



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Química Analítica

**Concentração de Cd (II) e Pb (II) em
Materiais Alternativos Empregando
Sistemas em Fluxo e Espectrometria de
Absorção Atômica**

Tese de Doutorado

**Químico: César Ricardo Teixeira Tarley
Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda**

Campinas - São Paulo
Agosto de 2004

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T159p
	T175c
V	EX
TOMBO, BC/	60928
PROC.	16-27-89
C	☐
D	☒
PREÇO	11100
DATA	18-11-09
Nº CPD	

B.157A 332468

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

T159p

T175c

Tarley, César Ricardo Teixeira.

Concentração de Cd (II) e Pb (II) em materiais alternativos empregando sistemas em fluxo e espectrometria de absorção atômica / César Ricardo Teixeira Tarley. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Extração em fase sólida. 2. Sistemas em fluxo.
3. FAAS. 4. Materiais adsorventes. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Este trabalho de Tese de Doutorado é dedicado aos meus pais, Clóvis e Santa, que mesmo com poucas palavras ou gestos tímidos estiveram ao meu lado me ensinando a superar os momentos difíceis da minha vida e, aos meus irmãos, Márcio e Pedro pelo incentivo e apoio prestados durante esse período.

Quero também dedicar esta Tese à minha namorada Mariana, pelo amor demonstrado com gestos e palavras e companheirismo ao longo desta trajetória da minha vida.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *Primeiramente a Deus, presente em todos os momentos da minha vida.*
- ✓ *À Universidade Estadual de Campinas, em especial ao Instituto de Química, pela oportunidade e facilidades concedidas.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela confiança, amizade, orientação e também pelo espírito nato de pesquisador que sempre me causou motivação.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira (IQ-UFBA) pelos ensinamentos referentes às estratégias de otimização multivariada durante meu estágio em seu laboratório.*
- ✓ *À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela bolsa de estudo concedida.*
- ✓ *Aos colegas e amigos do Grupo de Preparo de Amostras e Mecanização (GEPAM) e do laboratório B-200-204, Aline, André, Araceli, Audrey, Cristiana, Eduardo, Geraldo, Gyda, Kennedy, Janaína, Jerusa, Joselito, Luciana, Marcel, Marcelo, Terezinha e Thaís.*
- ✓ *Àqueles ex-integrantes do grupo GEPAM, em especial ao Madson e Clésia pelas prazerosas conversas.*
- ✓ *Ao pessoal da república Paraná (atuais e não presentes) Altair, Anízio, Eduardo e Rogério pelo agradável convívio e os vários churrascos.*
- ✓ *Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Unicamp, pela colaboração e empenho nas atividades desenvolvidas.*
- ✓ *A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a finalização deste trabalho.*

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: César Ricardo Teixeira Tarley

Data de nascimento: 06 de setembro de 1977

Naturalidade: Parapuã-SP

e-mail: ctarley@bol.com.br

2. Formação Acadêmica

Doutorado em Química Analítica (2001-2004)
Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Mestrado em Química Aplicada (1999-2001)
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Bacharelado em Química (1995-1998)
Universidade Estadual de Maringá – UEM

3. Histórico Profissional

Programa Estágio Docente (PED-nível II) (2003)

Disciplina: Química Analítica Instrumental Experimental QA-415; carga horária 135 h.
Universidade Estadual de Campinas

4. Principais Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos

- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. *A Sensitive Method for Cadmium Determination Using an On-line Polyurethane Foam Preconcentration System and Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Eighth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2004, Parati – Rio de Janeiro.
- ✓ Matos, G. D.; Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. *Experimental Designs in Optimisation a Solid Phase Preconcentration System for Cobalt Determination by GFAAS Using Polyurethane Foam Loaded with 1-(2-Pyridylazo)-Naphthol*. Eighth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2004, Parati – Rio de Janeiro.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. *Desenvolvimento de um Sistema de Pré-concentração em Linha de Íons Pb (II) Empregando Extração em Fase Sólida em Casca de Arroz como Adsorvente Alternativo*. 12º Encontro Nacional de Química Analítica, 2003, São Luís-Maranhão.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. *Pré-concentração de Cd em Casca de Arroz Utilizando Sistema de Injeção em Fluxo e Determinação por FAAS*. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - Minas Gerais.

- ✓ Tarley, C. R. T.; Coltro, W. C. T.; Visentainer, J. V.; Matsushita M.; Souza, N. E. **Avaliação da Composição Físico-Química e Micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu) em Sardinhas Enlatadas**. XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2000, Fortaleza – Ceará.

5. Patente

“Emprego de resíduo agroindustrial (casca de arroz) na remoção de metais pesados em efluentes aquosos”. Número do pedido/Patente PI 0302.273-0. data 13/06/2003.

6. Capítulo de Livro Publicado

Título do Capítulo: **“Natural Adsorbent Materials for Effluent Treatment”**

Título do Livro: **“Progress In Environmental Research”**. Editora New Science, Nova Iorque, 2004 (aceito)

7. Principais Trabalhos Publicados em Periódicos Indexados

- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. **A Sensitive Method for Cadmium Determination Using an On-line Polyurethane Preconcentration System and Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. Analytical Sciences, v.20, p.961-966, 2004.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C. **Use of Modified Rice Husk as Natural Solid Adsorbent of Trace Metals: Characterisation and Development of On-line Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination by FAAS**. Microchemical Journal, v.77, n.2, p.163-175, 2004.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Visentainer, J. V.; Matsushita, M.; Souza, N. E. **Proximate Composition, Cholesterol and Fatty Acids Profile of Sardines Canned (*Sardinella brasiliensis*) in Soybean Oil and Tomato Sauce**. Food Chemistry, v.88, n.1, p.1-6, 2004.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Santos, C. M. **Factorial Design and Doehlert Matrix in Optimisation of Flow System for Preconcentration of Copper on Polyurethane Foam Loaded with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol**. Analytical Letters, v.37, n.7, p.1 - 19, 2004.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. **Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling By-Products. Characterisation and Application for Removal of Metals from Aqueous Effluents**. Chemosphere, v.54, n.7, p.987 - 995, 2004.
- ✓ Tarley, C. R. T.; Coltro, W. K. T.; Matsushita, M.; Souza, N. **Characteristic Levels of Some Heavy Metals from Brazilian Canned Sardines (*Sardinella brasiliensis*)**. Journal of Food Composition and Analysis, v.14, p.611-617, 2001.
- ✓ Pereira, N. R.; Tarley, C. R. T.; Matsushita, M.; Souza, N. E. **Proximate Composition and Fatty Acid Profile in Brazilian Poultry Sausages**. Journal of Food Composition and Analysis, v.13, p.915-920, 2000.

RESUMO

CONCENTRAÇÃO DE Cd (II) E Pb (II) EM MATERIAIS ALTERNATIVOS EMPREGANDO SISTEMAS EM FLUXO E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Autor: César Ricardo Teixeira Tarley

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Neste trabalho são apresentados novos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de análises em fluxo com o emprego de materiais adsorventes de origem natural (material lignocelulósico) e sintética (espuma de poliuretano). Foram avaliadas as capacidades máximas de adsorção de três adsorventes naturais (casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada com NaOH e esponja vegetal) frente às espécies Cd (II) e Pb (II), onde os melhores resultados foram obtidos para a casca de arroz modificada. Desta forma, o desenvolvimento dos sistemas de concentração acoplado à FAAS foi realizado com o referido adsorvente. Os sistemas de concentração foram executados percolando, durante 4 minutos, soluções de Cd (II) ou Pb (II) sobre 35 mg de casca de arroz recheada na mini-coluna a uma vazão de 6,0 mL min⁻¹. A eluição foi realizada com 200 µL (para Cd) ou 300 µL (para Pb) de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Foram obtidos fatores de concentração de 72,4 e 46,0, respectivamente, para Cd (II) e Pb (II), resultando em limites de detecção de 1,14 e 14,1 µg L⁻¹. A exatidão dos métodos foi verificada utilizando a GFAAS como técnica de referência, bem como pelo emprego de materiais certificados e de referência. Na concentração envolvendo o adsorvente sintético, os sistemas de análises em fluxo foram acoplados à TS-FF-AAS. Nestes métodos, os íons Cd (II) e Pb (II) foram concentrados em meio ácido (pH 2,0) sobre 20 mg de espuma de poliuretano a uma vazão de 2,4 mL min⁻¹ após a complexação com O,O-dietilditiofosfato de amônio. A etapa de eluição foi realizada com etanol 80% (v/v) a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Nos presentes métodos, foram obtidos fatores de aumentos de 215,6 (para Cd) e 145,4 (para Pb) em relação à FAAS convencional, e limites de detecção de 0,12 e 1,5 µg L⁻¹. A exatidão dos métodos foi confirmada por meio de testes de recuperação, empregando GFAAS e materiais certificados e de referência.

ABSTRACT

CONCENTRATION OF Cd (II) AND Pb (II) IN ALTERNATIVE MATERIALS BY USING FLOW SYSTEMS AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Author: César Ricardo Teixeira Tarley

Adviser: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

In this work novel concentration methods of Cd (II) and Pb (II) using analytical flow systems are presented by using adsorbents materials from natural (lignocelulosic material) and synthetic (polyurethane foam) origin. Maximum adsorption capacities of three natural adsorbents (rice husks *in natura*, modified rice husks with NaOH and vegetal sponge) were evaluated towards Cd (II) and Pb (II) species, whereby the best results were obtained for modified rice husk. Therefore, the development of the concentration systems coupled to FAAS was carried out by using the referred adsorbent. Concentration systems were performed by percolating Cd (II) or Pb (II) solutions onto 35 mg of rice husks packed into a mini-column for 4 minutes at 6.0 mL min⁻¹ flow rate. Elution was performed with 200 µL (for Cd) or 300 µL (for Pb) of 1.0 mol L⁻¹ HNO₃. The corresponding concentration factors were 72.4 and 46.0 for Cd (II) and Pb (II), resulting in detection limits of 1.14 and 14.1 µg L⁻¹. Accuracy of the methods was checked by using GFAAS as a reference technique as well as certified and reference materials. In the concentration involving the synthetic adsorbent, the flow systems were coupled to TS-FF-AAS. In these methods, Cd (II) and Pb (II) ions were concentrated in acidic medium (pH 2.0) onto 20 mg of polyurethane foam at a 2.4 mL min⁻¹ flow rate after complexation with O,O-diethyldithiophosphate. The elution step was performed by using 80% (v/v) ethanol. In the present methods, enhancements factors of 215.6 (for Cd) and 145.4 (for Pb) compared to conventional FAAS and detection limits of 0.12 and 1.5 µg L⁻¹ were obtained. Accuracy of the methods was confirmed by means the recovery tests, employing GFAAS technique as well as with certified and reference materials.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE QUADROS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
1.INTRODUÇÃO GERAL	1
2.OBJETIVOS GERAIS	3
3. ESTRUTURA DA TESE	3
4.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPÍTULO 1	5
1.OBJETIVOS	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. Generalidades do Cd (II) e Pb (II)	8
2.1.1. Cádmio	8
2.1.2. Chumbo	9
2.2. Concentração de metais em fase sólida empregando sistemas de análises em fluxo	10
2.3. Adsorventes naturais: classificação e mecanismos de interação com espécies metálicas	12
2.3.1. Biosorventes	12
2.3.2. Adsorventes minerais	14
2.3.3. Adsorventes lignocelulósicos e húmicos	15
2.4. Emprego de adsorventes naturais na concentração de metais	16
2.5. Casca de arroz	18
2.6. Esponja vegetal	21
3.PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. Instrumentação	22
3.2. Padrões, reagentes e amostras	23
3.3.Procedimento	26
3.3.1.Caracterização dos adsorventes naturais	26
3.3.2. Determinação da concentração total dos elementos presentes nos adsorventes naturais	27
3.3.3.Otimização das variáveis pH e tempo de agitação	27
3.3.4.Construção das isotermas de adsorção	28
3.3.5. Otimização dos métodos de concentração	29
3.3.6. Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão dos métodos	31
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Caracterização dos adsorventes naturais	32
4.2.Otimização dos parâmetros adsorptivos e construção das isotermas de adsorção	40
4.2.1. Avaliação da adsorção de Cd (II) nos adsorventes	47
4.2.2.Avaliação da adsorção de Pb (II) nos adsorventes	46
4.3.Otimização dos métodos de concentração	53
4.4.Efeito de concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)	58
4.5.Avaliação da estabilidade e precisão (repetibilidade) da casca de arroz modificada	61

4.6. Características analíticas dos métodos	64
4.7. Testes de exatidão dos métodos	69
5. CONCLUSÕES	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS	85
CAPÍTULO 2	89
1. OBJETIVOS	91
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	91
2.1. Técnicas alternativas para melhorar a detectabilidade a FAAS	91
2.2. Potencialidades e aplicações da espuma de poliuretano em Química Analítica	100
2.3. Características e aplicações analíticas do DDTP	105
3. PARTE EXPERIMENTAL	107
3.1. Instrumentação	107
3.2. Padrões, reagentes e amostras	107
3.3. Métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de análises em fluxo	108
3.4. Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão dos métodos	110
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.1. Otimização dos métodos de concentração	111
4.2. Efeito de concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)	116
4.3. Características analíticas dos métodos	117
4.4. Testes de exatidão dos métodos	123
5. CONCLUSÕES	125
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
CONCLUSÕES GERAIS	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos envolvidos nos processos de interação de metais com biosorventes	13
Figura 2. Esquema geral dos tipos, procedimentos, uso analítico e vantagens dos biosorventes na concentração de metais	16
Figura 3. Grão inteiro do cereal arroz contendo a casca e o farelo	20
Figura 4. Fotografia da esponja vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>): (a) corte transversal e (b) visualização interna da esponja vegetal (ampliação de 32X)	22
Figura 5. Fotografia da casca de arroz <i>in natura</i> (a) e esponja vegetal (b) (ampliação de 16X)	25
Figura 6. Fotografia da casca de arroz modificada com NaOH (ampliação de 16X)	25
Figura 7. Diagrama esquemático do sistema em fluxo de concentração de Cd (II) e Pb (II) no adsorvente natural: (a) etapa de concentração e (b) etapa de eluição	30
Figura 8. Espectros de NMR de ^{13}C em estado sólido para os adsorventes estudados. (a) casca de arroz modificada, (b) esponja vegetal e (c) casca de arroz <i>in natura</i> . Os picos referem-se aos carbonos presentes nas estruturas típicas da celulose (C) e lignina (L) e também aos grupos acetatos da hemicelulose (H)	33
Figura 9. Espectros de infravermelho (FT-IR) da casca de arroz <i>in natura</i> , modificada e da esponja vegetal	34
Figura 10. Termogramas da casca de arroz <i>in natura</i> , modificada e da esponja vegetal	35
Figura 11. Espectros de fluorescência de raios-X da casca de arroz <i>in natura</i> , modificada e da esponja vegetal	36
Figura 12. Difrátogramas de raios-X da casca de arroz <i>in natura</i> , modificada e da esponja vegetal	37
Figura 13. Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz <i>in natura</i> (ampliação de 500X). Na legenda do canto inferior o traço negro corresponde a 100 μm	39
Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz modificada (ampliação de 500X)	39
Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura da esponja vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>) (ampliação de 500X)	39
Figura 16. Adsorção de Cd (II) em diferentes valores de pH e tempo de agitação: (a) casca de arroz <i>in natura</i> e (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	40
Figura 17. Representação da fração de pectina atuando como trocador iônico	41
Figura 18. Superfícies de resposta da % de adsorção de Cd (II): (a) casca de arroz <i>in natura</i> , (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	43
Figura 19. Isotermas de adsorção de Cd (II): (a) casca de arroz <i>in natura</i> , (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	45
Figura 20. Linearização das isotermas de adsorção de Cd (II) aplicadas ao modelo de Langmüir: (a) casca de arroz <i>in natura</i> , (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	47
Figura 21. Adsorção de Pb (II) em diferentes valores de pH e tempo de agitação: (a) a casca de arroz modificada e (b) esponja vegetal	48

Figura 22. Superfícies de resposta da % de adsorção de Pb (II): (a) casca de arroz modificada e (b) esponja vegetal	49
Figura 23. Isotermas de adsorção de Pb (II): (a) casca de arroz <i>in natura</i> , (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	50
Figura 24. Linearização das isotermas de adsorção de Pb (II) aplicadas ao modelo de Langmüir: (a) casca de arroz <i>in natura</i> , (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal	51
Figura 25. Representação gráfica do efeito do TC e VC no sistema de concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada	56
Figura 26. Efeito dos concomitantes (micronutrientes e metais tóxicos) na concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada	59
Figura 27. Efeito dos concomitantes (macronutrientes) na concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada	59
Figura 28. Estabilidade da casca de arroz frente aos 130 ciclos de concentração/eluição utilizando solução de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (II)	62
Figura 29. Estabilidade da casca de arroz frente aos 120 ciclos de concentração/eluição utilizando solução de 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (II)	62
Figura 30. Curvas analíticas obtidas com etapa de concentração: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)	64
Figura 31. Curvas analíticas obtidas sem a etapa de concentração: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)	65
Figura 32. Curvas analíticas obtidas com a amostra <i>Nestlé</i> : (a) Cd (II) e (b) Pb (II)	70
Figura 33. Curvas analíticas obtidas com a amostra <i>Levíssima</i> : (a) Cd (II) e (b) Pb (II)	70
Figura 34. Curvas analíticas obtidas com amostras de água de lagoa: (a) Cd (II) e Pb (II)	71
Figura 35. Sistema original da técnica desenvolvida por Delves. (A) tubo de níquel, (B) suporte de níquel, (C) copo de níquel, (D) holder de platina, (E) ajuste vertical e (F) ajuste horizontal	93
Figura 36. Sistema original da técnica STWCAT	95
Figura 37. Representação da técnica STWCAT com modificações	95
Figura 38. Representação da técnica do tubo de grafite sobre a chama. (1) tubo de grafite e (2) e (3) suportes	96
Figura 39. Representação da técnica BIFF-AAS	97
Figura 40. Representação da técnica TS-FF-AAS	97
Figura 41. Perfil da temperatura e representação esquemática da formação do spray térmico	98
Figura 42. Representação geral da formação da espuma de poliuretano	101
Figura 43. Compostos diisocianatos e polióis empregados no preparo das espumas de poliuretano	101
Figura 44. Origem das ligações cruzadas na EPU a partir da formação de biureto	102
Figura 45. Origem das ligações cruzadas na EPU a partir da formação de alofanato	103
Figura 46. Fórmula estrutural do O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP)	105
Figura 47. Fotografia da espuma de poliuretano (ampliação de 16X) submetida ao processo de limpeza	108

Figura 48. Diagrama esquemático do sistema de concentração em linha de Cd-DDTP (II) ou Pb-DDTP em EPU com detecção por TS-FF-AAS: (a) etapa de amostragem e eluição e (b) etapa de concentração. L = alça de amostragem, CC = capilar cerâmico de Al_2O_3	109
Figura 49. Influência do pH da amostra sobre o sinal analítico	112
Figura 50. Influência da concentração de DDTP % (m/v) sobre o sinal analítico	113
Figura 51. Influência da vazão de concentração sobre o sinal analítico	114
Figura 52. Influência da vazão de eluição sobre o sinal analítico	115
Figura 53. Efeito da massa (mg) de EPU sobre o sinal analítico	116
Figura 54. Curvas analíticas obtidas com a etapa de concentração acoplada à TS-FF-AAS: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)	118
Figura 55. Curvas analíticas para Cd (II) obtidas sem a etapa de concentração: (a) FAAS e (b) TS-FF-AAS	119
Figura 56. Curvas analíticas para Pb (II) obtidas sem a etapa de concentração: (a) FAAS e (b) TS-FF-AAS	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Adsorventes naturais empregados na concentração de metais	17
Quadro 2. Produção e consumo (mundial e <i>per capita</i>) de arroz em casca	19
Quadro 3. Maiores produtores mundiais de arroz	19
Quadro 4. Composição química das cascas de arroz e de outros cereais	21
Quadro 5. Combinações do planejamento fatorial 3^2 utilizado nos estudos de absorção em batelada para Cd (II) e Pb (II)	28
Quadro 6. Variáveis com seus respectivos níveis empregados no planejamento fatorial 2^4 utilizado na otimização do sistema de concentração em fluxo de Cd (II) e Pb (II)	29
Quadro 7. Composição nominal das amostras de água mineral <i>Levíssima</i> e <i>Nestlé</i>	71
Quadro 8. Condições operacionais de alguns trabalhos correlacionados com técnica de Delves	93
Quadro 9. Comparação dos limites de detecção para 17 elementos obtidos por TS-FF-AAS e FAAS	99
Quadro 10. Aplicações da espuma de poliuretano com diferentes complexantes na concentração de metais	105
Quadro 11. Aplicações do DDTP em métodos de concentração de metais em fase sólida e por ponto nuvem	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual dos elementos majoritários presentes nos adsorventes	32
Tabela 2. Concentrações dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nos adsorventes estudados determinadas por ICP OES e GFAAS	38
Tabela 3. Resultados da porcentagem de adsorção de Cd (II) nos adsorventes naturais empregando planejamento fatorial 3^2	42
Tabela 4. Resultados da porcentagem de adsorção de Pb (II) nos adsorventes naturais empregando planejamento fatorial 3^2	48
Tabela 5. Dados adsorptivos de Cd (II) e Pb (II) em diferentes adsorventes	52
Tabela 6. Planejamento fatorial completo 2^4 com os respectivos resultados obtidos para a concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada	54
Tabela 7. Avaliação da significância estatística das variáveis no sistema de concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada	55
Tabela 8. Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas de casca de arroz modificada usada na concentração de Cd (II)	63
Tabela 9. Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas de casca de arroz modificada usada na concentração de Pb (II)	63
Tabela 10. Características analíticas obtidas a partir de diferentes métodos de concentração (em coluna off-line e on-line) utilizando adsorventes naturais e sintéticos	68
Tabela 11. Razão do coeficiente angular da curva analítica feita em água destilada/desionizada pelo coeficiente angular da curva feita pelo procedimento de <i>matrix matching</i> ou adição de analito	72
Tabela 12. Resultados do teste de exatidão dos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada	73
Tabela 13. Influência dos concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)	117
Tabela 14. Análise comparativa de diferentes métodos de concentração de Cd (II) em sistemas em fluxo acoplados à FAAS com o sistema de concentração acoplado à TS-FF-AAS	121
Tabela 15. Análise comparativa de diferentes métodos de concentração de Pb (II) em sistemas em fluxo acoplados à FAAS com o sistema de concentração acoplado à TS-FF-AAS	122
Tabela 16. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Cd (II) em amostras de água utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS	123
Tabela 17. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Pb (II) em amostras de água utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS	124
Tabela 18. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Cd (II) e Pb (II) em materiais certificados e de referência utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS	124

LISTA DE ABREVIATURAS

BIFF-AAS - *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

CP/MAS - *Cross Polarization and Magic Angle Spinning*

CRM - *Certified Reference Material*

FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

GFAAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*

RM - *Reference Material*

STAT- *Slotted-tube Atom Trap*

STWCAT- *Slotted-tube Water-cooled Atom Trap*

TS-FF-AAS - *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

WCAT- *Water-cooled Atom Trap*

1. INTRODUÇÃO GERAL

A determinação de espécies químicas, orgânicas e/ou inorgânicas em baixas concentrações (em geral $\leq \mu\text{g L}^{-1}$) e em diferentes amostras que se faz necessário requer constantes avanços e aprimoramentos dos métodos analíticos [1]. Em relação à determinação de íons metálicos, as técnicas espectroanalíticas, incluindo a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), em forno de grafite (GFAAS) e a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), além de suas variantes são as mais empregadas para este fim [2]. A FAAS se destaca em relação às demais por ser uma técnica simples, de fácil operação e, principalmente, por exibir custos mais reduzidos de aquisição e manutenção. No entanto, a baixa eficiência de amostragem, bem como o reduzido tempo de residência dos analitos no caminho ótico, confere à FAAS limites de detecção na ordem de mg L^{-1} , os quais são inadequados para a análise de certas amostras [3]. Para solucionar esta limitação, etapas de concentração têm sido executadas com êxito ao longo dos anos [4]. De todas as modalidades de concentração, os métodos baseados em extração em fase sólida, e em especial aqueles executados em sistemas de análises em fluxo, atualmente se figuram como majoritários, devido à simplicidade, os elevados fatores de concentração e fácil regeneração da fase sólida, além das características inerentes dos sistemas de análises em fluxo, tais como: melhor precisão, alta frequência analítica, consumo reduzido de reagentes e menor risco de contaminação da amostra [5].

Os extratores sólidos utilizados em métodos de concentração são comumente de origem sintética e são classificados como adsorventes polares e apolares, resinas quelantes e resinas trocadoras de íons [6]. Entretanto, mesmo de maneira discreta, alguns trabalhos têm evidenciado que certos adsorventes de origem natural, em especial os biosorventes (algas, fungos e bactérias), possuem características em potencial como concentradores alternativos [7,8]. A aplicação nos últimos anos destes referidos adsorventes naturais tem merecido bastante atenção face à possibilidade de permitirem estudos de especiação [9], bem como pelos custos menores em relação aos materiais sintéticos como a sílica modificada (C_{18}) e resinas quelantes. Neste ponto, deve-se lembrar que, apesar de os materiais sintéticos apresentarem, em geral, custos elevados se comparados com os adsorventes naturais, a espuma sintética de poliuretano (EPU) tem

apresentado características marcantes como um adsorvente alternativo em sistemas de concentração em fluxo. A adoção deste material em detrimento a outros adsorventes sintéticos deve-se ao seu baixo custo, boa estabilidade química frente às soluções de ácidos minerais e solventes orgânicos, além de sua versatilidade de atuar como suporte sólido ou propriamente como adsorvente hidrofóbico [10].

Em consonância com os estudos de concentração, uma recente modalidade da espectrometria atômica denominada de TS-FF-AAS também tem contribuído significativamente para melhorar a sensibilidade da FAAS. Nesta técnica, um capilar cerâmico permite a introdução completa da amostra na forma de "spray" para dentro de um tubo de níquel aquecido sobre uma chama ar/acetileno. O tempo de residência dos analitos no caminho ótico pode atingir cerca de 150 ms [11].

Com base nas observações efetuadas, o presente trabalho de Tese contempla o desenvolvimento de novos métodos de concentração em sistemas de análises em fluxo empregando adsorventes alternativos de origem natural e sintética para determinação de Cd (II) e Pb (II) por espectrometria de absorção atômica. Para os adsorventes naturais, foram investigadas as potencialidades de materiais lignocelulósicos (casca de arroz e esponja vegetal) em atuarem como possíveis concentradores de Cd (II) e Pb (II) tendo a FAAS com técnica de quantificação. Além destes dois adsorventes naturais avaliados, um terceiro material foi incluído, sendo este obtido pela modificação da casca de arroz com solução de NaOH. Dos três materiais naturais estudados apenas um foi empregado nos estudos de concentração. A escolha deste material foi realizada com base na maior capacidade adsorptiva exibida frente às espécies Cd (II) e Pb (II).

Em relação ao adsorvente sintético, foram desenvolvidos sistemas de concentração em fluxo de Cd (II) e Pb (II) acoplados à TS-FF-AAS utilizando a EPU como extrator sólido. Cabe lembrar que o acoplamento de sistemas concentradores a técnica TS-FF-AAS com o emprego da EPU se caracteriza como uma estratégia viável e de baixo custo na obtenção de métodos com detectabilidade comparável a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

2. OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais desta Tese são:

- ✓ Caracterizar os adsorventes naturais (casca de arroz *in natura* e modificada com NaOH e esponja vegetal) por técnicas espectroscópica e termogravimétrica, bem como avaliar o comportamento adsorativo das espécies Cd (II) e Pb (II) nestes materiais.
- ✓ Desenvolver métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de análises em fluxo empregando o adsorvente natural que apresentar maior capacidade adsorativa utilizando a FAAS como técnica de quantificação.
- ✓ Desenvolver métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em espuma de poliuretano, empregando sistemas de análises em fluxo e TS-FF-AAS como técnica de quantificação.

3. ESTRUTURA DA TESE

Considerando a idéia geral desta Tese que se insere no desenvolvimento de métodos de concentração com o uso de materiais naturais e sintéticos, optou-se por dividi-la em dois capítulos para seu melhor entendimento. O primeiro capítulo versa sobre os estudos associados com os materiais naturais incluindo a caracterização físico-química, avaliação do desempenho adsorativo e aplicação do melhor adsorvente como material alternativo concentrador de Cd (II) e Pb (II). No segundo capítulo, são apresentados os resultados acerca dos sistemas de concentração de Cd (II) e Pb (II) em EPU acoplados à TS-FF-AAS.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Namiésnik, J. Trends in environmental analytics and monitoring. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.20, p.221-269, 2000.

- [2] Vandecasteele, C. V.; Block, C. B. **Modern Methods for Trace Element Determination**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1993, 344p.
- [3] Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley-VCH, New York, 1999, 943p.
- [4] Abou-El-Sherbini, K. S.; Kenawy, I. M. M.; Hamed, M. A.; Issa, R. M.; Elmorsi, R. Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylalimine. **Talanta**, v.58, p.289-300, 2002.
- [5] Pereira, M. G.; Arruda, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v.141, p.115-131, 2003.
- [6] Terada, K. Preconcentration of trace elements by sorption. **Analytical Sciences**, v.7, p.187-197, 1991.
- [7] Godlewska-Zylkiewicz, B. Analytical applications of living organisms for preconcentration of trace metals and their speciation. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.31, p.175-189, 2001.
- [8] Maquieira, A.; Elmahadi, H. A. M.; Puchades, R. Immobilized cyanobacteria for on-line trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.66, p.3632-3638, 1994.
- [9] Elmahadi, H. A. M.; Greenway, G. M. Speciation and preconcentration of trace elements with immobilized algae for atomic absorption spectrophotometric detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p. 547-551, 1994.
- [10] Dmitrienko, S. G.; Zolotov, Y. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. **Russian Chemical Reviews**, v.71, n.2, p.159-174, 2002.
- [11] Gáspár A.; Berndt, H. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p.587-597, 2000.

CAPÍTULO 1

***CONCENTRAÇÃO DE Cd (II) E Pb (II) EM
ADSORVENTE NATURAL (BIOMASSA VEGETAL)
EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE POR
INJEÇÃO EM FLUXO ACOPLADO À FAAS***

1.OBJETIVOS

Os principais objetivos deste primeiro capítulo da Tese se concentram na investigação do comportamento de diferentes materiais de origem natural (casca de arroz *in natura*, modificada e esponja vegetal) como possíveis adsorventes alternativos de Cd (II) e Pb (II) visando o desenvolvimento de sistemas de concentração em fluxo acoplados à FAAS. A modificação da casca de arroz com solução de NaOH, foi efetuada com o objetivo de aumentar sua capacidade adsortiva.

No que tange a abordagem teórica, faz parte dos objetivos deste capítulo, apresentar alguns aspectos relevantes acerca das generalidades do Cd (II) e Pb (II), métodos de concentração empregando sistemas em fluxo, classificação e emprego de adsorventes naturais como concentradores, além de algumas características da casca de arroz e da esponja vegetal.

Em relação à parte experimental adotou-se o seguinte delineamento:

- ✓ Caracterização físico-química dos adsorventes naturais por ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido, espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X, espectroscopia de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar e termogravimetria;
- ✓ Determinação dos teores totais de metais nos adsorventes naturais;
- ✓ Avaliação dos perfis adsortivos de Cd (II) e Pb (II) nos adsorventes naturais em função do pH e tempo de agitação;
- ✓ Construção das isotermas de adsorção e sua posterior aplicação ao modelo de Langmuir, visando obter a capacidade máxima adsortiva dos adsorventes pelos íons Cd (II) e Pb (II);
- ✓ Emprego do melhor adsorvente (aquele que apresentar maior capacidade adsortiva) na concentração de Cd (II) e Pb (II) empregando sistemas de análise em fluxo acoplados à FAAS;
- ✓ Otimização das variáveis associadas aos métodos de concentração, incluindo tempo de concentração, vazão de concentração, concentração e volume do eluente;

- ✓ Avaliação do desempenho analítico dos métodos de concentração

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Generalidades do Cd (II) e Pb (II)

Os métodos de concentração inseridos nesta Tese foram desenvolvidos visando a determinação de Cd (II) e Pb (II). Estes elementos foram escolhidos em função de suas implicações ao meio ambiente e à saúde.

2.1.1. Cádmio

O cádmio é um elemento que se encontra comumente junto com o zinco e o chumbo na forma de sulfatos. As concentrações de cádmio em águas naturais estão normalmente abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [1]. Em água potável, a contaminação pode ocorrer como resultado da presença de cádmio como impureza do zinco em tubos galvanizados ou por meio do cádmio contido em soldas.

A ocorrência natural do cádmio em rochas ígneas ou metamórficas implica, dependendo do intemperismo sofrido, em concentrações elevadas deste metal em solos. Considerando a ausência da ação antropogênica, os níveis de cádmio em solos oriundos de diferentes países, tais como, Estados Unidos, Nova Zelândia, Canadá, Austrália e Inglaterra, se encontram na faixa de $0,1$ a $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$. A contaminação de cádmio em solos ocorre via deposição atmosférica, deposição de fertilizantes e resíduos urbanos e industriais. O cádmio atmosférico é gerado por atividades de mineração, por indústrias de fundição de metais não ferrosos na produção de aço e ferro, e pela combustão de combustíveis fósseis. Em fertilizantes o cádmio é encontrado predominantemente em fertilizantes fosfáticos devido à presença do referido elemento em rochas fosfáticas [2]. Em alimentos, os quais representam as principais fontes de ingestão de cádmio em humanos, a contaminação ocorre a partir de solos contaminados ou pelo uso de água de irrigação contaminada [3]. As maiores concentrações de cádmio em alimentos são encontradas em peixes e crustáceos, enquanto que frutas, carnes e vegetais apresentam baixos valores.

Com relação à absorção de cádmio no organismo humano, sabe-se que o fígado e os rins atuam como locais de estoque, variando de 50 a 80% da concentração de cádmio total contido no corpo. Os rins possuem maior capacidade de estoque, podendo variar de 30 a 60%. Em virtude da considerável acumulação no corpo em função da idade, pequenas quantidades de cádmio absorvido são excretadas na urina. Estudos demonstram que em adultos, apenas 0,007% do cádmio ingerido da dieta é excretado na urina [3]. Adicionalmente, dietas pobres em cálcio, ferro e vitamina D estimulam a absorção do referido metal [4]. Uma recente revisão acerca da toxicidade do cádmio relata que indivíduos submetidos à exposição ocupacional de cádmio tendem a apresentar tumores cancerígenos nos pulmões e na próstata [5]. Além destas anomalias, a toxicidade do cádmio é manifestada por disfunções renais, hipertensão, infertilidade e doenças ósseas [6]. Estima-se que a dose letal de cádmio em humanos pode variar de 350 a 3500 mg, enquanto que uma dose de 3 mg não apresenta efeito imediato em adultos [3].

2.1.2. Chumbo

O chumbo é o metal pesado e tóxico mais comum na crosta terrestre, perfazendo 13 mg kg^{-1} . É comumente encontrado em feldspatos, micas e apatitas, basicamente devido à substituição do K e Ba pelo Pb. Em solos não contaminados, a concentração de chumbo geralmente se encontra na faixa de 20 a 50 mg kg^{-1} . Entretanto, estes valores podem sofrer acréscimos em solos expostos à deposição atmosférica de chumbo proveniente da emissão de fuligens de indústrias de fundição ou à adição de pesticidas [6,7]. Em água potável, o chumbo pode estar presente como resultado da dissolução de fontes naturais mas, principalmente, em encanamento ou soldas que contenham chumbo. Na indústria, como está presente na forma de compostos orgânicos e inorgânicos, o chumbo pode ser encontrado em tintas, vernizes, tinturas para cabelos, plásticos, baterias para automóveis, borrachas, entre outros [8].

No organismo humano, o transporte de chumbo do intestino para os vários tecidos do corpo é conduzido pelas células vermelhas, onde se liga primeiramente à hemoglobina. A acumulação do chumbo é pronunciada nos rins, fígado, baço e ossos, sendo este último o local de maior retenção, com meia-vida biológica em torno de 10 anos [4].

Quando a exposição ao chumbo ocorre a partir dos alimentos, a absorção em adultos pode representar até 10% enquanto que, em crianças, a absorção pode ser até 4 ou 5 vezes maior [3]. Na realidade, estes valores podem sofrer acréscimos em função de uma dieta pobre em ferro, cálcio e fósforo [9]. O surgimento de intoxicação aguda ocorre em concentrações no sangue de 100 a 120 $\mu\text{g dL}^{-1}$ e 80 a 100 $\mu\text{g dL}^{-1}$ em adultos e crianças, respectivamente. Os sintomas incluem tremor abdominal, danos aos rins, dores de cabeça, irritabilidade, além de outros. A intoxicação crônica pode aparecer em adultos com concentrações no sangue de 50 a 80 $\mu\text{g dL}^{-1}$ após um ano de exposição. Neste caso, os sintomas são caracterizados por doenças gastrintestinais, dores de cabeça, sonolência e doenças renais [3]. Várias enzimas perdem suas atividades na presença de chumbo, como é o caso das enzimas responsáveis pela biossíntese de substâncias que inibem a incidência de anemia. O chumbo também tem se mostrado um inibidor do metabolismo de cálcio, interferindo indiretamente na síntese de vitamina D. Ainda, diversos autores têm relatado a ligação do chumbo com doenças no sistema nervoso, diminuição da produção de espermatozóides e diminuição das habilidades intelectuais, além de câncer nos sistemas digestivo e respiratório [3,10].

2.2. Concentração de metais em fase sólida empregando sistemas de análises em fluxo

A determinação de metais por técnicas espectroanalíticas em amostras de interesse ambiental, clínico e alimentício tem sido realizada ao longo dos anos por espectrofotometria de absorção molecular (UV-Vis), fluorescência de raios-X, espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e, mais recentemente, por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Destas, a FAAS se destaca face às suas atraentes características, incluindo a simplicidade de operação, seletividade e os baixos custos de aquisição e manutenção. Entretanto, devido os baixos teores de Cd (II) e Pb (II) nas amostras mencionadas, comumente se faz necessário executar etapas de concentração a fim de viabilizar a análise pela técnica FAAS.

Recentemente, Pereira e Arruda [11] revisaram criticamente os principais métodos de concentração associados a técnicas espectrométricas incluindo a co-precipitação, precipitação, concentração eletroquímica, extração líquido-líquido (envolvendo a extração por ponto nuvem e membranas líquidas) e extração em fase sólida. Segundo os autores, mais de 60,5% dos métodos de concentração são executados por extração em fase sólida, e 58,8% destes são efetuados usando sistemas de análises em fluxo. A preferência por métodos de concentração em fase sólida é atribuída à simplicidade, baixo custo e consumo reduzido de solventes (quando necessário), se comparado com os métodos de extração líquido-líquido. No entanto, quando se adotam os métodos em batelada, as etapas de concentração do analito e a separação da matriz consomem muito tempo com riscos de perdas do analito ou contaminação da amostra [12]. Esta desvantagem faz com que a maioria dos métodos de concentração seja efetuada por meio de sistemas de análise em fluxo. Adicionalmente, em outra revisão Baccan *et al.* [13] relatam que o acoplamento de sistemas concentradores em fluxo se dá majoritariamente com a FAAS (41%), dadas às vantagens desta técnica já mencionadas.

Os trabalhos pioneiros referentes ao acoplamento de sistemas de concentração em fluxo a FAAS foram realizados por Ruzicka e Arndal [14] e Olsen e colaboradores [15] na década de 80. Nestes trabalhos, colunas de sílica modificada (C_{18}) e Chelex-100 foram empregadas como materiais concentradores.

Desde então, uma grande variedade de adsorventes sintéticos têm sido empregada a fim de melhorar o desempenho dos sistemas concentradores. Dentre os adsorventes sintéticos mais empregados citam-se as resinas trocadoras de íons [resinas funcionalizadas com grupamentos amino-fosfóricos (PAPha) e AG MP-I], os adsorventes quelantes [Chelex-100 ou resinas Amberlite XAD e espumas de poliuretano (EPU) impregnadas com reagentes orgânicos] e os adsorventes hidrofóbicos (sílica modificada (C_{18}), carvão ativado, fulereno, EPU e algumas resinas Amberlite XAD) [16-25]. Deve-se ressaltar que, apesar da sílica modificada (C_{18}) ser considerada um adsorvente em estudos de concentração, o mecanismo que rege a interação de espécies químicas com este material se dá por partição e não por adsorção. Também são notadas condições similares para a EPU, a qual se enquadra como um adsorvente hidrofóbico, mas que pode exibir interações com espécies iônicas por meio de atração eletrostática.

