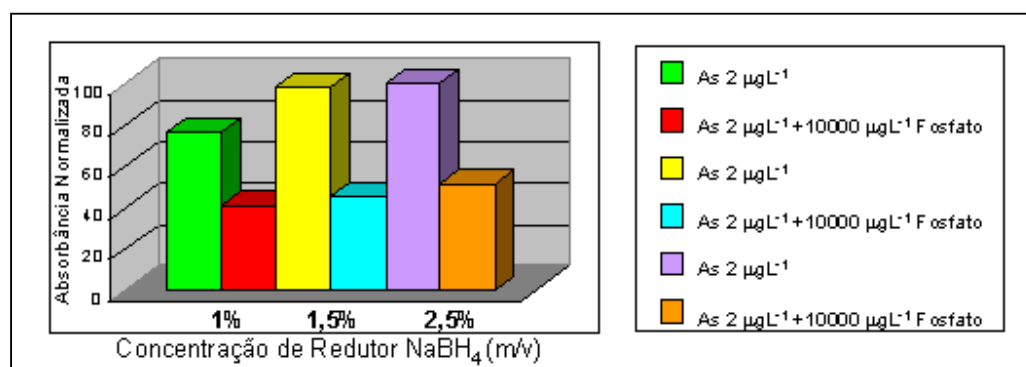


Figura 14. Efeito para pré-concentração de As da concentração do agente redutor no sistema estudado

Os resultados obtidos mostram que o aumento da concentração de borohidreto de sódio aumenta o sinal analítico para o As na ausência e na presença do interferente fosfato. Porém, o aumento do sinal analítico do As na presença do interferente é praticamente proporcional ao aumento do sinal analítico do As, na ausência do interferente.

Portanto, esse teste serve para indicar que o efeito da interferência está no material de pré-concentração e não no sistema de geração de hidretos.

5.9 Procedimento de extração

A extração líquido-líquido oferece muitas possibilidades para a separação de elementos de interesse dos compostos interferentes da matriz e também para pré-concentrar o elemento previamente a sua análise [63].

A literatura contém diversos exemplos de extração usando diferentes combinações de solventes, aquecimento e agitação, tais como microondas e sonificação [64]. A extração em fase líquida pode também ser utilizada para a especiação de arsênio [65].

Como já é conhecido, ácidos heteropólicos do tipo 12-molibdofosfórico podem ser extraídos de soluções ácidas com certos solventes orgânicos. Wadellin e Mellon [66] utilizaram uma mistura de butanol e clorofórmio para extrair o ácido molibdofosfórico e determinar As por espectrofotometria.

Lisk [46] adaptou o procedimento de extração proposto por Wadellin e Mellon [66] usando a mistura 1-butanol/clorofórmio para extrair o interferente fosfato como ácido molibdofosfórico e posterior extração do As com 1-butanol na forma de ácido molibdoarsênico.

Observando essa capacidade de extração do fosfato nas determinações de As, testou-se um procedimento para eliminar os ânions fosfato, que são interferentes do sistema de pré-concentração.

Nas amostras analisadas o que se observou é que quando a extração foi realizada na presença de fosfato, obteve-se a fase orgânica de coloração amarelada, enquanto que na sua ausência, a fase orgânica era incolor. Isso mostra que há a formação do ácido molibdofosfórico, indicando a extração do fosfato na fase orgânica.

Apesar da separação do fosfato, os sinais obtidos para a recuperação do As foram muito baixas, chegando a apenas 20%. Isto mostra que as condições utilizadas para a extração não foram adequadas, podendo estar ocorrendo a volatilização do As junto com os solventes durante a etapa de aquecimento e/ou o tratamento inadequado para a decomposição do ácido molibdoarsênico.

6 APLICAÇÃO DO SISTEMA A DIFERENTES TIPOS DE AMOSTRAS

Foram realizados alguns experimentos visando observar o comportamento do sistema para pré-concentração de arsênio em amostras de bebidas.

6.1 Vinhos

Trabalhos recentes mostram que o consumo moderado de vinho, especialmente os tintos, podem melhorar a saúde e aumentar a longevidade do homem, quando combinados com uma dieta balanceada. A ingestão de doses moderadas de vinho pode contribuir significativamente com as doses necessárias de elementos essenciais tais como K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se e Zn. Por outro lado, outros íons metálicos presentes na bebida, como Pb, Cd e As, são potencialmente tóxicos. O efeito dessas espécies pode ir além da toxidez e essencialidade, uma vez que pode mudar as propriedades organolépticas do vinho como odor, sabor e coloração [67]. Por esses motivos, a determinação de espécies inorgânicas em vinhos é de grande interesse [16, 17, 19, 20].

As concentrações de As encontradas em amostras de vinhos podem variar de acordo com o tipo de solo, a variedade da uva, condições climáticas, poluição, uso de pesticidas e fertilizantes. Em geral, as concentrações de As nos vinhos não contaminados são muito baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ [16,17].

Entre as diferentes técnicas [16, 68, 69] para a determinação de As em vinhos, está a geração de hidretos [14, 17, 46].

Antes da análise as amostras de vinho foram submetidas a 4 tratamentos diferentes: introdução direta, evaporação em chapa, tratamento com HNO_3 na chapa e mineralização em forno de microondas.

As amostras foram enriquecidas com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e as recuperações foram calculadas levando-se em conta a curva de calibração que teve o mesmo tratamento que as amostras.

Quando a análise das amostras foi realizada de forma direta houve a formação de espuma no separador gás-líquido dificultando a geração da arsina e, portanto, o sinal analítico obtido para a amostra foi similar ao sinal do branco. A formação de espuma em diferentes tipos de amostras já havia sido observada por Bortoleto [48] e Moretto [2] e foi atribuída à presença de matéria orgânica que, junto com o hidrogênio formado, pode ser arrastada para o atomizador e então carbonizar, acarretando a diminuição do sinal analítico.

Cacho *et al.* [69] encontraram dificuldades na determinação de chumbo em amostras de vinho de forma direta, atribuindo-as entre outras coisas à presença de etanol. Moretto [2] obteve as mesmas dificuldades na determinação de As em vinhos, quando introduzidos de forma direta em um sistema FIA-HG AAS, devido à presença do etanol.

Para verificar qual o efeito do etanol no sistema de pré-concentração estudado, foi realizado um teste adicionando-se diferentes porcentagens de etanol a soluções padrões de As $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e medindo-se o sinal analítico. Os resultados são mostrados na Figura 15.

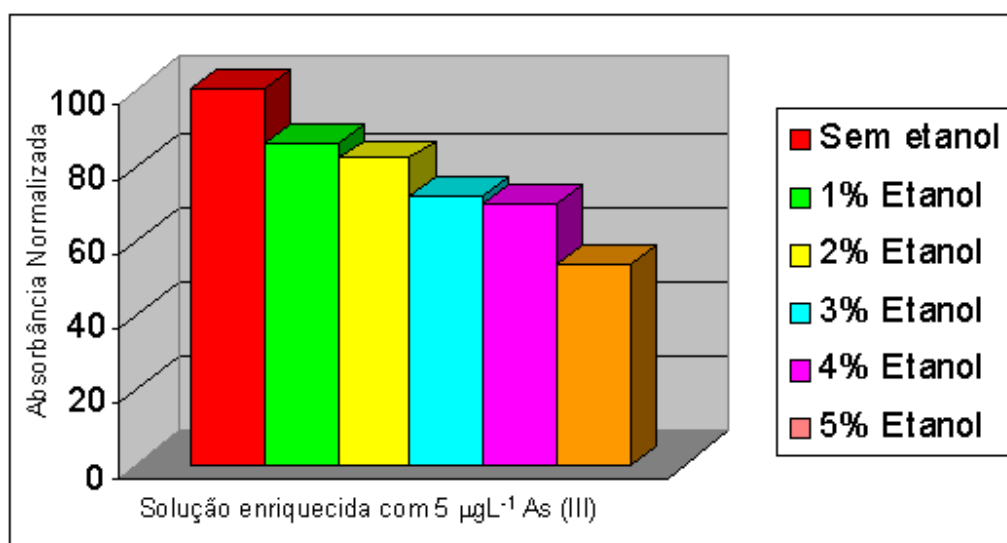


Figura 15. Efeito do etanol na pré-concentração de As com $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$

O que pode-se observar na Figura 15 é que na presença de 1% de etanol já ocorre a diminuição do sinal do As, e que 5% de etanol pode diminuir em até 50% o sinal do analítico comprovando o efeito do etanol no sistema estudado.

A hipótese mais aceita é que quando o vapor de etanol atinge o sistema de atomização, as espécies moleculares e/ou radicalares voláteis, provenientes do etanol, interferem nos equilíbrios de reação de atomização do hidreto, quando a câmara de atomização é um tubo de quartzo eletricamente aquecido. Neste caso, ocorre a reação entre os radicais pela decomposição térmica de etanol, na fase de atomização, com radicais H° e/ou As° . Por outro lado, caso a interferência ocorra preferencialmente durante o processo de geração da arsina, ocorreria a reação de etanol com radicais H° , provenientes da decomposição do borohidreto [2].

Segundo Tasev *et al.* [47] e Moretto [2] apenas a evaporação do etanol seria um procedimento adequado para determinar As em amostras de vinhos.

Sendo assim, as amostras de vinho tinto, foram submetidas à evaporação em chapa de aquecimento, para a eliminação do etanol.

Nas amostras de vinho evaporadas, observou-se um aumento do sinal analítico do As, quando comparado com a introdução direta das mesmas, como mostrado na Figura 16.