2.3. Adsorventes naturais: classificação e mecanismos de interação com espécies metálicas

Os trabalhos envolvendo extração/concentração de metais são realizados em sua grande maioria com o emprego de adsorventes disponíveis comercialmente. Entretanto, outros materiais denominados de “adsorventes naturais” vêm sendo recentemente empregados com êxito em processos adsortivos de metais [26-28]. O termo “adsorvente natural” é designado a qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsortivas de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica. Além disso, os adsorventes naturais são considerados materiais de fácil aquisição e, em alguns casos, são tidos como subprodutos de processos industriais. Outro fator marcante dos adsorventes naturais é que estes se enquadram dentro do atual conceito de “Química Limpa”, pois não requerem agentes complexantes na etapa de concentração, bem como de solventes orgânicos nas etapas de eluição, uma vez que comumente são usados ácidos minerais diluídos [29]. Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categoriais: biosorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos.

2.3.1. Biosorventes

Os biosorventes (algas, fungos, leveduras, bactérias entre outros) são considerados importantes classes dos adsorventes naturais, pois possuem, diferentemente das resinas sintéticas, vários sítios de ligação incluindo os grupos aminas, carboxilas, hidroxilas, fosfatos e fenólicos entre outros, o que confere maior capacidade adsortiva que as referidas resinas. Adicionalmente, os biosorventes são menos susceptíveis a interferências por metais alcalinos e alcalino terrosos, tornando-os mais seletivos do que as resinas de troca iônica [30].

Os mecanismos de interação entre as espécies metálicas e os biosorventes são divididos em duas categorias, dependendo da atividade metabólica manifestada pelo biosorvente. A primeira categoria compreende apenas uma rápida interação das espécies metálicas com a superfície do biosorvente. Este processo, também conhecido como interação passiva, ocorre tanto nos biosorventes sem atividade metabólica quanto nos

biosorventes vivos. Na segunda categoria, as espécies metálicas inicialmente exercem uma rápida interação superficial com o biosorvente vivo. Posteriormente, é estabelecido um processo mais lento e complexo, iniciado pela ligação das espécies metálicas com a membrana celular, seguido do transporte por meio desta e, por fim, resultando em reações intracelulares como metilação, redução e oxidação. A partir destas considerações, constata-se que os organismos vivos são pouco indicados em processos de adsorção, uma vez que o caráter tóxico provocado na maioria das vezes pelos metais, pode alterar o metabolismo do organismo e, conseqüentemente, depreciar sua eficácia de retenção [31]. Na Figura 1, encontram-se as duas categorias envolvidas na interação de metais com os biosorventes.

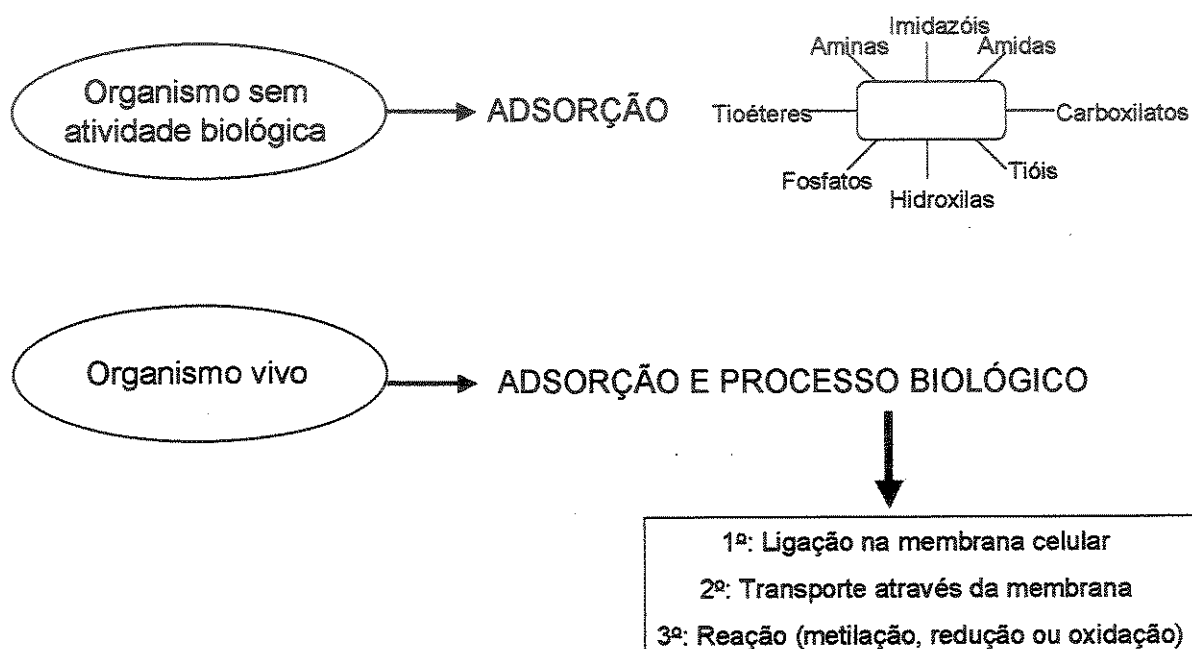


Figura 1. Mecanismos envolvidos nos processos de interação de metais com biosorventes

É importante ressaltar que, na interação superficial (adsorção passiva), os principais mecanismos envolvidos compreendem a troca iônica e a complexação. De maneira geral, estes mecanismos são rápidos e mais dependentes do pH da amostra que da temperatura. Processos adsorptivos envolvendo a formação de ligações covalentes entre as espécies químicas e os sítios dos biosorventes não são comuns na adsorção passiva.

2.3.2. Adsorventes minerais

Esta classe de adsorventes compreende basicamente as zeólitas e argilas, além de subprodutos industriais, tais como a lama vermelha proveniente da indústria de alumínio. As zeólitas constituem uma grande família de alumino-silicatos perfazendo cerca de 40 tipos de espécies [32]. Estes minerais são formados por cadeias de anéis tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 , ligadas pelos cátions intersticiais (Na, Ca, K, Ba, Sr) originando uma estrutura aberta, com grandes canais, nos quais a água e outras moléculas podem se alojar. Uma propriedade importante das zeólitas é a troca de cátions, que ocorre quando se passa uma solução aquosa através dos canais; nesse processo, os íons em solução podem ser trocados por íons da estrutura [27].

As argilas são materiais com características similares às das zeólitas, sendo importantes componentes nos solos. De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de estrutura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com água. As estruturas das argilas são compostas basicamente por camadas tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio [33]. Estudos relacionados com a adsorção de Cr (VI) têm evidenciado a eficácia destes materiais na retenção de espécies metálicas [34].

No tocante à utilização de subprodutos de processos industriais (lama vermelha), este material vem sendo eficientemente aplicado na adsorção de espécies metálicas.

A lama vermelha é composta por diferentes tipos de óxidos incluindo a SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O . Devido à sua composição e textura, a lama vermelha exibe elevada capacidade adsortiva. Apesar de ser considerada um resíduo, a aplicação deste material em estudos adsortivos de metais têm sido menos pronunciada que as zeólitas. As poucas aplicações apontam a eficácia da lama vermelha na remoção de Cd (II), Cu (II) e Pb (II), Ni (II) e Zn (II) em efluentes aquosos [35, 36].

2.3.3. Adsorventes lignocelulósicos e húmicos

Os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja, coco e amendoim entre outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes materiais naturais possuem a habilidade de adsorver íons metálicos a partir de grupos funcionais presentes nas estruturas das macromoléculas. O mecanismo responsável pela retenção dos metais é atribuído aos processos de troca iônica ou de complexação que ocorrem na superfície do material por meio da interação dos metais com os grupos aminas, carboxilas, fenólicos, carbonilas entre outros [28]. Uma interessante característica atribuída a estes materiais refere-se ao alto teor abrasivo e à relativa resistência química, permitindo que os mesmos sejam submetidos a diferentes tratamentos químicos a fim de elevar sua afinidade e/ou especificidade por íons metálicos. Os tratamentos químicos têm sido comumente realizados com o emprego de soluções alcalinas ou com ácidos fosfórico e cítrico. Algumas aplicações dos materiais lignocelulósicos (*in natura* ou modificado) na adsorção de metais podem ser obtidas nos artigos publicados por Marshall *et al.* [37,38] e Senthilkumaar *et al.* [39].

No que se refere aos adsorventes húmicos, em especial o vermicomposto, a literatura relata que a aplicação destes materiais na adsorção de metais tem sido menos pronunciada que os adsorventes lignocelulósicos, apesar dos mesmos apresentarem elevada capacidade adsortiva. O vermicomposto é produzido pela degradação biológica da matéria orgânica oriunda de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas (*Eisenia foetida* ou *Lumbricus rubellus*) [40]. Similarmente aos adsorventes lignocelulósicos, os grupos funcionais responsáveis pela retenção de íons metálicos são grupos fenólicos, carboxílicos e hidróxilas presentes na estrutura da lignina.

Pereira e Arruda [41] realizaram um estudo minucioso do vermicomposto, envolvendo sua caracterização por várias técnicas espectroscópicas, onde foi possível elucidar os principais grupamentos químicos responsáveis pela adsorção de íons Cd (II). Neste estudo, os autores também constataram que o vermicomposto apresenta potencial como material concentrador.

2.4. Emprego de adsorventes naturais na concentração de metais

Apesar das propriedades favoráveis dos adsorventes naturais em atuarem como extratores sólidos é reduzido o número de aplicações destes materiais em sistemas de concentração acoplados a técnicas de espectrometria de emissão e absorção atômica. Além disso, dentre os adsorventes naturais, apenas os biosorventes vêm sendo empregados para esta finalidade [31]. Na Figura 2, são apresentadas as características dos biosorventes contemplando os diferentes tipos de materiais, procedimentos empregados na concentração de íons metálicos, bem como o uso analítico e vantagens dos biosorventes atribuídas aos métodos de concentração [31].

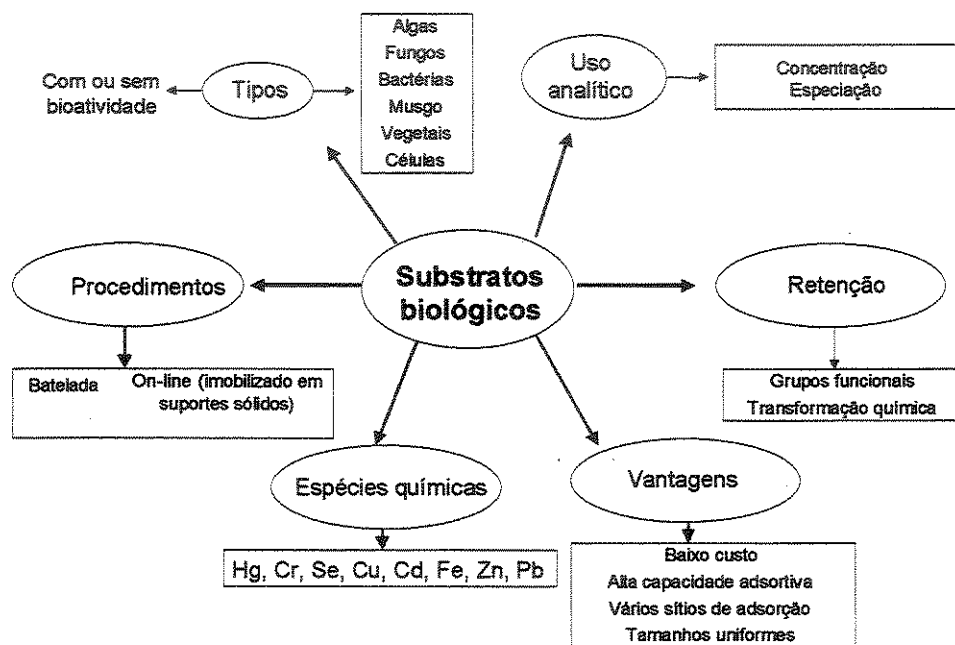


Figura 2. Esquema geral dos tipos, procedimentos, uso analítico e vantagens dos biosorventes na concentração de metais

As poucas aplicações dos biosorventes (de 1991 a 2003) na concentração de metais estão reunidas no Quadro 1. Constatase que nos métodos de concentração em fluxo, os biosorventes necessitam ser adequadamente imobilizados em suportes sólidos. Este procedimento é requerido porque os biosorventes possuem partículas muito pequenas e não apresentam as propriedades mecânicas e hidrodinâmicas adequadas que são requeridas em sistemas de análises em fluxo. A imobilização dos biosorventes em suportes sólidos é uma estratégia interessante que permite efetuar adequadamente o

enchimento dos biosorventes em mini-colunas, porém, a imobilização pode reduzir o número de sítios disponíveis e, conseqüentemente, a capacidade adsorviva [31]. De acordo com essas considerações mencionadas, nota-se que as pesquisas no sentido de ampliar o número de adsorventes alternativos em métodos de concentração em fluxo, empregando, por exemplo, os adsorventes lignocelulósicos e húmicos se afiguram como promissoras.

Quadro 1. Adsorventes naturais empregados na concentração de metais

Adsorventes naturais	Metais	Método utilizado na concentração	Técnica utilizada	Referência
Levedura (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) imobilizada em sepiolita	Fe e Ni	coluna (off-line)	FAAS	[30]
Alga (<i>Chlorella</i>)	Ni e Co	batelada	GFAAS	[42]
Alga (<i>Stichococcus bacillaris</i>) imobilizada em sílica gel	Cu, Cd, Pb e Zn	coluna (off-line)	FAAS	[43]
Alga (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e <i>Slenestrum capricornutum</i>) imobilizada em vidro silanizado	Ag, Cu, Cr (III) e Cr (VI)	em linha	FAAS	[44]
Fungo (<i>Penicillium notatum</i>) imobilizado em vidro silanizado	Cd e Pb	em linha	FAAS	[45]
Quitosana	Pb	batelada	GFAAS	[46]
Bactéria (<i>Escherichia coli</i>) imobilizada em sepiolita	Cu, Zn, Fe, Ni e Cd	coluna (off-line)	FAAS	[47]
Cianobactéria (<i>Spirulina platensis</i>) imobilizada em vidro silanizado	Cu, Cd, Fe, Pb e Zn	em linha	FAAS	[48]
Levedura (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) imobilizada em vidro silanizado	Cu, Cd, Fe, Pb e Zn	em linha	FAAS	[49]
Alga (<i>Pilayella littoralis</i>) imobilizada em sílica gel	Al, Co, Cu e Fe	em linha	ICP OES	[50]

O emprego de outros materiais que não os biosorventes no desenvolvimento de métodos de concentração foi pioneiramente efetuado por Pereira e Arruda [51], que demonstraram as potencialidades de substâncias húmicas (vermicomposto e ácido húmico) como materiais concentradores de Cd (II) e Pb (II) empregando sistemas de análises em fluxo. Para os íons Cd (II), fatores de concentração de 46 e 27 foram, respectivamente, obtidos com vermicomposto e ácido húmico. Em relação ao Pb (II),

incrementos na detectabilidade de 62 e 83 foram alcançados com o respectivo emprego de vermicomposto e ácido húmico. Além deste notável desempenho, os materiais concentradores se mostraram estáveis frente a sucessivos ciclos de concentração/eluição (HNO_3 1,0 e 3,0 mol L^{-1}) resultando num desvio padrão relativo menor que 5% após 120 e 100 ciclos para o vermicomposto e ácido húmico. A fim de avaliar a repetibilidade dos sinais analíticos para diferentes alíquotas de vermicomposto e ácido húmico extraídas do mesmo lote, foram testadas cinco mini-colunas, sendo efetuados para cada uma, cinco ciclos de concentração/eluição. Os desvios padrão relativos menores que 10% atestaram a repetibilidade dos sinais para diferentes alíquotas das substâncias húmicas.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que existe um vasto campo de pesquisa com respeito à ampliação de novos materiais naturais em propostas analíticas de concentração de metais para a melhoria de detectabilidade da FAAS. Neste ponto, os materiais lignocelulósicos se enquadram como adsorventes alternativos em potencial, pois são resíduos agroindustriais, portanto de fácil aquisição, e possuem propriedades adsorptivas de espécies metálicas já comprovadas. Ainda, os materiais lignocelulósicos, como constatado para o vermicomposto, podem ser perfeitamente colocados dentro de mini-colunas sem o auxílio de suportes sólidos.

Dentre os materiais lignocelulósicos avaliados nesta tese, foi dada ênfase à casca de arroz e a esponja vegetal, face às suas características atraentes como extratores alternativos.

2.5. Casca de arroz

O arroz pertence ao gênero *Oryza*, que tem cerca de 20 espécies conhecidas. A espécie *Oryza sativa*, a qual pertence a grande maioria das variedades de arroz cultivadas no mundo, originou-se no sudoeste de Ásia [52].

Devido à sua extrema adaptabilidade, o arroz constitui-se no segundo cereal mais produzido mundialmente, perdendo apenas para o milho, e é o terceiro cereal mais consumido em todo o mundo, sendo precedido pelo milho e trigo. De acordo com os dados do Quadro 2, nota-se que houve um crescimento na produção mundial de arroz em

casca na ordem de 7% até a safra de 1999/00, seguido de um pequeno decréscimo nas safras posteriores, decorrente de problemas climáticos e econômicos.

Quadro 2. Produção e consumo (mundial e *per capita*) de arroz em casca

Safra	Produção*	Consumo*	Consumo <i>per capita</i> **
1995/96	551.324	370.222	64,2
1996/97	563.571	376.793	64,4
1997/98	574.176	377.195	63,7
1998/99	585.586	386.673	64,4
1999/00	608.861	395.719	65,1
2000/01	591.952	393.783	64,0
2001/02	590.585	409.612	65,7
2002/03	582.989	399.010	64,2

Fonte: Estados Unidos [53]; * em mil toneladas; ** valores em kg por ano.

O maior produtor mundial de arroz é a China, com uma produção de 166,417 milhões de toneladas, o que representa 28,2 % da produção mundial (Quadro 3).

Quadro 3. Maiores produtores mundiais de arroz

País	Produção (t)*	%
China	166.417.000	28,2
Índia	132.013.000	22,4
Indonésia	52.078.832	8,8
Bangladesh	38.060.000	6,5
Vietnã	34.518.600	5,9
Tailândia	27.000.000	4,6
Myanmar	24.640.000	4,2
Brasil	10.198.900	1,7
Japão	9.740.000	1,7
Estados Unidos	9.033.610	1,5
Produção mundial	589.125.843	100

Fonte: FAO (2003) [54]; *Dados referem-se ao ano de 2003

O cultivo de arroz no Brasil é expressivo, sendo o cereal mais consumido em todo o território e apreciado por todas as camadas sociais. Conforme o Quadro 3, o Brasil é o

único país da América Latina a figurar entre os dez maiores produtores de arroz, sendo responsável por 1,7% da produção mundial. Os países asiáticos, considerados como os principais produtores concentram cerca de 85% da produção mundial. O arroz é cultivado em todo território nacional, desde Roraima até o Rio Grande do Sul, ocupando, depois da cana-de-açúcar, laranja, mandioca, milho e soja, o sexto lugar em produção e o quarto em valor de produção, voltada totalmente para o comércio interno. No tocante à área colhida, o arroz perde apenas para a cana-de-açúcar, milho e soja, representando em 2003, 3,2 milhões de hectares, com rendimento médio de 3.238 kg/ha [55]. A região Sul apresenta a maior produção, representando cerca de 62% do total, sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor desta região, detendo 83% e respondendo por 51% da produção nacional. O Centro-Oeste responde por 15% da produção nacional, com destaque ao Estado de Mato Grosso, segundo produtor nacional, com 74% da produção regional e 11% da produção brasileira. Com 7,2% da produção nacional, o terceiro lugar é ocupado pelo estado de Santa Catarina [56].

A produção de arroz no Brasil, apesar de discreta em relação à produção dos países asiáticos, gera quantidades consideráveis de subprodutos, especificamente o farelo e a casca (Figura 3). O primeiro, devido a seu alto teor de amido, é perfeitamente administrado na alimentação de bovinos. Em contrapartida, com relação à casca de arroz, sua composição química (Quadro 4), confere algumas características indesejáveis, tais como alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, o que a torna um dos subprodutos agroindustriais menos digeríveis e sem propriedades nutritivas. Adicionalmente, como a casca representa cerca de 23% do grão inteiro colhido, estima-se que anualmente mais de 2,5 milhões de toneladas de casca são geradas no país.

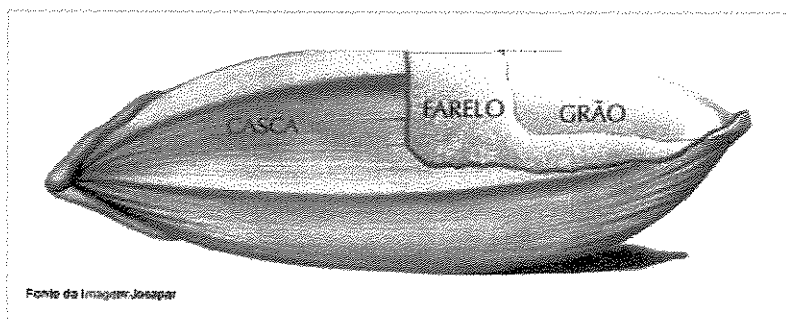


Figura 3. Grão inteiro do cereal arroz contendo a casca e o farelo

Quadro 4. Composição química das cascas de arroz e de outros cereais

Constituintes	Cascas			
	Arroz	Aveia	Milho	Cevada
Proteína Bruta (%)	1,9-3,0	2,7-4,3	3,3-4,3	7,3
Lipídios Totais (%)	0,3-0,8	1,3	0,7-0,8	2,0
Fibra Bruta (%)	34,5-45,9	25,4-30,1	80,2-81,1	21,9
Cinzas (%)	13,2-21,0	4,9-6,0	0,7-1,0	6,3
Sílica (%)	18,8-22,3	-	-	5,2
Cálcio, mg g ⁻¹	0,6-1,3	1,9	-	-
Fósforo, mg g ⁻¹	0,3-0,7	0,9	-	-
Lignina (%)	9-20	2-14	-	4
Celulose (%)	28-36	23-51	-	32
Pentosanas (%)	21-22	39	-	-
Hemicelulose (%)	12	27	-	30

Fonte: Juliano [57]

Além da quantidade expressiva de casca de arroz gerada no país, esta biomassa vegetal possui em sua composição substâncias como a lignina e sílica capazes de reter espécies metálicas. Estas propriedades fazem da casca de arroz um adsorvente alternativo em potencial visando o desenvolvimento de métodos de concentração de metais.

2.6. Esponja vegetal

A esponja vegetal é um fruto oriundo de uma planta herbácea, sendo conhecida vulgarmente como bucha dos paulistas e cientificamente como *Luffa cylindrica*. Essa esponja possui aplicações industriais e medicinais, mas também é amplamente utilizada em serviços domésticos. Seu cultivo ocorre em todos os estados brasileiros, além de países como Índia, Japão e Malásia [58,59]. As esponjas vegetais possuem características peculiares como a ausência de sujidades e forma cilíndrica constituída de vazios suportados pela matriz celulósica (Figura 4) [60].

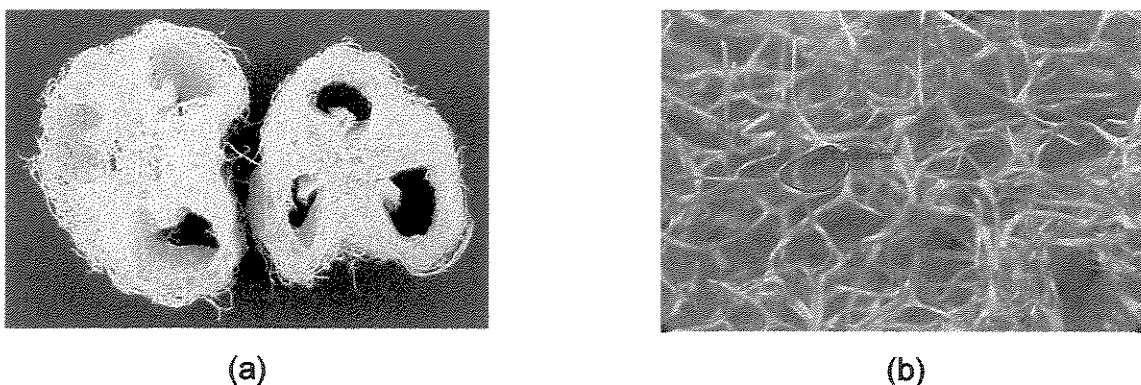


Figura 4. Fotografia da esponja vegetal (*Luffa cylindrica*): (a) corte transversal e (b) visualização interna da esponja vegetal (ampliação de 16X)

A aplicação das esponjas vegetais no âmbito científico acadêmico limita-se ao seu uso como suportes sólidos de células, fungos, leveduras e bactérias [61]. A proposta do uso dessas esponjas como materiais adsorventes se deve à alta porosidade apresentada e à presença de lignina e polissacarídeos em sua composição, condições propícias para adsorção de íons metálicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Para a caracterização dos adsorventes naturais, bem como para o desenvolvimento dos métodos de concentração, foram empregados os seguintes equipamentos e acessórios:

- ✓ Espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo EDX-700 (Shimadzu, Tóquio, Japão);
- ✓ Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo INOVA 500 MHz (Varian, New Castle, EUA);
- ✓ Difratrômetro de raios-X, modelo XRD -600 (Shimadzu, Tóquio, Japão);
- ✓ Espectrofotômetro de infravermelho, modelo FT-IR 1605 (Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha);
- ✓ Analisador elementar, modelo PE 2400 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA);

- ✓ Analisador termogravimétrico, modelo TGA 2950 (TA Instruments, New Castle, EUA);
- ✓ Analisador de imagens Zeiss axiolab (Munique, Alemanha);
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura, modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão);
- ✓ Espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA) equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo;
- ✓ Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica, modelo AAnalyst 600 (Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha) equipado com corretor de fundo Zeeman longitudinal, auto-amostrador modelo AS-800 e sonda ultra-sônica modelo USS-800 e demais acessórios;
- ✓ Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente, modelo Optima 3000 DV (Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha);
- ✓ Forno de microondas para laboratório, modelo QWave-3000 (QCI, Mississauga, Canadá) com potência nominal de 1200 W e frequência de 2450 MHz;
- ✓ Forno de microondas para laboratório, Provecto Analítica, modelo DGT100 Plus (Campinas, Brasil) com potência nominal de 1200 W e frequência de 2450 MHz;
- ✓ Sistema injetor comutador feito em acrílico;
- ✓ Bomba peristáltica, modelo IPC (Ismatec, Zurique, Suíça);
- ✓ Tubos de Tygon® e de polietileno Masterflex® (Vernon Hill, EUA);
- ✓ Ponteira de micropipeta com capacidade para 100 µL utilizada na confecção da mini-coluna;
- ✓ Potenciômetro, modelo DM20 (Digimed, São Paulo, Brasil);
- ✓ Jogo de peneiras 25-600 µm;
- ✓ Sistema deionizador Milli-Q (Monshein, França) e destilador sub-ebulição de quartzo (Marconi, Piracicaba, Brasil);
- ✓ Chapa aquecedora (Marconi, Piracicaba, Brasil);

3.2. Padrões, reagentes e amostras

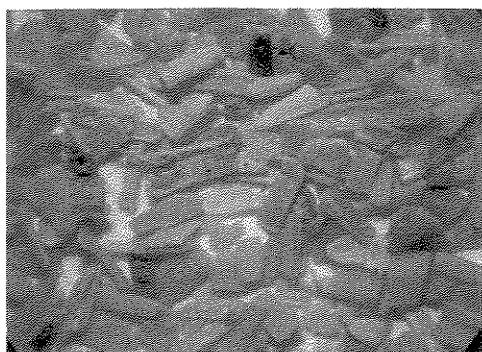
Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho eram de grau analítico e, ainda, todas as soluções foram preparadas utilizando água

destilada/desionizada. Para os estudos de adsorção das espécies Cd (II) e Pb (II) os quais compreendem a otimização das variáveis pH e tempo de agitação e a construção das isotermas, as soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ obtidas da dissolução dos sais CdCl₂.H₂O e Pb(NO₃)₂ em HNO₃ 0,02% (v/v). Os ácidos e reagentes empregados na decomposição das amostras bem como as soluções estoque utilizadas para construção das curvas analíticas se encontram abaixo:

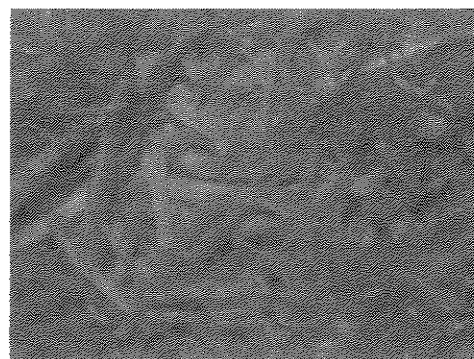
- ✓ Ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Ácido clorídrico concentrado (J. T. Baker-Phillipsburg-EUA);
- ✓ Ácido fluorídrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Ácido bórico (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Soluções estoque de Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Pb (Titrisol), concentração 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha);

No que concerne aos materiais adsorventes utilizados neste trabalho, a casca de arroz foi adquirida no armazém comunitário da cidade de Parapuã - SP. O estabelecimento beneficia o arroz da espécie *Oriza sativa*. A esponja vegetal (*Luffa cylindrica*), por outro lado, foi adquirida em estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas - SP.

Após a obtenção destes materiais, estes foram transportados ao laboratório de pesquisa, triturados por 10 minutos com auxílio de um multiprocessador Mega Master Pro (Walita, São Paulo, Brasil) e peneirados até obtenção de partículas com diâmetro ≤ 355 μm . Cerca de 20 g dos materiais contidos em coluna de vidro (3,4 cm x 25 cm), a qual foi acoplada a uma bomba peristáltica, foram submetidas a uma limpeza com 400 mL de água destilada/desionizada e secas em estufa (~60 °C) até peso constante. Com este material limpo, foram realizados os estudos de adsorção em batelada incluindo a construção das isotermas. Na Figura 5, são apresentadas as fotos ampliadas da casca *in natura* e da esponja vegetal submetidas ao processo de limpeza descrito.



(a)



(b)

Figura 5. Fotografia da casca de arroz *in natura* (a) e esponja vegetal (b) (ampliação de 16X)

Com relação à casca de arroz modificada, inicialmente 50 g da casca *in natura* foram limpas em coluna de vidro com 250 mL de HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, seguida pela percolação de 900 mL de água destilada/desionizada. Posteriormente, a referida massa foi adicionada em béquer e modificada com 1000 mL de solução de NaOH $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ por uma hora sob agitação magnética. Após esta etapa do procedimento, 16 alíquotas de 500 mL de água destilada/desionizada foram adicionadas ao béquer e agitadas por 10 minutos a fim de eliminar o excesso de NaOH (pH final da solução igual a 7,0). Por fim, a casca foi seca em estufa ($\sim 60^\circ\text{C}$) até peso constante. O aspecto físico da casca de arroz modificada é mostrado na Figura 6.

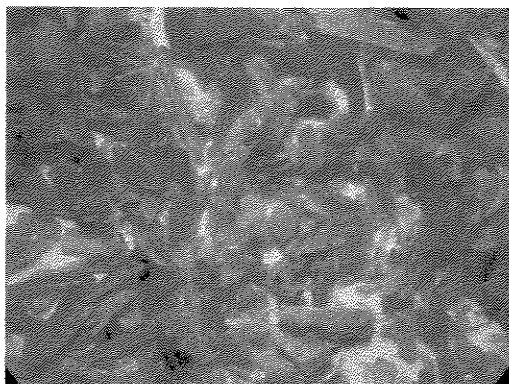


Figura 6. Fotografia da casca de arroz modificada com NaOH (ampliação de 16X)

Nos testes de exatidão dos métodos foram empregadas as seguintes amostras:

- ✓ Água mineral de origem nacional (*Nestlé* e *Levíssima*);
- ✓ Vinho tinto seco (*Forqueta*);
- ✓ Água de lagoa (obtida no campus da Unicamp);

- ✓ Amostra certificada de rim de porco CRM186 e de referência folhas de faia RM100 (BCR - Community Bureau of Reference, Bruxelas, Bélgica)

3.3.Procedimento

3.3.1.Caracterização dos adsorventes naturais

Para todas as técnicas utilizadas na caracterização dos adsorventes, foram empregadas amostras com diâmetro de partículas $\leq 355 \mu\text{m}$.

A identificação dos grupos funcionais foi realizada por espectroscopia de infravermelho, onde as amostras preparadas em pastilhas de KBr foram irradiadas a uma faixa de radiação variando de 4000 a 500 cm^{-1} . Além desta técnica, também foi empregada a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido, onde as amostras foram submetidas a um campo magnético com frequência de 500 MHz . Os espectros de alta resolução foram obtidos mediante o emprego da modalidade CP/MAS.

A análise elementar foi efetuada conforme instruções do fabricante. Para a obtenção das micrografias, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura. O procedimento constituiu na incidência de um feixe de elétrons com voltagem de 20 kV sobre a amostra coberta com filme de ouro.

No que concerne à obtenção de dados cristalográficos das amostras, foi empregado um difratômetro de raios-X. As amostras previamente homogeneizadas foram dispostas entre duas placas de vidro e submetidas à irradiação nas linhas $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), cujos ângulos de difração 2θ variaram de 5 a 50° .

A fim de determinar o teor de silício nas amostras, empregou-se a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X. As amostras foram irradiadas com fonte de raios-X variando de 15 a 50 kV . A identificação do silício foi efetuada pela linha $\text{K}\alpha$ e, para a quantificação, a curva analítica foi construída com padrões instrumentais.

Finalmente, a análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais estudados. Cerca de 10 mg de amostras foram aquecidas num ambiente oxidante, a uma taxa de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 950°C .

3.3.2. Determinação da concentração total dos elementos presentes nos adsorventes naturais

A decomposição dos adsorventes foi realizada em forno de microondas (modelo QWave-3000), sendo os elementos Cd e Pb determinados por GFAAS e as espécies Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn e Ni quantificadas por ICP OES. O programa de aquecimento do forno de microondas bem como as condições de operações do GFAAS e ICP OES se encontram nos Anexos.

Para a casca de arroz (*in natura* e modificada), o procedimento constituiu da decomposição de 250 mg das amostras previamente secas com 11 mL de água régia [$\text{HNO}_3\text{:HCl}$, 1:3 (v/v)] e 6 mL de HF concentrado. Após a execução do programa de aquecimento do forno de microondas, foram adicionados cerca de 300 mg de H_3BO_3 em cada frasco de Teflon. As amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento ($\sim 100^\circ\text{C}$) até quase a secura e, posteriormente, transferidas para balões volumétricos de 25 mL cuja aferição se deu com HNO_3 0,0014 mol L^{-1} .

A decomposição da esponja vegetal foi executada com ligeiras modificações do método empregado para a casca de arroz, onde 250 mg da amostra foram digeridas com 10 mL de HNO_3 concentrado. O procedimento foi finalizado de maneira idêntica a metodologia utilizada para a casca de arroz, com exceção da adição de H_3BO_3 .

3.3.3. Otimização das variáveis pH e tempo de agitação

Em frascos de polietileno fechados, 50 mg dos materiais (diâmetro de partícula $\leq 355\ \mu\text{m}$) foram agitados à temperatura ambiente com 50 mL de soluções de Cd (II) ou Pb (II) nas concentrações 10 e 25 mg L^{-1} , respectivamente. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS (condições experimentais se encontram nos Anexos) e, quando necessário, foram diluídos volumes adequados do sobrenadante em balões volumétricos aferidos com HNO_3 0,014 mol L^{-1} . As variáveis estudadas foram: pH e tempo de agitação nos valores 2, 4, 6 e 8 e, 5, 20, 35 e 50 minutos, respectivamente, para ambos os metais. A fim de atingir os valores ótimos para as duas variáveis testadas utilizou-se o planejamento fatorial 3^2 como ferramenta estatística com aqueles valores que

apresentaram as melhores respostas nos experimentos conduzidos univariadamente. As combinações do planejamento fatorial estão reunidas no Quadro 5.

Quadro 5. Combinações do planejamento fatorial 3^2 utilizado nos estudos de adsorção em batelada para Cd (II) e Pb (II)

Experimento*	pH	Tempo de agitação (minutos)
1	-1 (4)	-1 (20)
2	0 (6)	-1 (20)
3	1 (8)	-1 (20)
4	-1 (4)	0 (35)
5	0 (6)	0 (35)
6	1 (8)	0 (35)
7	-1 (4)	1 (50)
8	0 (6)	1 (50)
9	1 (8)	1 (50)

*Cada experimento foi realizado em triplicata, totalizando 27 ensaios para cada metal estudado.

Os números -1, 0 e 1 correspondem aos valores codificados enquanto que aqueles em parênteses referem-se aos valores reais

Para ambos os metais, o planejamento fatorial foi conduzido com os valores 4, 6 e 8 para o pH e, 20, 35 e 50 minutos para o tempo de agitação. A otimização destas variáveis se faz necessária para a construção das isotermas de adsorção.

3.3.4. Construção das isotermas de adsorção

Com intuito de se obter a capacidade máxima adsorptiva (CMA) dos adsorventes naturais pelas espécies Cd (II) e Pb (II) foram construídas isotermas de adsorção aplicadas ao modelo de Langmüir. Este modelo permite verificar graficamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente.

Nestes experimentos, 50 mg do material adsorvente dispostos em frascos de polietileno fechados e à temperatura ambiente foram agitados com 50 mL de soluções de Cd (II) ou Pb (II) em concentrações crescentes de 0,5 a 80 mg L⁻¹ e 1,5 a 300 mg L⁻¹, respectivamente. Posteriormente, o sobrenadante foi analisado por FAAS e, quando necessário, volumes adequados do sobrenadante foram diluídos com HNO₃ 0,014 mol L⁻¹.

Os valores ótimos de pH e tempo de agitação utilizados para a construção das isotermas foram extraídos dos ensaios descritos na seção 3.3.3.

As isotermas foram obtidas lançando-se no eixo da abscissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato, e no eixo da ordenada, a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa (g) do adsorvente. A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se a concentração da solução de trabalho antes e após a agitação e multiplicando-se o valor obtido pelo volume da solução (0,05 L). Com os resultados adquiridos, a linearização da isoterma de acordo com o modelo de Langmüir, permitiu obter os valores da capacidade máxima de adsorção dos materiais adsorventes pelas espécies Cd (II) e Pb (II).

3.3.5. Otimização dos métodos de concentração

Os métodos de concentração foram conduzidos com apenas um dos três adsorventes naturais avaliados (casca de arroz *in natura*, casca modificada e esponja vegetal). Para isto, a escolha do melhor adsorvente foi ditada com base nos maiores valores da capacidade máxima adsortiva.

A influência das variáveis químicas e de fluxo envolvidas no sistema de concentração em fluxo, incluindo a concentração e volume do eluente (HNO_3), tempo e vazão de concentração, foi investigada por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 . Os níveis máximo e mínimo utilizados no planejamento fatorial são dispostos no Quadro 6.

Quadro 6. Variáveis com seus respectivos níveis empregados no planejamento fatorial 2^4 utilizado na otimização do sistema de concentração em fluxo de Cd (II) e Pb (II)

Variáveis	Níveis estudados			
	Cd (II) ¹		Pb (II) ²	
	Mínimo (-)	Máximo (+)	Mínimo (-)	Máximo (+)
Tempo de concentração (min)	2	4	2	4
Vazão de concentração (mL min^{-1})	3	6	2,5	6
Volume de eluição (μL)	200	400	300	500
Concentração do eluente* (mol L^{-1})	1	3	1	3

¹Soluções contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd (II); ²soluções contendo $80 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb (II). * HNO_3

Os ensaios foram conduzidos em ordem aleatória mantendo-se os valores ótimos do pH de adsorção fixos (dados extraídos da seção 3.3.3). A massa do adsorvente colocada na mini-coluna, bem como a vazão de eluição, foram fixadas, respectivamente, em 35 mg e 8,0 mL min⁻¹.