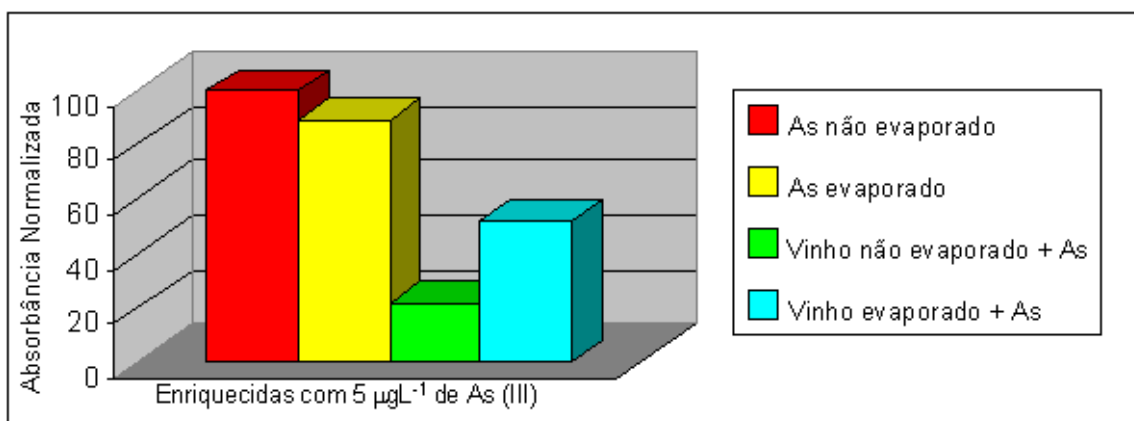


Figura 16. Efeito da evaporação no sinal analítico de solução padrão de As e amostras de vinho

Entretanto, pode-se observar que apenas a evaporação não foi suficiente para a recuperação total do As adicionado. Da mesma forma, observa-se que ocorreu perda do analito quando uma amostra padrão de As foi submetida ao mesmo tipo de tratamento. Uma hipótese é que o As pode estar se volatilizando durante o aquecimento, mas provavelmente a baixa recuperação do sinal analítico deve-se ao sistema de pré-concentração utilizado.

A introdução das amostras com um tipo de tratamento mais simples não levou a sinais significativos, portanto, foi necessária a mineralização das mesmas. Inicialmente foi testado um tratamento com HNO_3 concentrado em uma chapa de aquecimento. Quando as amostras submetidas a esse tratamento foram analisadas, a recuperação foi muito baixa, estando próxima do sinal do branco. Provavelmente, ocorre a volatilização do As, além de uma mineralização ineficiente.

Outra alternativa para o tratamento das amostras foi a mineralização assistida por microondas. As amostras foram previamente evaporadas, como sugere a literatura [47], para evitar a formação de alta pressão no interior dos frascos de microondas, devido à presença de etanol. Em teoria, o forno de microondas deveria mineralizar as amostras de vinho, impedindo que o As fosse volatilizado, uma vez que foram utilizados frascos fechados. Entretanto, observou-se experimentalmente que esse tipo de mineralização não apresentou sinais satisfatórios, obtendo-se valores de recuperação em torno de 54%.

As várias tentativas de encontrar um procedimento para o tratamento das amostras de vinho, indicam que há alguma outra fonte de interferência, nesse tipo de amostra.

Como a coluna de pré-concentração é suscetível a altas concentrações de fosfato e sulfato, isso nos leva a acreditar que essa pode ser uma das causas da baixa recuperação para as amostras de vinho analisadas.

Hernandez *et al.* [70] citam que a concentração de sulfatos e fosfatos em vinho varia de acordo com o tipo de vinho, solos e aditivos que são adicionados, podendo alcançar valores de até 500 mg L⁻¹ e 1500 mg L⁻¹, respectivamente.

Como podemos observar, esses valores estão muito acima daqueles permitidos para que não houvesse problemas de interferência no sistema de pré-concentração proposto.

Portanto, apesar de todos os esforços submetendo as amostras a diferentes tipos de tratamento, não foi possível a determinação de As nesse tipo de matriz, na presença do material sólido proposto para a pré-concentração.

6.2 Aços

A qualidade e propriedades metalúrgicas dos aços pode ser influenciada positiva ou negativamente pela presença de quantidades traços de elementos metálicos e semi-metálicos tais como antimônio, arsênio, bismuto, selênio, telúrio e estanho. O arsênio, similarmente ao fósforo, reduz a ductilidade, mas ao mesmo tempo aumenta o brilho. O antimônio pode, entretanto, aumentar a resistência à corrosão em ambientes ácidos em aços à base de cobre. Bismuto, selênio, telúrio e chumbo podem ser adicionados a aços para aumentar as propriedades de usinagem [71, 72] e todas essas propriedades no aço já são observadas em concentrações muito baixas (0,0002 – 0,02%). Um método desejado para a determinação desses elementos em análise de rotina deve ser sensível, rápido e

simples. Métodos gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e fotométricos são usados para a determinação de alguns desses elementos no aço, mas dispendem muito tempo, consumindo em média entre uma e várias horas para as determinações [72].