Para o desenvolvimento dos sistemas de concentração em fluxo foi utilizado um injetor proporcional feito em acrílico acoplado a um espectrômetro de absorção atômica operado com chama ar/acetileno. O diagrama esquemático de concentração em fluxo é mostrado na Figura 7.

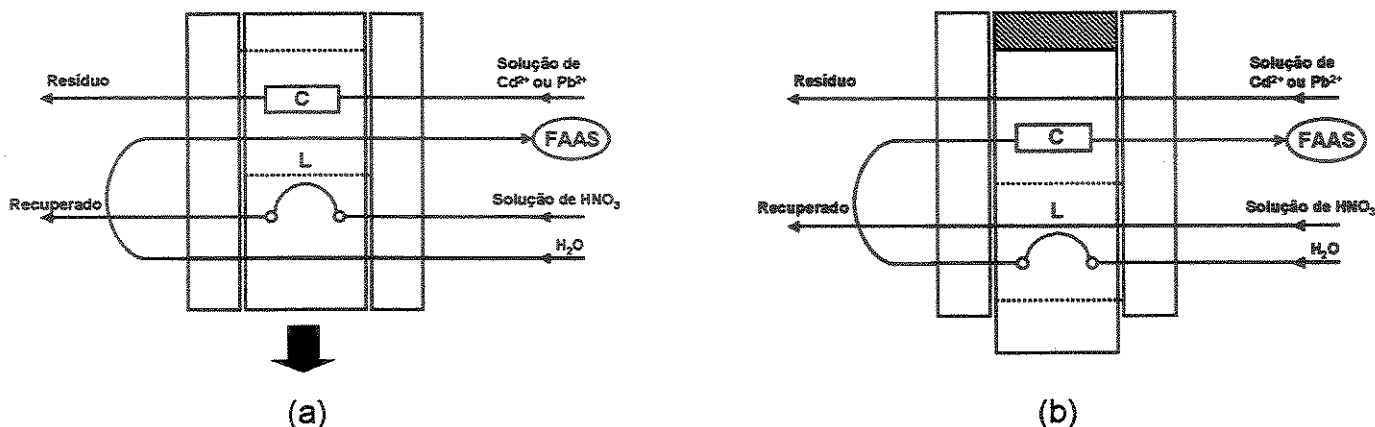


Figura 7. Diagrama esquemático do sistema em fluxo de concentração de Cd (II) e Pb (II) no adsorvente natural: (a) etapa de concentração e (b) etapa de eluição. C= mini-coluna do adsorvente natural e L = alça do eluente

Na posição de concentração (Figura 7a) a amostra é bombeada (tempo e vazão de concentração pré-estabelecidos) através da mini-coluna preenchida com o material natural. Neste mesmo tempo, uma solução de HNO₃ preenche a alça do eluente (L) enquanto que o carregador (H₂O) é bombeado para o sistema nebulizador-queimador do FAAS. A fim de prevenir a perda do adsorvente pelos tubos do sistema em fluxo, adicionou-se lã de vidro nas extremidades da mini-coluna. Após a etapa de concentração, a eluição é realizada pela comutação da parte central do injetor (Figura 7b), onde o volume do eluente, deslocado da alça pelo carregador, elui os íons Cd (II) ou Pb (II) adsorvidos no adsorvente. O eluato é bombeado diretamente para o sistema nebulizador-queimador do FAAS.

Nota-se que a posição de eluição é realizada no sentido oposto da concentração, o que evita a dispersão dos íons na coluna e, conseqüentemente, a origem de alargamento dos picos. Todos os sinais analíticos foram registrados como altura de pico dada pela

absorbância máxima. O tempo de eluição para ambos os procedimentos de concentração foi de apenas 10 segundos (tempo de origem do pico e queda até a linha base). Ainda com respeito ao sistema de concentração, não foi necessário condicionar a coluna com qualquer tipo de solução tampão ao final de cada ciclo de concentração/eluição, porque o próprio carregador devolve à coluna a condição inicial por meio da eliminação da concentração residual de íons H^+ proveniente do eluente.

3.3.6. Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão dos métodos

As amostras de água de lagoa coletada no campus da Unicamp foram filtradas em membranas de acetato de celulose ($0,45\ \mu m$) sob vácuo e enriquecidas com Cd (II) ou Pb (II). Em seguida, o pH das amostras foi ajustado com solução de NaOH e, posteriormente, as referidas amostras foram estocadas em frascos de polietileno para análise imediata. Com respeito às amostras de água mineral, estas foram enriquecidas com Cd (II) ou Pb (II) com posterior ajuste do pH.

Para as amostras de vinho tinto, alíquotas de 100 mL foram enriquecidas com $500\ \mu g\ L^{-1}$ ou $4000\ \mu g\ L^{-1}$ de Cd (II) ou Pb (II), respectivamente. Em seguida, sub-amostras de 5 mL foram decompostas com 15 mL de HNO_3 concentrado em chapa de aquecimento por 1 hora a temperatura aproximada de $100\ ^\circ C$. Após a obtenção de uma solução levemente amarelada, 5 mL de H_2O_2 30 % (v/v) foram adicionados à amostra e esta foi novamente aquecida até quase a secura. A solução resultante foi retomada em água destilada/desionizada num volume de 100 mL. Posteriormente, 20 mL desta solução foram transferidos para béqueres contendo água, cujo valor do pH da solução foi ajustado com solução de NaOH. Finalmente, a solução foi transferida para balões volumétricos de 50 mL e aferidos com água destilada/desionizada.

A exatidão do método proposto para o Cd (II) em amostra biológica foi verificada a partir do material certificado rim de porco CRM186. Porções deste material (500 mg) foram decompostas em fornos de microondas (Provecto Analítica, modelo DGT100 Plus) com 12 mL de HNO_3 concentrado. Após a decomposição, as soluções resultantes foram aquecidas em chapa de aquecimento ($\sim 100\ ^\circ C$) até quase a secura. Em seguida, as soluções tiveram o pH ajustado com solução de NaOH e aferidas para balões de 100 mL,

onde sub-amostras de 23 mL foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, cujo volume foi aferido com água destilada/desionizada.

As amostras de folhas de faia RM100 utilizadas nos testes de exatidão do método para o Pb (II) foram decompostas de maneira similar ao procedimento efetuado para o Cd (II). Neste caso, a decomposição de 500 mg assistida por radiação microondas foi efetuada com 12 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de H₂O₂ 30 % (v/v). As condições de operação do forno de microondas empregado na decomposição das amostras biológicas se encontram no Anexo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos adsorventes naturais

Os dados referentes à análise elementar para os diferentes adsorventes estudados estão reunidos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição percentual dos elementos majoritários presentes nos adsorventes

Elementos (% m/m)	Casca de arroz <i>in natura</i>	Casca de arroz modificada	Esponja vegetal
C	42,6 ± 0,2	43,5 ± 0,2	45 ± 1
H	5,05 ± 0,06	5,38 ± 0,04	5,8 ± 0,2
N	0,8 ± 0,3	0,83 ± 0,04	1,2 ± 0,3

Os valores são médias de 3 medidas com estimativas de seus respectivos desvios padrão.

Os resultados para o carbono, hidrogênio e nitrogênio, revelam que a esponja vegetal apresenta os maiores valores, possivelmente devido ao maior teor de hemicelulose e celulose em comparação à casca de arroz [57]. Outra possível explicação para os resultados estaria relacionada à alta concentração de sílica (cerca de 20%) presente na casca em relação à esponja vegetal, o que resulta em percentuais menores para os elementos C, H e N. Os percentuais remanescentes da análise elementar, além do silício, são atribuídos basicamente ao oxigênio presente nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina, bem como do enxofre presente nas estruturas das proteínas [62].

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , dispostos na Figura 8, mostram em detalhes os deslocamentos químicos relativos às estruturas lignocelulósicas.

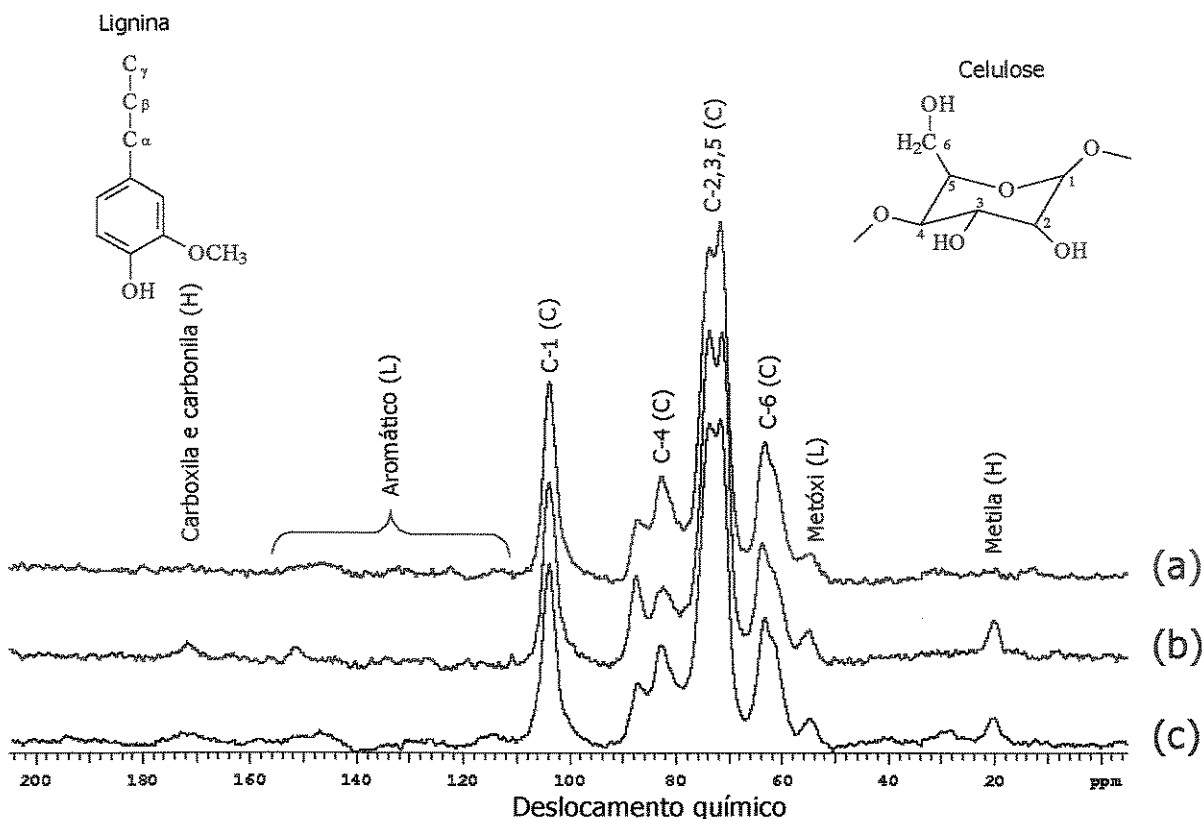


Figura 8. Espectros de NMR de ^{13}C em estado sólido para os adsorventes estudados. (a) casca de arroz modificada, (b) esponja vegetal e (c) casca de arroz *in natura*. Os picos referem-se aos carbonos presentes nas estruturas típicas da celulose (C) e lignina (L) e também aos grupos acetatos da hemicelulose (H)

Os deslocamentos químicos dos carbonos presentes na celulose são atribuídos a uma entidade monomérica, no caso a glicose. Como é possível notar, as linhas de ressonância dos carbonos que constituem o monômero são as seguintes: C-1 em torno de 106 ppm, C-2,3,5 em 73 e 76 ppm; C-4 em 85 e 89 ppm e C-6 em 65 ppm. A divisão das linhas de ressonância observadas para o C-4 é usualmente atribuída às regiões cristalinas e amorfas da celulose [63].

Os picos referentes aos grupos acetatos da hemicelulose podem ser observados em torno de 22 ppm (carbono metilênico) e em 174 ppm (carbono carboxílico e carbonila de ésteres) [64]. A ausência destes sinais para a casca de arroz modificada possivelmente está associada à hidrólise dos grupos acetatos durante o tratamento com NaOH. Ainda,

outros picos relativos a hemicelulose aparecem sobrepostos pelas linhas de ressonância da celulose.

Para a lignina, representada por uma unidade típica, pode-se identificar as linhas de ressonância para os grupos metóxi em 57 ppm e na região de 115 a 150 ppm para os carbonos aromáticos [65]. Os picos relativos às cadeias alifáticas da lignina são sobrepostos pelos intensos sinais da celulose e hemicelulose.

A espectroscopia na região do infravermelho (4000 a 500 cm^{-1}) foi útil na identificação dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção de espécies metálicas (Figura 9). Como verificado para os espectros de NMR de ^{13}C , semelhanças nos espectros FT-IR também foram constatadas, basicamente em função da composição similar dos adsorventes estudados.

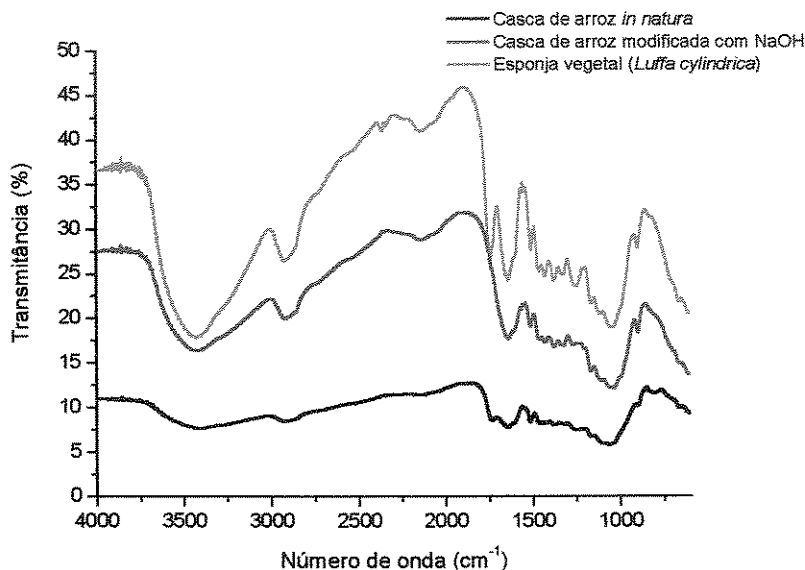


Figura 9. Espectros de infravermelho (FT-IR) da casca de arroz *in natura*, modificada e da esponja vegetal

A banda larga, compreendida na região de 3000 a 3750 cm^{-1} , caracteriza a absorção do estiramento de grupos OH, provenientes da água adsorvida na superfície do material e de grupos silanóis (SiOH). Em outro caso, o estiramento do OH ligado a radicais metilas fornece sinais de absorção na região de 2940 a 2820 cm^{-1} . Estes grupamentos são evidentes na estrutura da lignina [66,67]. Os sinais entre 1740 e 1720 cm^{-1} caracterizam os estiramentos de carbonilas de cetonas não conjugadas, de ésteres (provenientes de

carboidratos) ou de grupos carboxílicos [68]. Na região de 1666 a 1620 cm^{-1} encontram-se os estiramentos de carbonilas de cetonas e aldeídos provenientes da lignina [68]. Já em 1515 a 1505 cm^{-1} observa-se estiramento de anéis aromáticos. De acordo com os espectros obtidos na região de 1740 e 1720 cm^{-1} , verifica-se para casca de arroz modificada, a ausência do sinal relativo ao estiramento de carbonilas não conjugadas, o mesmo não acontecendo para os outros materiais. Isto indica que os íons hidroxila durante o tratamento tenham provocado hidrólise alcalina das carbonilas presentes na estrutura da lignina e dos carboidratos. Finalmente, os sinais em 1080 cm^{-1} caracterizam ligações Si-O-Si e em 1085 a 1030 cm^{-1} deformações das ligações C-H e C-O [68].

Com relação aos experimentos termogravimétricos, a perda de massa global durante a pirólise dos materiais pôde ser dividida em quatro etapas relativas aos principais componentes: umidade, hemicelulose, celulose e lignina. Entre 50 e 250 °C ocorre, respectivamente, perda de massa em cerca de 4,3, 5,1 e 2,8 %, para a casca de arroz *in natura*, modificada e esponja vegetal, basicamente devido à eliminação de água adsorvida superficialmente (Figura 10).

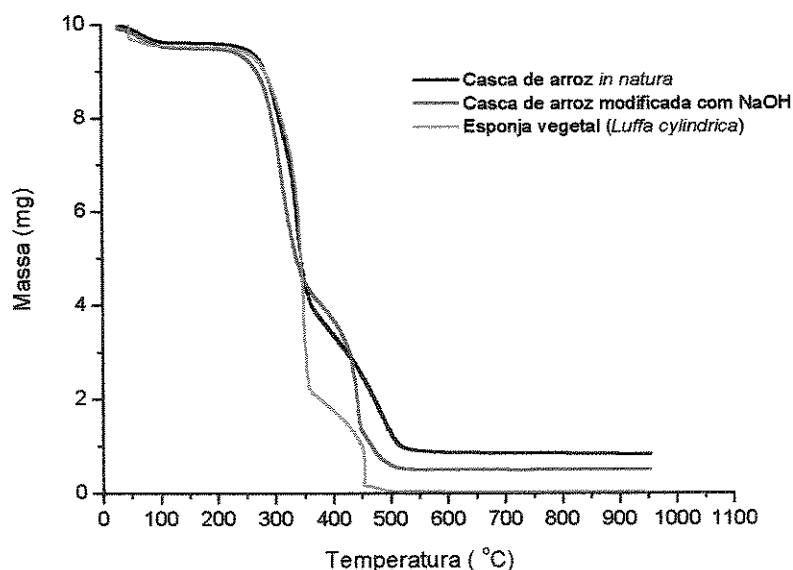


Figura 10. Termogramas da casca de arroz *in natura*, modificada e da esponja vegetal

Na faixa de temperatura entre 250 e 360°C, observa-se maior perda de massa para a esponja vegetal, em torno de 77,0 % em relação aos respectivos 58,3 e 56,0 % para a

casca *in natura* e modificada. Nesta faixa de temperatura ocorre eliminação de água de constituição e a decomposição de hemicelulose e celulose [69]. Sob temperaturas superiores (360 a 525 °C) constata-se a decomposição da lignina. Finalmente, em 525 °C praticamente todo o material orgânico constituinte da esponja vegetal é decomposto (99,6%). No entanto, o mesmo não é observado para a casca *in natura* e modificada, onde respectivas massas residuais de 0,96 e 0,52 mg são obtidas devido aos óxidos termicamente estáveis à base de silício e alumínio, presentes principalmente na casca de arroz *in natura*.

Com base nos resultados obtidos por fluorescência de raios-X, a maior concentração de silício foi obtida na casca de arroz *in natura* (ca. 3,92%), enquanto que na casca de arroz modificada o teor representa 1,56 % (Figura 11).

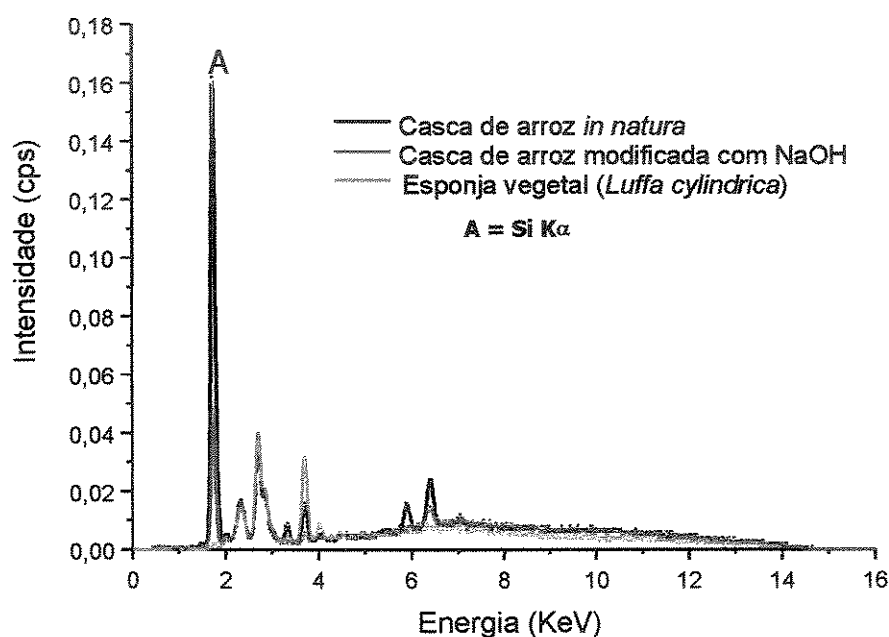


Figura 11. Espectros de fluorescência de raios-X da casca de arroz *in natura*, modificada e da esponja vegetal

Considerando que o silício presente na casca se encontra na forma de óxidos (SiO_2), e que uma grande fração deste esteja na epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca [70], acredita-se que o decréscimo do teor de silício na casca após o tratamento com NaOH esteja associado à dissolução da sílica (SiO_2). Em relação à esponja vegetal, por se tratar de um material basicamente lignocelulósico, praticamente nenhum sinal referente a silício foi observado no espectro.

No que concerne a difratometria de raios-X, os espectros da Figura 12 mostram sinais pouco definidos (alargamento do sinal) compreendidos entre 15 e 35°.

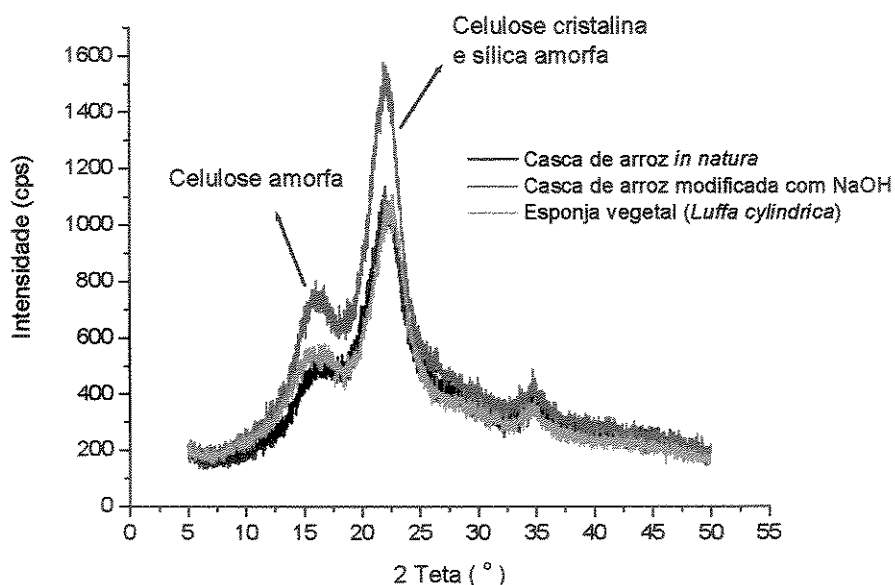


Figura 12. Difratogramas de raios-X da casca de arroz *in natura*, modificada e da esponja vegetal

As difrações nas regiões 2θ variando de 13 a 18° correspondem à porção amorfa da celulose. Para a casca de arroz *in natura*, especificamente em 22° encontra-se o sinal referente à sílica amorfa, analogamente ao observado em difratogramas da cinza da casca de arroz [70]. Acerca da esponja vegetal, apesar de possuir baixas concentrações de sílica em sua composição, observa-se um sinal de maior intensidade coincidente com o ângulo de difração 2θ observado para a sílica. A explicação para tal resultado pode ser fundamentada considerando difratogramas de materiais naturais similares à esponja vegetal com alto teor de celulose, onde sinais entre 19-23° são atribuídos à porção cristalina da celulose [71, 72]. Os difratogramas para a casca de arroz modificada mostram que ocorre o aumento de picos da região cristalina com aumento proporcional de picos da região amorfa. Assim sendo, pode ser concluído que o tratamento químico contribui para a transformação polimórfica da celulose.

Com respeito à determinação das concentrações dos metais nos adsorventes estudados, verificou-se predominância de metais alcalinos e alcalino terrosos (Tabela 2). Foram observados elevados valores de ferro e manganês para a casca *in natura*, em

decorrência da biodisponibilidade favorável destes em plantas cultivadas em solos inundados, como é o caso das plantações de arroz [73].

Tabela 2. Concentrações dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) presentes nos adsorventes estudados determinadas por ICP OES e GFAAS

Metais	Casca de arroz <i>in natura</i>	Casca de arroz modificada	Esponja vegetal
Al ¹	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Ca ¹	1,4 ± 0,3	0,22 ± 0,04	1,4 ± 0,1
Cd ²	0,029 ± 0,006	0,022 ± 0,005	0,010 ± 0,004
Cr	39 ± 5	15 ± 2	1,8 ± 0,5
Fe ¹	0,18 ± 0,03	0,073 ± 0,009	0,0011 ± 0,0003
K ¹	2,57 ± 0,07	ND	ND
Mg	329 ± 54	24 ± 11	208 ± 15
Mn	196 ± 3	19 ± 2	ND
Ni	23 ± 1	8,1 ± 0,4	ND
Pb ²	2,0 ± 0,7	1,2 ± 0,5	ND

Os valores são expressos como valor médio ± estimativa do desvio padrão para n = 5. ¹ Valores em mg g^{-1} , ² Determinados por GFAAS; ND = não detectado

Conforme já discutido em parágrafos anteriores, as explicações referentes à diminuição da concentração do silício na casca após o tratamento, também são válidas para os demais metais presentes na casca. Uma importante propriedade dos adsorventes naturais refere-se às baixas concentrações de cádmio e chumbo, fornecendo bons indicativos do uso destes materiais como adsorventes em sistemas de concentração, principalmente ao se considerar problemas com efeito de memória ao longo de sucessivos ciclos de concentração/eluição.

Com relação às micrografias eletrônicas de varredura, verifica-se que o tratamento da casca de arroz com NaOH (Figura 14) aumenta a porosidade do material, que visualmente torna as fibrilas mais expostas às espécies metálicas. A mudança da morfologia da superfície da casca modificada é também resultado da remoção parcial da lignina e hemicelulose, substâncias que mantinham as fibrilas unidas [74]. Estas observações reforçam a hipótese de que o tratamento pode melhorar as características adsorptivas da casca. No tocante à esponja vegetal, apesar de não ter sofrido nenhuma

modificação química, constata-se algumas deformações na superfície do tecido vegetal (Figura 15), cuja característica possibilita inferir que o referido adsorvente possui condições favoráveis para adsorção de espécies metálicas.

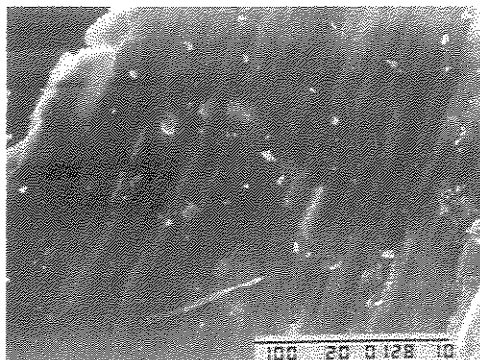


Figura 13. Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz *in natura* (ampliação de 500X). Na legenda do canto inferior o traço negro corresponde a 100 μm

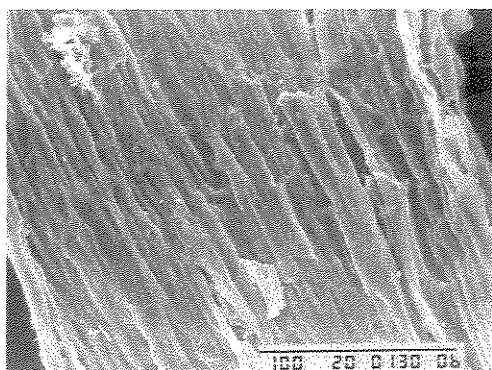


Figura 14. Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz modificada (ampliação de 500X)

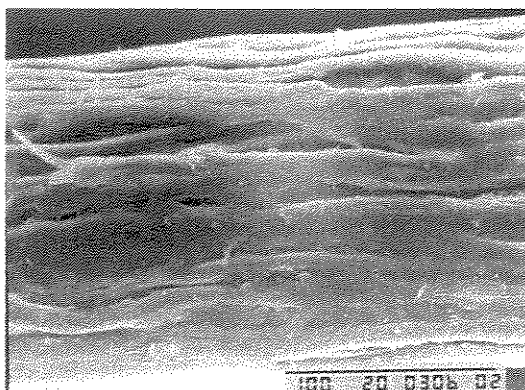


Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura da esponja vegetal (*Luffa cylindrica*) (ampliação de 500X)

4.2. Otimização dos parâmetros adsorptivos e construção das isotermas de adsorção

4.2.1. Avaliação da adsorção de Cd (II) nos adsorventes

O comportamento adsorptivo dos íons Cd (II) em função do pH e tempo de agitação é visualizado na Figura 16.

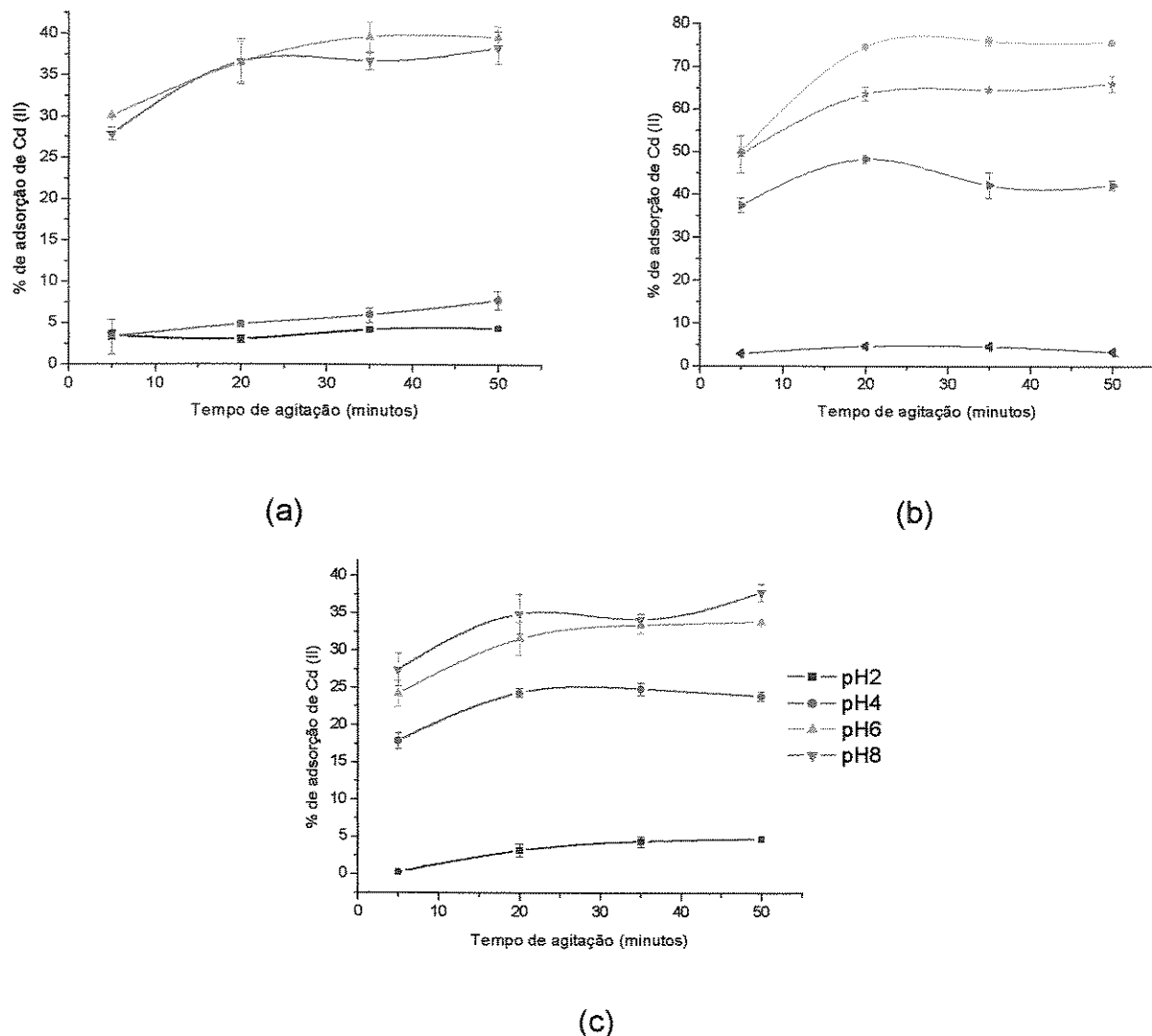
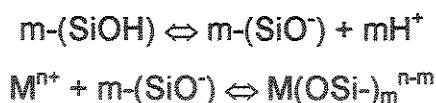


Figura 16. Adsorção de Cd (II) em diferentes valores de pH e tempo de agitação: (a) casca de arroz *in natura* e (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

Os resultados obtidos evidenciam que o comportamento adsorptivo do Cd (II) exibe forte dependência do pH. Em condições mais acentuadas de acidez (pH 2) a protonação dos sítios adsorptivos dificultam a interação com íons Cd (II). Este efeito é ainda mais

pronunciado nas interações de Cd (II) com a casca de arroz *in natura*, uma vez que mesmo em pH 4, são observados baixos percentuais adsorptivos. Este comportamento pode ser justificável considerando que a sílica presente em alta concentração (cerca de 20%) na casca *in natura* estabelece um importante papel na adsorção de espécies Cd (II). Assim, como a sílica presente na superfície da casca se encontra na forma hidratada, ou seja, como grupos silanóis (SiOH), os quais são considerados ácidos fracos ($K_a = 10^{-6}$ a 10^{-8}) [75], apenas em valores de pH acima de 6 seria possível obter considerável adsorção de metais, como observado experimentalmente. Os grupos silanóis podem agir como trocadores iônicos, como segue o esquema abaixo.



Onde: M^{n+} é o cátion metálico que se liga ao oxigênio do grupo silanol

No tocante ao comportamento adsorptivo de Cd (II) na casca modificada, algumas considerações devem ser realizadas. Como o tratamento com NaOH promove redução considerável de sílica na casca (conforme demonstrado na caracterização físico-química), a interação dos íons Cd (II) com o referido material é assegurada por meio de mecanismos de troca iônica, preferencialmente com as moléculas de celulose já que grande parte da lignina e hemicelulose é eliminada com o tratamento. Neste sentido, as moléculas de celulose na forma alcalina atuando como trocadores iônicos exibem interações mais favoráveis com Cd (II) em pH 4 que as interações notadas para os grupos silanóis no mesmo pH. Na Figura 17 é mostrada a interação de íons Cd (II) com a fração de um polissacarídeo, em especial a pectina, a qual atua como trocador iônico [76].

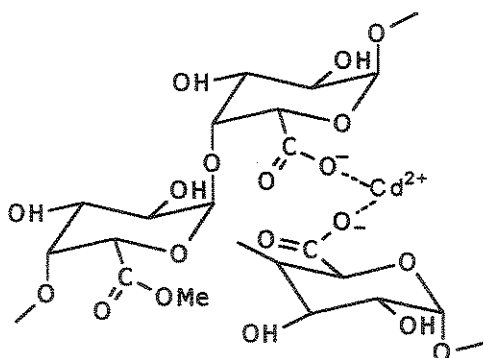


Figura 17. Representação da fração de pectina atuando como trocador iônico

Em relação ao perfil adsorativo da esponja vegetal, os resultados satisfatórios já em pH 4,0 são atribuídos à presença de sítios adsorativos com caráter ácido, tais como os aminoácidos, incluindo o ácido aspártico, ácido glutâmico, cisteína e lisina [77] e os grupamentos fenólicos e carboxílicos presentes na estrutura da lignina [26], cujos valores de K_a se encontram numa extensa faixa (10^{-4} a 10^{-10}).

Com relação aos dados adquiridos para o tempo de agitação, nota-se que, de maneira geral, acima de 20 minutos em valores de pH variando de 6 a 8, praticamente é atingida a condição de equilíbrio. Assim sendo, como estes estudos foram executados propositalmente em ordem aleatória, foi possível empregar o planejamento fatorial 3^2 com os melhores níveis adquiridos para o pH (4, 6 e 8) e tempo de agitação (20, 35 e 50 minutos) para todos os adsorventes estudados, a fim de atingir as condições ótimas experimentais. A combinação dos experimentos, bem como os resultados da adsorção de Cd (II) nos adsorventes são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da porcentagem de adsorção de Cd (II) nos adsorventes naturais empregando planejamento fatorial 3^2

Ensaio	pH	Tempo de agitação (minutos)	% adsorção de Cd (II)		
			Casca de arroz <i>in natura</i>	Casca de arroz modificada	Esponja vegetal
1	-1 (4)	-1 (20)	$4,9 \pm 0,4$	$48,4 \pm 0,2$	$24,4 \pm 0,6$
2	0 (6)	-1 (20)	38 ± 2	$74,8 \pm 0,5$	32 ± 2
3	1 (8)	-1 (20)	37 ± 3	64 ± 2	35 ± 3
4	-1 (4)	0 (35)	$6,1 \pm 0,9$	42 ± 3	$25,0 \pm 0,8$
5	0 (6)	0 (35)	39 ± 2	$76,2 \pm 1,1$	33 ± 1
6	1 (8)	0 (35)	37 ± 1	$64,8 \pm 0,4$	$34,2 \pm 0,8$
7	-1 (4)	1 (50)	8 ± 1	42 ± 1	$24,0 \pm 0,6$
8	0 (6)	1 (50)	40 ± 1	$76,0 \pm 0,6$	$34,0 \pm 0,2$
9	1 (8)	1 (50)	38 ± 2	66 ± 2	39 ± 1

Os números -1, 0 e 1 correspondem aos valores codificados enquanto que aqueles em parênteses referem-se aos valores reais. Os resultados são expressos como valor médio $\pm$ estimativa do desvio padrão para $n=3$.

A partir do tratamento matemático dos planejamentos fatoriais reunidos na Tabela 3, foi possível estabelecer equações quadráticas que melhor representam a relação entre o efeito das variáveis com a resposta adsorativa (% de adsorção). Os modelos estatísticos de natureza quadrática demonstrados a seguir foram obtidos de acordo com Neto *et al.* [78].

$$\% \text{ de adsorção de Cd (II)} = 38,90 + 15,51 \times \text{pH} - 17,22 \times \text{pH}^2 \quad \text{Eq.1}$$

(casca de arroz *in natura*)

$$\% \text{ de adsorção de Cd (II)} = 75,12 + 10,24 \times \text{pH} - 20,95 \times \text{pH}^2 \quad \text{Eq.2}$$

(casca de arroz modificada)

$$\% \text{ de adsorção de Cd (II)} = 32,86 + 5,62 \times \text{pH} - 2,96 \times \text{pH}^2 \quad \text{Eq.3}$$

(esponja vegetal)

Como pode ser observado nestas equações, a ausência do termo referente ao tempo de agitação indica que a referida variável não exibe influência na resposta adsortiva dentro do domínio experimental (20 a 50 minutos), ao passo que o pH influencia significativamente. Com auxílio das superfícies de resposta (Figura 18) obtidas das equações 1, 2 e 3, torna-se mais fácil ilustrar este efeito.