Existem várias técnicas utilizadas para a determinação de As em aços, entre elas ICP-TOF-MS [73] e ICP OES [74], porém, em geral a baixa concentração de As encontrada em aços torna necessária a utilização de técnicas de pré-concentração. Dessa forma, a utilização do sistema estudado se torna uma ferramenta precisa, rápida e simples para tais determinações.

Foram analisados 4 tipos de aços, SRM 361 (AISI Steel), SRM 362 (94B17 Steel Modified), SRM 363 (Chromium –Vanadium Steel) e SRM 364 (High –Carbon Steel Modified). A maior concentração de fósforo nas amostras estudadas foi de 0,041% (m/m), mostrando-se adequado ao limite de interferência tolerado para o sistema estudado. Os resultados obtidos para as 4 amostras em triplicata estão mostrados na Tabela 9:

Tabela 9: Teor de arsênio obtido na análise de amostras de aços certificados.

SRM	Valor certificado (%m/m)	Valor obtido (%m/m)	RSD %	Recuperação %
361	0,017 ± 0,001	0,019 ± 0,001	6,07	112
362	0,092 ± 0,005	0,094 ± 0,006	5,97	102
363	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,001	7,85	110
364	0,052 ± 0,005	0,055 ± 0,001	1,20	106

Os resultados obtidos para as amostras dentro de um intervalo com 95% de confiança mostraram a adequação do sistema estudado à faixa de concentração de interferentes tolerada. Observa-se que a recuperação de arsênio foi boa, mostrando que o sistema proposto não é afetado pela presença de eventuais interferentes presentes nas amostras de aço.

A comparação com valores citados na literatura, utilizando procedimentos diferentes para a determinação de As em aços por geração de hidretos, mostra que o sistema proposto apresenta, em geral, melhores resultados (Tabela 10).

Tabela 10: Comparação entre diferentes procedimentos de geração de hidretos em análises de amostras certificadas de aço.

SRM	Valor certificado (%m/m)	Valor obtido neste trabalho (%m/m)	[72] (%m/m)	[74] (%m/m)
361	0,017 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,019	-
362	0,092 ± 0,005	0,094 ± 0,006	0,08	0,072
363	0,010 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,009	0,008
364	0,052 ± 0,005	0,055 ± 0,001	0,042	0,040

7 CONCLUSÃO

O sistema estudado para a determinação de As utilizando a pré-concentração e determinação *on-line* mostrou simplicidade operacional, baixo custo de confecção e manutenção.

Os ânions são a maior fonte de interferência no sistema, devido a sua forte interação com o material da fase sólida, destacando-se o efeito do fosfato, para qual foi realizado um estudo sistemático. Entretanto, devido a grande facilidade de formação do composto fosfato de zircônio, eliminar o efeito de interferência desse ânion no sistema de pré-concentração proposto mostrou-se praticamente impossível.

Alternativas como a mudança na concentração de borohidreto e o aumento do tamanho da coluna de pré-concentração confirmaram que o problema de interferência provocado pelo fosfato estava realmente no sistema de pré-concentração.

Os procedimentos utilizados para contornar a interferência do fosfato, tais como adição de mascarantes, mudança na configuração do sistema e extração, não mostraram resultados significativos, uma vez que geralmente diminuíam o sinal analítico do As na ausência do fosfato.

Porém um estudo específico para o fosfato em uma faixa de concentração mais ampla mostrou que até a concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ não ocorre a interferência.

A determinação de arsênio em vinhos não foi possível devido a presença do etanol (introdução direta) e da presença de teores de sulfato e fosfato além da concentração limite estabelecida neste estudo.

Por outro lado as amostras de aço puderam ser analisadas no sistema, com boa recuperação e repetibilidade mostrando, portanto, que o sistema é adequado para determinação de As em amostras com a concentração limite de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de interferente fosfato e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de sulfato.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mendham, J., Denney, R. C., Barnes, J. D. and Thomas, M. J. K., "Vogel - Análise Química Quantitativa", 6ª edição, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2002.
2. Moretto, A. L., "Determinação de Arsênio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto em um Sistema de Injeção em Fluxo". Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2001.
3. Jitmanee, K., Oshima, M. and Motomizu, S., "Speciation of Arsenic (III) and Arsenic (V) by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Coupled with Preconcentration System", *Talanta*, 66, 2005, 529.
4. Leal, L.O, Semenova, N.V, Forteza, R. and Cerda, V., "Preconcentration and Determination of Inorganic Arsenic Using a Multisyringe Flow Injection System and Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry", *Talanta*, 64, 2004, 1335.
5. <http://www.chemsoc.org/viselements/pages/arsenic.html>, acessado em 20/05/2005
6. <http://periodic.lanl.gov/elements/33.html>, acessado em 20/05/2005
7. Hanusch, K., Grossmann, H., Hebert, K.A. and Rose, G., "Arsenic and Arsenic Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A3, 5th ed. rev., edited by W. Gerhartz, VHC, Verlag, Weinheim, 1985, p. 113.
8. <http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u105898.html>, acessado em 22/02/2005.

9. Fang, J., Chen, S. J., Tong, J. H., Wang, Z. G., Cehn, G. Q. and Chen, Z., "Treatment of Acute Promyelocytic Leukemia with ATRA and As₂O₃ – A Model Of Molecular Targe-Based Cancer Therapy", *Cancer Biol. Ther.*, 1(6), 2002, 614.
10. Lazo, G., Kantarjian, H., Estey, E., Thomas, D., O'Brien, S. and Cortes, J., "Use of Arsenic Trioxide As₂O₃ in the Treatment of Patientes With Acute Promyelocytic Leukemia – The M. D. Anderson Experience", *Cancer*, 97 (9), 2003, 2218.
11. Mandal, B. K. and Suzuki, K. T., "Arsenic Around the World: a Review", *Talanta*, 58, 2002, 201.
12. Devlin, T. M., "Textbook of Biochemistry with Clinical Correlations", 4th ed., Wiley-Liss, New York, 1997, p. 282.
13. Kristiansen, J., Christensen, J. M., Iversen, B. S. and Sabbioni, E. "Toxic Trace Element Reference Levels in Blood and Urine: Influence of Gender and Lifestyle Factors", *Sci. Total Environ.*, 204, 1997, 147.
14. Pagliai, C. H., Gonzáles, G., Camean, A. M., and Repetto, M., "Presence and Distribution of Arsenical Species in Beers", *Food Addit. Contam*, 16 (6), 1999, 267.
15. <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v18je17.htm>, acessado em 20/04/2005.
16. Segura, M., Madrid, Y. and Cámara, C., "Evaluation of Atomic Fluorescence and Atomic Absorption Spectrometric Techniques for the Determination of Arsenic in Wine and Beer by Direct Hydride Generation Sample Introduction", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 1999, 131.

-
17. Santos, C. B. and Portal, A. G., "Application of Hydride Generation to Atomic-Absorption Spectrometric Analysis of Wine and Beverages: A Review", *Talanta*, 39 (4), 1992, 329.
18. ANVISA, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=10959&word=#>, acessado em 02/08/2005.
19. Barbaste, M., Medina, B. and Perez-Trujillo, J. P., "Analysis of Arsenic, Lead and Cadmium in Wines from the Canary Island, Spain, by ICP/MS", *Food Addit. Contamin.*, 20 (2), 2003, 141.
20. Bruno, S. N. F., Campos R. C. and Curtius, A. J., "Determination of Lead and Arsenic in Wines by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 9 (3), 1994, 341.
21. Tyson, J. F., "High Performance, Flow-based, Sample Treatment and Introduction Procedures for Analytical Atomic Spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14 (2), 1999, 169.
22. Paräniemi, S. and Ahlgrén, M., "Optimized Arsenic, Selenium and Mercury Determinations in Aqueous Solutions by Energy Dispersive X-ray Fluorescence after Preconcentration onto Zirconium-Loaded Activated Charcoal", *Anal. Chim. Acta*, 302, 1995, 89.
23. Walsh, A., "The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis", *Spectrochim. Acta*, 7B, 1955, 108.

24. Hershey, J. W. and Keliher, P. N, "Observations on Arsenic and Selenium Determinations Using Hydride Generation Atomic Absorption and/or Plasma Emission Spectrometry", *Appl. Spectrosc. Rev.*, 25, 1989/90, 213.
25. L'vov, B. V., "The Analytical Use of AAS", *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, 761.
26. Holak, W., "Gas Sampling Technique for Arsenic Determination by AAS", *Anal. Chem.*, 41, 1969, 1712.
27. Kinniburgh, D. G. and Kosmus, W., "Arsenic Contaminations in Groundwater: Some Analytical Considerations", *Talanta*, 58, 2002, 165.
28. Cadore, S. and Baccan, N., "Continuous Hydride Generation System for the Determination of Bismuth in Metallurgical Materials by Atomic Absorption Spectrometry Using On-Line Stripping-Type Generator/Gas-Liquid Separator", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 12, 1997, 637.
29. Ribeiro, A. S., Arruda, M. A. Z. and Cadore, S., "A Quartz Tube Atomizer With Tungsten Coil: A New System for a Vapor Atomization in Atomic Absorption Spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 17 (11), 2002, 1516.
30. Dedina, J. and Rubeska, I. "Hydride Atomization in a Cool Hydrogen – Oxygen Flame Burning in a Quartz Tube Atomizer", *Spectrochim. Acta.*, 35 B, 1980, 119.
31. Welz, B. and Melcher, M., "Investigations and Atomization Mechanisms of Volatile Hydride-Forming Elements in a Heated Quartz Cell", *Analyst*, 108, 1923, 213.
32. Ruzicka, J. and Hansen, E. , "Flow Injection Analysis. Part I. A New Concept of Fast Continuous Analysis", *Anal. Chim. Acta*, 78, 1975, 145.