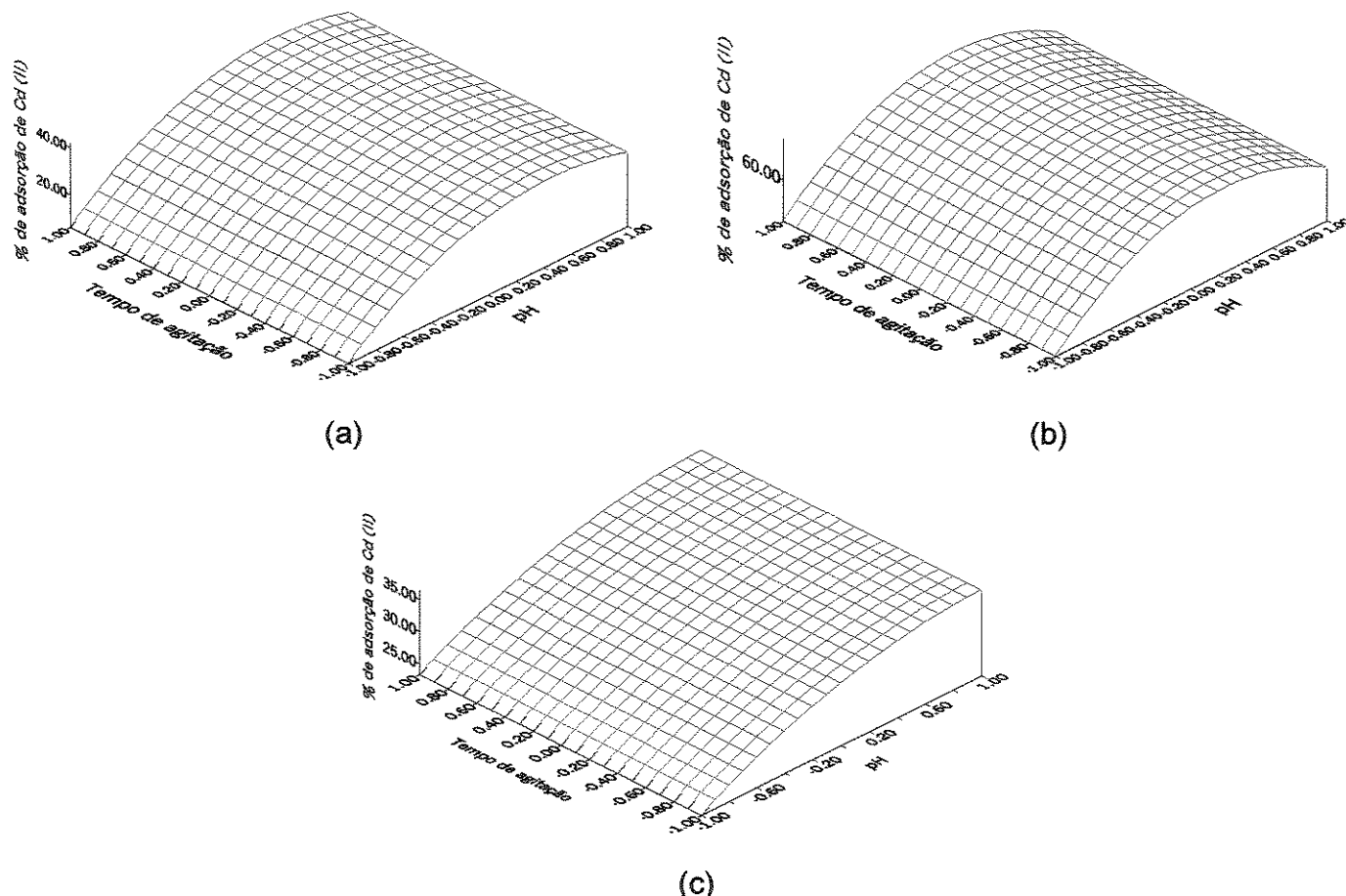


Figura 18. Superfícies de resposta da % de adsorção de Cd (II): (a) casca de arroz *in natura*, (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

A otimização da variável pH foi realizada após a derivação das equações 1 e 2, resultando nas correspondentes equações 4 e 5, conforme segue abaixo.

$$\frac{\partial \%Ads}{\partial pH} = 15,51 - 34,44 \times pH$$

(casca de arroz *in natura*)

Eq.4

$$\frac{\partial \%Ads}{\partial pH} = 10,24 - 41,9 \times pH$$

(casca de arroz modificada)

Eq. 5

Após igualar a zero os termos à esquerda destas equações e resolvendo-as em função do pH, obtém-se os respectivos valores de 0,45 e 0,24 numa escala codificada. A transformação destes valores para escala de pH é efetuada pelo emprego da equação 6.

$$Y = \frac{X - \mu}{0,5 \cdot \Delta X}$$

Eq.6

Onde:

X = é o valor do pH ótimo

Y = é o valor de pH codificado

μ = é a média dos valores de pH

Δx = é a variação entre os intervalos máximo e mínimo de pH

Por fim, resolvendo a equação 6, obtém-se os valores ideais de pH de adsorção para o Cd (II) na casca de arroz *in natura* e modificada os quais são 6,9 e 6,5 respectivamente. É importante notar que não foi possível efetuar a otimização do pH para a adsorção de Cd (II) na esponja vegetal, uma vez que a respectiva superfície de resposta não apresenta uma região de ótimo (Figura 18c). Adicionalmente, apesar dos ensaios de adsorção de Cd (II) na esponja vegetal em pH 8 apresentarem ganhos percentuais de 12% em relação àqueles em pH 6, adotou-se, neste caso, o pH 7 para construção das isotermas, principalmente tendo em vista a possibilidade de aplicação deste material em sistemas de concentração de amostras de águas naturais cujo valor de pH se encontra próximo de 7. No tocante à variável tempo de agitação, adotou-se 20 minutos para a

construção das isotermas de Cd (II) nos adsorventes. A representação gráfica das isotermas encontra-se na Figura 19.

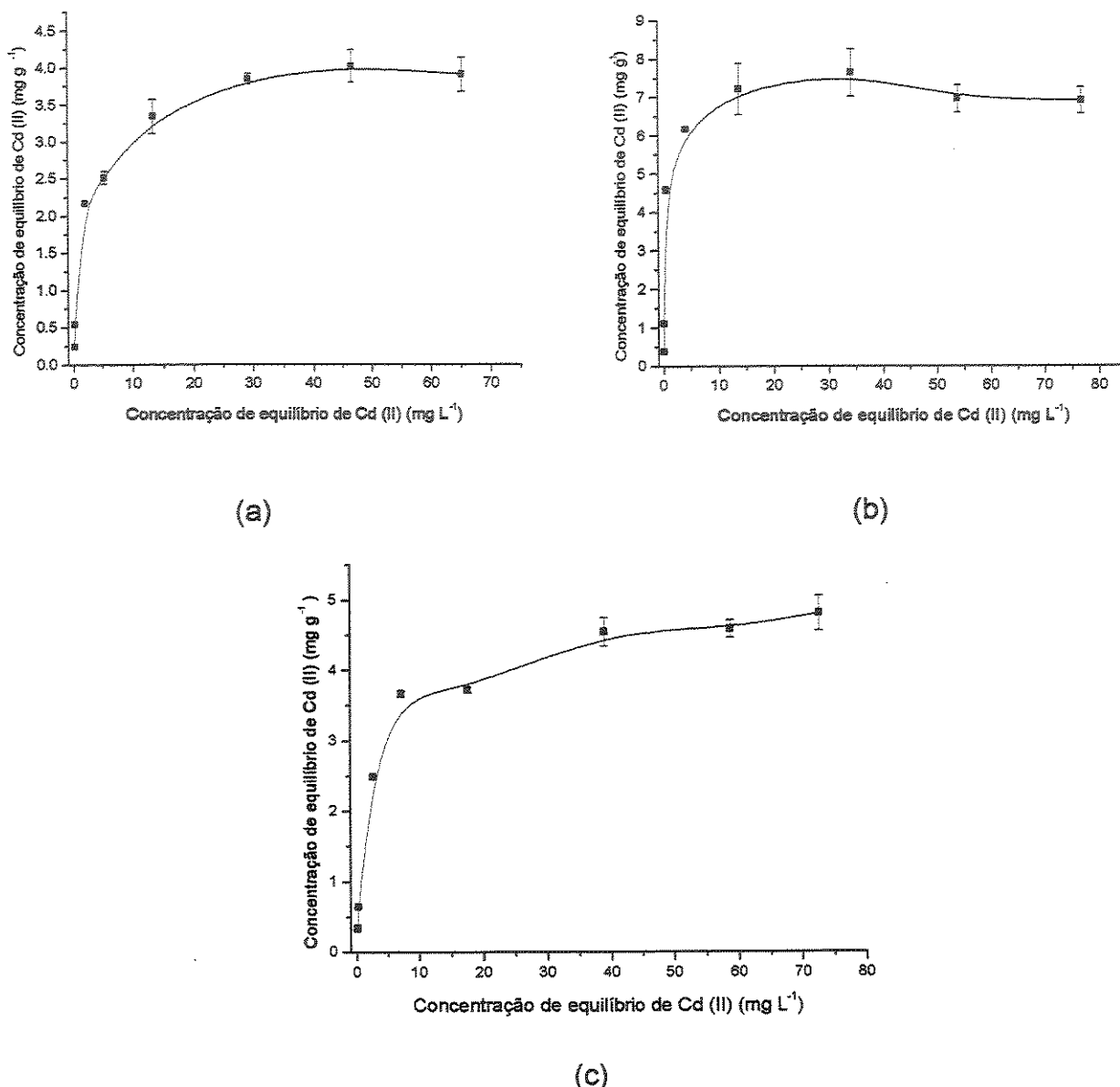


Figura 19. Isotermas de adsorção de Cd (II): (a) casca de arroz *in natura*, (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

Verifica-se que ao longo da faixa de concentração de Cd (II), a saturação dos sítios adsorptivos da casca de arroz modificada é atingida mais rapidamente, ou seja, acima da concentração de 20 mg L⁻¹ os pontos posteriores no gráfico se encontram num platô (Figura 19b). Por outro lado, a condição de saturação para casca *in natura* e a esponja vegetal é atingida apenas com concentrações mais elevadas (40 mg L⁻¹). Deste modo,

dada à maior concentração necessária para atingir a saturação, seria plausível entender que a casca *in natura* e a esponja vegetal apresentassem maior número de sítios adsorptivos que a casca de arroz modificada. Entretanto, deve-se frisar que apesar da saturação da casca modificada ser atingida com uma solução de 20 mg L^{-1} , a quantidade em massa (mg) de Cd (II) retida no adsorvente é maior que aquela obtida para a casca *in natura* e para a esponja vegetal. Isto significa que o tratamento químico com NaOH aumenta o número de sítios adsorptivos da casca de arroz. Também, como a saturação da casca modificada é atingida primeiramente, constata-se que as interações de seus sítios com as espécies Cd (II) são mais privilegiadas que a dos correspondentes sítios presentes nos adsorventes não modificados.

A linearização das isotermas foi realizada empregando-se o modelo de Langmuir, representado pela equação 7.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{\alpha_L}{K_L} \right) C_e \quad \text{Eq.7}$$

Onde: C_e = concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) de Cd na fase líquida

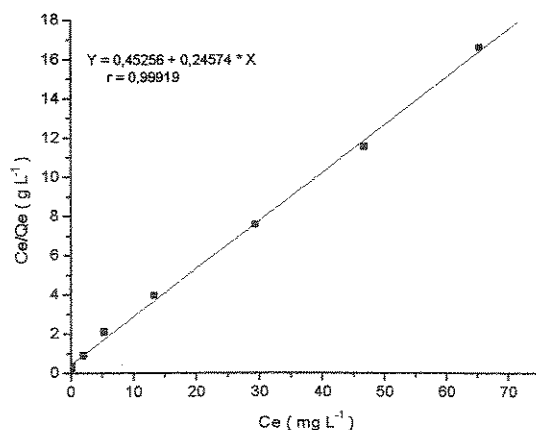
Q_e = concentração de equilíbrio (mg g^{-1}) de Cd na fase sólida

α_L = Constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1})

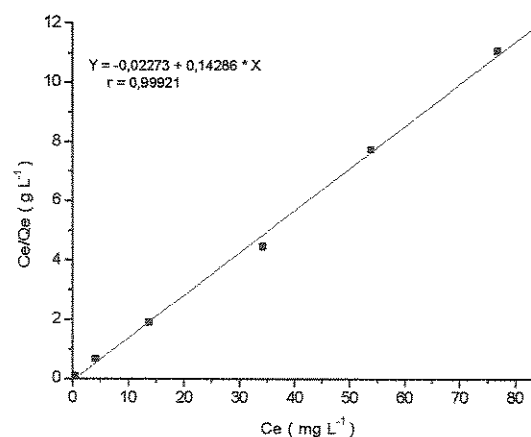
K_L = Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L g^{-1})

Na Figura 20, estão reunidas as isotermas linearizadas, onde a boa linearidade obtida (coeficientes de correlação acima de 0,998) indica que a adsorção dos íons Cd (II) nos adsorventes obedece à equação de Langmuir. Em outras palavras, considerando os postulados deste modelo [79], pode-se inferir que a adsorção dos íons Cd (II) ocorre apenas numa monocamada do adsorvente e, ainda, sendo esta adsorção não é afetada pelos sítios adsorptivos vizinhos.

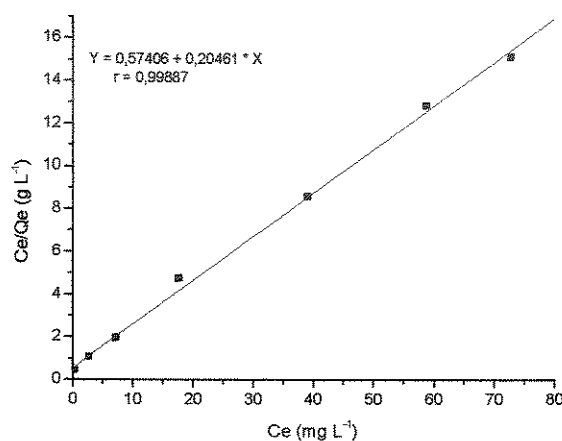
As capacidades máximas de adsorção (CMA) foram obtidas tomando-se o inverso do coeficiente angular oriundo da equação de Langmuir, as quais foram 4,06, 7,00 e 4,89 mg g^{-1} , para a casca de arroz *in natura*, casca modificada e esponja vegetal, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Linearização das isotermas de adsorção de Cd (II) aplicadas ao modelo de Langmür: (a) casca de arroz *in natura*, (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

4.2.2. Avaliação da adsorção de Pb (II) nos adsorventes

Nestes experimentos, a otimização das variáveis pH e tempo de agitação foi realizada apenas para a casca de arroz modificada e para a esponja vegetal. Os valores empregados para a casca de arroz *in natura* foram extraídos dos resultados otimizados para a casca de arroz modificada, dada à similaridade que estes dois adsorventes apresentaram no comportamento adsorptivo da espécie Cd (II).

O comportamento adsorptivo dos íons Pb (II) na casca de arroz modificada é análogo àquele verificado para o Cd (II) onde os maiores percentuais de adsorção ocorrem em pH

6 (Figura 21). Ao contrário do comportamento do Cd (II) na esponja vegetal (Figura 16c), onde o maior rendimento adsorptivo ocorre em pH 8, para os íons Pb (II) a maior adsorção se dá em pH 6 (Figura 21b). Esta constatação mostra que os menores percentuais adsorptivos dos íons Pb (II) em pH 8, se devem possivelmente aos primeiros núcleos de precipitação de Pb (II) na forma de $Pb(OH)^+$ e, posteriormente de $Pb(OH)_2$.

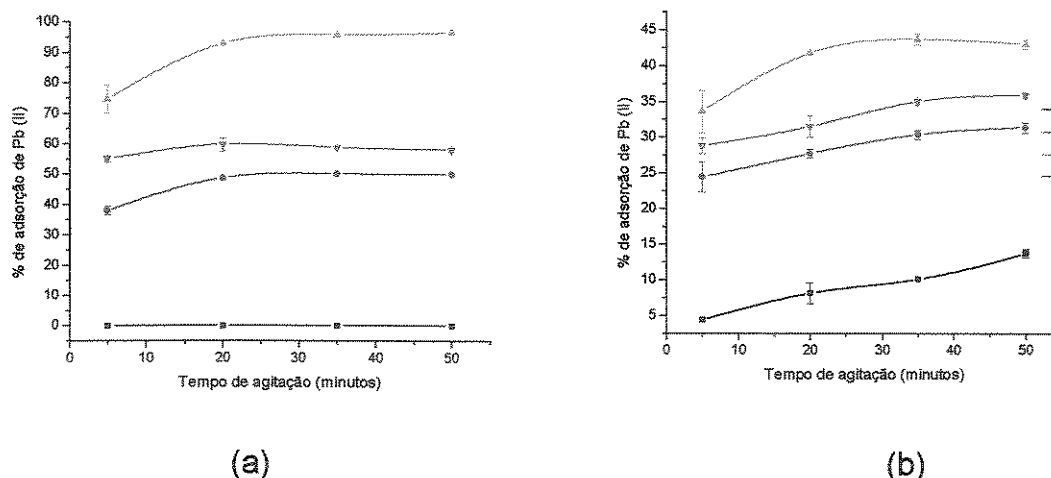


Figura 21. Adsorção de Pb (II) em diferentes valores de pH e tempo de agitação: (a) a casca de arroz modificada e (b) esponja vegetal

Os dados percentuais de adsorção de Pb (II) relativos ao planejamento fatorial 3^2 com os níveis 4, 6 e 8 para o pH e 20, 35 e 50 minutos para o tempo de agitação estão reunidos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da porcentagem de adsorção de Cd (II) nos adsorventes naturais empregando planejamento fatorial 3^2

Ensaio	pH	Tempo de agitação (minutos)	% de adsorção de Pb (II)	
			Casca de arroz modificada	Esponja vegetal
1	-1 (4)	-1 (20)	48,8 ± 0,6	27,8 ± 0,6
2	0 (6)	-1 (20)	93,2 ± 0,4	41,9 ± 0,3
3	1 (8)	-1 (20)	60 ± 2	32 ± 2
4	-1 (4)	0 (35)	50,3 ± 0,4	30,5 ± 0,6
5	0 (6)	0 (35)	96,0 ± 0,5	43,8 ± 0,7
6	1 (8)	0 (35)	58,9 ± 0,3	35,1 ± 0,4
7	-1 (4)	1 (50)	50,1 ± 0,1	31,5 ± 0,7
8	0 (6)	1 (50)	96,7 ± 0,3	43,2 ± 0,6
9	1 (8)	1 (50)	58,2 ± 0,6	36,0 ± 0,4

Os níveis -1, 0 e 1, correspondem, respectivamente, aos valores de pH 4, 6 e 8 e ao tempo de agitação de 20, 35 e 50 minutos. Os resultados são expressos como valor médio ± estimativa do desvio padrão para n=3.

Como efetuado nos ensaios com as espécies Cd (II), os tratamentos matemáticos do comportamento adsorativo de Pb (II) nos adsorventes (Tabela 4) geraram as respectivas equações quadráticas conforme segue abaixo:

$$\% \text{ de adsorção de Pb (II)} = 95,66 + 4,63 \times \text{pH} - 40,93 \times \text{pH}^2 \quad \text{Eq.8}$$

(casca de arroz modificada)

$$\% \text{ de adsorção de Pb (II)} = 43,14 - 10,88 \times \text{pH}^2 \quad \text{Eq.9}$$

(esponja vegetal)

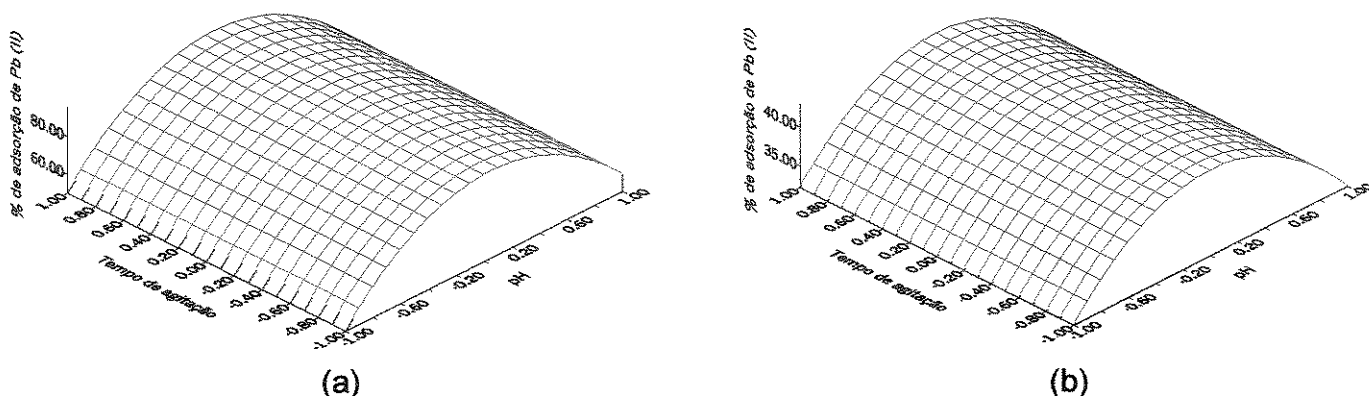
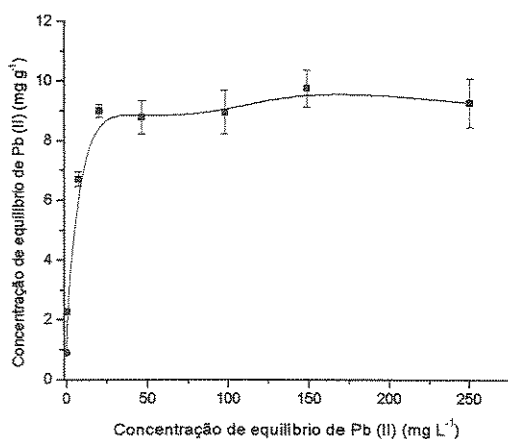


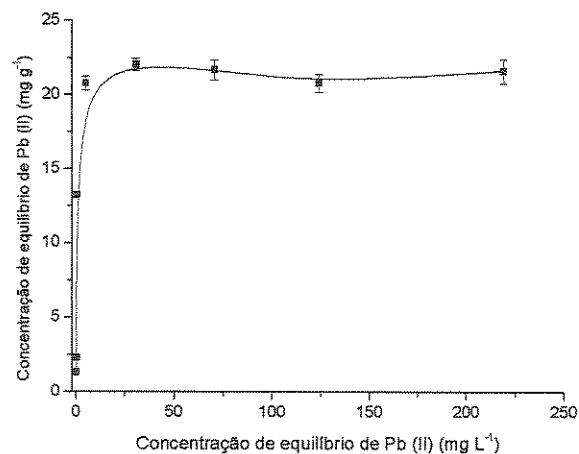
Figura 22. Superfícies de resposta da % de adsorção de Pb (II): (a) casca de arroz modificada e (b) esponja vegetal

Com a adoção das mesmas operações matemáticas descritas na seção 4.2.1, obtém-se que adsorção máxima do Pb (II) nos adsorventes ocorre em pH 6. Em relação ao tempo de agitação, como notado para Cd (II) e agora para Pb (II), a alteração do tempo de 20 a 50 minutos não influencia do percentual de adsorção (Figura 22). Desta forma, 20 minutos foram adotados para a construção das isotermas.

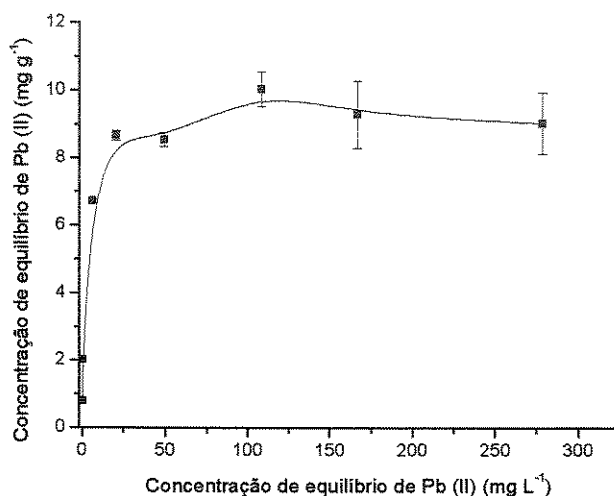
As isotermas de adsorção de Pb (II) apresentadas na Figura 23 mostram que o platô de saturação para todos os adsorventes é atingido com a mesma concentração (30 mg L^{-1}), diferentemente dos resultados obtidos para as espécies Cd (II) (Figura 19). Neste caso, o tratamento da casca apenas aumenta o número de sítios adsorativos, não conferindo a estes, interações preferenciais com Pb (II), como constatado para o Cd (II).



(a)



(b)



(c)

Figura 23. Isotermas de adsorção de Pb (II): (a) casca de arroz *in natura*, (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

A linearização das isotermas de acordo com o modelo de Langmüir (Figura 24), revelaram capacidades máximas de adsorção de 9,45, 21,55 e 9,20 mg g^{-1} , respectivamente para casca de arroz *in natura*, modificada e esponja vegetal.

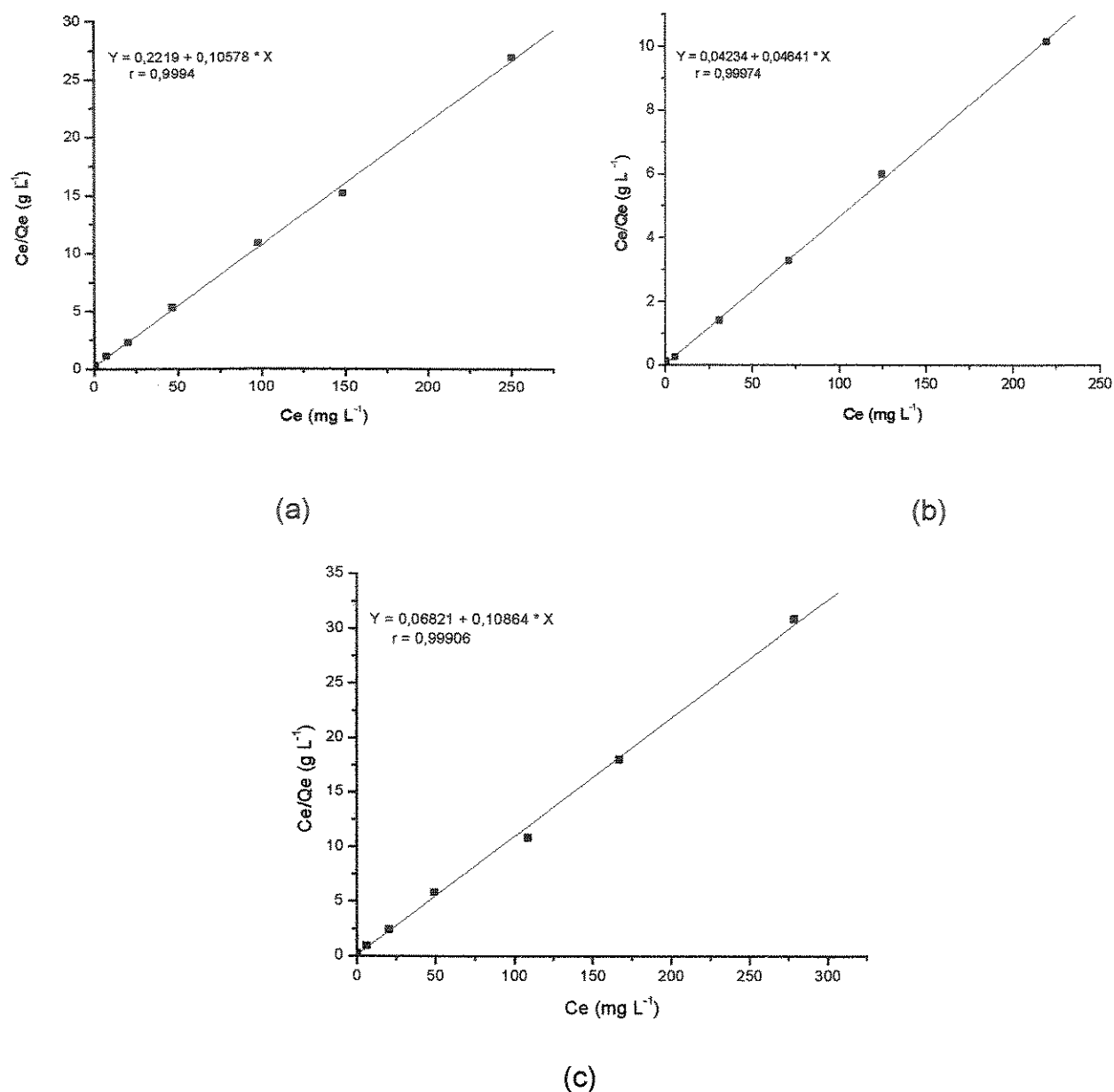


Figura 24. Linearização das isothermas de adsorção de Pb (II) aplicada ao modelo de Langmüir: (a) casca de arroz *in natura*, (b) casca de arroz modificada e (c) esponja vegetal

Uma avaliação acerca dos resultados da CMA para Cd (II) e Pb (II) nos adsorventes estudados revela que tais materiais exibem capacidade adsorptiva adequada quando comparado com outros adsorventes naturais (Tabela 5).

Tabela 5. Dados adsorptivos de Cd (II) e Pb (II) em diferentes adsorventes

Materiais adsorventes	Capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹)		Referência
	Cd (II)	Pb (II)	
Casca de arroz <i>in natura</i>	4,06	9,45	Esta Tese
Casca de arroz modificada	7,00	21,55	
Esponja vegetal	4,89	9,20	
Alga <i>Chlorella minutissima</i>	11,14	9,74	[27]
Zeólita	84,3	155,4	[27]
Argila (bentonita)	-	6	[27]
Resíduos de maçã	6,0	8,0	[80]
Folha (<i>Quercus ilex</i> L.)	0,53	0,40	[81]
Talo (<i>Quercus ilex</i> L.)	0,36	0,75	[81]
Raiz (<i>Quercus ilex</i> L.)	0,60	0,56	[81]
Carvão Ativo	7,5	-	[82]
Casca de Nozes	1,3	-	[83]
Resíduo de Chá	1,63	-	[83]
Subproduto da fermentação de cereais	17,3	35,5	[84]
Sargaço (<i>Sargassum</i> sp)	0,101	-	[85]

Ainda de acordo com a CMA dos adsorventes, verificou-se que os íons Pb (II) exibem interações mais favoráveis com os sítios dos adsorventes em relação às espécies Cd (II). Esta constatação pode estar associada com a esfera de coordenação destes dois íons. Como o íon Pb (II) possui raio iônico de 1,32 Å, maior que o íon Cd (II) (1,03 Å) [86] um número maior de ligações podem ser estabelecidas com o Pb (II) por parte dos sítios adsorptivos. Esta mesma consideração também tem sido relatada no trabalho efetuado por Chen *et al.* [87], onde os íons Pb (II) apresentaram maior afinidade que os íons Cu (II) e Ca (II) em se ligar a uma resina de troca iônica (alginato de sódio). Além da esfera de coordenação, a eletronegatividade é outro fator que pode explicar a preferência pelos sítios de ligação entre dois elementos divalentes como é o caso do Cd (II) e Pb (II). Matos e Arruda [88] recentemente mostraram que a eletronegatividade do Pb (II) (2,33) maior

que a do Cd (II) (1,69) pode ser responsável pela maior capacidade adsortiva do Pb (II) em vermicomposto.

Com respeito aos maiores valores da CMA obtidos para a casca de arroz modificada, pode-se inferir alguns comentários. Os sítios adsorptivos nos adsorventes não modificados são decorrentes de grupos carboxílicos, fenólicos, aminas, carbonílicos e silanóis (este último em especial na casca), os quais podem exercer interações com os metais por meio de complexação ou troca iônica. Todavia, com o tratamento alcalino da casca, a eliminação parcial da sílica, lignina e hemicelulose, faz com que a interação dos metais ocorra majoritariamente com a celulose-alcalina, cujo mecanismo de troca iônica supera os baixos teores da sílica, lignina e hemicelulose. Além disso, as mudanças morfológicas na superfície da casca após o tratamento, contribuíram significativamente para aumentar a CMA.

Diante dos comentários efetuados, os estudos de concentração empregando sistemas em fluxo foram realizados com o emprego da casca de arroz modificada. Nestes estudos, os valores da CMA obtidos são considerados apropriados, já que durante a etapa de concentração, o adsorvente não é submetido às condições de saturação face ao emprego de volumes diminutos de amostras e, ainda, por estas apresentarem reduzidas concentrações de Cd (II) e Pb (II).

4.3.Otimização dos métodos de concentração

A estratégia multivariada de otimização foi empregada com intuito de atingir os níveis ótimos das variáveis químicas e de fluxo associados ao sistema de concentração. Além disso, esta foi utilizada para verificar simultaneamente os efeitos principais e as interações destas variáveis no sistema em estudo. O planejamento fatorial completo 2^4 foi útil para constatar estes parâmetros, cujos resultados analíticos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento fatorial completo 2^4 com os respectivos resultados obtidos para a concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada

Ensaio	TC	CE	VE	VC	Absorbância máxima (altura de pico)	
					Cd (II) ¹	Pb (II) ²
1	-	-	-	-	0,017 ± 0,001	0,0040 ± 0,0001
2	+	-	-	-	0,035 ± 0,001	0,0100 ± 0,0001
3	-	+	-	-	0,019 ± 0,001	0,004 ± 0,0001
4	+	+	-	-	0,037 ± 0,002	0,010 ± 0,001
5	-	-	+	-	0,015 ± 0,002	0,0050 ± 0,0001
6	+	-	+	-	0,034 ± 0,003	0,010 ± 0,001
7	-	+	+	-	0,019 ± 0,000	0,0050 ± 0,0001
8	+	+	+	-	0,034 ± 0,003	0,011 ± 0,002
9	-	-	-	+	0,040 ± 0,002	0,012 ± 0,002
10	+	-	-	+	0,075 ± 0,003	0,022 ± 0,001
11	-	+	-	+	0,040 ± 0,001	0,011 ± 0,001
12	+	+	-	+	0,079 ± 0,004	0,022 ± 0,001
13	-	-	+	+	0,038 ± 0,004	0,011 ± 0,001
14	+	-	+	+	0,076 ± 0,002	0,022 ± 0,001
15	-	+	+	+	0,038 ± 0,002	0,012 ± 0,001
16	+	+	+	+	0,078 ± 0,003	0,022 ± 0,002

TC = tempo de concentração [(-) = 2 min e (+) = 4 min]; CE = concentração de HNO_3 [(-) = 1 mol L^{-1} e (+) = 3 mol L^{-1}]; VE = volume do eluente [(-) = 200 μL e (+) = 400 μL para Cd (II)] e [(-) = 300 μL e (+) = 500 μL para Pb (II)]; VC = vazão de concentração [(-) = 3,0 mL min^{-1} e (+) = 6,0 mL min^{-1} para Cd (II)] e [(-) = 2,5 mL min^{-1} e (+) = 6,0 mL min^{-1}]. ¹soluções de Cd (II) contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$; ² soluções de Pb (II) contendo 80 $\mu\text{g L}^{-1}$. n = 3.

De acordo os dados obtidos para a concentração de Cd (II) e Pb (II), verifica-se dentro do domínio experimental, que o aumento da concentração de HNO_3 (1 para 3 mol L^{-1}), bem como o volume do eluente (200 para 400 μL para Cd) e (300 para 500 μL para Pb), em princípio, não exercem nenhum efeito na resposta analítica. Esta observação pode ser verificada nos experimentos 3 e 7 (apenas VE é alterada), e 6 e 8 (apenas CE é alterada). Isto significa que a eluição dos íons Cd (II) e Pb (II) é quantitativa com emprego dos respectivos volumes de 200 e 300 μL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} , sem apresentar qualquer problema de efeito de memória após cada ciclo de concentração/eluição. A insignificância

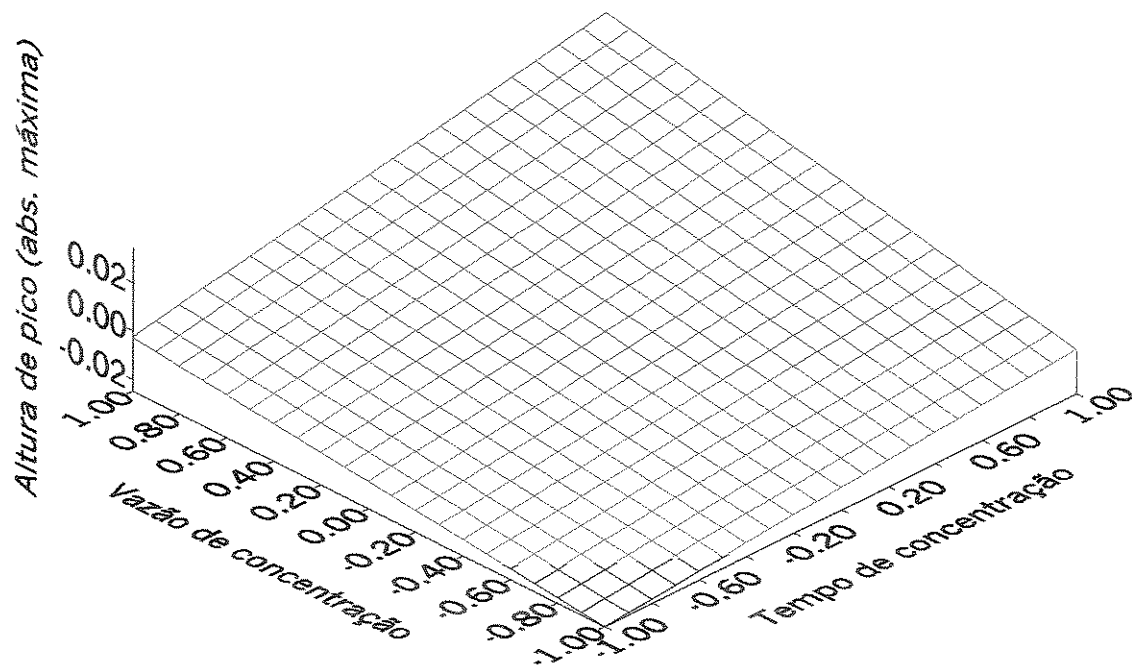
das variáveis CE e VE pode ser confirmada (Tabela 7) ao se comparar os efeitos e interações de cada variável com seus respectivos erros calculados de acordo com Neto *et al.* [78].

Tabela 7. Avaliação da significância estatística das variáveis no sistema de concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada

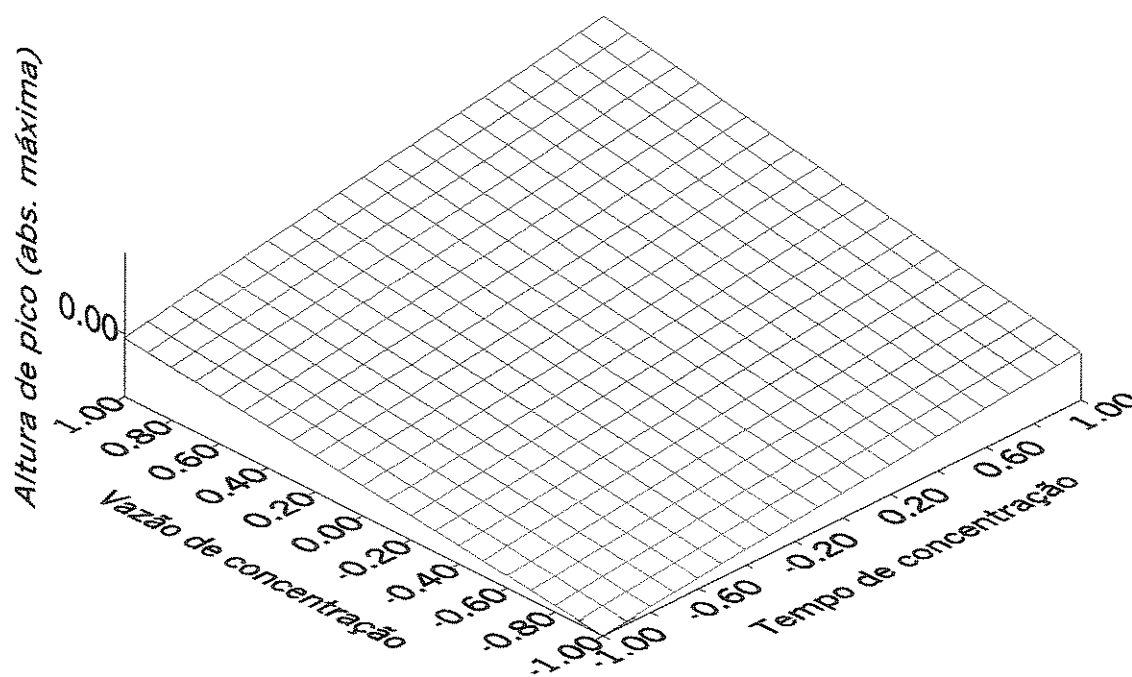
Variáveis e interações	Cd (II)		Pb (II)	
	Efeitos	Erro do efeito*	Efeitos	Erro do efeito*
TC	0,0278	0,00126	0,0081	0,0005175
CE	0,0017	0,00126	0,0001	0,0005175
TCxCE	0,0003	0,00126	0,0001	0,0005175
VE	-0,0012	0,00126	0,0004	0,0005175
TCxVE	0,0003	0,00126	-0,0001	0,0005175
CExVE	-0,0002	0,00126	0,0004	0,0005175
TCxCExVE	-0,0007	0,00126	-0,0001	0,0005175
VC	0,0317	0,00126	0,0094	0,0005175
TCxVC	0,0102	0,00126	0,0024	0,0005175
CExVC	-0,0002	0,00126	-0,0001	0,0005175
TCxCExVC	0,0013	0,00126	-0,0001	0,0005175
VExVC	0,0002	0,00126	-0,0004	0,0005175
TCxVExVC	0,0008	0,00126	0,0001	0,0005175
CExVExVC	-0,0003	0,00126	0,0001	0,0005175
TCxCExVExVC	0,0002	0,00126	-0,0004	0,0005175

*Erros calculados com intervalo de confiança de 95%. Os números em vermelho indicam a significância das variáveis e interações avaliadas.