33. Bortoleto, G.G., Macarowscha, G.T. and Cadore, S., "Determination of Cadmium by Flame-Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Silica Gel Modified with Cupferron", *J. Braz. Chem. Soc.*, 15 (2), 2004, 13.
34. Bortoleto, G.G. and Cadore, S., "Determination of Arsenic Using On-Line Sorption Preconcentration and Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta* 67 (1), 2005, 169.
35. Evans, E. H., Day, J. A., Fisher, A., Price, W. J., Smith, C. M. M. and Tyson J. F., "Atomic spectrometry update. Advances in Atomic Emission, Absorption and Fluorescence Spectrometry and Related Techniques", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19 (6), 2004, 7.75
36. Hill, S. J., Arowolo, T. A., Butler, O. T., Cook, J. M., Cresser, M. S., Harrington C. and Miles, D. L., "Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 18(2), 2003, 170.
37. Wei, L., Gupta, P., Hernandez, R. and Farhat, F., "Determination of Ultratrace Selenium and Arsenic at Parts-Per-Trillion Levels in Environmental and Biological Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry with Flow Injection Hydride Generation Technique", *Microchem J.*, 62 (1), 1999, 83.
38. Lazarin, A. M., Borgo, C. A. and Gushikem, Y., "Filme Fino de ZrO₂ Enxertado Sobre a Superfície de Sílica Gel: Preparação e Propriedade de Adsorção de Cr(IV)", *Quim. Nova*, 25 (3), 2002, 499.
39. Yamashita, M., Rosatto, S. S. and Kubota, L. T., "Electrochemical Comparative Study of Riboflavin, FMN and FAD Immobilized on the Silica Gel Modified with Zirconium Oxide", *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 (5), 2002, 635.

40. Alfaya, A. A. S., "Preparação, Caracterização e Propriedades dos Fosfatos de Óxidos Mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP, 2000.
41. Yuchi, A., Ogiso, A., Muranaka, S. and Niwa, T., "Preconcentration of Phosphate and Arsenate at sub-ng mL^{-1} Level with a Chelating Polymer Gel Loaded with Zirconium (IV)", *Anal. Chim. Acta*, **494**, 2003, 81.
42. Vassileva, E. and Furuta, N., "Application of High-Surface-Area ZrO_2 in Preconcentration and Determination of 18 Elements By On-Line Flow Injection with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 2001, 52.
43. Trung D. Q., Anh, C. X., Trung, N. X., Yasaka, Y., Fujita, M., and Tanaka, M., "Preconcentration of Arsenical Species in Environmental Waters by Solid Phase Extraction Using Metal-Loaded Chelating Resins", *Anal. Sci.*, **17**, 2001, 1219.
44. Santos, A. S., "Estudo do Comportamento de Adsorção de alguns Amino Ácidos, utilizando-se Sílica Gel Modificada". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Unicamp, Campinas, 1999.
45. Vilarinho, A. L., "Pré-Concentração e Determinação de Antimônio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto Utilizando Sistema em Fluxo". Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2003.
46. Lisk, D. J., "Determination of Small Amounts of Arsenic in Potatoes. Extraction and Reduction of Molybdoarsenic Acid", *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 1960, 121.

47. Tasev, K., Karadjova, I. and Stafilov, T., "Determination of Inorganic Total Arsenic in Wines by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", *Microchim. Acta*, 149, 2005, 55.
48. Bortoleto, G. G., "Pré-concentração e Determinação on-line de Arsênio Inorgânico em Águas usando Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2003.
49. Software Chemomatrix. <http://cevada.iqm.unicamp.br>
50. Dasgupta, P. K., Huang, H., Zhang, G. and Cobb, G. P., "Photometric Measurement of traces As(III) and As (V) in Drinking Water", *Talanta*, 58, 2002, 153.
51. Daus, B., Mattusch, J., Wenrich, R. and Weiss, H., "Investigation on Stability and Preservation of Arsenic Species in Iron Rich Water Samples", *Talanta*, 58, 2002, 57.
52. Meites, L., "Handbook of Analytical Chemistry", 1st ed., MacGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
53. Karyakin, N. V., Chernorukov, N. G., Koryttseva, A. K. and Chrnorukov, G. N., "Thermochemistry of Zirconium and Hafnium Pyrophosphates and Pyroarsenates", *Russian J. Inorg. Chem.*, 46 (5), 2001, 701.
54. Yoshida, I., Nishimura, M. and Matsuo, K., "Studies on the Selective Adsorption of Anion by Metal-ion Loaded Ion-Exchange Resin. V. Absorption of Phosphate Ion on Ion exchange Resin Loaded with Zirconium (IV), IRC 50 – Zr (IV)", *Sep. Sci. Technol.*, 18 (1), 1983, 73.

55. Hashitani, H., Okumura, M. and Fujinaga, K., "Preconcentration Method for Phosphate in Water Using Activated Carbon Loaded with Zirconium", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 326, 1987, 540.
56. Okumura, M., Funinga, K., Seike, Y. and Hayashi, K., "A Simple in situ Preconcentration Method for Phosphate Phosphorus in Environmental Waters by Column Solid Phase Extraction Using Activated Carbon Loaded with Zirconium", *Anal. Sci.*, 14, 1998, 417.
57. Takase, I. Pereira, H. B., Luna, A.S., Gringberg, P. e Campos, R. C., "A Geração Química de Vapor em Espectrometria Atômica", *Quím. Nova*, 25 (6), 2002, 1132.
58. D'Ulivo, A., Gianfranceschi, L., Lampugnani, L. and Zamboni, R. "Masking Agents in the Determination of Selenium by Hydride Generation Technique", *Spectrochim. Acta Part B*, 57 (12), 2002, 2081.
59. Naykki, T., Peramaki, P., Kujala, J. and Mikkoenem A. "Optimization of a Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric Method for Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Iron Chloride/Sulfate-based Water Treatment Chemical", *Anal. Chim. Acta*, 439 (2), 2001, 229.
60. Kirkbright, G. F. and Taddia, M., "Application of Masking Agents in Minimizing Interferences from Some Metal Ions in the Determination of Arsenic by Atomic Absorption Spectrometry with the Hydride Generation Technique", *Anal. Chim. Acta*, 100, 1978, 145.
61. Moretto, A. L. and Cadore S., "Determination of Arsenic in Food Samples by Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry", *Microchim. Acta.*, 146 (3-4), 2004, 239.

62. Tesfalidet, S. and Irgum, K., "Polymer-Bound Tetrahydroborate for Arsine Generation in a Flow Injection System", *Anal. Chem.*, 61, 1989, 2079.
63. Puttemans, F., Van den Winkel, P. and Massart, D. L., "The Determination of Arsenic by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Liquid-Liquid Extraction", *Anal. Chim Acta*, 149, 1983, 123.
64. Francesconi, K. A., "Complete Extraction of Arsenic Species: A Worthwhile Goal?", *Appl. Organomet. Chem.*, 17, 2003, 682.
65. Hasegawa, H., Sohrin, Y., Matsui, M., Hojo, M. and Kawashima, M., "Speciation of Arsenic in Natural Waters by Solvent Extraction and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chem.*, 66, 1994, 3247.
66. Wadelin, C. and Mellon, M. G., "Ultra-Violet Absorptiometric Determination Of Arsenic as 12-Molybdoarsenic Acid", *Analyst*, 77, 920, 1952, 708.
67. Nikolakaki, S. G., Kallitharas-Kontos, N. and Katsanos, A. A., "Trace Elements Analysis of Cretan Wines and Wine Products", *Sci. Total Environ.*, 285, 2002, 155.
68. Aceto, M., Abollino, O., Bruzzoniti, M. C., Mentasti, E., Sarzanini, C. and Malandrino, M., "Determination of Metals in Wine With Atomic Spectroscopy (Flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES): a Review", *Food Addit. Contam.*, 19 (2), 2002, 126.
69. Cacho, J., Ferreira, V. and Nerín, C., "Determination of Lead in Wines by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", *Analyst*, 117, 1992, 31.

70. Hernández, G. G., La Torre, A. H. and León, J. J. A., "Boron, Sulphate, Chloride and Phosphate Contents in Must and Wines of the Tacoronte-Acentejo D.O.C. Region (Canary Island)", *Food Chemistry*, 60 (3), 1997, 339.
71. Fleming, H. D. and Ide, R. G., "Determination of Volatile Hydride-Forming Metals in Steel By Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 83, (76), 1976.
72. Welz, B. and Melcher, M., "Determination of Antimony, Arsenic, Bismuth, Selenium, Tellurium and Tin in Metallurgical Samples Using the Hydride AA Technique – I. Analysis of Low-Alloy Steels", *Spectrochim. Acta*, 36 B (5), 1981, 439.
73. Emteborg, H., Tian, X., and Adams, F. C., "Quality Assurance of Arsenic, Lead, Tin and Zinc in Copper Alloys Using Axial Inductively Coupled Plasma Time-Of-Flight Mass Spectrometry (ICP-TOF-MS)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1999, 1567.
74. Chanvaivit, S. and Brindle, I. D., "Matrix Independent Determination of Hydride-Forming Elements in Steels by Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 2000, 1015.

9 APÊNDICES

Tratamento do resíduo de arsênio

- Neutralizar o resíduo ácido contendo arsênio. Se o meio ficar levemente básico, neutralizá-lo com ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} ;
- Preparar uma solução de sulfeto de sódio (78 g L^{-1}) e adicionar lentamente à solução contendo arsênio já neutralizada ($\text{pH}=7$), de forma que ocorra a precipitação do As_2S_3 ;
- Decantar o sólido e filtrar. O resíduo contendo sulfeto de arsênio é embalado e enviado à Comissão de Segurança do IQ-UNICAMP para o destino final. A água mãe originária desta filtração deve ser tratada, pois contém excesso de sulfeto de sódio.
- Efetuar o teste de chama na água - mãe: se a chama se tornar azul, é indicativo da presença de As. Repetir o procedimento anterior até o teste ser negativo.