Os resultados reunidos nesta tabela demonstram que apenas as variáveis TC e VC, bem como a interação TCxVC apresentam efeito significativo com intervalo de confiança de 95%, uma vez que o erro é notadamente inferior aos seus respectivos efeitos. A influência destas variáveis na resposta analítica é demonstrada graficamente na Figura 25.



(a)



(b)

Figura 25. Representação gráfica do efeito do TC e VC no sistema de concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada

O acréscimo da resposta analítica associada ao aumento da variável TC é pronunciado porque ao se aumentar os níveis estudados (2 a 4 minutos), o volume de concentração é duplicado. Este comportamento pode ser constatado nos ensaios 1 e 2 ou 11 e 12 (Tabela 6) e, ainda, explicado face às condições experimentais, onde não é atingida a condição de saturação de mini-coluna. Além desta importante consideração, deve-se enfatizar que processos de adsorção seguidos de dessorção ao longo da coluna durante os 4 minutos de concentração não ocorrem, uma vez que ao se dobrar o tempo de concentração a resposta é aumentada na mesma proporção. Em outras palavras, significa dizer que os íons Cd (II) ou Pb (II) uma vez adsorvidos na casca não são lixiviados da mini-coluna durante a concentração.

No tocante à variável VC, comumente avalia-se seu efeito em sistemas de análises em fluxo mantendo-se fixo o volume de concentração. Assim, é possível avaliar a cinética de adsorção da espécie de interesse sobre o adsorvente. No entanto, há também a possibilidade de conduzir este estudo alterando a vazão de concentração e fixando o tempo de concentração. Esta última possibilidade foi empregada no presente estudo.

De acordo com a Figura 25, maiores sinais analíticos são obtidos com o aumento da variável VC, pois são percoladas quantidades maiores de amostra pela coluna. Por outro lado, a influência desta variável do ponto de vista cinético pode ser verificada, por exemplo, a partir dos ensaios 3 e 13 da Tabela 6. Neste exemplo, duplicando a variável VC (3 a 6 mL min⁻¹) num menor tempo de concentração (2 minutos), há um aumento no volume de concentração de 12 para 24 mL, cujo sinal analítico é alterado na mesma proporção (0,019 para 0,038). Isto significa que a cinética de adsorção de Cd (II) sobre a casca é bastante rápida e, com isso, o efeito da vazão de concentração do ponto de vista cinético no sinal analítico se mostra desprezível.

Diante dos dados obtidos, constata-se a necessidade de um planejamento mais completo, como, por exemplo, o planejamento 2² mais estrela contendo ponto central, visando atingir as condições ótimas para as variáveis tempo e vazão de concentração [78]. No entanto, estudos acima de 4 minutos de concentração tornariam o método pouco econômico e com uma frequência analítica reduzida. Para a vazão, valores acima de 6 mL min⁻¹ tornam-se inviáveis pois acarretariam problemas de vazamentos na mini-coluna devido à elevada pressão resultante. Assim sendo, um compromisso entre detectabilidade e consumo de reagentes levou a definir os seguintes níveis das variáveis estudadas nos

sistemas de concentração de Cd (II) e Pb (II): 4 minutos de concentração, vazão de concentração de 6 mL min^{-1} , volume de $200 \mu\text{L}$ (para Cd) e $300 \mu\text{L}$ (para Pb) do eluente (HNO_3) e concentração de eluente de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.Efeito de concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)

Durante o desenvolvimento de um novo método analítico se faz necessário avaliar o comportamento de possíveis interferentes no sistema. Este procedimento é comumente realizado com intuito obter informações a cerca da aplicabilidade do método para diferentes tipos de amostras. Devido ao ineditismo do emprego da casca de arroz como adsorvente alternativo em estudos de concentração de metais, foi realizado um estudo minucioso do desempenho adsorativo do Cd (II) e Pb (II) na presença de possíveis interferentes. Para tanto, foram preparadas soluções binárias contendo o concomitante e o elemento de interesse. As concentrações de Cd (II) e Pb (II) utilizadas foram, respectivamente, 20 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$.

A influência de cada concomitante na concentração de Cd (II) e Pb (II) foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas Cd (II) e Pb (II) com aquele correspondente às soluções contendo o concomitante. Neste estudo, os concomitantes foram divididos em duas classes incluindo os micronutrientes e metais tóxicos, geralmente presentes em baixas concentrações em diferentes matrizes, bem como os macronutrientes como o Ca, K e Mg, cujas concentrações são elevadas em amostras de origem ambiental, clínica e alimentícia. Inicialmente foram definidas as relações 1:1 e 1:100 (analito:concomitante) para os micronutrientes e metais tóxicos. Já as relações para os macronutrientes foram definidas a partir de duas cartas certificadas de amostras de água (NIST-Trace Elements in Water e Trace Metal Fortified Water – National Water Research Institute - Canadá). Ressalta-se que, nos experimentos com Fe (III), foi necessário adicionar $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de fluoreto às soluções a fim de evitar a precipitação do metal [89].

Os resultados dos efeitos de cada concomitante na concentração de Cd (II) e Pb (II) são apresentados nas Figuras 26 e 27.

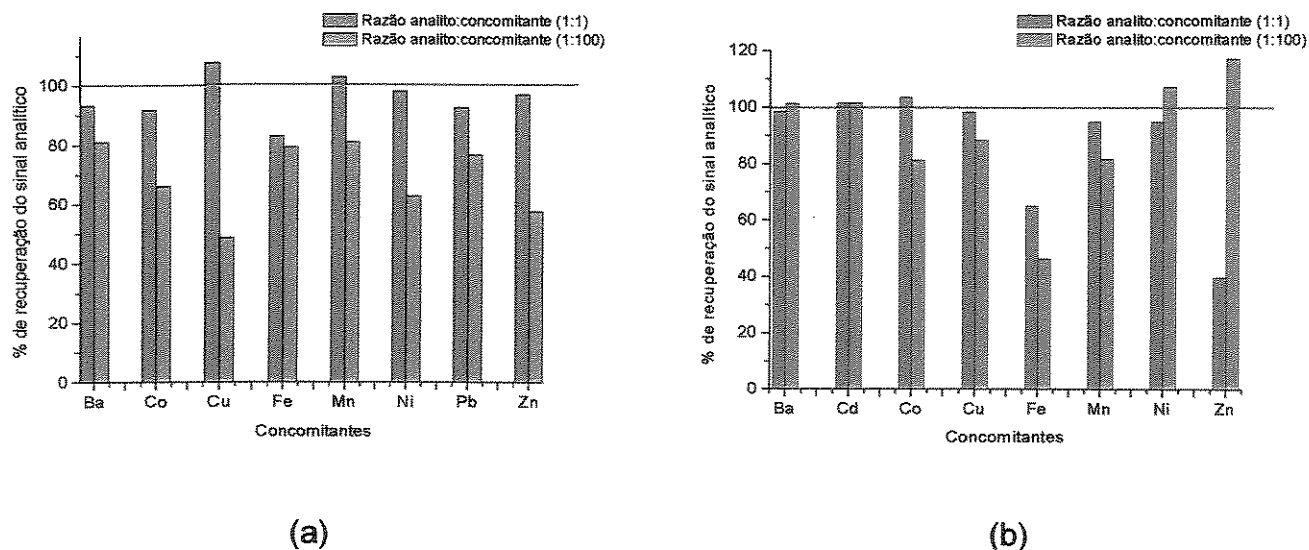


Figura 26. Efeito dos concomitantes (micronutrientes e metais tóxicos) na concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada

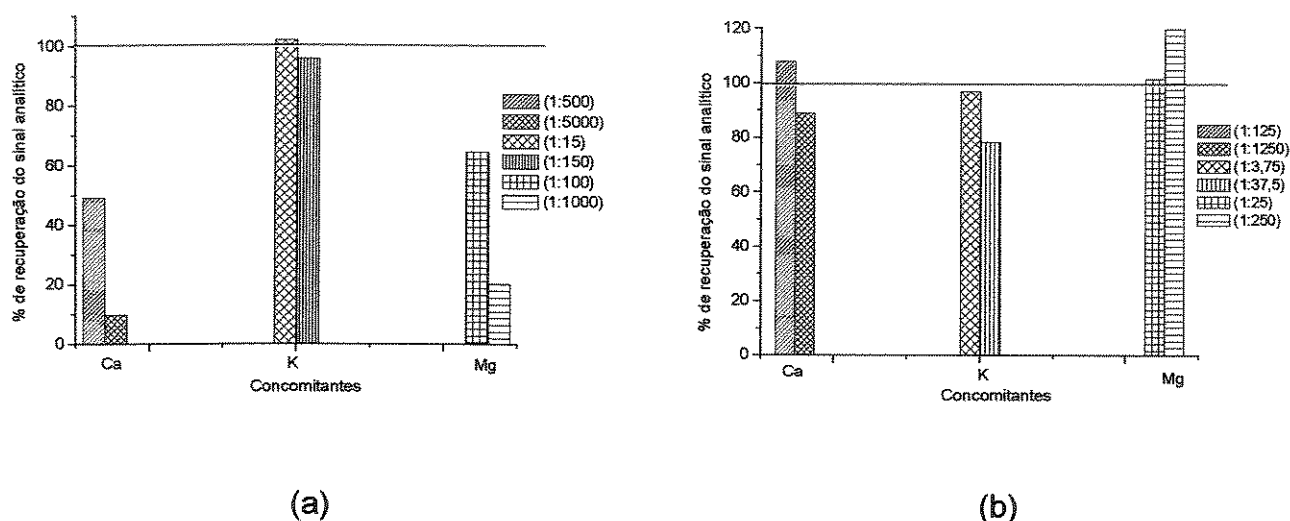


Figura 27. Efeito dos concomitantes (macronutrientes) na concentração de (a) Cd (II) e (b) Pb (II) em casca de arroz modificada

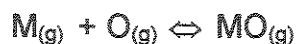
A partir dos dados obtidos, verifica-se, de maneira geral, que a presença do concomitante provoca decréscimos mais acentuados nos sinais analíticos para Cd (II) que os correspondentes para Pb (II) à medida que se aumenta a relação analito:concomitante. Este comportamento sugere que, durante a concentração, há uma competição entre os íons Cd (II) ou Pb (II) e os concomitantes pelos sítios da casca modificada. A reduzida afinidade dos íons Cd (II) pelos sítios adsorptivos, conforme demonstrado pela sua CMA, confirma a maior depreciação de seus sinais em relação aos íons Pb (II) na presença dos

concomitantes. Além disso, cabe ressaltar que espécies metálicas com elevado caráter eletronegativo possuem maior afinidade por sítios adsorptivos presentes em adsorventes naturais, conforme já mencionado ao longo da Tese. Assim sendo, este comentário pode justificar o decréscimo acentuado no sinal analítico na determinação de Cd (II) quando elementos mais eletronegativos tais como Ni (II), Cu (II) e Co (II), são empregados como concomitantes. Adicionalmente, a competição dos concomitantes pelos sítios adsorptivos é pronunciada porque a interação das espécies metálicas na superfície da casca de arroz se dá basicamente por troca iônica ou por complexação, cujos fenômenos, principalmente em materiais lignocelulósicos, ocorrem em pH próximo de 7, onde outras espécies são juntamente adsorvidas na casca de arroz [81].

Um outro dado importante é que o efeito depreciativo dos sinais quando se emprega os macronutrientes é mais pronunciado para o Cd (II), uma vez que a relação analito:concomitante adotada foi maior que aquela para os íons Pb (II). Nestas circunstâncias, verifica-se que a aplicação do método de concentração de Pb (II) em amostras de águas naturais possivelmente não será afetada por efeitos de matriz.

É importante atentar que, embora pouco comum, a presença do concomitante pode também provocar interferências positivas no sinal analítico, como é o caso do efeito dos íons Mg (II) na concentração do Pb (II). Nesta situação, além da interferência ocorrer na fase sólida do adsorvente, esta também é manifestada na etapa de atomização na chama. Isto ocorre porque dentre os equilíbrios termodinâmicos que ocorrem na chama até a liberação do átomo livre no estado gasoso, estima-se que um deles seja alterado pela presença de concomitantes metálicos. No equilíbrio demonstrado a seguir, onde há a formação de óxidos na chama, a grande população de oxigênio nas formas radicalar e/ou molecular resultam no deslocamento do equilíbrio para a direita, diminuindo conseqüentemente a população de átomos metálicos no estado gasoso. No entanto, a presença de uma espécie metálica ($Y_{(g)}$, concomitante) com elevada afinidade por átomos de oxigênio provoca o deslocamento do equilíbrio para esquerda com conseqüente liberação dos átomos metálicos (analito) para absorverem radiação da fonte [90, 91]. Comportamentos desta natureza indicam que a interferência na chama é mais pronunciada que na fase sólida, justificando o ganho do sinal analítico. De fato, ao se comparar as energias de dissociação do MgO (4,10 eV) com o PbO (3,87 eV) [92]

comprova-se que a interferência positiva dos íons Mg (II) na determinação de Pb (II) ocorre pelo mecanismo citado.



Ainda com respeito aos resultados observados nas Figuras 26 e 27, nota-se que a concentração dos íons Pb (II) é menos vulnerável à presença de concomitantes que a concentração dos íons Cd (II). Este efeito pode ser verificado a partir dos experimentos realizados com os íons Pb (II) na presença de Cd (II) como concomitante, onde não foi constatada interferência; porém, quando o Pb (II) foi empregado como concomitante na determinação de Cd (II), houve um acentuado decréscimo no sinal analítico em até 23,7%.

Os resultados obtidos da concentração de Cd (II) e Pb (II) na presença de concomitantes indicam que, dependendo da composição da amostra, são recomendados procedimentos de adição de analito para compensar quaisquer flutuações nos sinais analíticos decorrentes do efeito da matriz.

É importante notar ainda, que problemas associados a interferências na fase sólida não são exclusivos de adsorventes lignocelulósicos, mas também de alguns adsorventes sintéticos e de origem natural como as bactérias. Karajova [93] desenvolveram um sistema de concentração para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb em amostras de água natural onde foi adotado o procedimento de adição de analito. Neste sistema, o adsorvente era constituído de sílica gel modificada com derivados dietilditiocarbamatos (Na-DDTC e HMDTC). A aplicação do procedimento de adição de analito também foi necessária para a quantificação de Cd, Cu, Fe, Pb e Zn após etapa de concentração em cianobactéria (*Spirulina platensis*) [48] e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) [49].

4.5. Avaliação da estabilidade e precisão (repetibilidade) da casca de arroz modificada

O estudo da estabilidade química da casca de arroz modificada foi executado com o objetivo de verificar o desempenho deste material frente a sucessivos ciclos concentração/eluição usando HNO_3 1,0 mol L⁻¹ (Figuras 28 e 29). Estes experimentos foram realizados sob as condições previamente otimizadas. Como pode ser notado, mais

de 100 ciclos são efetuados resultando em valores reduzidos de DPR (desvio padrão relativo), sendo 3,54 e 5,66% para o Cd (II) e o Pb (II), respectivamente.

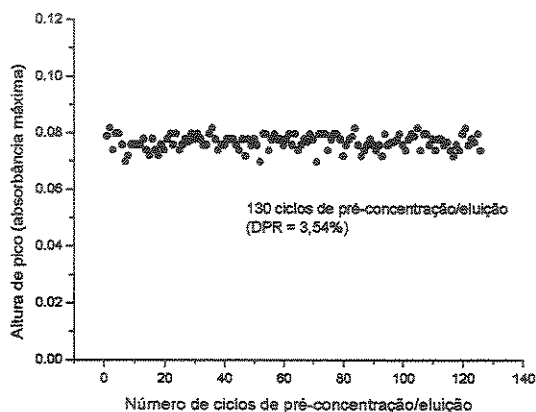


Figura 28. Estabilidade da casca de arroz modificada frente aos 130 ciclos de concentração/eluição utilizando solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd (II)

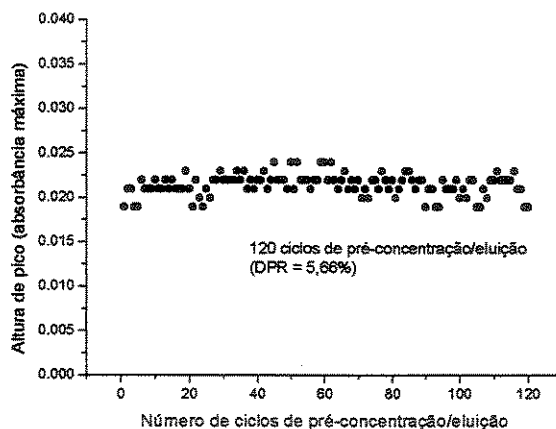


Figura 29. Estabilidade da casca de arroz modificada frente aos 120 ciclos de concentração/eluição utilizando solução de $80 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (II)

A estabilidade da casca de arroz modificada, se comparada com outros adsorventes, pode ser considerada excelente. Bag *et al.* [47] propuseram um sistema de concentração de Cd, Cu, Fe, Ni e Zn empregando bactéria (*Escherichia coli*) imobilizada sobre sepiolita. De acordo com os autores, as colunas foram estáveis até 20 ciclos de concentração/eluição quando foram utilizadas soluções de HCl como eluente. Turker e Baytak [94], em um recente trabalho, imobilizaram a mesma bactéria em Amberlite XAD-4 objetivando o desenvolvimento de métodos de concentração de Fe, Co, Mn e Cr. A estabilidade da coluna não ultrapassou 15 ciclos de concentração/eluição com o emprego

de HCl 1,0 mol L⁻¹ como eluente, confirmando sua pouca estabilidade em meio ácido. Em outro estudo, o sistema de concentração de metais utilizando Amberlite XAD-2 imobilizada com pirogalol forneceu um DPR de 4% após 12 ciclos de concentração/eluição [95]. Comportamentos similares foram verificados quando o mesmo polímero amberlite XAD-2 foi imobilizado com Quinalizarina e Tiron [96, 97].

A fim de avaliar a precisão em termos de repetibilidade entre diferentes alíquotas de casca de arroz modificada extraídas de um mesmo lote, foram preparadas 5 mini-colunas preenchidas com casca de arroz, sendo realizadas 4 medidas para cada mini-coluna. Ressalta-se a importância deste estudo na Tese, uma vez que a casca de arroz empregada em todas as etapas do desenvolvimento dos métodos apresentava ampla faixa de diâmetros de partículas ($\leq 355\mu\text{m}$). Os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9 mostram que os sinais analíticos médios obtidos entre as diferentes colunas não apresentaram diferenças significativas com intervalo de confiança de 95% (Teste *t*). Com isto, estes resultados comprovam que a heterogeneidade da casca de arroz, não afeta a concentração ou eluição dos analitos.

Tabela 8. Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas de casca de arroz modificada usada na concentração de Cd (II)

Coluna	Altura de pico (absorbância máxima)				Média ¹	DPR (%)
1	0,065	0,074	0,067	0,070	0,069 ^a	5,68
2	0,075	0,075	0,072	0,071	0,073 ^a	2,81
3	0,073	0,070	0,070	0,072	0,071 ^a	2,11
4	0,070	0,075	0,079	0,072	0,074 ^a	5,29
5	0,070	0,065	0,068	0,069	0,068 ^a	3,18

¹Média seguida pelas mesmas letras indicam que não há diferença significativa entre os valores de acordo com o Teste *t* com 95% de confiança. Sinais analíticos obtidos a partir de uma solução de Cd (II) 20 µg L⁻¹.

Tabela 9. Avaliação da precisão (repetibilidade) entre diferentes mini-colunas de casca de arroz modificada usada na concentração de Pb (II)

Coluna	Altura de pico (absorbância máxima)				Média ¹	DPR (%)
1	0,022	0,021	0,022	0,020	0,021 ^a	4,51
2	0,020	0,019	0,021	0,021	0,020 ^a	4,73
3	0,023	0,022	0,024	0,020	0,022 ^a	7,68
4	0,019	0,020	0,021	0,022	0,021 ^a	6,30
5	0,024	0,023	0,021	0,022	0,023 ^a	5,74

¹Média seguida pelas mesmas letras indicam que não há diferença significativa entre os valores de acordo com o Teste *t* com 95% de confiança. Sinais analíticos obtidos a partir de uma solução de Pb (II) 80 µg L⁻¹.

4.6. Características analíticas dos métodos

O desempenho analítico dos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) na casca de arroz foi avaliado sob as condições otimizadas. Para tanto, foram determinados os seguintes parâmetros: faixa linear, limites de detecção e quantificação e exatidão. No tocante à eficiência dos sistemas concentradores, estes foram avaliados em função do fator de concentração, eficiência de concentração e índice de consumo.

As Figuras 30a e 30b mostram, as respectivas curvas analíticas para o Cd (II) e Pb (II), construídas respectivamente até 200 e 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, cuja extensão linear foi atestada pelos satisfatórios coeficientes de correlação ($r \geq 0,999$). Valores superiores a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd (II) e 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb (II) não foram verificados, pois em tais condições não há a necessidade da inclusão de uma etapa de concentração ao se considerar a técnica FAAS.

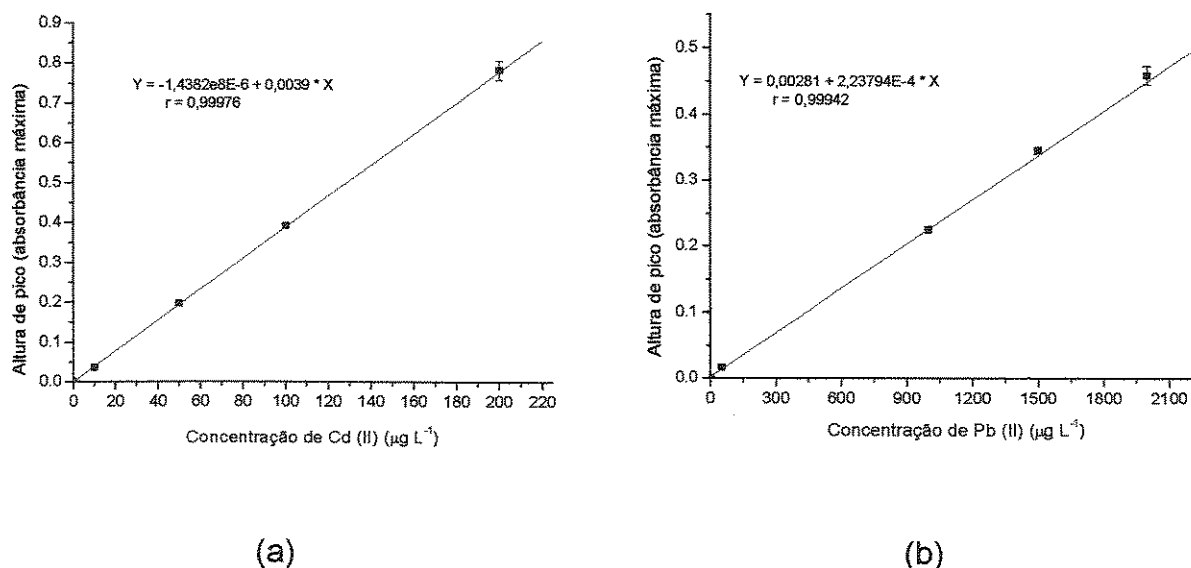
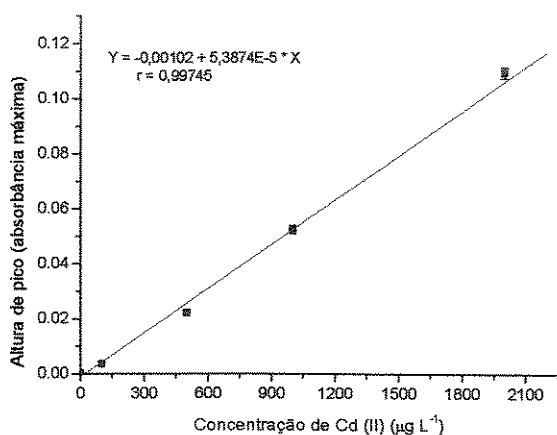


Figura 30. Curvas analíticas obtidas com etapa de concentração: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)

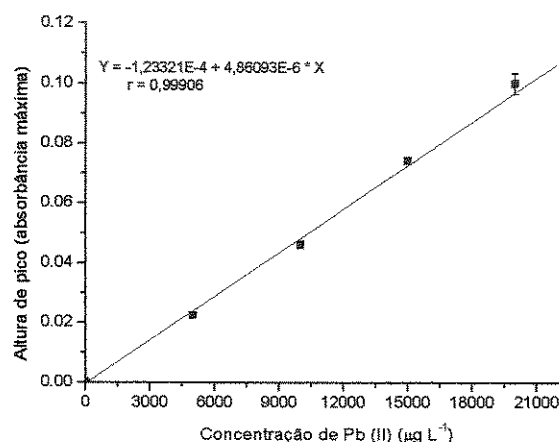
Um importante parâmetro analítico que deve ser considerado em sistemas de concentração é o fator de concentração. Com ele é possível determinar o ganho na sensibilidade obtida pelo sistema de concentração operado numa determinada condição. Na prática, o fator de concentração é determinado como a razão dos coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem concentração. Cabe salientar que as curvas

sem a etapa de concentração foram feitas utilizando-se o mesmo injetor proporcional, onde foi inserida no local da mini-coluna de casca de arroz uma pequena alça. As soluções de Cd (II) ou Pb (II) foram introduzidas no sistema em fluxo por meio das alças, cujos volumes eram idênticos àqueles empregados na etapa de eluição quando da operação do sistema envolvendo a concentração. Esta estratégia foi empregada para simular, ao máximo, o volume e a dispersão da amostra visando garantir que o fator de concentração fosse atribuído apenas ao sistema concentrador (casca de arroz modificada).

As concentrações empregadas para a construção das curvas analíticas sem a concentração foram definidas a partir do manual de operação do equipamento. Para o Cd (II), a curva foi construída até $2000 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto para o Pb (II), utilizou-se $20000 \mu\text{g L}^{-1}$ como a concentração máxima (Figura 31).



(a)



(b)

Figura 31. Curvas analíticas obtidas sem a etapa de concentração: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)

Efetuada o cálculo da divisão dos coeficientes angulares ($0,0039/0,00005387$) para o Cd (II) e ($0,0002237/0,000004860$) para o Pb (II) obtém-se os respectivos fatores de concentração de 72,4 e 46,0.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) são fatores relevantes para avaliar o desempenho de um método analítico para a determinação de espécies químicas em baixas concentrações. Por definição, o limite de detecção é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar, porém, sem adequadas precisão e exatidão.

Também, pode ser definido como sendo a menor quantidade detectável estatisticamente diferente do branco. O termo limite de quantificação é mais correto e expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. Matematicamente, segundo a IUPAC [98], o LD é obtido a partir da seguinte relação:

$$LD = 3 \times std/m$$

onde, *std* é o desvio padrão absoluto de vinte leituras do branco e *m* é o coeficiente angular da equação da curva analítica. O LQ, por sua vez, é calculado multiplicando-se o *std* do branco por 10 e, dividindo este produto pelo coeficiente angular da curva. Assim sendo, os valores obtidos de LD e LQ para o Cd (II) foram, respectivamente, 1,14 e 3,81 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o sistema de concentração dos íons Pb (II) os respectivos valores de LD e LQ foram 14,1 e 47,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Deve ser salientado que os métodos de concentração em sistemas de análises em fluxo, são operados com 24 mL de amostra, o que permite reduzir consideravelmente o volume de amostragem se comparado com os procedimentos de concentração em batelada. Entretanto, esta vantagem não deve ser utilizada isoladamente para inferir que os sistemas de concentração em fluxo em comparação aos sistemas em batelada são mais vantajosos, pois em casos onde a quantidade de amostras não é um problema analítico (como exemplo: amostras de água) os sistemas em batelada podem exibir fatores de concentração elevados. Estas mesmas considerações podem ser estendidas para avaliar o desempenho de sistemas em fluxo, pois neste caso, um alto fator de concentração não está necessariamente associado com uma alta eficiência de concentração. Um sistema pode exibir um alto fator de concentração, mas exigir um longo tempo de concentração da ordem de dezenas de minutos ou horas, consumindo excessivo volume da amostra. Deste modo, a eficiência de concentração é definida, como o produto do fator de concentração pela frequência do número de amostras analisadas por minuto. O valor obtido mostra o fator de concentração encontrado pelo sistema em um minuto. Assim sendo, considerando que na etapa de concentração os métodos consomem 4 minutos e na eluição 10 segundos, a frequência de amostras analisadas por hora torna-se 14,4, enquanto que em um minuto temos 0,24. O produto deste último valor pelos fatores

de concentração para Cd (II) (72,4) e Pb (II) (46,0) fornecem as respectivas eficiências de concentração de 17,4 e 11,0 min⁻¹. Com base nestes resultados, constata-se que a adoção dos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de fluxo apresentados neste capítulo foi satisfatória, uma vez que a eficiência de concentração de procedimentos em batelada comumente se aproxima de 4, ao passo que para os procedimentos em fluxo, estima-se que seu valor deve ser no mínimo duas vezes maior que o valor correspondente em batelada [99].

O índice de consumo é outro importante parâmetro que demonstra a eficiência de um sistema de concentração. Este parâmetro define o volume da amostra, em mililitros, necessário para obter uma unidade do fator de concentração, sendo, portanto expresso pela razão entre volume da amostra pré-concentrada e o fator de concentração. Assim sendo, os índices de consumo encontrados foram 0,331 mL para Cd (II) e 0,521 mL para Pb (II).

Uma comparação dos métodos desenvolvidos para a concentração de Cd (II) e Pb (II) com outros que empregam adsorventes de origem sintética ou natural comprova o potencial concentrador da casca de arroz modificada (Tabela 10).

Tabela 10. Características analíticas obtidas a partir de diferentes métodos de concentração (em coluna off-line e on-line) utilizando adsorventes naturais e sintéticos

Adsorvente	Complexante	Metais	Técnica	VC ¹ (mL)	LD ² (µg L ⁻¹)	FC ³	IC ⁴ (mL)	Referência
AG MP-1	Tiron	Cd	FAAS ⁶	10mL	0,9	98	0,10	[17]
Fungo <i>Penicillium notatum</i>	-	Cd, Pb	FAAS ⁶	5 mL	1,40 e 12,0	19 e 18	0,263 e 0,277	[45]
Bactéria <i>Escherichia coli</i>	-	Cd	FAAS ⁵	100 mL	76	10	10	[47]
Amberlite XAD-2	Pirgalol	Cd e Pb	FAAS ⁵	1000 mL	1,3 e 25	40 e 25	25, 40	[95]
Amberlite XAD-2	Quinalizarina	Cd e Pb	FAAS ⁵	1000 mL	1,3 e 15,0	50	20	[96]
Amberlite XAD-2	Tiron	Cd e Pb	FAAS ⁵	1200 e 1000 mL	1,3 e 24	48 e 25	25 e 40	[97]
Carvão ativado	ZnPDC	Cd	FAAS ⁵	1000 mL	11,8	240	4,16	[100]
Amberlite IRA-904	TCPP	Cd	FAAS ⁶	5 mL	1,4	36	0,194	[101]
Resina de troca iônica 122	-	Cd e Pb	FAAS ⁶	5mL	1,0 e 20	28 e 25	0,178 e 0,200	[102]
Sílica modificada (C ₁₈)	APDC	Pb	FAAS ⁶	6 mL	15	45	0,133	[103]
PUF	pipDTC	Cd e Pb	ICP OES ⁵	200 mL	4,0 e 9,0	9	22,2	[104]
Sílica gel	Aliquat 336 e sal nitroso R	Pd	FAAS ⁵	30 mL	4,0	100	0,30	[105]
Casca de arroz modificada	-	Cd e Pb	FAAS ⁶	24mL	1,14 e 14,1	72,4 e 46,0	0,331 e 0,521	Nesta Tese

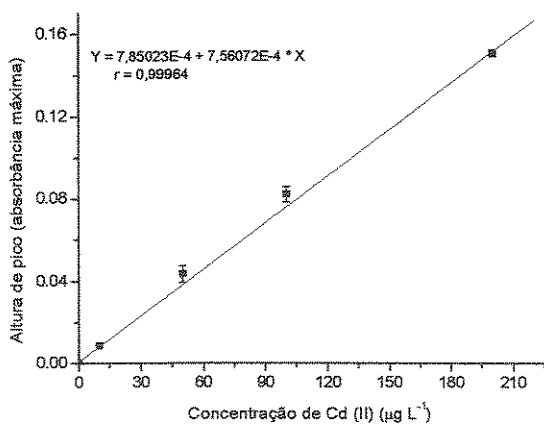
¹Volume de concentração; ²Limite de detecção; ³Fator de concentração; ⁴Índice de consumo; ⁵procedimento em coluna (off-line); ⁶procedimento on-line; Tiron (ácido 4,5-diidroxi-1,3-benzendisulfônico); ZnPDC (Zn-piperazineditiocarbamato); TCPP (5,10,15,20-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina); APDC (amônio pirrolidina-diitiocarbamato); pipDTC (piperidina diitiocarbamato)

De acordo com o desempenho analítico dos métodos desenvolvidos pode-se inferir que a casca de arroz modificada exibe características atraentes como um material natural alternativo em sistemas de concentração em fluxo. Outra vantagem da casca de arroz refere-se à natureza deste adsorvente, pois sendo um resíduo agroindustrial não exibe custos de aquisição. Também, deve-se enfatizar que o emprego deste adsorvente natural em métodos de concentração em fluxo dispensa o uso de agentes complexantes e de solventes orgânicos nas respectivas etapas de concentração e de eluição; procedimentos estes usualmente empregados em associação com adsorventes sintéticos.

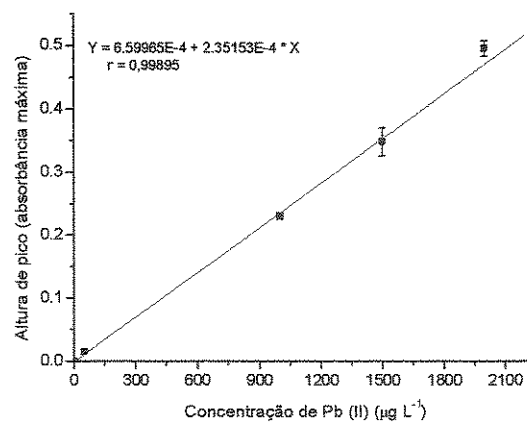
4.7. Testes de exatidão dos métodos

Os testes de exatidão dos métodos desenvolvidos para a concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de fluxo foram executados com amostras de água mineral, de lagoa e de vinho, enriquecidas com os referidos elementos. Também, amostras biológicas certificadas e de referência foram empregadas para o mesmo fim. Para a primeira classe de amostras, o enriquecimento com Cd (II) e Pb (II) se fez necessário, pois as concentrações naturais destes elementos nas amostras se encontravam bem abaixo dos limites de quantificação da técnica GFAAS ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb). Para a quantificação de Cd (II) e Pb (II) nas amostras enriquecidas, inicialmente foram construídas curvas analíticas com a própria matriz (*matrix matching*), visando verificar qualquer flutuação no sinal analítico decorrente dos concomitantes presentes nas amostras. Este procedimento foi adotado devido à susceptibilidade dos sistemas de concentração de Cd (II) e Pb (II) à presença de concomitantes (seção 4.4).

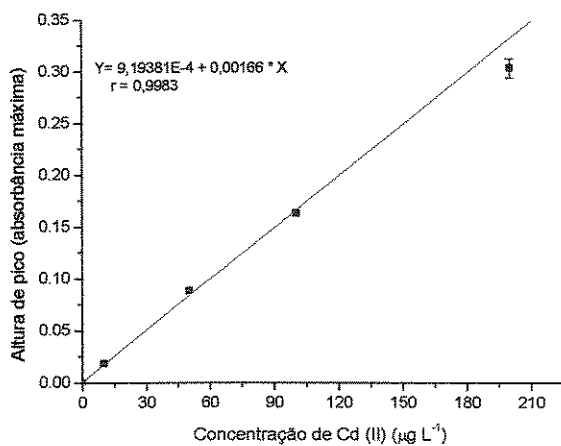
Nas Figuras 32, 33 e 34, encontram-se as curvas analíticas para as amostras de água mineral *Nestlé*, *Levíssima* e água de lagoa, nas concentrações de Cd (II) e Pb (II) variando até 200 e 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.



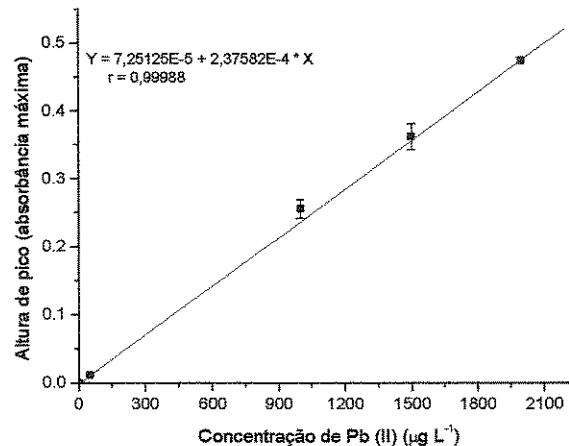
(a)



(b)

Figura 32. Curvas analíticas obtidas com a amostra *Nestlé*: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)

(a)



(b)

Figura 33. Curvas analíticas obtidas com a amostra *Levíssima*: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)

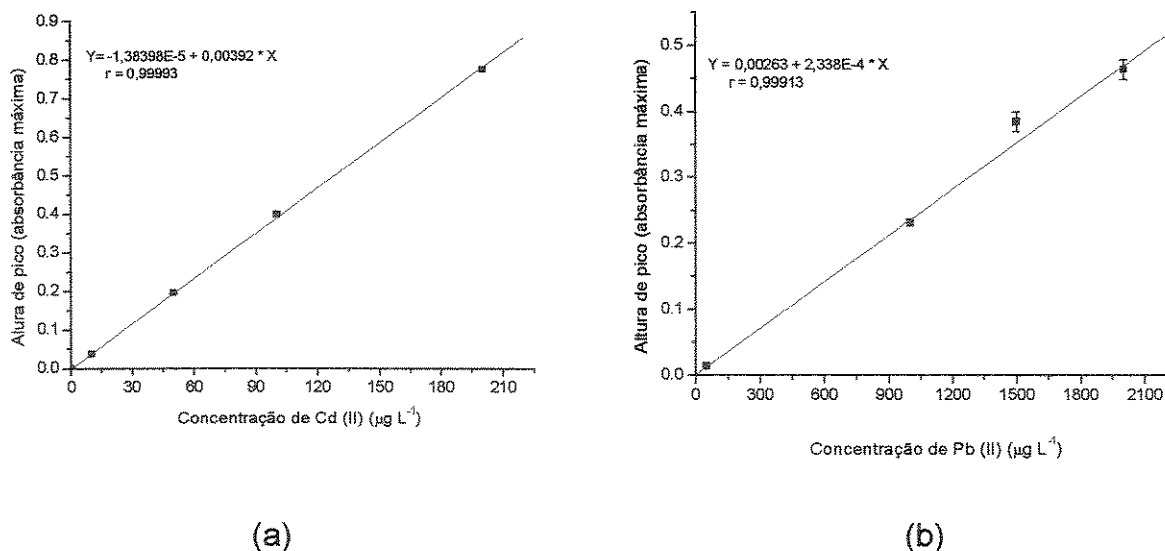


Figura 34. Curvas analíticas obtidas com amostras de água de lagoa: (a) Cd (II) e Pb (II)

O comportamento dos sinais analíticos verificados nas curvas analíticas para o Cd (II) revela que as amostras de água mineral promovem decréscimos na absorbância ao se comparar com curvas construídas em água destilada/desionizada. Esta constatação é ainda mais pronunciada nas amostras de água mineral da marca *Nestlé*, cujas concentrações de seus concomitantes são superiores que nas amostras de água mineral *Levíssima* (Quadro 7).

Quadro 7. Composição nominal das amostras de água mineral *Levíssima* e *Nestlé*

Amostras	Concentração de cátions e ânions (mg L ⁻¹)							
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Sr ²⁺	SO ₄ ²⁻
<i>Levíssima</i>	0,57	0,35	1,83	0,70	1,32	6,04	0,007	0,50
<i>Nestlé</i>	10,4	4,8	12,7	14,0	0,3	109,2	NE	0,80

NE = não especificado.

O efeito da matriz na concentração de Cd (II) pode ser melhor constatado à partir da divisão do coeficiente angular da curva analítica feita em água destilada/desionizada pelo coeficiente angular da curva feita pelo procedimento *matrix matching* (Tabela 11). Com base nos dados obtidos, o efeito pronunciado dos concomitantes da amostra de água

mineral *Nestlé* é comprovado pelo elevado valor da razão (5,2), representando um decréscimo na sensibilidade em cerca de 5 vezes. Por outro lado, a razão de 1,0 para a amostra de água de lagoa, indica que a quantificação de Cd (II) neste tipo de amostra pode ser efetuada por meio de curvas analíticas construídas com água destilada/desionizada sem qualquer depreciação do sinal analítico.

Tabela 11. Razão do coeficiente angular da curva analítica feita em água destilada/desionizada pelo coeficiente angular da curva feita pelo procedimento de *matrix matching* ou adição de analito

Amostras	Razão	
	Cd (II)	Pb (II)
Água mineral (<i>Nestlé</i>)	5,2	1,0
Água mineral (<i>Levíssima</i>)	2,4	1,0
Água de lagoa	1,0	1,0
Vinho tinto seco ¹	2,5	1,4

¹ Procedimento de adição de analito utilizado para quantificação de Cd (II) e Pb (II).

Com relação ao método desenvolvido para a concentração de Pb (II), as amostras de água mineral e de lagoa não provocaram decréscimos na sensibilidade do método, confirmando as expectativas previamente notadas nos testes com os concomitantes Ca, K e Mg (seção 4.4). Na prática, as razões obtidas de 1,00 para as referidas amostras (Tabela 11) demonstram que não há interferência de seus constituintes na concentração de Pb (II). De posse dos resultados obtidos, os testes de exatidão para o Cd (II) nas amostras de água mineral *Nestlé* e *Levíssima* foram conduzidos empregando o procedimento *matrix matching*, enquanto que na amostra de água de lagoa, empregou-se a calibração externa. No caso da quantificação do Pb (II), para todas as amostras acima mencionadas utilizou-se a calibração externa.

Particularmente para as amostras de vinho tinto, verifica-se, a partir dos valores das razões, que estas amostras possuem interferentes em potencial na concentração de Cd (II) e Pb (II). Assim sendo, por serem enriquecidas e submetidas a uma decomposição, adotou-se para a referida amostra, o procedimento de adição de analito.

No que diz respeito às amostras certificadas e de referência, adotou-se também o procedimento de adição de analito para a determinação dos teores de Cd (II) e Pb (II). Os resultados dos testes de exatidão estão reunidos na Tabela 12. Conforme verificado, com exceção das amostras certificadas e de referência, as concentrações de Cd (II) e Pb (II) obtidas pelo sistema FIA-FAAS foram confrontadas com a técnica GFAAS utilizada como referência. Os resultados estatisticamente iguais (Teste *t* com intervalo de confiança de 95%) alcançados pelos sistemas de concentração FIA-FAAS e a técnica GFAAS comprovaram a exatidão dos métodos. Além disso, a exatidão foi assegurada a partir da concordância dos resultados obtidos para os materiais certificados e de referência.

Tabela 12. Resultados do teste de exatidão dos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em casca de arroz modificada

Amostras	Valor certificado e de referência	Cd (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ¹		Pb (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ²	
		FIA-FAAS	GFAAS	FIA-FAAS	GFAAS
Água mineral (Nestlé)	-	15,3 ± 0,8	15 ± 1	305 ± 12	297 ± 19
		62 ± 1	61 ± 1	856 ± 36	815 ± 19
Água mineral (Levíssima)	-	14,5 ± 0,6	14 ± 1	318 ± 22	306 ± 9
		51,6 ± 0,7	53 ± 1	853 ± 32	821 ± 16
Água de lagoa	-	31 ± 2	29 ± 1	312 ± 14	305 ± 11
		77 ± 2	80 ± 4	811 ± 14	790 ± 19
Vinho tinto ³	-	9 ± 1	10,3 ± 0,3	88 ± 6	85 ± 4
Rim de porco CRM186 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,71 ± 0,15	2,8 ± 0,3	-	-	-
Folhas de faia RM100 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	16,3	-	-	16 ± 1	-

¹ Amostras enriquecidas com 15, 30, 50, 60 ou 80 $\mu\text{g L}^{-1}$; ² Amostras enriquecidas com 300 e 800 $\mu\text{g L}^{-1}$.

³ As respectivas concentrações finais de Cd (II) e Pb (II) após a decomposição da amostra são 8,0 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$; intervalo de confiança de 95% (n = 3).

5.CONCLUSÕES

Os dados acerca da caracterização físico-química foram fundamentais para elucidar a composição química, bem como o perfil morfológico dos adsorventes naturais, o qual evidenciou mudanças significativas na casca de arroz após o tratamento com NaOH. Com as técnicas de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido e espectroscopia no infravermelho, foi possível elucidar os principais sítios de ligação e conseqüentemente, inferir os mecanismos envolvidos (complexação e troca iônica) na interação metal-adsorvente.

As isotermas de adsorção aplicadas ao modelo de Langmüir foram úteis na obtenção da capacidade máxima de adsorção dos adsorventes frente às espécies Cd (II) e Pb (II). Com os valores obtidos, constatou-se que as espécies Pb (II) apresentaram interações mais favoráveis que as espécies Cd (II) em se ligar aos sítios adsorptivos dos adsorventes. Ademais, dentre os adsorventes estudados, a casca de arroz modificada com solução alcalina de NaOH se mostrou como o melhor adsorvente para ambas as espécies estudadas, indicando que a modificação química de adsorventes naturais se figura como uma alternativa viável no tocante ao aumento da capacidade adsorptiva.

No que diz respeito aos sistemas de concentração, os resultados mostraram que a casca de arroz modificada apresenta características notáveis para seu uso como extrator sólido, principalmente no que tange aos fatores de concentração obtidos [72,4 para Cd (II) e 46,0 para Pb (II)] e a estabilidade frente a vários ciclos de concentração/eluição. Outro ponto de destaque dos métodos que deve ser lembrado é o ineditismo do emprego de uma biomassa vegetal em propostas analíticas, no caso a concentração. Com isso, esta estratégia se insere dentro do conceito de “Química Limpa”, uma vez que o sistema de concentração em fluxo não requer a adoção de complexantes na etapa de concentração, como comumente é verificado com adsorventes sintéticos, bem como o emprego de solventes orgânicos na etapa de eluição. Além do emprego de um ácido mineral diluído (HNO_3 1,0 mol L^{-1}) como eluente, o sistema em fluxo é bastante simples, permitindo que sejam utilizados pequenos volumes do eluente (da ordem de μL).

Em relação à aplicabilidade dos métodos, os testes de exatidão mostraram que diferentes tipos de amostras podem ser analisadas [amostras de água e amostras

submetidas a um processo de decomposição ácida (vinho e materiais biológicos)]. Entretanto, deve-se ressaltar a limitação dos métodos em termos de seletividade, principalmente para a quantificação de Cd (II). A tolerância aos efeitos da matriz durante a concentração de Pb (II) (exclusivamente para as amostras de água) em detrimento ao Cd (II), se deve aos resultados obtidos acerca da capacidade adsortiva [21,55 mg g⁻¹ para Pb (II) e 7,0 mg g⁻¹ para Cd (II)]. De fato, esta consideração corrobora com estudos de concomitantes, onde a concentração dos íons Pb (II) se mostrou menos susceptível à presença de concomitantes. Apesar desta limitação, problemas desta natureza podem ser perfeitamente contornados a partir de procedimento de adição de analito, como empregado na quantificação de Cd (II) nas amostras (com exceção da amostra de água de lagoa). Para o Pb (II), o procedimento de adição de analito foi adotado apenas para amostras mais complexas, como as amostras de vinho e os materiais biológicos.

Como comentários finais, pode-se concluir que o trabalho apresentado neste capítulo, além de mostrar o potencial de aplicação de um resíduo agroindustrial em sistemas de concentração, serve de estímulo para impulsionar novas pesquisas com outros adsorventes naturais, visando, com isso, expandir a aplicabilidade destes materiais na Química Analítica para a melhora em sensibilidade e/ou seletividade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Friberg, L.; Nordberg, G. F.; Vouk, V. B. **Handbook of Toxicology of Metals**, Elsevier, Amsterdam, v.2, 1986, 458p.
- [2] McLaughlin, M. J.; Parker, D.R.; Clarke, J. M. Metals and micronutrients - food safety issues. **Field Crops Research**, v.60, p.143-163, 1999.
- [3] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) - **Health criteria other supporting information**. <http://www.who.int/en/> (acessada em junho de 2004)
- [4] Murata, L. T. F.; Pascuet, N. S.; Nunes, M. C.; Alcântara, M. R. S.; Sandtner, V. F. Importância do controle de metais pesados em alimentos. **Boletim do Instituto Adolf Lutz**, v.9, p.10-12, 1999.
- [5] Waalkes, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.79, p.241-244, 2000.

- [6] Alloway, B. J.; Jackson, A. P.; Morgan, H. The accumulation of cadmium by vegetable grown on soils contaminated from a variety of sources. **The Science of Total Environment**, v.9, p.223-236, 1990.
- [7] McLaughlin, M. J.; Tiller, K. G.; Naidu, R.; Stevens, D. G. Review. The behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal of Soil Research**, v.34, p.1-54, 1996.
- [8] Johnson, F. M. The genetic effects of environmental lead. **Mutation Research**, v.410, p.123-140, 1998.
- [9] Blake, K. C. H.; Barbezat, G. O.; Mann, M. Effect of calcium and phosphorus on the gastrointestinal absorption of ^{203}Pb in man. **Environmental Research**, v.3, p.188-194, 1983.
- [10] Lancranjan, I. Reproductive ability of work men occupationally exposed to lead. **Archives of Environmental Health**, v.30, p.396-401, 1975.
- [11] Pereira, M. G.; Arruda, M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v.141, p.115-131, 2003.
- [12] Hosten, E.; Welz, B. Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.392, p.55-65, 1999.
- [13] Baccan, N.; Miranda, C. E. S.; Reis, B. F. Concentração empregando extração em fase líquida-fase sólida em sistemas de fluxo com detecção espectrofotométrica. **Química Nova**, v.19, p.623 - 628, 1996.
- [14] Ruzicka, J.; Arndal, A. Sorbent extraction in flow-injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.216, p.243-255, 1989.
- [15] Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H. Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: Determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. **The Analyst**, v.108, p.905-917, 1983.
- [16] Yebra-Biurrun, M. C.; Bermejo-Barrera, A.; Bermejo-Barrera, M. P.; Barciela-Alonso, M. C. Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration. **Analytica Chimica Acta**, v.303, p.341-345, 1995.

- [17] Pyrzynska, K.; Szelag, H. On-line preconcentration system with FAAS detection for determination of cadmium. **Analytical Letters**, v.34, p.2153-2158, 2001.
- [18] Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H. An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.164, p.23-39, 1984.
- [19] Ferreira, S. L. C.; Bezerra, M. A.; Dos Santos, W. N. L.; Neto, B. B. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.61, p.295-303, 2003.
- [20] Lemos, V. A.; Santelli, R. E.; Carvalho, M. S.; Ferreira, S. L. C. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p.1497-1502, 2000.
- [21] Ma, R.; Van Mol, W.; Adams, F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, v.285, p.33-43, 1994.
- [22] Soylak, M.; Narin, I.; Dogan, M. Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column. **Analytical Letters**, v.30, p.2801-2810, 1997.
- [23] Silva, M. M.; Arruda, M. A. Z.; Krug, F. J.; Oliveira, P. V.; Queiroz, Z. F.; Gallego M, Valcarcel M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C₆₀) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.368, p.255-263, 1998.
- [24] Anthemidis, A. N. Zachariadis, G. A.; Stratis, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v.58, p.831-840, 2002.
- [25] Uzun, A.; Soylak, M.; Elci, L. Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.54, p.197-202, 2001.
- [26] Godlewska-Zylkiewicz, B. Analytical applications of living organisms for preconcentration of trace metals and their speciation. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.31, p.175-189, 2001.
- [27] Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, p.2469-2479, 1999.

- [28] Veglio, F.; Beolchini, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v.44, p.301-316, 1997.
- [29] Madrid, Y.; Barrio-Cordoba, M. E.; Cámara, C. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters. **The Analyst**, v.123, p.1593-1598, 1998.
- [30] Bag, H.; Lale, M.; Turker, A. R. Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite. **Talanta**, v.47, p.689-696, 1998.
- [31] Madrid, Y.; Cámara, C. Biological substrates for metal preconcentration and speciation. **Trends in Analytical Chemistry**, v.16, p.36-44, 1997.
- [32] Babel, S.; Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.97, p.219-243, 2003.
- [33] Aguiar, M. R.; M. P. Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais em efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, p.1145-1154, 2002.
- [34] Sharma, Y. C. Cr (VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v.215, p.155-162, 2003.
- [35] Apak, R.; Tutem, E.; Hugul, M.; Hizal, J. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). **Water Research**, v.32, p.430-440, 1998.
- [36] López, E.; Soto, B.; Arias, M.; Núñez, A.; Rubinos, D.; Barral, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, v.32, p.1314-1322, 1998.
- [37] Marshall, W. E.; Johns, M. M. Agricultural by-products as metal adsorbents: Sorption properties and resistance to mechanical abrasion. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.66, p.192-198, 1996.
- [38] Marshall, W. E.; Wartelle, L. H.; Boler, D. E.; Johns, M. M.; Toles, C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technology**, v.69, p.263-268, 1999.
- [39] Senthilkumaar, S.; Bharathi, S.; Nithyanandhi, D.; Subburam, V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.75, p.163-165, 2000.

- [40] Senesi, N. Composted materials as organic fertilizers. **Science of the Total Environment**, v.81, p.521-542, 1989.
- [41] Pereira, M. G.; Arruda, M. A. Z. Vermicompost as a natural adsorbent material: Characterization and potentialities for cadmium adsorption. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, p. 39-47, 2003.
- [42] Shengjun, Mo.; Holcombe, J. A. Preconcentration of nickel and cobalt on algae and determination by slurry graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Talanta**, v.38, p.503-510, 1991.
- [43] Mahan, C. A.; Holcombe, J. A. Preconcentration of trace metals using silica-immobilized algae cells in a chromatographic separation procedure. **Spectrochimica Acta B**, v.47, p.1483-1495, 1992.
- [44] Elmahadi, H. A. M.; Greenway, G. M. Speciation and preconcentration of trace elements with immobilized algae for atomic absorption spectrophotometric detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p. 547-551, 1994.
- [45] Maquieira, A.; Elmahadi, H. A. M. Puchades, R. Technique and support for microorganism immobilization. Application to trace metals enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry. **The Analyst**, v.121, p.1633-1640, 1996.
- [46] Tang, Y.; Chen, B.; Mo, S. Separation and preconcentration of ultratrace lead in biological organisms and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.43, p.761-765, 1996.
- [47] Bag, H.; Turker, A. R.; Lale, M. Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. **Talanta**, v.51, p.1035-1043, 2000.
- [48] Maquieira, A.; Elmahadi, H. A. M.; Puchades, R. Immobilized cyanobacteria for on-line trace metal enrichment by flow injection atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.66, p.3632-3638, 1994.
- [49] Maquieira, A.; Elmahadi, H. A. M.; Puchades, R. Use of *Saccharomyces cerevisiae* in flow injection atomic absorption spectrometry for trace metal preconcentration. **Analytical Chemistry**, v.66, p.1462-1467, 1994.
- [50] Carrilho, E. N. V. M.; Nóbrega, J. A. Gilbert, T. The use of silica-immobilized brown alga (*Pilayella littoralis*) for metal preconcentration and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v.60, p.1131-1140, 2003.
- [51] Pereira, M. G.; Arruda, M. A. Z. Preconcentration of Cd (II) and Pb (II) using humic substances and flow systems coupled to flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v.146, p.215-222, 2004.

- [52] Barber, D. L.; Lott, J. N. A.; Yang, H. Properties of rice (*Oryza sativa* L.) faecal protein particles: light and electron microscopic observations. **Journal of Cereal Science**, v.27, p.83-93, 1998.
- [53] Estados Unidos. Department of Agriculture. Economic Research Service. **Rice outlook**. <http://www.ers.usda.gov> (acessada em junho de 2004)
- [54] FAO. **Faostat**. <http://apps.fao.org> (acessada em junho de 2004)
- [55] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). <http://www.ibge.gov.br> (acessada em junho de 2004)
- [56] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Indicadores agropecuários**. <http://www.conab.gov.br> (acessada em junho de 2004)
- [57] Juliano, B. O. **Rice: Chemistry and Technology**. 2ª edição. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, 1985, 774p.
- [58] Corrêa, M. P. **Diccionario das Plantas úteis do Brasil**, 1996, 790p.
- [59] Davis, J. M. Luffa sponge gourd production practices for temperature climates. **Hortscience**, v.29, p.263-266, 1994.
- [60] Ogbonna, J. C.; Liu, Y.; Liu, Y.; Tanaka, H. Characteristics of loof (*Luffa cylindrica*) sponge as a carrier for plant cell immobilization. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.85, p.416-421, 1994.
- [61] Iqbal, M.; Zafar, S. I. Vegetable sponge as a matrix to immobilize micro-organisms: a trial study for hyphal fungi, yeast and bacteria. **Letters in Applied Microbiology**, v.18, p.214-217, 1994.
- [62] Teng, H.; Lin, H.; Ho, J. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.36, p.3974-3977, 1997.
- [63] Solum, M. S.; Pugmire, R. J.; Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. **Carbon**, v.33, p.1247-54, 1995.
- [64] Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G, Emmerich, F. G. Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as function of HTT. **Fuel**, v.73, p.229-232, 1997.
- [65] Kolodziejski, W.; Frye, J. S.; Maciel, G. E. Carbon-13 NMR spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pine wood. **Analytical Chemistry**, v.54, n.8, p.1419-1424, 1982.
- [66] Kamath, S, R.; Proctor, A. Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. **Cereal Chemistry**, v.75, p.484-487, 1998.

- [67] Pasquali, C. E. L.; Herrera, H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. **Thermochimica Acta**, v.293, n.(1-2), p-39-46, 1997.
- [68] Abreu, A. S.; Oertel, A. C. Estudo químico da lignina Paullinia Rubiginosa. **Cerne**, v.5, p.52-60, 1999.
- [69] Teng, H.; Wei, Y. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.37, p.3806-3811, 1998.
- [70] Della, V. P.; Kuhn, I.; Hotza, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v.24, p.778-782, 2001.
- [71] Nagieb, Z. A.; El-Sakr, N. S. Application of spectroscopic techniques and physical parameters for studying the effect of apatite on the properties of wood pulp. **Polymer Degradation and Stability**, v.57, p.204-209, 1997.
- [72] BuschleDiller, G.; Zeronian, S. H. The molecular-weight distribution and oligomers of sodium-hydroxide hydrolyzed poly(ethylene-terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p.797-804, 1992.
- [73] Swarup, A. Transformation and availability of iron and manganese in submerged sodic soils in relation yield and nutrition of rice. **Fertilizer News**, v.34, p.21-23, 1989.
- [74] Martins, M. A. Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borracha e Pneu Triturado. **Tese de Doutorado**, Unicamp, Campinas, 2001, 74p.
- [75] Dugger, D. L.; Stanton, J. H.; Irby, B. N.; McDonnell, B. L.; Cummings, W. W.; Maatman, R. W. Exchange of 20 metal ions with weakly acidic silanol group of silica gel. **Journal of Physics Chemistry**, v.68, p.757, 1964.
- [76] Sharma, R. K.; Wooten, J. B.; Baliga V. L.; Hajaligol, M. R. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. **Fuel**, v.80, p.1825, 2001.
- [77] Khalid, N.; Ahmad, S.; Toheed, A.; Ahmed, J. Potential of rice husks for antimony removal. **Applied Radiation and Isotopes**, v.52, p.31-38, 2000.
- [78] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como Fazer Experimentos-Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 3ª edição. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001, 401p.
- [79] Myers, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications**. 2ª edição. Wiley-VCH, Nova Iorque, 1999, 522p.

- [80] Ho Lee, S.; Jung, C. H.; Hongsuk.; Lee, M. Y.; Yang, J. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. **Process Biochemistry**, v.33, p.205-211, 1998.
- [81] Prasad, M. N. V.; Freitas, H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). **Environmental Pollution**, v.110, p.277-283, 2000.
- [82] Leyva-Ramos, R.; Rangel-Mendez, J. R.; Mendoza-Barron, J.; Fuentes-Rubio, L.; Guerrero-Coronado, R. M. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. **Water Science and Technology**, v.35, p-205-211, 1997.
- [83] Orhan, Y.; Buyukgungor, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science and Technology**, v.28, p.247-255, 1993.
- [84] Low, K. S.; Lee, C. K.; Liew, S.C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v.36, p.59-64, 2000.
- [85] Davis, T. A.; Volesky, B.; Vieira, R. H. S. F. Seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v.34, p.4270-4278, 2000.
- [86] Emsley J. **The Elements**. 2ª edição. Oxford University Press, Nova Iorque, 1991, 251p.
- [87] Chen, J.P.; Hong, L.; Wu, S.; Wang, L.. Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based on ion-exchange resin by spectroscopic analysis and modelling simulation. **Langmuir**, v.18, p.9413-9421, 2002.
- [88] Matos, G. D.; Arruda, M. A. Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions. **Process Biochemistry**, v.39, p.81-88, 2003.
- [89] Cassella, R. J.; Salim, V. A.; Jesuino, L. S.; Santelli, R. E.; Ferreira, S. L. C.; Carvalho, M. S. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC). **Talanta**, v.54, p.61-67, 2001.
- [90] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. Bookman, São Paulo, 2002, 838p.
- [91] Mostafa, M. A. Elimination of chemical interference in the determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v.12, p.635-640, 1996.
- [92] Kirbright, G. F. **Atomic-Absorption and Fluorescence Spectroscopy**. Academic Press, Londres, 1974, 798p.
- [93] Karadjova, I. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction. **Microchimica Acta**, v.130, p.185-190, 1999.

- [94] Turker, A. R.; Baytak, S. Use of *Escherichia coli* immobilized on Amberlite XAD-4 as a solid-phase extractor for metal preconcentration and determination by atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v.20, p.329-334, 2004.
- [95] Kumar, M.; Rathore, D. P. S.; Singh, A. K. Pyrogallol immobilized amberlite XAD-2: a newly designed collector for enrichment of metal ions prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v.137, p.127-134, 2001.
- [96] Kumar, M.; Rathore, D. P. S.; Singh, A. K. Quinalizarin anchored on amberlite XAD-2. A new matrix for solid-phase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination. **Fresenius's Journal of Analytical Chemistry**, v.370, p.377-382, 2001.
- [97] Kumar, M.; Rathore, D. P. S.; Singh, A. K. Metal ion enrichment with amberlite XAD-2 functionalized with tiron: analytical applications. **The Analyst**, v.125, p.1221-1226, 2000.
- [98] Long, G. L.; Winefordner J. D. Limit of detection. **Analytical Chemistry**, v.55, p.712A-724A, 1983.
- [99] Fang, Z. **Flow Injection Separation and Preconcentration**. VCH Publishers, Nova Iorque, 1993, 259p.
- [100] Cesur, H.; Macit, M. Bati, B. Determination of copper, nickel and cadmium by FAAS after preconcentration with zinc-piperazinedithiocarbamate loaded on activated carbon by solid-phase extraction. **Analytical Letters**, v.33, p.1991-2004, 2000.
- [101] Kilian, K.; Pirzynska, K. Application of 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine for cadmium preconcentration in flow-injection system. **Analytical Sciences**, v.18, p.571-574, 2002.
- [102] Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S. The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a flow-injection system including ion-exchange preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v.164, p.41-50, 1984.
- [103] Peña, Y. P.; Gallego, M.; Valcárcel M. On-line sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.42, p.211-218, 1995.
- [104] Ramesh, A.; Mohan, K. R.; Sehaiah, K.; Jeyakumar, N. D. Determination of trace elements by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) after preconcentration on a support impregnated with piperidine dithiocarbamate. **Analytical Letters**, v.34, p.219-229, 2001.

- [105] Rodríguez, D.; Fernández, R.; Pérez-Conde, C.; Gutiérrez, A.; Cámara, C. Determination of lead in natural waters using flow injection with on-line preconcentration and flame AAS detection. **Fresenius's Journal of Analytical Chemistry**. v.349, p.442-446, 1994.

ANEXOS

Tabela 1. Programa do forno de microondas (modelo QWave-3000) utilizado para a decomposição da casca de arroz *in natura* e modificada

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
1	250	3
2	500	5
3	600	5
4	700	20
5	80	2

Temperatura limite = 190 °C

Pressão limite = 350 psi

Tabela 2. Programa do forno (modelo QWave-3000) utilizado para a decomposição da esponja vegetal (*Luffa cylindrica*)

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
1	1000	25

Temperatura limite = 190 °C

Pressão limite = 180 psi

Tabela 3. Programa do forno de microondas (Provecto Analítica) utilizado para a decomposição dos materiais de referência (folhas de faia RM100) e certificado (rim de porco CRM186)

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)
1	400	5
2	700	5
3	0	3

Tabela 4. Programa de aquecimento empregado para a determinação de Cd por GFAAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão de argônio (mL min ⁻¹)
1	110	5	30	250
2	130	15	20	250
3	650	10	30	250
4	1700	0	4	0
5	2000	1	3	250

Modificador químico: Mg(NO₃)₂ 0,03% (m/v) + Pd 0,05% (m/v).

Tabela 5. Programa de aquecimento empregado para a determinação de Pb por GFAAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão de argônio (mL min ⁻¹)
1	110	1	30	250
2	130	15	30	250
3	850	10	20	250
4	1600	0	5	0
5	2450	1	3	250

Modificador químico: Mg(NO₃)₂ 0,03% (m/v) + NH₄H₂PO₄ 0,5% (m/v).

Tabela 6. Condições instrumentais do ICP OES para a determinação de Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn e Ni nos adsorventes naturais

Potência (kw)	1,1
Radio-frequência da bobina (Hz)	1300
Monocromador	Czerny-Turner mouting
Câmara de nebulização	Ryton Scott passagem dupla
Vazão de gás refrigerante (L min ⁻¹)	15
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão da amostra (L min ⁻¹)	1,0
Comprimento de onda (nm)	Al (308,21), Ca (317,93), Cr (205,56), Fe (238,20), K (766,50), Mg (279,08), Mn (257,61) e Ni (232,00)
Tempo de integração (s)	20

Tabela 7. Condições instrumentais do FAAS para a determinação de Cd (II) e Pb (II)

Parâmetros	Cd	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3
Fenda (nm)	0,7	0,7
Vazão de C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)	3,0	3,0
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10,0	9,0

Tabela 8. Condições operacionais e tipo das lâmpadas utilizadas para a determinação de Cd (II) e Pb (II)

Metais	Lâmpada	Corrente (mA)
Cd	EDL	170
Pb	EDL	360

EDL = Lâmpada de descarga sem eletrodo (do inglês, *Electrodeless Discharge Lamp*)

CAPÍTULO 2

CONCENTRAÇÃO DE Cd (II) E Pb (II) EM ESPUMA DE POLIURETANO EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO ACOPLADO À TS-FF-AAS

1. OBJETIVOS

Os principais objetivos desta parte do trabalho de Tese estão voltados ao desenvolvimento de novos métodos analíticos para a determinação de Cd (II) e Pb (II) por meio do acoplamento de sistemas concentradores em fluxo com a técnica TS-FF-AAS, e tendo como adsorvente alternativo a espuma de poliuretano.

Em linhas gerais, ainda se encontra neste capítulo uma revisão acerca das diferentes alternativas investigadas ao longo dos anos para melhorar a detectabilidade da FAAS. Adicionalmente, são apresentadas algumas características da espuma de poliuretano, enfocando sua obtenção e potencialidades em sistemas de concentração em fase sólida, bem como as características do complexante O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP) empregado nesta Tese.

A condução da parte experimental foi realizada de acordo com a sequência demonstrada abaixo:

- ✓ Otimização das variáveis pertinentes aos métodos de concentração, incluindo pH da amostra, concentração do complexante DDTP, vazões de concentração e eluição e massa do adsorvente;
- ✓ Avaliação do desempenho analítico dos métodos de concentração

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Técnicas alternativas para melhorar a detectabilidade da FAAS

É bem estabelecido que um dos principais fatores responsáveis pela baixa detectabilidade da FAAS se comparada à GFAAS, deve-se ao reduzido tempo de residência dos átomos no caminho ótico (≈ 1 ms) [1]. Face a esta limitação, várias estratégias analíticas têm sido investigadas nas últimas quatro décadas com intuito de se melhorar a detectabilidade da FAAS por meio do aumento do tempo de residência dos átomos no caminho analítico. Estas estratégias se baseiam no "aprisionamento" dos átomos dentro de tubos (metálicos ou não) posicionados sobre o queimador de um

espectrômetro de absorção atômica com chama. Também, há dispositivos que aumentam a população de átomos dentro do volume de absorção pelo simples emprego de tubos (em geral de quartzo ou sílica fundida) situados no interior da chama. No interior destes passasse um fluxo de água refrigerada permitindo que os átomos sejam condensados sobre a superfície do tubo. Após a interrupção do fluxo de água, há um rápido aquecimento do tubo permitindo a liberação dos átomos dentro do volume de absorção e, conseqüentemente, conferindo o aumento da sensibilidade da técnica.

A primeira tentativa de introduzir um tubo de absorção sobre a cabeça de um queimador foi proposta por Robinson em 1962 [2]. Nesta técnica, os átomos oriundos da chama eram aprisionados em um tubo longo de sílica fundida (em forma de T) adaptado sobre um queimador de consumo total. Segundo o autor, o tubo que continha um longo caminho ótico se comparado ao arranjo convencional (apenas o queimador), permitia aumentar o número de átomos no caminho ótico. Foram obtidos ganhos consideráveis de até dez vezes em detectabilidade na determinação de platina.

Em 1963, Zeljukova e Poluektov [3] propuseram um sistema similar ao empregado por Robinson, sendo encontrados incrementos de 5 a 13 vezes na detectabilidade para os elementos cobre, prata, ouro e cádmio usando uma chama de propano/butano/ar. Apesar dos resultados favoráveis obtidos pelos pesquisadores, a técnica do tubo longo acabou não sendo comercializada, possivelmente devido à dificuldade de acomodação do tubo no queimador de um espectrômetro de absorção atômica.

No início da década de 70, Delves [4] propôs uma técnica para a introdução de pequenas quantidades de amostras no tubo de absorção (Figura 35). A técnica de Delves foi inicialmente proposta para a determinação direta de chumbo em amostras de sangue. No sistema proposto, 10 μL da amostra com H_2O_2 eram depositados em um pequeno copo de níquel (10 mm de d.e. e 5 mm de altura). Após a oxidação parcial da amostra, o copo era posicionado cerca de 20 mm abaixo de um tubo de níquel contendo um orifício na parte inferior, na qual o conjunto todo era aquecido por uma chama ar/acetileno. Dada à eficiência de introdução da amostra, bem como ao aumento do tempo de residência dos átomos no caminho ótico, este sistema proporcionou uma melhora considerável na detectabilidade da FAAS.

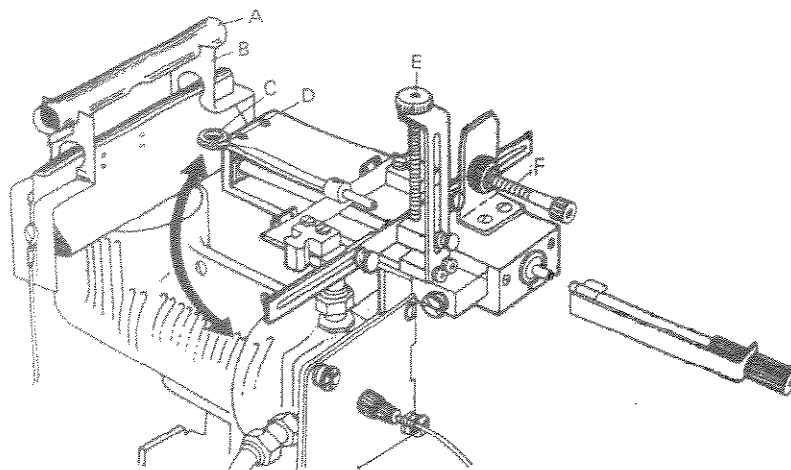


Figura 35. Sistema original da técnica desenvolvida por Delves. (A) tubo de níquel, (B) suporte de níquel, (C) copo de níquel, (D) holder de platina, (E) ajuste vertical e (F) ajuste horizontal

O sistema proposto por Delves tem sido modificado ao longo dos anos por diversos pesquisadores com o intuito de melhorar a detectabilidade para alguns elementos, bem como a repetibilidade e tempo de vida do tubo. No Quadro 8, estão reunidos os parâmetros operacionais de alguns trabalhos correlacionados ao trabalho de Delves.

Quadro 8. Condições operacionais de alguns trabalhos correlacionados com técnica de Delves

Chama	Tubo de absorção				Copo de Delves	Amostra (μL)	Referência
	Material	Diâmetro /mm	Comprimento/mm	Diâmetro do orifício/mm	Material		
Ar-C ₂ H ₂	Ni	12,5	100	12,5	Ni	10	[4]
Ar-C ₂ H ₂	Alumina	10	100	-	Ni	50	[5]
Ar-C ₂ H ₂	Cerâmico	6 ou 14	-	-	Ni, cerâmico, carbono, aço	50	[6]
N ₂ O-C ₂ H ₂	Cerâmico	14	100	-	Ni, Mo, Ta, cerâmico, Zr, Pt-Rh	10	[7]
Ar-C ₂ H ₂	SiC	9,5	50	-	Mo	100	[8]

Outro sistema empregado para aprisionar átomos foi proposto por Watling em 1977 [9]. Nesta técnica, denominada de STAT, o tubo de absorção de quartzo contendo fendas na parte inferior e superior era posicionado sobre a cabeça de um queimador ar/acetileno. A fenda inferior era alinhada com a saída da chama proveniente do queimador, ao passo que a fenda superior era situada cerca de 120° da saída da chama. Incrementos na detectabilidade foram obtidos devido o aumento do tempo de residência e o longo caminho ótico. O sistema proposto por Watling foi empregado na determinação de elementos voláteis (arsênio, antimônio, selênio e mercúrio), obtendo-se um aumento de detectabilidade de 4 a 10 vezes em relação a FAAS.

As técnicas de aprisionamento de átomos via tubo de absorção são importantes estratégias no tocante ao aumento da detectabilidade da FAAS. Entretanto, outra modalidade, conhecida como WCAT, também tem apresentado resultados otimistas. Nesta técnica, conforme já mencionado em parágrafos anteriores, um tubo de quartzo, constantemente refrigerado com água, é posicionado sobre o queimador onde a amostra é introduzida via nebulizador convencional. A superfície do tubo refrigerado permite que os átomos gasosos produzidos na chama sejam aprisionados *in situ* sobre a superfície. Após um determinado tempo de condensação, também chamado de tempo de concentração, o fluxo da água é interrompido, permitindo um rápido aquecimento do tubo e, conseqüentemente, a liberação dos átomos. Esta técnica foi primeiramente demonstrada por Lau *et al.* [10] e tem sido estudada com detalhes na averiguação dos fenômenos envolvidos no aprisionamento dos átomos, natureza da chama, interferentes, bem como na determinação de arsênio, cádmio, chumbo, cobre, selênio e zinco [11-13].

Atento às vantagens da técnica STAT, bem como da técnica de aprisionamento *in situ* WCAT, Turner e Roberts, em 1996, propuseram uma técnica híbrida conhecida por STWCAT [14]. Neste trabalho, os autores determinaram cádmio e chumbo em água de rio e esgoto obtendo aumentos consideráveis na detectabilidade e precisão em relação às técnicas correspondentes (STAT e WCAT). Na Figura 36 é mostrado o arranjo do tubo de sílica fundida dentro do tubo de quartzo, o qual caracteriza a técnica STWCAT.

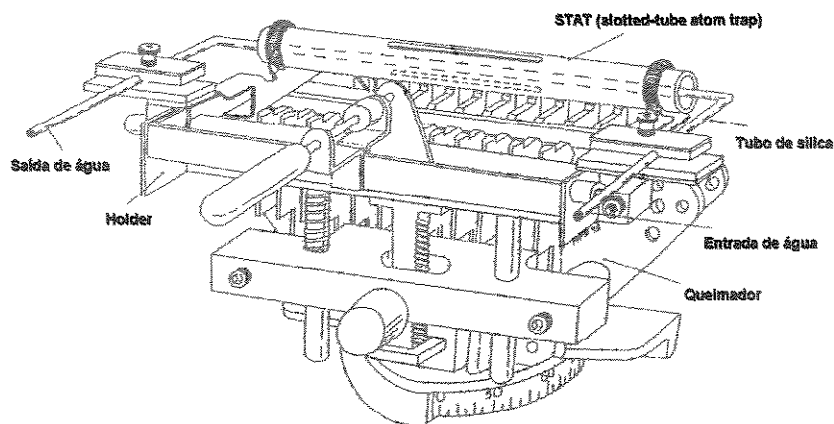


Figura 36. Sistema original da técnica STWCAT

Um trabalho interessante desenvolvido por Ertas *et al.* em 2002 avalia o desempenho das técnicas STAT, WCAT e STWCAT, empregando tubos de sílica fundida, para a determinação de cádmio e chumbo em efluentes aquosos [15]. Nestas técnicas, os autores investigaram o comportamento da liberação dos analitos retidos nos tubos de sílica em função da adição de solventes orgânicos (acetonitrila, acetona, metil-etil-cetona, isobutil-metil-cetona, iso-octano e hexano) à chama bem como pela alteração da composição dos gases. Além disso, na STWCAT o tubo de resfriamento foi posicionado entre a cabeça do queimador e o tubo de sílica a fim de não obstruir parcialmente a passagem da radiação (Figura 37). Os resultados mostraram que por um período de aspiração da amostra de 2 minutos, a melhor detectabilidade foi obtida para a técnica STAT quando se empregou a aspiração com o solvente isobutil-metil-cetona. Foram alcançados respectivos ganhos de 137 e 90 vezes na detectabilidade para cádmio e chumbo em relação à FAAS.

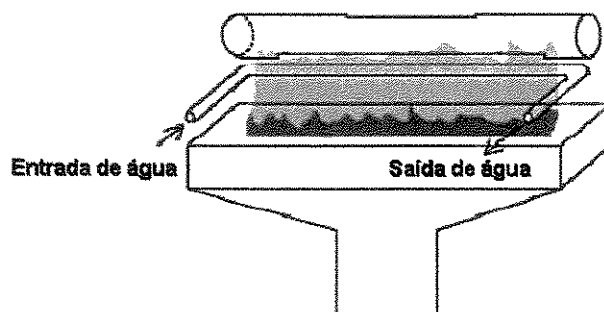


Figura 37. Representação da técnica STWCAT com modificações

Nos estudos envolvendo tubos de absorção, comumente utiliza-se materiais à base de sílica fundida, quartzo e níquel. Alvarado e Jaffé, em 1998, foram os primeiros pesquisadores a avaliarem o desempenho de diferentes tipos e tamanhos de tubos de grafite (carbono vítreo e grafite pirolítico) aquecidos pela chama [16]. O sistema empregado no referido trabalho é demonstrado na Figura 38.