O excesso de sulfeto de sódio presente na água mãe é empregado no descarte de outros elementos metálicos gerados no laboratório, como Co, Cu, etc. Para tal procedimento, eleva-se o pH da solução com NaOH, a fim de precipitar esses elementos metálicos como hidróxido ou sulfeto. Espera-se ocorrer a decantação e filtra-se o material. O resíduo sólido também é encaminhado à Comissão de Segurança enquanto o líquido pode ser descartado na pia. Caso não existam metais a serem descartados, emprega-se um sal de ferro como cloreto ou sulfato na água mãe.

Tabela 11: Elementos constituintes do material de referência certificado **SRM 361 - AISI 4340 Steel.**

Element	Composition mass fraction (in %)		Element	Composition mass fraction (in %)	
Aluminum (total)	0.021	± 0.005	Neodymium	0.00075	± 0.00005
Antimony	0.0042	± 0.0001	Nickel	2.00	± 0.01
Arsenic	0.017	± 0.001	Niobium	0.022	± 0.001
Calcium	0.00010	± 0.00005	Phosphorus	0.014	± 0.001
Carbon	0.383	± 0.001	Silicon	0.222	± 0.001
Cerium	0.0040	± 0.0001	Silver	0.0004	± 0.0001
Chromium	0.694	± 0.005	Sulfur	0.0143	± 0.0003
Cobalt	0.032	± 0.001	Tantalum	0.020	± 0.001
Copper	0.042	± 0.001	Tin	0.010	± 0.001
Lead	0.000025	± 0.000005	Titanium	0.020	± 0.001
Magnesium	0.00026	± 0.00005	Tungsten	0.017	± 0.001
Manganese	0.66	± 0.01	Vanadium	0.011	± 0.001
Molybdenum	0.19	± 0.01	Zirconium	0.009	± 0.001
Boron	4.78 mg/kg ± 0.15 mg/kg				

Tabela 12: Elementos constituintes do material de referência certificado **SRM 362 - LA Steel (AISI 94B17) (mod.).**

<u>Element</u>	<u>Percent by Weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent by Weight</u>
Carbon	0.160	Aluminum (total)	0.083
Manganese	1.04	Niobium	.29
Phosphorus	0.041	Tantalum	.20
Sulfur	0.0360 ± 0.0003*	Boron	.0025
Silicon	.39	Lead	.0004g
Copper	.50	Zirconium	.19
Nickel	.59	Antimony	.013
Chromium	.30	Silver	.0011
Vanadium	.040	Calcium	.0002 ₁
Molybdenum	.068	Magnesium	.0006g
Tungsten	.20	Cerium	.0019
Cobalt	.30	Neodymium	.0007 ₅
Titanium	.097		
Arsenic	.092		
Tin	.016		

Tabela 13: Elementos constituintes do material de referência certificado **SRM 363 - Chromium-Vanadium Steel (Modified)**

Element	Composition mass fraction (in %)		Element	Composition mass fraction (in %)	
Aluminum (total)	0.24	± 0.01	Molybdenum	0.028	± 0.001
Antimony	0.002	± 0.001	Neodymium	0.0012	± 0.0001
Arsenic	0.010	± 0.001	Nickel	0.30	± 0.01
Calcium	0.00022	± 0.00005	Niobium	0.049	± 0.001
Carbon	0.62	± 0.01	Phosphorus	0.029	± 0.005
Cerium	0.0030	± 0.0001	Silicon	0.74	± 0.01
Chromium	1.31	± 0.01	Silver	0.0037	± 0.0001
Cobalt	0.048	± 0.001	Sulfur	0.0068	± 0.0002
Copper	0.10	± 0.01	Tin	0.104	± 0.005
Gold	0.0005	± 0.0001	Titanium	0.050	± 0.001
Lead	0.00186	± 0.00005	Tungsten	0.046	± 0.001
Magnesium	0.00062	± 0.00005	Vanadium	0.31	± 0.01
Manganese	1.50	± 0.01	Zirconium	0.049	± 0.001
Boron	13.10 mg/kg ± 0.37 mg/kg				

Tabela 14: Elementos constituintes do material de referência certificado **SRM 364 - LA Steel, High C (mod.).**

Element	wt %*	Element	wt %*
Carbon	0.87	Niobium	0.15 ₇
Manganese	0.25 ₃	Tantalum	0.11
Phosphorus	0.01	Boron	0.0106
Sulfur	0.0250 ± 0.0003 ^a	Lead	0.023 ₀
Silicon	0.06 ₃		
Copper	0.24 ₉	Zirconium	0.068
Nickel	0.14 ₄	Antimony	0.034
Chromium	0.06 ₃	Gold	0.0001
Vanadium	0.10 ₃	Calcium	0.00003
Molybdenum	0.49	Magnesium	0.00016
Tungsten	0.10	Cerium	0.0005 ₇
Cobalt	0.15	Neodymium	0.0001 ₈
Titanium	0.24		
Arsenic	0.05 ₂		
Tin	0.008		