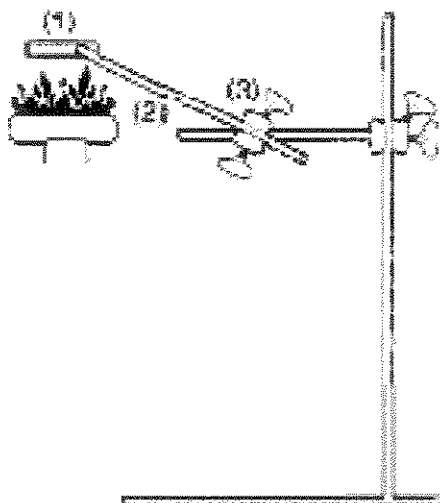


Figura 38. Representação da técnica do tubo de grafite sobre a chama. (1) tubo de grafite e (2) e (3) suportes

Neste sistema, as amostras eram preparadas na forma de suspensões (300 mg em 100 mL de água), e posteriormente filtradas. Uma pequena fração da amostra retida no filtro era seca, e então introduzida dentro do tubo de grafite o qual era posteriormente levado a uma chama ar/acetileno. Neste sistema, os autores determinaram chumbo em amostras de sedimento.

Os trabalhos descritos até o presente momento, à exceção da técnica de Delves e o trabalho de Alvarado e Jaffé, se restringem em melhorar a detectabilidade da FAAS apenas com base no aumento do tempo de residência dos átomos no caminho ótico, não estando estritamente interessados no aumento da eficiência do transporte da amostra. Como este parâmetro é de fundamental importância na avaliação da detectabilidade da FAAS (apenas 10% da amostra é transportada até a chama) estratégias que adotem o emprego de tubo de absorção sobre a chama em associação com dispositivos que garantam a introdução completa da amostra no tubo se figuram como alternativas poderosas para elevar a detectabilidade da FAAS.

Este tipo de estratégia foi recentemente demonstrada nos trabalhos desenvolvidos por Gáspár e Berndt [17, 18] que propuseram a introdução completa da amostra para o interior de um tubo de níquel aquecido por uma chama ar/acetileno. Nestes trabalhos foram desenvolvidas duas modalidades de técnicas, sendo a primeira denominada de BIFF-AAS (Figura 39) e a segunda de TS-FF-AAS (Figura 40).

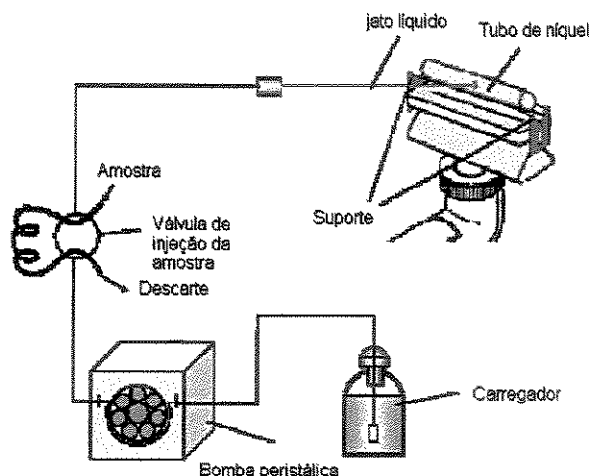


Figura 39. Representação da técnica BIFF-AAS

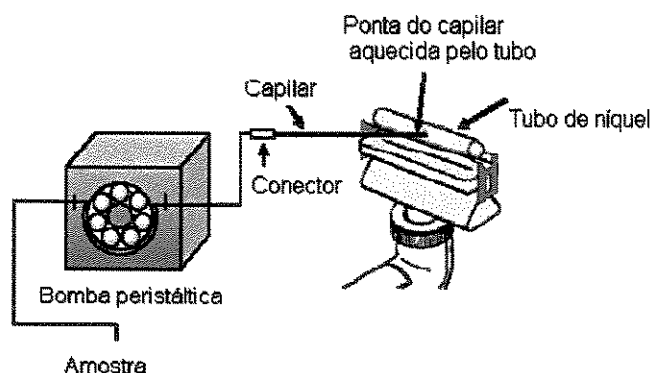


Figura 40. Representação da técnica TS-FF-AAS

Na técnica BIFF-AAS, a amostra líquida é transportada através de um fino jato para o interior do forno. A vaporização do jato líquido ocorre imediatamente após o impacto com a parede interna do forno, fenômeno este denominado pelos autores de vaporização por impacto. Esta técnica envolve a introdução completa da amostra e um considerável aumento no tempo de residência dos átomos na chama, cerca de 50 ms. Devido a estes fatores, a sensibilidade do FAAS foi aumentada consideravelmente para 17 elementos.

Em TS-FF-AAS, um capilar metálico permite a introdução completa da amostra na forma de um spray térmico (do inglês *thermospray*) para dentro de um tubo de níquel aquecido por uma chama ar/acetileno. O spray térmico gerado é resultado do aquecimento do capilar pela chama e do simples contato do capilar com o tubo de níquel aquecido. O tempo de residência dos analitos no caminho ótico obtido pela TS-FF-AAS é de 150 ms, ou seja, 3 vezes superior ao obtido na técnica BIFF-AAS, o que confere uma melhor detectabilidade. A introdução completa da amostra e o aumento do tempo de residência dos átomos no volume de absorção proporcionaram melhoras nos limites de detecção de 14 a 67 vezes para as cinco espécies estudadas (Cd, Cu, Ti, Pb e Hg).

É importante lembrar que, apesar do ineditismo da técnica TS-FF-AAS, o primeiro trabalho ao utilizar o princípio do spray térmico foi desenvolvido por Blakley *et al.* em 1978 [19] como uma interface entre a cromatografia líquida e a espectrometria de massas. No campo da espectrometria atômica, o spray térmico foi primeiramente empregado para a introdução de amostras em ICP OES e ICP-MS. O emprego do spray térmico nestas técnicas oferece um transporte mais eficiente das gotas e, conseqüentemente, têm-se um aumento em detectabilidade e diminuição dos limites de detecção [20]. O perfil de formação do spray térmico dentro de um capilar é demonstrado na Figura 41. Inicialmente, há um rápido aquecimento do capilar originando pequenas bolhas dentro do líquido. Ao atingir este estágio, a temperatura diminui gradativamente ao longo da extensão do capilar, já que a energia térmica do capilar é transferida para provocar o aumento do tamanho das bolhas. Quando as bolhas atingem um tamanho suficiente grande para formar o vapor, há um acréscimo abrupto da temperatura nesta parte do capilar e, como conseqüência, gera-se um aerossol [21].

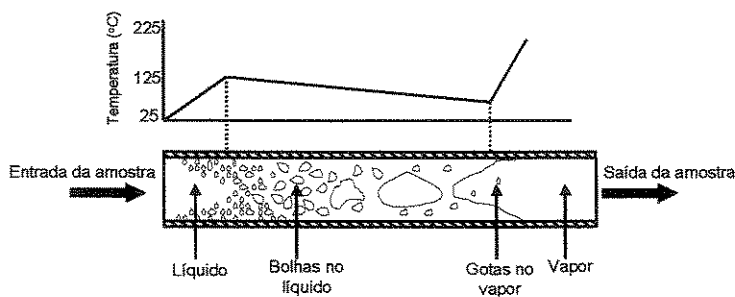


Figura 41. Perfil da temperatura e representação esquemática da formação do spray térmico

A ampliação das potencialidades da TS-FF-AAS para 17 elementos foi recentemente investigada por Davies e Berndt [22]. Neste trabalho, os autores empregaram diferentes tipos de capilares (cerâmico, Pt/Ir e aço inoxidável) onde o capilar que se mostrou mais adequado foi o cerâmico (Al_2O_3 99,7%). Os limites de detecção para os elementos estudados tiveram consideráveis reduções em relação à FAAS, conforme demonstrado no Quadro 9.

Quadro 9. Comparação dos limites de detecção (LD) para 17 elementos obtidos por TS-FF-AAS e FAAS

Elemento	TS-FF-AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ag	0,6	9
As	260	940
Au	14	74
Bi	16	250
Cd	0,3	34
Cu	4,2	14
Hg	68	1500
In	53	144
K	2,8	7
Pb	2,4	220
Pd	62	230
Rb	9	300
Sb	40	1600
Se	360	930
Te	18	290
Tl	3,8	120
Zn	0,2	9

Como pode ser observado no Quadro 9, os elementos que apresentaram ganhos mais acentuados na detectabilidade foram: Cd (113), Pb (92), Zn (45), Sb (40) Tl (31) e Hg (22). Cabe lembrar que, apesar dos resultados promissores obtidos pela TS-FF-AAS, apenas elementos voláteis e de média volatilidade são satisfatoriamente determinados

pela referida técnica, uma vez que a temperatura do forno aquecido pela chama é baixa (cerca de 1100 °C). Com isso, elementos passíveis de formarem óxidos refratários, tais como Cr, Co e Mo, não são determinados com êxito pela TS-FF-AAS.

Após os trabalhos pioneiros de Berndt e colaboradores [18, 22], poucos trabalhos têm sido reportados acerca da ampliação das potencialidades desta técnica. Pereira-Filho *et al.* [23] utilizaram a TS-FF-AAS para determinar Cd, Cu e Pb em amostras biológicas, com a introdução de amostras na forma de suspensões por meio de um capilar cerâmico. Os autores mostraram que é possível efetuar, simultaneamente, a decomposição da amostra e a determinação de metais empregando amostras em suspensão. Pereira *et al.* [24] desenvolveram métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em fulereno empregando sistemas de análises em fluxo acoplados à TS-FF-AAS. Os sistemas concentradores operados com volumes de concentração de 1,5 mL possibilitaram elevar a detectabilidade da TS-FF-AAS em 11 e 5 vezes para Cd e Pb, respectivamente. Outro recente trabalho que evidencia as potencialidades da TS-FF-AAS foi desenvolvido por Nascentes *et al.* [25]. Neste trabalho, amostras de suco de frutas e leite bovino foram inseridas no sistema após a um simples tratamento (diluição com água ou com adição de aminas terciárias). Nestas amostras foram determinados os elementos cobre e zinco.

Estes únicos três trabalhos acima citados evidenciam que a técnica TS-FF-AAS é ainda pouco explorada. Neste contexto, o acoplamento de sistemas de concentração em fase sólida com a TS-FF-AAS se mostra promissor no tocante à obtenção de métodos ainda mais sensíveis e com custos bastante reduzidos, se comparados com a técnica GFAAS. Ademais, estratégias desta natureza podem ampliar a aplicabilidade da técnica para outros elementos que exibem limites de detecção relativamente altos, tais como o Hg, Sb, Se e As.

2.2. Potencialidades e aplicações da espuma de poliuretano em Química Analítica

As espumas de poliuretano (EPU) são classificadas como materiais plásticos contendo cavidades internas produzidas por dióxido de carbono (CO₂) durante o processo de produção. Estes materiais são preparados pela reação de policondensação de isocianatos com polióis (glicóis, trióis, poliéteres ou poliésteres) [26]. Na Figura 42, é

representado um esquema geral da formação das espumas por meio da reação de diisocianato com poliól (representado por um composto hidroxilado).

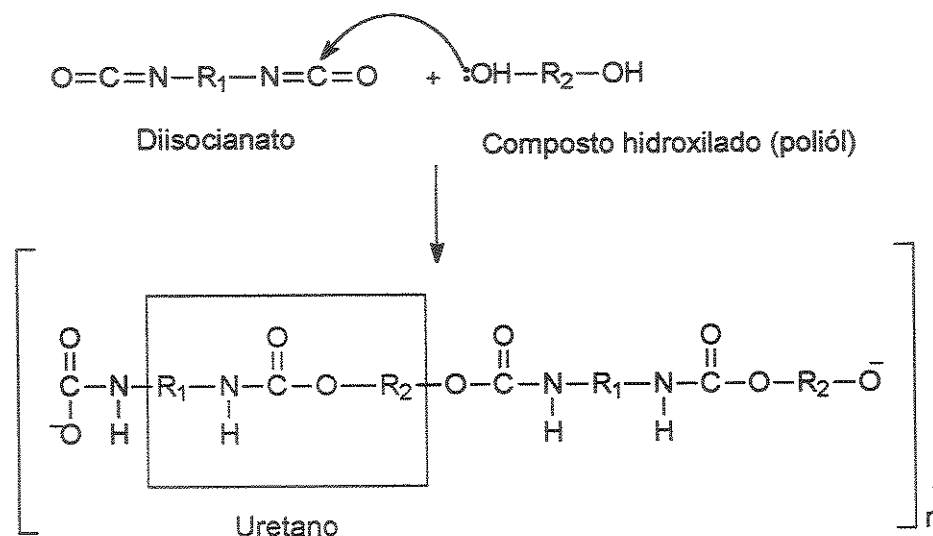


Figura 42. Representação geral da formação da espuma de poliuretano

Na indústria, as espumas de poliuretano são comumente produzidas pela reação de isômeros de tolueno diisocianato com poliésteres ou poliéteres de acordo as especificações do material (Figura 43).

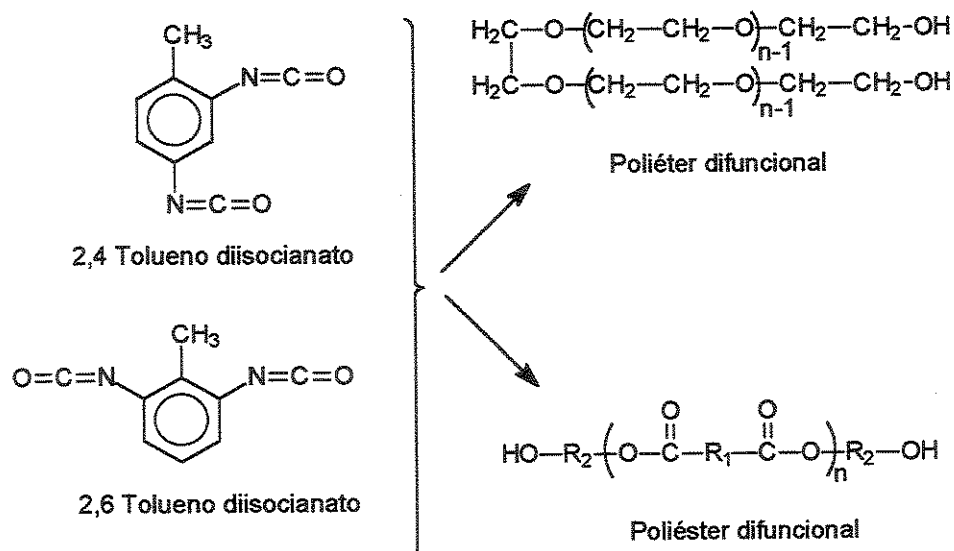


Figura 43. Compostos diisocianatos e polióis empregados no preparo das espumas de poliuretano

No preparo das espumas a base de poliéter, empregam-se polímeros com massas molares variando de 400 a 6000 daltons na presença dos isômeros 2,4 e 2,6-tolueno

diisocianato na proporção 65:35 ou 80:20. A reação se processa rapidamente na presença de água, catalisadores, estabilizadores e emulsificantes, liberando CO₂ e, conseqüentemente, formando as cavidades internas no polímero.

A formação de cavidades internas durante a polimerização do material é resultado da reação das moléculas de isocionato com água, originando o ácido carbâmico, que por sua vez, se decompõe em amina e CO_2 . Nesta mesma rota sintética, as moléculas de amina reagem com o excesso de isocianato produzindo uréia substituída. Uma das principais reações que leva a formação de ligações cruzadas no material polimérico ocorre entre a uréia e excesso de isocianato no meio reacional (Figura 44) [26].

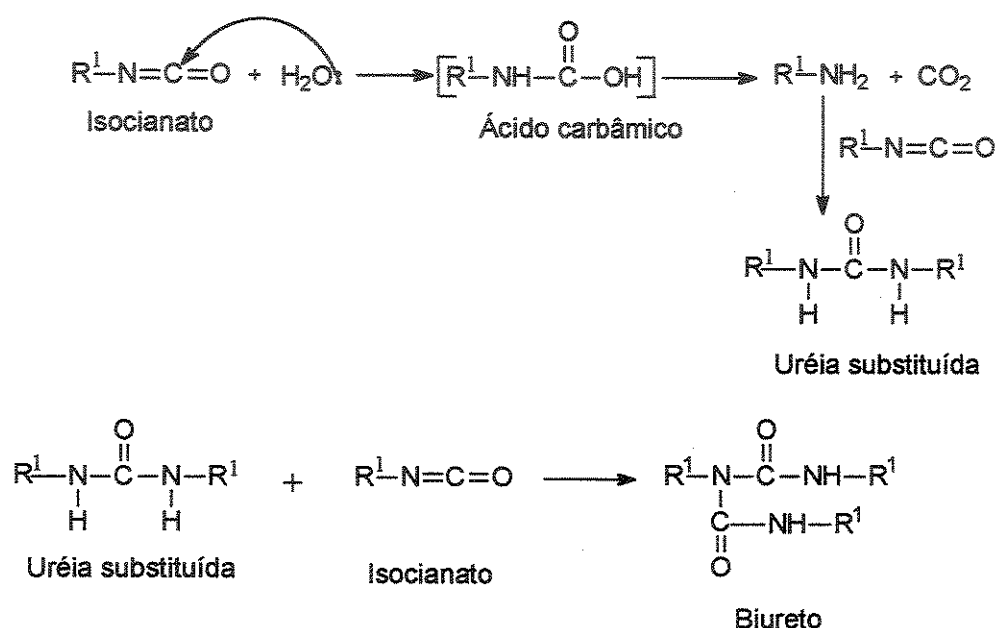


Figura 44. Origem das ligações cruzadas na EPU a partir da formação de biureto

A segunda possibilidade de formação das ligações cruzadas nas espumas ocorre mediante a reação entre as moléculas de isocianatos e compostos hidroxilados. A espécie uretano formada reage novamente com o isocianato resultando na formação do alofanato (Figura 45).

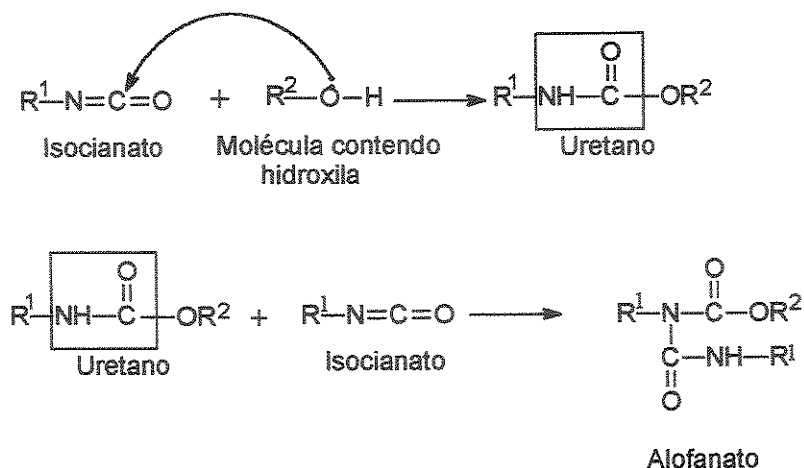


Figura 45. Origem das ligações cruzadas na EPU a partir da formação de alofanato

O grau de rigidez e flexibilidade das espumas de poliuretano depende do número de ligações cruzadas. Materiais que possuem baixo grau de ligação cruzada são considerados flexíveis, enquanto aqueles com alto grau de ligação cruzada são polímeros rígidos [26].

As espumas de poliuretano são consideradas estáveis térmica e quimicamente. Estudos realizados em banho de aquecimento indicaram que a degradação do polímero ocorre em temperaturas variando de 180 a 220 °C. Em meio ácido, elas suportam concentrações de até 6 e 2 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e sulfúrico, respectivamente, enquanto que, em condições alcalinas, suportam concentrações de amônia e hidróxido até 2 mol L⁻¹. Além disso, solventes orgânicos como acetona, álcoois, benzeno, clorofórmio, hexano, isobutil-metil-cetona, entre outros, podem ser utilizados sem que ocorra a degradação ou solubilização do polímero. As espumas preparadas a partir de poliésteres são mais susceptíveis de sofrerem hidrólise em meio ácido e alcalino que aquelas à base de poliéteres [27].

A aplicação da EPU flexível (à base de poliéter) em Química Analítica foi proposta inicialmente como um extrator sólido em procedimentos de separação/concentração por Bowen [28] em 1970. Moléculas livres com alta polarizabilidade, i.e, compostos aromáticos neutros, complexos ditizonatos e ânions univalentes tais como $AuCl_4^-$, $TiCl_4^-$, $FeCl_4^-$ ou divalentes como o complexo $Co(SCN)_4^{2-}$ são retidos na superfície do polímero por forças fracas (forças de van der Waals) ou por forças mais fortes (forças eletrostáticas). Além disso, a EPU pode reter compostos orgânicos tais como, hidrocarbonetos aromáticos,

ésteres, inseticidas, corantes e outros. Como regra geral, as espumas preparadas a partir de poliéteres possuem maior afinidade pelas espécies químicas acima mencionadas do que as espumas baseadas em poliésteres [27].

A possibilidade do uso da EPU em estudos de adsorção sem qualquer tipo de tratamento químico fez com que vários trabalhos fossem desenvolvidos no campo da espectrometria atômica, e associados a etapas prévias de concentração em fluxo. Desta forma, para efetuar a concentração de metais em EPU é necessário, primeiramente, garantir a formação de um complexo neutro ou de um complexo aniônico.

Comumente, os agentes complexantes mais utilizados em concentração em fluxo contendo um adsorvente hidrofóbico como a EPU são os ditiocarbamatos como o dietilditiocarbamato (DDC), dietilditiocarbamato de amônio (DDTC), amônio pirrolidina ditiocarbamato (APDC), os ditiofosfatos como o dietilditiofosfato de amônio (DDTP), a 8-hidroxiquinolina e a 1,10-fenantrolina [29-33]. Quando esta estratégia é adotada, o complexo pré-concentrado pode ser eluído por meio de solventes orgânicos tais como, metanol, etanol, cetona, metil-isobutil-cetona entre outros.

Uma interessante característica da EPU refere-se à possibilidade de impregnar ou modificar sua superfície com um complexante conferindo maior grau de especificidade. Neste caso, a EPU é utilizada como um suporte sólido e não como um adsorvente. A concentração do analito é realizada após a percolação da amostra pela coluna onde há a formação de um complexo. Na etapa de eluição, utiliza-se uma solução de um ácido forte com intuito de desestabilizar o complexo formado, liberando o analito da coluna. A imobilização de complexantes em EPU tem sido executada com os seguintes reagentes: dimetilglioxima, 2-(1-piridilazo)-2-naftol (PAN), ditizona, hexametileno-ditiocarbamato (HMDC), 2-(2-benzotiazolilazo)-2-*p*-cresol (TAC), 2-[2'-(6-metil-benzotiazolilazo)]-4-bromofenol (Me-BTA-Br) e 2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol (TAM) [27, 34-37].

A versatilidade da EPU reside no fato de poder ser utilizada como suporte sólido de reagentes orgânicos ou como um adsorvente, aliada ao seu baixo custo e estabilidade química, a torna na atualidade um dos materiais sintéticos mais empregados em sistemas de concentração em fluxo de espécies metálicas. O Quadro 10 mostra algumas aplicações analíticas mais recentes da espuma de poliuretano.

Quadro 10. Aplicações da espuma de poliuretano com diferentes complexantes na concentração de metais

Complexantes	Metal	Amostras	Técnica	Referência
dietilditiofosfato de amônio (DDTP)	Pb	Amostras de água de rio e hemodiálise	FAAS	[30]
amônio pirrolidina ditiocarbamato (APDC)	Cu, Cr (VI) e Pb	Amostras de água e biológicas	FAAS	[31]
2-(2-tiazolilazo)- <i>p</i> -cresol (TAC)	Co	Amostras de água	FAAS	[35]
4-(2- piridilazo) resorcinol (PAR)	Zn	Amostras biológicas	UV-Vis	[38]
2-(2-benzotiazoliazó) -2- <i>p</i> -cresol (BTAC)	Cd	Amostras biológicas	FAAS	[39]
SCN ⁻	Zn	Amostras de água e biológicas	FAAS	[40]
2-(2-benzotiazoliazó) -2- <i>p</i> -cresol (BTAC)	Pb	Amostras de peixes marinhos e vinhos	FAAS	[41, 42]

2.3. Características e aplicações analíticas do DDTP

O sal O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP), indicado na Figura 46, pertence à família dos complexantes dialquilditiofosfatos. Em comparação aos complexantes dialquilditiocarbamatos, os dialquilditiofosfatos são, em geral, menos passíveis de sofrerem hidrólise em meio acentuadamente ácido.

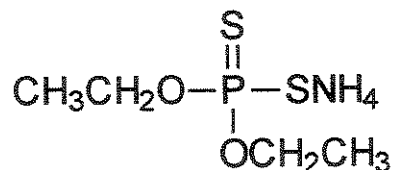


Figura 46. Fórmula estrutural do O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP)

A presença de átomos de enxofre na molécula dos complexantes dialquiofosfatos, os quais atuam como base mole, faz com que estes referidos complexantes sejam mais seletivos que aqueles que contenham átomos de nitrogênio e oxigênio como o 2-(1-piridilazo)-2- naftol (PAN) e o 2-(4-piridilazo)-resorcinol (PAR). Assim sendo, metais que apresentam características de ácidos moles tais como, Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II), são eficientemente separados de soluções contendo metais alcalinos e alcalinos

terrosos pelos complexantes dialquildietiofosfatos [43]. Esta característica também explica a estabilidade destes complexantes em meio ácido, uma vez que os íons H^+ , por serem ácidos duros, interagem fracamente com os átomos de enxofre da molécula. O sal O,O-dietilditiofosfato de amônio foi inicialmente estudado na década de 60 por Bode e Arnswald [44] que demonstraram que o referido ligante, além de não formar complexos com metais alcalinos e alcalinos terrosos, também não reage com os elementos Al, Cr, Fe (II), Ga, Ge (IV), Ir, Se (VI), Ti, Ta, Ti, V, W e Zr. Além de ser um complexante relativamente seletivo, a formação de complexos estáveis em meio ácido traz uma vantagem nas análises de amostras ácidas que passam por processos de decomposição, não requerendo o ajuste do pH com soluções alcalinas ou tampões ao meio, o que, na maioria dos casos, se consistiu como uma fonte de contaminação da amostra.

O emprego de DDTP tem sido executado com êxito em métodos de extração/concentração utilizando sistemas em fluxo acoplados a espectrômetro de absorção atômica, bem como em métodos envolvendo extração por ponto nuvem. O Quadro 11 reúne alguns trabalhos envolvendo a aplicação do DDTP em métodos de concentração.

Quadro 11. Aplicações do DDTP em métodos de concentração de metais em fase sólida e por ponto nuvem

Modalidade de concentração	Metal	Amostras	Técnica	Referência
Fase sólida (reator enovelado de PTFE)	Bi	Amostras de água de rio, biológicas e sedimento	GFAAS	[45]
Ponto nuvem	Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb e Se	Amostras de água	ICP-MS	[46]
Fase sólida (C_{18} , carvão ativado e EPU)	Pb	Amostras de água de rio e hemodiálise	FAAS	[47]
Fase sólida (reator enovelado de PTFE)	Cd e Pb	Amostras de sangue	GFAAS	[48]
Fase sólida (C_{18})	Cd, Cu e Pb	Amostras de água potável e materiais biológicos	FAAS	[49]
Ponto nuvem	Cd e Pb	Amostras de cabelo humano	FAAS	[50]
Ponto nuvem	Cu	Amostra de água potável, de chuva, soro e cabelo humano	FAAS	[51]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Para a execução dos experimentos relatados neste segundo capítulo, foram empregados os seguintes equipamentos e acessórios:

- ✓ Tubo de níquel (99% de Ni) (J. & J. Ethen, 52070 Aachen, Alemanha) empregado como atomizador (10 x 1 cm) contendo 6 furos de 2,5 mm em sua parte inferior;
- ✓ Suporte metálico posicionado sobre a cabeça do queimador para fixar o tubo de níquel;
- ✓ Capilar cerâmico (99,7% de Al_2O_3) com dimensão de 10 cm de comprimento, 0,5 mm de diâmetro interno e 2,0 mm de diâmetro externo (Friatec, Mannheim, Alemanha);
- ✓ Mini-coluna de polietileno utilizada para acomodar a espuma de poliuretano;
- ✓ Forno de microondas para laboratório, Provector Analítica, modelo DGT100 Plus (Campinas, Brasil) com potência nominal de 1200 W e frequência de 2450 MHz;

Os demais equipamentos e acessórios empregados foram os mesmos descritos na parte experimental do primeiro capítulo.

3.2. Padrões, reagentes e amostras

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste capítulo da Tese possuem as mesmas especificações que aqueles descritos no capítulo antecessor. Os reagentes, soluções e ácidos empregados estão descritos abaixo:

- ✓ Ácido nítrico concentrado (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Soluções estoque de Cd e Pb (Titrisol) concentração 1000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- ✓ Solução de HCl 10 % (v/v) empregada para o ajuste do pH das soluções;
- ✓ Solução de etanol 80 % (v/v) (J.T. Baker, Phillipsburg, EUA);
- ✓ Sal O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP) (Aldrich, Milwaukee, EUA);

- ✓ Espuma de poliuretano do tipo poliéter marca ATOL (Salvador, Brasil). Antes de seu uso, a espuma foi triturada com água em liquidificador (Walita, São Paulo) e posteriormente lavada com solução de HCl 6 mol L⁻¹ [40]. Este procedimento foi adotado para prevenir qualquer contaminação das amostras com metais presentes na espuma. Após esta etapa, a espuma foi seca em estufa a 60°C até peso constante. Na Figura 47, é apresentada uma foto ampliada da EPU submetida ao tratamento descrito.

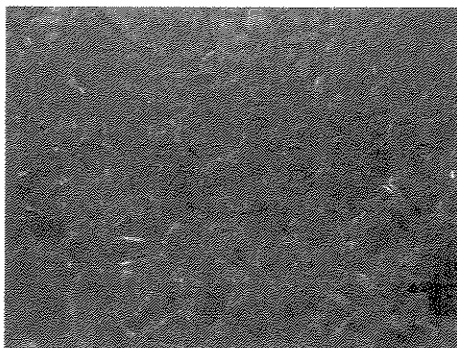


Figura 47. Fotografia da espuma de poliuretano (16 vezes de aumento) submetida ao processo de limpeza

Nos testes de exatidão dos métodos foram empregadas as seguintes amostras:

- ✓ Água mineral de origem nacional (*Levíssima* e *Minalba*);
- ✓ Água de lagoa (obtida no campus da Unicamp);
- ✓ Soro fisiológico contendo 0,9 % (m/v) de NaCl (*Farmais*);
- ✓ Solução intravenosa contendo respectivamente 0,860, 0,030 e 0,033 % (m/v) de NaCl, KCl e CaCl₂.2H₂O (*Ringer*);
- ✓ Amostras certificadas de rim de porco CRM186 e graminea de centeio CRM281, além de folhas de faia RM100, como material de referência (BCR - Community Bureau of Reference, Bruxelas, Bélgica)

3.3.Métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) em sistemas de análises em fluxo

O diagrama do sistema em fluxo de concentração de Cd (II) e Pb (II) é apresentado na Figura 48. Na configuração do sistema em fluxo adotado, foi dada ênfase a um baixo consumo da amostra durante cada ciclo de concentração visando, com isso, preservar as

características da TS-FF-AAS no que tange ao consumo de amostra. Os sinais analíticos foram registrados como altura do pico dada pela absorbância máxima.

O procedimento consiste, inicialmente, da inserção da amostra na alça de amostragem com capacidade para 2,0 mL (Figura 48a). Em seguida, alterando a parte central do injetor (Figura 48b), o volume da amostra é deslocado pelo complexante DDTP permitindo a formação do complexo Cd-DDTP ou Pb-DDTP e, conseqüentemente, a adsorção destes na EPU. Posterior à concentração, a parte central do injetor é novamente comutada para a posição de amostragem (Figura 48a), permitindo a eluição do complexo com etanol 80 % (v/v). Neste sistema, estudou-se o efeito das variáveis químicas incluindo o pH de complexação (0,5-7,0) e a concentração do DDTP [0,05-1,0% (m/v)], bem como as variáveis de fluxo, vazão de concentração ($1,0-5,5 \text{ mL min}^{-1}$) e eluição ($0,5-1,4 \text{ mL min}^{-1}$). Além disso, foi avaliado o efeito da massa do adsorvente EPU (20-60 mg) no sinal analítico. Durante todo o tempo de análise o sistema de nebulização do FAAS foi resfriado continuamente com água destilada/desionizada a fim de evitar super aquecimento na câmara de nebulização.

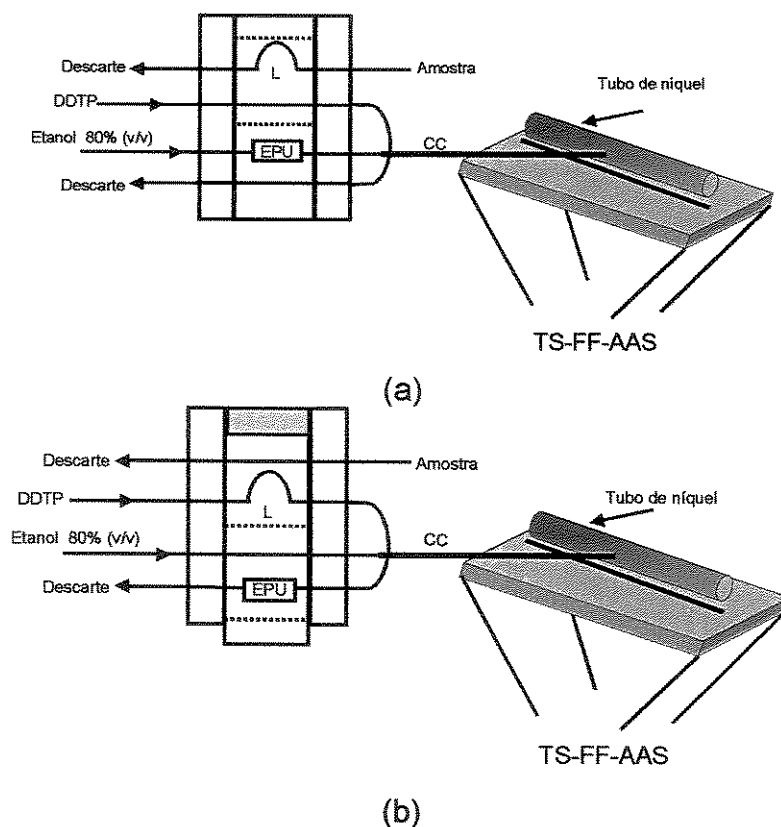


Figura 48. Diagrama esquemático do sistema de concentração em linha de Cd-DDTP ou Pb-DDTP em EPU com detecção por TS-FF-AAS. (a) etapa de amostragem e eluição e (b) etapa de concentração. L = alça de amostragem, CC = capilar cerâmico de Al_2O_3

3.4.Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão dos métodos

As amostras de água de lagoa, filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 μ m) sob vácuo, foram enriquecidas com Cd (II) e Pb (II), seguido do ajuste do pH com solução de HCl 10% (v/v). Posteriormente, elas foram estocadas em frascos de polietileno para a análise. Com respeito às amostras de água mineral, soro fisiológico e solução intravenosa, estas foram apenas enriquecidas com Cd (II) e Pb (II) com posterior ajuste do pH. Para todas as amostras analisadas procedeu-se o enriquecimento com 1 e 2 μ g L⁻¹ para Cd (II) e 15 e 30 μ g L⁻¹ para Pb (II).

As amostras biológicas utilizadas nos testes de exatidão foram decompostas em fornos de microondas, cujo programa de aquecimento adotado foi idêntico àquele mostrado na seção anexos no capítulo anterior. Foram empregadas amostras certificadas de rim de porco (CRM186) e graminea de centeio (CRM281) além do material de referência folhas de faia (RM100).

Porções de rim de porco (250 mg) (para Cd) e graminea de centeio (350 e 250 mg) (para Cd e Pb, respectivamente) foram decompostas com 10 mL de HNO₃ concentrado. Após a decomposição, as soluções resultantes foram aquecidas em chapa de aquecimento até quase a secura. Em seguida, as soluções oriundas das amostras de rim de porco e graminea de centeio foram, respectivamente, transferidas para balões volumétricos de 50 mL e 25 mL e os volumes aferidos com água destilada/desionizada. As amostras de folhas de faia (250 mg) utilizadas no teste de exatidão do método para o Pb (II) foram decompostas de maneira similar ao procedimento efetuado para o Cd (II). Neste caso, foram empregados, para a decomposição, 10 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de H₂O₂ 30 % (v/v), sendo o volume final da solução completado com água destilada/desionizada para balões volumétricos de 50 mL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização dos métodos de concentração

A otimização do sistema de concentração foi conduzida com soluções de Cd (II) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e de Pb (II) $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Primeiramente, foi investigado o efeito do pH da amostra na eficiência de complexação dos metais com o DDTP. Estes experimentos foram realizados com as seguintes variáveis fixadas: vazões de concentração e eluição em 2,0 e 0,5 mL min^{-1} , respectivamente, concentração de DDTP 0,5 % (m/v) e 20 mg de EPU.

Como pode ser observado na Figura 49, a complexação dos íons Cd (II) com DDTP ocorre predominantemente em regiões de maior acidez, mesmo naquelas acentuadamente mais ácidas (pH 0,5). Este comportamento sugere que a alta estabilidade do complexo Cd-DDTP mesmo em pH 0,5 prevalece sobre o efeito da protonação dos átomos de enxofre presentes na molécula de DDTP. Em valores de pH acima de 3,0, há uma diminuição do sinal analítico, cujo comportamento também tem sido verificado em trabalhos similares [52]. A explicação para o efeito do pH da amostra no sinal analítico talvez esteja associada ao comportamento distinto da espuma e do complexo em diferentes valores de pH. Em meio ácido, a superfície da espuma fica parcialmente protonada (basicamente os átomos de nitrogênio e oxigênio da espuma) [53], enquanto que os íons H^+ , nas condições experimentais, não interferem pronunciadamente na complexação dos íons Cd (II), uma vez que são considerados ácidos duros. Neste ponto, o complexo Cd-DDTP, que é bastante polarizável, é retido na espuma por meio de atração eletrostática. Em valores superiores de pH ($\text{pH} > 3$), a superfície da espuma fica menos carregada positivamente e, ainda, com a diminuição da força iônica do meio, os átomos de enxofre da molécula DDTP ficam hidratados com moléculas de água (podendo ocorrer formação de ligação de hidrogênio com os átomos de enxofre) [54, 55], diminuindo, desta forma, a fração de complexos Cd-DDTP formados.

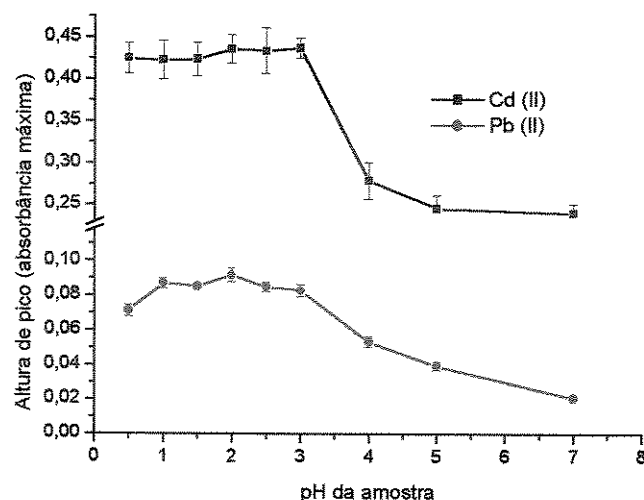


Figura 49. Influência do pH da amostra sobre o sinal analítico

No tocante ao efeito do pH no comportamento dos sinais analíticos para Pb (II), constatou-se um aumento de 22,2 % no sinal analítico quando o pH foi alterado de 0,5 para 2,0. Neste caso, a protonação dos átomos de enxofre supera a estabilidade do complexo Pb-DDTP em pH 0,5, sugerindo que os complexos Cd-DDTP são mais estáveis em meios mais ácidos que os complexos Pb-DDTP. Em valores de pH acima de 3,0, os decréscimos nos sinais são atribuídos às mesmas considerações efetuadas para os íons Cd (II). Assim sendo, de acordo com os resultados obtidos, fixou-se para ambos os metais o pH em 2,0 nos estudos posteriores.

As concentrações de DDTP foram investigadas dentro da faixa de 0,05 a 1,0 % (m/v) (Figura 50), de acordo com a literatura [56]. Em concentrações menores [abaixo de 0,5% (m/v)], nota-se que a quantidade de DDTP é insuficiente para complexar quantitativamente os íons Cd (II) ou Pb (II) presentes em 2,0 mL da amostra resultando numa menor quantidade dos complexos Cd-DDTP e Pb-DDTP adsorvidos na espuma de poliuretano. Em contrapartida, em concentrações acima de 0,5 % (m/v), o sinal analítico diminui face à competição pelos sítios da espuma entre o excesso de moléculas de DDTP com os próprios complexos formados [47]. Além disso, em concentrações elevadas de DDTP há a formação de complexos carregados negativamente (ML_2^- ou ML_3^-), os quais apresentam menor eficiência de adsorção na EPU, que os correspondentes complexos

Cd-DDTP ou Pb-DDTP [46]. Frente a estes resultados, adotou-se, para ambos os metais, a concentração de 0,5 % (m/v) de DDTP durante os estudos subseqüentes.

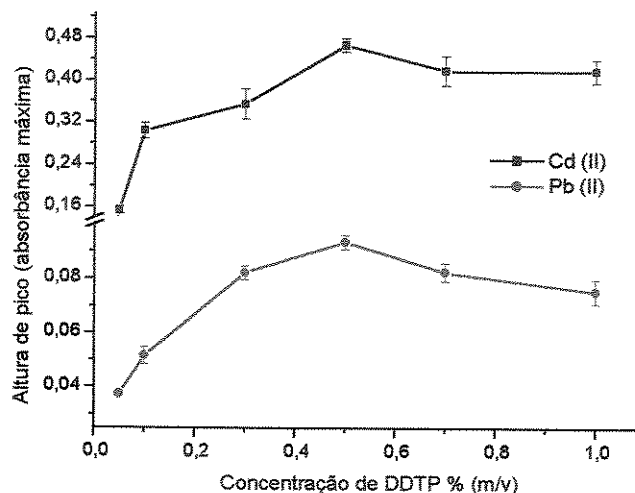


Figura 50. Influência da concentração de DDTP % (m/v) sobre o sinal analítico

O efeito da vazão de concentração no sinal analítico foi investigado dentro da faixa de 1,0 a 5,5 mL min⁻¹ (Figura 51).

Os resultados obtidos para Cd (II), demonstram que a absorbância máxima obtida na vazão de 1,0 mL min⁻¹ e 5,5 mL min⁻¹ é praticamente a mesma (diferença de 4,62%), implicando que ambos os fatores eficiência de complexação e cinética de adsorção estão envolvidos no sistema. O decréscimo do sinal na vazão 1,0 mL min⁻¹ é atribuído à reduzida eficiência de complexação em função do lento deslocamento da amostra pelo complexante DDTP. Já na vazão mais elevada (5,5 mL min⁻¹), o deslocamento da amostra pelo carregador DDTP é mais efetivo; porém, a rápida passagem do complexo Cd-DDTP pela espuma limita sua transferência para a fase sólida devido a problemas de natureza cinética. Em relação ao Pb (II), a mudança da vazão de concentração de 1,0 para 5,5 mL min⁻¹ resultou numa queda mais acentuada na resposta (cerca de 35,2%), conforme é mostrado na Figura 51. Esta queda bastante significativa sugere que o efeito cinético da adsorção do complexo Pb-DDTP é mais pronunciado que a eficiência de complexação. Com isso, mesmo na vazão de 1,0 mL min⁻¹, onde a eficiência de complexação é reduzida, há um maior sinal analítico, justificando que a cinética de adsorção do complexo Pb-DDTP é mais lenta que do complexo Cd-DDTP. A dependência da vazão de

concentração de complexos Pb-DDTP em EPU tem sido relatada em trabalhos correlatos [47]. É importante considerar ainda que, mesmo na vazão de concentração maior ($5,5 \text{ mL min}^{-1}$), onde o efeito cinético de adsorção deprecia o sinal analítico, há uma pronunciada eficiência de complexação de Cd (II) e Pb (II) com o DDTP, cujo resultado está associado com a rápida formação destes referidos complexos. Isto significa que não é necessário incluir uma bobina reacional entre a mini-coluna e o percurso analítico da amostra pois, além de não influenciar na resposta analítica, ocasionaria um aumento no tempo de concentração.

Ainda analisando a Figura 51, verifica-se que a vazão de concentração está intimamente associada ao tempo de concentração. Nas vazões $1,0$ e $5,5 \text{ mL min}^{-1}$, 4 e 1 minutos são, respectivamente, os tempos necessários para que ambos os complexos, Cd-DDTP e Pb-DDTP, percolem pela mini-coluna. Nestas circunstâncias, vazões mais elevadas conferem ao método um tempo de análise reduzido, no entanto, com um consumo elevado do complexante DDTP. Assim sendo, estabelecendo um compromisso entre frequência analítica e consumo do complexante, além de detectabilidade (ganho de 9,7% em relação à vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$) adotou-se a vazão de concentração de $2,4 \text{ mL min}^{-1}$ no método proposto para Cd (II). Para o Pb (II), apesar dos maiores sinais analíticos serem obtidos na vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ (ganho de 10,3% em relação à vazão de $2,4 \text{ mL min}^{-1}$) decidiu-se empregar a vazão de $2,4 \text{ mL min}^{-1}$, em decorrência da maior frequência analítica e menor consumo de acetileno.

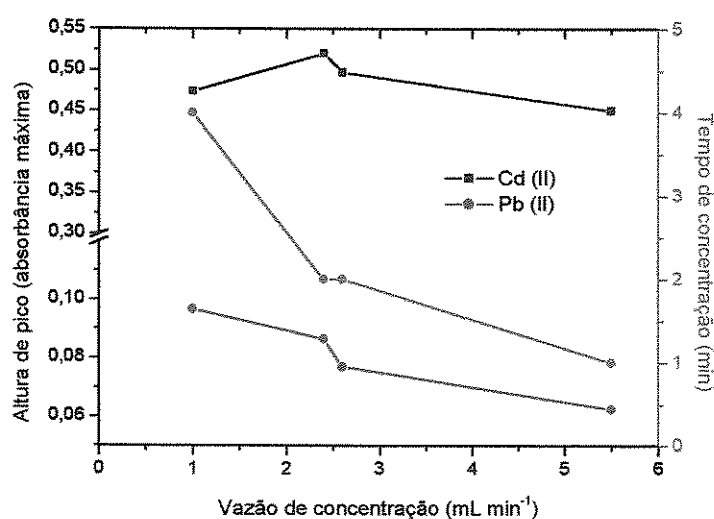


Figura 51. Influência da vazão de concentração sobre o sinal analítico

Nos estudos dedicados ao efeito da vazão de eluição no sistema, poderiam ser testados como eluentes alguns solventes orgânicos, tais como: metanol, acetona e metil-isobutil-cetona. Entretanto, adotou-se, neste trabalho, o etanol em função de seu baixo caráter tóxico e por ter sido eficientemente utilizado como eluente de complexos metálicos com DDTP adsorvidos em sílica modificada (C_{18}), EPU e carvão ativado [47]. Adicionalmente, foi adotada uma solução de etanol 80 % (v/v) a fim de reduzir a incidência de chamas intensas nas extremidades do tubo de níquel, as quais podem diminuir a precisão das medidas.

Na Figura 52 é apresentado o comportamento do sinal analítico em função da vazão de eluição ($0,5$ a $1,4 \text{ mL min}^{-1}$) empregando etanol 80% (v/v) como eluente.

O melhor resultado foi obtido na vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Em $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, a lenta eluição dos complexos Cd-DDTP ou Pb-DDTP (ca 150 segundos) provoca alargamento do sinal e, como consequência, uma diminuição da resposta analítica, já que a mesma é registrada como altura de pico. Já em valores superiores ($1,4 \text{ mL min}^{-1}$), a rápida eluição não é compatível com a reduzida cinética de dessorção dos complexos. Estes resultados também foram constatados por Da Silva *et al.* [30] e Fang *et al.* [57] utilizando métodos de concentração de Pb-DDTP em EPU e Cd-DDC em sílica modificada (C_{18}). O decréscimo do sinal em altas vazões de eluição pode ainda ser atribuído a um inconveniente da TS-FF-AAS, onde a formação de gotas maiores dentro do tubo diminui a eficiência do spray térmico [22].

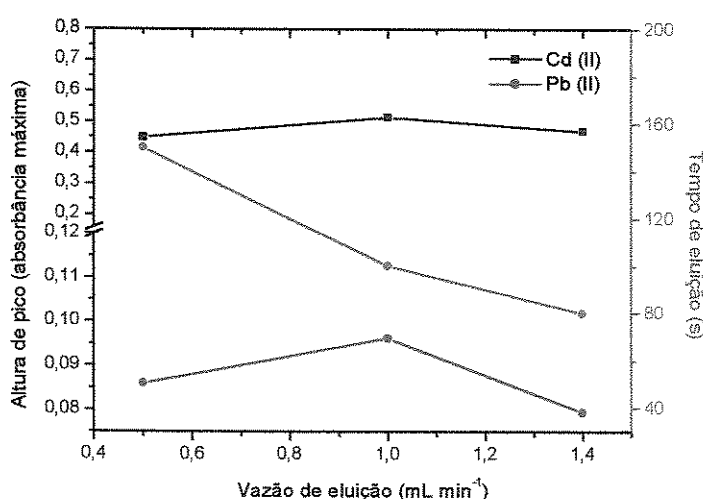


Figura 52. Influência da vazão de eluição sobre o sinal analítico

A quantidade da EPU colocada na mini-coluna foi avaliada de 20 a 60 mg apenas para o método de concentração de Cd (II). Como os resultados obtidos não diferiram entre si, pode-se concluir que 20 mg foram suficientes para adsorver o complexo Cd-DDTP nas condições otimizadas (Figura 53). Ademais, com o emprego de massas maiores (60 mg) a frequência analítica do método diminui em virtude do tempo de eluição elevado (ca 150 segundos). Assim sendo, 20 mg de EPU foram empregadas neste caso. Estes mesmos resultados podem ser estendidos para o Pb (II), uma vez que o volume de amostragem empregado (2,0 mL) é idêntico ao utilizado no método do Cd (II).

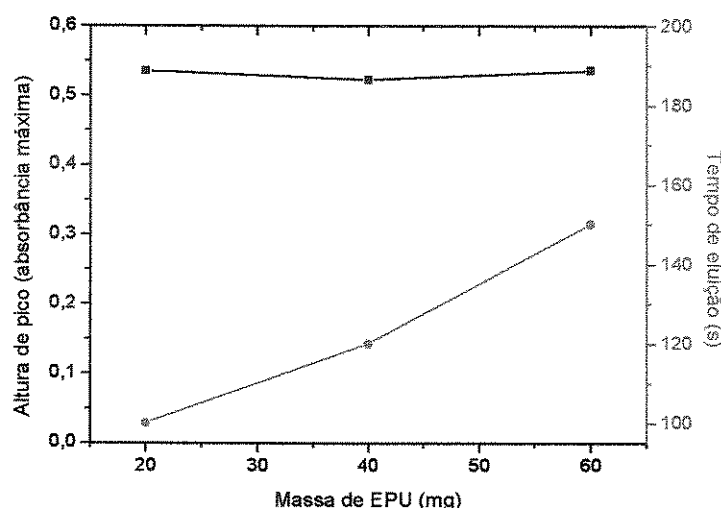


Figura 53. Efeito da massa (mg) de EPU sobre o sinal analítico

4.2. Efeito de concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)

Na literatura está bem documentado que o reagente DDTP não forma complexos com metais alcalinos e alcalinos terrosos bem como com Al (III), Cr (III), Cr (VI), Fe (II) e Se (VI). Por outro lado, os íons metálicos Cu (II), Co (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) formam complexos com o DDTP nas mesmas condições reacionais de Cd (II) e Pb (II) [43, 49-53, 56-59]. Desta forma, a seletividade dos métodos foi avaliada efetuando-se cinco medidas de soluções de Cd (II) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Pb (II) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença dos íons acima mencionados, monitorando-se os percentuais de recuperação com aqueles adquiridos de soluções unitárias de Cd (II) e Pb (II). É válido ressaltar que foram

preparadas, nestes estudos, soluções multielementares visando simular condições extremas dos concomitantes. Os resultados reunidos na Tabela 13 mostram que a interferência [queda de 30% no sinal do Cd (II) e 57,2 % para Pb (II)] foi observada apenas em altas concentrações dos concomitantes, as quais não são usualmente encontradas nas amostras analisadas nos testes de exatidão.

Tabela 13. Influência dos concomitantes na concentração de Cd (II) e Pb (II)

Espécies metálicas co-existent	Cd (II)		Pb (II)	
	Concentração do concomitante ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação do sinal (%)	Concentração do concomitante ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação do sinal (%)
Co (II), Cu (II), Ni (II)	5		50	
Zn (II), Mn (II), [Pb (II) ou Cd (II)]	10	100,4	100	99,3
Fe (III)	100		1000	
Co (II), Cu (II), Ni (II)	50		500	
Zn (II), Mn (II), [Pb (II) ou Cd (II)]	100	100,5	1000	99,8
Fe (III)	1000		10000	
Co (II), Cu (II), Ni (II)	500		5000	
Zn (II), Mn (II), [Pb (II) ou Cd (II)]	1000	106,8	10000	42,8
Fe (III)	10000		100000	
Co (II), Cu (II), Ni (II)	5000		-	
Zn (II), Mn (II), Pb (II)	10000	70,1	-	-
Fe (III)	100000		-	

4.3. Características analíticas dos métodos

Para descrição do desempenho analítico dos métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) acoplados à TS-FF-AAS, as seguintes figuras de mérito foram investigadas: faixa linear da curva analítica, limites de detecção e quantificação, precisão, frequência analítica e exatidão. O desempenho do sistema concentrador foi avaliado com base no fator de concentração e índice de consumo, conforme discutido no capítulo anterior. Além disso, o desempenho de sistema de concentração em associação com a TS-FF-AAS foi avaliado a partir do ganho em sensibilidade ao se comparar com a FAAS, que aqui foi definido de fator de aumento. O parâmetro eficiência de concentração não foi avaliado devido às características da configuração do sistema concentrador.

A Figura 54 ilustra a extensão linear das curvas analíticas para Cd (II) e Pb (II), cujas respectivas concentrações foram crescentes até 15 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ressalta-se que a avaliação da faixa linear em concentrações acima de 15 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ poderia ser investigada, porém, devido à sensibilidade inerente da técnica TS-FF-AAS para a determinação dos elementos voláteis Cd (II) e Pb (II), torna-se desnecessário avaliar intervalos mais amplos de concentração.

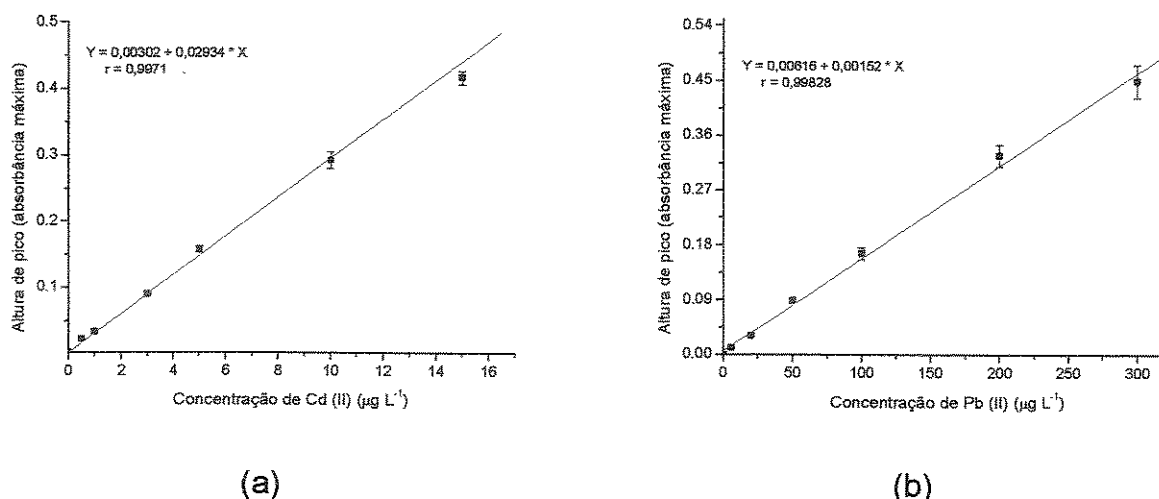
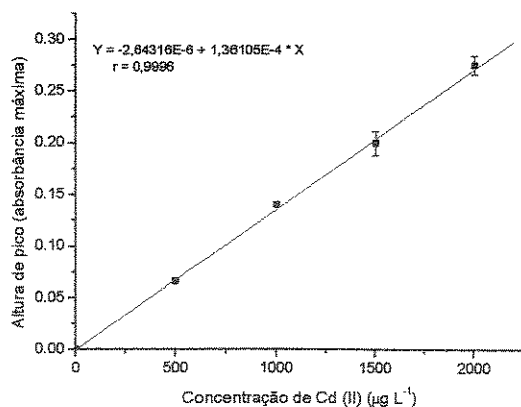
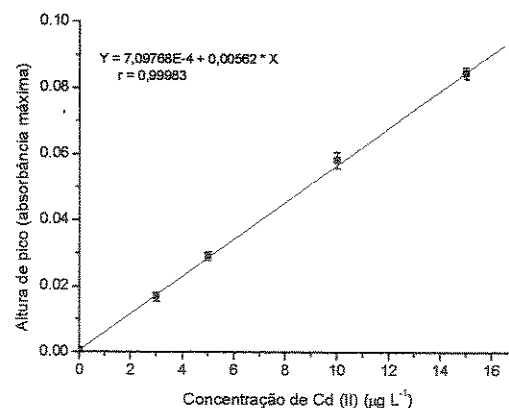


Figura 54. Curvas analíticas obtidas com a etapa de concentração acoplada à TS-FF-AAS: (a) Cd (II) e (b) Pb (II)

Os ganhos em sensibilidade para os métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) foram calculados de maneira análoga ao capítulo antecessor. Contudo, este parâmetro foi avaliado de duas maneiras: (1) comparação do sistema de concentração acoplado à TS-FF-AAS com a FAAS convencional (o fator de aumento) e (2) comparação do sistema de concentração acoplado à TS-FF-AAS com TS-FF-AAS exclusivamente (fator de concentração). As curvas analíticas sem a etapa de concentração determinadas por FAAS (Figura 55) foram construídas por meio da introdução da amostra (contida na alça de 2,0 mL) no fluxo de etanol 80% (v/v) a uma vazão de 8,0 mL min^{-1} , vazão esta compatível com a aspiração do nebulizador do FAAS. As curvas obtidas empregando apenas a TS-FF-AAS sem a etapa de concentração (Figura 56) foram construídas do mesmo modo, à exceção da vazão utilizada, que neste caso foi 1,0 mL min^{-1} .

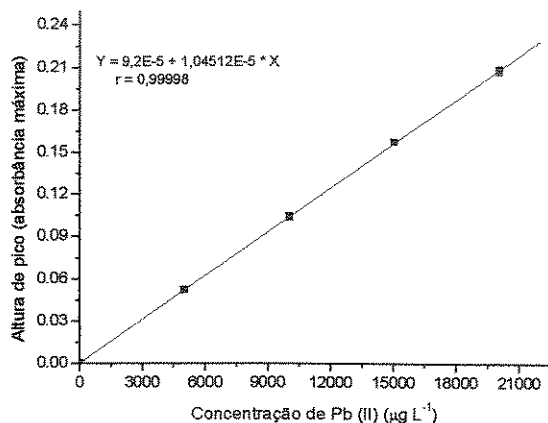


(a)

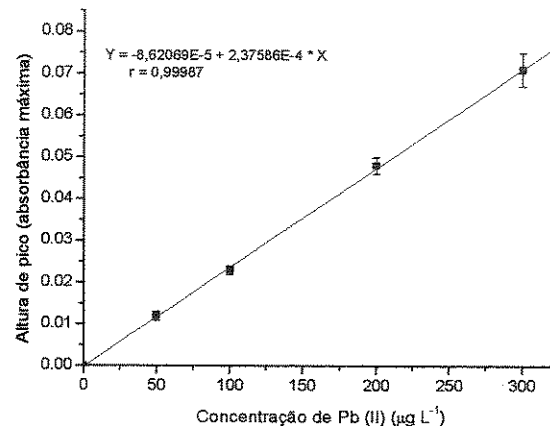


(b)

Figura 55. Curvas analíticas para Cd (II) obtidas sem a etapa de concentração: (a) FAAS e (b) TS-FF-AAS



(a)



(b)

Figura 56. Curvas analíticas para Pb (II) obtidas sem a etapa de concentração: (a) FAAS e (b) TS-FF-AAS

Efetuada-se as devidas divisões dos coeficientes angulares provenientes das curvas analíticas, foram obtidos os fatores de aumentos de 215,6 e 145,4 respectivamente para Cd (II) e Pb (II) ao se comparar o método de concentração acoplado à TS-FF-AAS em relação a FAAS convencional. Quando a comparação é feita com a TS-FF-AAS, o sistema de concentração fornece os respectivos fatores de concentração de 5,2 e 6,4 para Cd (II) e Pb (II). Mesmos sendo discretos, estes fatores podem ser considerados satisfatórios. Além disso, deve-se considerar que no sistema de concentração são empregados apenas 2,0 mL da amostra, o que resulta nos índices de consumo de 0,384 e

0,312 mL para Cd (II) e Pb (II), respectivamente. Tais resultados são similares a outros sistemas de concentração descritos na literatura [57, 60].

Os cálculos efetuados para obtenção dos limites de detecção e quantificação foram idênticos àqueles demonstrados no capítulo anterior. Assim, os respectivos valores do LD e do LQ obtidos para os métodos foram: 0,12 e 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para Cd) e 1,5 e 5,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (para Pb). Com estes valores obtidos, os métodos desenvolvidos podem ser perfeitamente empregados para avaliar o grau de contaminação de Cd (II) e Pb (II) em amostras de água potável, cujos valores máximos estipulados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) são 5,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd (II) e Pb (II), respectivamente [61].

No tocante à precisão dos métodos de concentração, este parâmetro analítico foi expresso em termos de repetibilidade efetuando dez leituras de soluções padrão de Cd (II) e Pb (II). Para o método de concentração de Cd (II) padrões de 0,5 e 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ produziram, respectivamente, desvios padrão relativos de 4,8 e 3,5%. Para o Pb (II) os resultados obtidos foram 7,3 e 4,8 % para os respectivos padrões de 6 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em relação à frequência analítica, os métodos permitem efetuar até 16 determinações de Cd (II) ou Pb (II) em uma hora, considerando os tempos requeridos nas etapas de concentração (120 segundos) e eluição (100 segundos).

O bom desempenho analítico obtido pelo acoplamento da etapa de concentração com a TS-FF-AAS é evidenciado ao se comparar com outros métodos de concentração de Cd (II) e Pb (II) (Tabelas 14 e 15). Além disso, outra vantagem do presente método é o custo reduzido da EPU em relação a outros adsorventes como, por exemplo, a sílica modifica (C_{18}), bem como do tubo de níquel empregado como atomizador.

Tabela 14. Análise comparativa de diferentes métodos concentração de Cd (II) em sistemas em fluxo acoplados à FAAS com o sistema de concentração acoplado à TS-FF-AAS

Adsorvente	Agente complexante	Volume de concentração (mL)	LD ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	IC ² (mL)	Referência
EPU	BTAC	7,0	0,27	0,91-30	0,170	[39]
Sílica modificada (C ₁₈)	Ditizona	10,0	0,6	1,0-15	0,110	[62]
Amberlite IRA-904	TCPP	7,0	1,4	LQ-100	0,194	[63]
Resina de troca iônica AG MP-1	Tiron	10	0,9	LQ-200	0,100	[64]
Amberlite XAD-2	TAM	5,2	1,2	LQ-200	0,048	[65]
PTFE imobilizada com ácido acrílico	-	7,5	0,1	0,5-60	0,100	[66]
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	14,4	0,1	2,5-100	0,430	[67]
EPU	DDTP	2,0	0,1	0,4-15	0,384	Nesta Tese

¹ Limite de detecção, ² índice de consumo. BTAC (amônio pirrolidina-ditiocarbamato); TCPP (5,10,15,20-tetrakis(4-carboxifenil) porfirina); Tiron (ácido 4,5-diidroxi-1,3-benzendisulfônico); TAM (2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol); PTFE (politetrafluoroetileno); LQ (limite de quantificação).

Tabela 15. Análise comparativa de diferentes métodos de concentração de Pb (II) em sistemas em fluxo acoplados à FAAS com o método de concentração acoplado à TS-FF-AAS

Adsorvente	Agente complexante	Volume de concentração (mL)	LD ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	IC ² (mL)	Referência
EPU	DDTP	10,0	13	50-500	0,666	[30]
EPU	APDC	11,8	1,8	3-250	0,090	[31]
EPU	TAM	14,0	2,2	7,3-150	0,310	[37]
Sílica modificada (C ₁₈)	DDTP	2,9	10	30-1000	0,334	[58]
Sílica modificada (C ₁₈)	Ditizona	10,0	3,0	10-40	0,166	[62]
Sílica modificada (C ₁₈)	DDTC	8,0	3,0	20-100	0,133	[68]
Reator enovelado (PTFE)	APDC	7,2	8,0	-	0,126	[69]
EPU	DDTP	2,0	1,5	5,2-300	0,312	Nesta Tese

¹ Limite de detecção, ² índice de consumo. APDC (amônio pirrolidina-ditiocarbamato); DDTC (dietilditiocarbamato de amônio); TAM (2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol); PTFE (politetrafluoroetileno)

4.4. Testes de exatidão dos métodos

A exatidão dos métodos para amostras de água de diferentes composições foi verificada por meio de testes de adição e recuperação e pelo uso da GFAAS como técnica de referência. Além disso, a exatidão foi avaliada com emprego de materiais certificados e de referência. É importante frisar que, para todas amostras analisadas os teores de Cd (II) e Pb (II) foram determinados empregando-se o procedimento de calibração externa. A fim de estimar a robustez dos métodos para amostras biológicas submetidas ao processo de decomposição ácida, estas não tiveram o pH ajustado. De acordo com os resultados reunidos nas Tabelas 16 e 17, pode-se atestar a exatidão dos métodos para todas as amostras de água analisadas com base nos percentuais de recuperação e pela concordância dos resultados com a técnica GFAAS. Ainda, os resultados obtidos pelos métodos estão em consonância com aqueles definidos pelos materiais certificados e de referência, atestando, também, a exatidão para amostras biológicas (Tabela 18).

Tabela 16. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Cd (II) em amostras de água utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS

Amostras	Concentração de Cd (II) adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Cd (II) encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	GFAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água mineral (<i>Levíssima</i>)	1,0	$0,95 \pm 0,03$	-	$1,03 \pm 0,06$
	2,0	$2,04 \pm 0,03$	-	$2,07 \pm 0,07$
Água mineral (<i>Minalba</i>)	1,0	$0,91 \pm 0,06$	-	$1,1 \pm 0,1$
	2,0	$2,01 \pm 0,03$	-	$2,0 \pm 0,1$
Água de Lagoa	1,0	$1,02 \pm 0,03$	-	$1,1 \pm 0,1$
	2,0	$2,1 \pm 0,2$	-	$2,03 \pm 0,07$
Soro fisiológico (<i>Farmais</i>)	1,0	$0,92 \pm 0,07$	92	-
	2,0	$2,00 \pm 0,08$	100	-
Solução intravenosa (<i>Ringer</i>)	1,0	$0,95 \pm 0,09$	95	-
	2,0	$2,1 \pm 0,1$	105	-

Os resultados são expressos como média $\pm$ estimativa do desvio padrão. O Teste *t* pareado foi aplicado com intervalo de confiança de 95% para $n=5$.

Tabela 17. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Pb (II) em amostras de água utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS

Amostras	Concentração de Pb (II) adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Pb (II) encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água mineral (<i>Levíssima</i>)	15,0	$14,0 \pm 0,5$	93
	30,0	32 ± 1	107
Água mineral (<i>Minalba</i>)	15,0	15 ± 1	100
	30,0	31 ± 1	103
Água de Lagoa	15,0	15 ± 1	100
	30,0	33 ± 1	110
Soro fisiológico (<i>Farmais</i>)	15,0	$13,5 \pm 0,4$	90
	30,0	$30,4 \pm 0,7$	101
Solução intravenosa (<i>Ringer</i>)	15,0	$14,0 \pm 0,7$	93
	30,0	$32,1 \pm 0,8$	107

Os resultados são expressos como média $\pm$ estimativa do desvio padrão. O Teste *t* pareado foi aplicado com intervalo de confiança de 95% para $n=5$.

Tabela 18. Resultados dos testes de exatidão para a determinação de Cd (II) e Pb (II) em materiais certificados e de referência utilizando concentração em EPU e determinação por TS-FF-AAS

Amostras	Cd (II)		Pb (II)	
	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado e de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Rim de porco CRM186	$2,71 \pm 0,15$	$2,51 \pm 0,14$	-	-
Gramíneas de centeio CRM281	$0,120 \pm 0,003$	$0,114 \pm 0,009$	$2,38 \pm 0,11$	$2,33 \pm 0,19$
Folhas de faia RM100	-	-	$16,3^1$	17 ± 1

Os resultados são expressos como média $\pm$ estimativa do desvio padrão. O Teste *t* pareado foi aplicado com intervalo de confiança de 95% para $n=3$. ¹O Teste *t* de Student foi aplicado com intervalo de confiança de 95% para $n=3$.

5. CONCLUSÕES

Os métodos analíticos desenvolvidos, baseados no acoplamento de sistemas concentradores à TS-FF-AAS exibiram características atraentes para a determinação de Cd (II) e Pb (II). Suas principais características incluem os baixos limites de detecção, os quais são comparáveis aos obtidos pela técnica GFAAS e satisfatória faixa linear [0,40-15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd (II) e 5,2-300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb (II)]. Apesar da frequência analítica de 16 amostras por hora (se assemelha àquela obtida por GFAAS) não ser um ponto favorável, ressalta-se que os métodos em questão exibem custos operacionais mais acessíveis que a referida técnica com atomização eletrotérmica, bem como são irrisórios os custos do tubo de níquel (1 metro de tubo de níquel custa cerca de R\$ 300,00) e da espuma de poliuretano (uma esponja doméstica custa cerca de R\$ 1,00). Deve-se mencionar que o uso do complexante DDTP se mostrou eficaz no tocante à seletividade dos métodos, já a que a aplicação destes pôde ser perfeitamente estendida para diferentes tipos de amostras de água e materiais biológicos. Adicionalmente, em especial para os materiais biológicos, os quais necessariamente passam por processos de decomposição ácida, o emprego do DDTP se mostra como uma alternativa, pois não requer o ajuste do pH das amostras com soluções alcalinas e/ou soluções tampão, eliminando com isso possíveis problemas de contaminação ou coprecipitação dos analitos.

No tocante ao desempenho dos sistemas concentradores, os fatores de concentração obtidos pela inclusão da etapa de concentração [5,2 para Cd (II) e 6,4 para Pb (II)] devem ser considerados satisfatórios com base no volume reduzido de amostra pré-concentrada (2,0 mL). Todavia, é possível aumentar consideravelmente estes valores alterando-se a configuração do sistema em fluxo, permitindo que a amostra seja bombeada por um determinado tempo ao invés de introduzi-la numa alça de amostragem, como foi o procedimento adotado nesta Tese.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. Bookman, São Paulo, 2002, 838p.
- [2] Robinson, J. W. Observations in atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.465-469, 1962.
- [3] Zeljukova, Y. V.; Poluektov, N. S. Atomic-absorption analysis by means of exhaust gases of the flame. **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v.18, p.435-439, 1963 (Extraído de Matusiewicz, H. Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.52, p.1711-1736, 1997).
- [4] Delves, H. T. A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry. **The Analyst**, v.95, p.431-438, 1970.
- [5] Ward, A. F.; Mitchell, D. G.; Aldous, K. M. Use of nitrous oxide-acetylene flame to minimize interferences in micro-sampling-cup atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.45, p.1990-1993, 1973.
- [6] Ward, A. F.; Mitchell, D. G.; Kahl, M.; Aldous, K. M. Determination of copper in plasma and serum by use of a microsampling cup in atomic absorption spectrometry. **Clinical Chemistry**, v.20, p.1199-1203, 1974.
- [7] Mitchell, D. G.; Ward, A. F.; Kahl, M. Use of a microsampling cup system with nitrous oxide-acetylene flame for determining less volatile metals. **Analytica Chimica Acta**, v.76, p.456-460, 1975.
- [8] Kahl, M.; Mitchell, D. G.; Kaufman, G. I.; Aldous, K. M. A microsampling cup system for use in atomic absorption spectrometry with a nitrous oxide-acetylene flame. **Analytica Chimica Acta**, v.87, p.215-219, 1976.
- [9] Watling, R. J. The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury. **Analytica Chimica Acta**, v.94, p.181-186, 1977.
- [10] Lau, C.; Held, A.; Stephens, R. Sensitivity enhancements for flame AAS by use of a flame atom trap. **Canadian Journal of Spectroscopy**, v.21, p.100-104, 1976.
- [11] Khalighie, J.; Ure, A. M.; West, T. S. An investigation of atom collection phenomena in the atomic absorption spectrometry of copper. **Analytica Chimica Acta**, v.107, p.191-200, 1979.
- [12] Khalighie, J.; Ure, A. M.; West, T. S. Some observations on the mechanisms of atomization in atomic absorption spectrometry with atom-trapping and electrothermal techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.117, p.257-266, 1980.

- [13] Khalighie, J.; Ure, A. M.; West, T. S. Atom-trapping atomic absorption spectrometry of arsenic, cadmium, lead, selenium and zinc in air-acetylene and air-propane flames. **Analytica Chimica Acta**, v.131, p.27-36, 1981.
- [14] Turner, A. D.; Roberts, D. J. Metal determination with a novel slotted-tube water-cooled atom trap. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.11, p.231-234, 1996.
- [15] Ertas, N.; Korkmaz, D. K.; Kumser, S.; Ataman, O. Y. Novel traps and atomization techniques for flame AAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.17, p.1415-1420, 2002.
- [16] Alvarado, J.; Jaffé, R. Tube in flame atomisation: a way of enhancing detection limits in flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.37-40, 1998.
- [17] Gáspár A.; Berndt, H. Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: A new flame method. **Analytical Chemistry**, v.72, p.240-246, 2000.
- [18] Gáspár A.; Berndt, H. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the $\mu\text{g/l}$ concentration range. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p.587-597, 2000.
- [19] Blakley, C. R.; McAdams, M. J.; Vestal, M. L. Crossed-beam liquid chromatograph-mass spectrometer combination. **Journal of Chromatography**, v.158, p.261-276, 1978.
- [20] Zhang, X.; Chen, D.; Marquardt, Rob, Koropchak J. A. Thermospray sample introduction to atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, v.66, p.17-53, 2000.
- [21] Bank, P. C.; De Loos-Vollebregt, M. T. C.; De Galan, L. Flow-injection thermospray sample deposition for electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v.43, p.983-987, 1988.
- [22] Davies, J.; Berndt, H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, p.215-223, 2003.
- [23] Pereira-Filho, E. R.; Berndt, H.; Arruda, M. A. Z. Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.17, p.1308 - 1315, 2002.

- [24] Pereira, M. G.; Berndt, H.; Arruda, M. A. Z. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.59, n.4, p.515-521, 2004.
- [25] Nascentes, C. C.; Arruda, M. A. Z.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A. Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 2004 (no prelo).
- [26] Braun, T.; Farag, A. B. Polyurethane foams and microspheres in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v.99, p.1-36, 1978.
- [27] Dmitrienko, S. G.; Zolotov, Y. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. **Russian Chemical Reviews**, v.71, n.2, p.159-174, 2002.
- [28] Bowen, H. J. M. Absorption by polyurethane foams - new method of separation. **Journal of the Chemical Society A -Inorganic Physical Theoretical**, v.7, p.1082, 1970.
- [29] Ruzicka, J.; Arndal, A. Sorbent extraction in flow-injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.216 p, 243-255, 1989.
- [30] Da Silva, J. B. B.; Quináia, S. P.; Rollemberg, M, C, E. On-line preconcentration with different solid adsorbents for lead determination. **Fresenius's Journal of Analytical Chemistry**, v.369, p.657-660, 2001.
- [31] Anthemidis, A. N.; Zachariadis, G. A.; Stratis, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v.58, p.831-840, 2002.
- [32] Tsizin, G. I.; Zolotov, Y, A. Flow sorption-spectroscopic analysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v.57, n.7, p.562-580, 2002.
- [33] Ali, A.; Yin, X.; Shen, H.; Ye, Y.; Gu, X. 1,10-Phenantroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.392, p.283-289, 1999.
- [34] Alexandrova, A.; Arpadjan, S. Determination of trace elements in analytica-reagent grade sodium salts by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction. **The Analyst**, v.118, p.1309-1312, 1993.

- [35] Cassella, R. J.; Salim, V. A.; Jesuino, L. S.; Santelli, R. E.; Ferreira, S. L. C.; de Carvalho, M. S. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC). **Talanta**, v.54, n.1, p.61-67, 2001.
- [36] Lemos, V. A.; dos Santos, W. N. L.; Santos, J. S.; de Carvalho, M. B. On-line preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.481, n.2, p.283-290, 2003.
- [37] Ferreira, S. L. C.; dos Santos, W. N. L.; Bezerra, M. A.; Lemos, V. A.; Bosque-Sendra, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.375, n.5, p.443-449, 2003.
- [38] Jesus, D. S.; Cassella, R. J.; Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Santelli, R. E. Polyurethane foam as a sorbent for continuous flow analysis: preconcentration and spectrophotometric determination of zinc in biological materials. **Analytica Chimica Acta**, v.366, p.263-269, 1998.
- [39] Lemos, V. A.; Santelli, R. E.; Carvalho, M. S.; Ferreira, S. L. C. Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p.1497-1502, 2000.
- [40] Cassella, R. J.; Bitencourt, D. T.; Branco, A. G.; Ferreira, S. L. C.; Jesus, D. S.; Carvalho, M. S.; Santelli, R. E. On-line preconcentration system for flame atomic absorption spectrometry using unloaded polyurethane foam: determination of zinc in waters and biological materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.1749-1753, v.14, 1999.
- [41] Lemos, V. A.; Ferreira, S. L. C. On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol. **Analytica Chimica Acta**, v.441, p.281-289, 2001.
- [42] Lemos, V. A.; de la Guardia, M.; Ferreira, S. L. C. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. **Talanta**, v.58, p.475-480, 2002.
- [43] Ma, R.; Adams, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphate as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.317, p.215-222, 1995.

- [44] Bode, H.; Arnsward, W. Untersuchungen über substituierte dithiophosphate .2. Bildung der metall-diathyldithiophosphate und Ihre extrahierbarkeit aus mineralsauren losungen, **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v.185, n.3, p.179-201, 1962 (extraído de Quináia, S. P.; Silva, J. B. B.; Rollemberg, M. C.; Curtis, A. J. Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer. **Talanta**, v.54, p.687-696, 2001).
- [45] Ivanova, E.; Yan, X.; Adams F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.354, p.7-13, 1997.
- [46] Silva, M. A. M.; Frescura, V. L. A.; Curtis, A. J. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B**, v.55, p.803-813, 2000.
- [47] Quináia, S. P.; Silva, J. B. B.; Rollemberg, M. C.; Curtis, A. J. Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer. **Talanta**, v.54, p.687-696, 2001.
- [48] Ivanova, E.; Mol, W. V.; Adams, F. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead in blood by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor. **Spectrochimica Acta Part B**, v.530, p.1041-1048, 1998.
- [49] Sella, S. M.; Ávila, A. K.; Campos, R. C. The determination of Cd, Cu and Pb in potable water and plant material by flame-AAS after on-line preconcentration of DDTP-NH₄ metal complexes on a C₁₈ column. **Analytical Letters**, v.32, p.2091-2104, 1999.
- [50] Manzoori, J. L.; Bavili-Tabrizi, A. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair. **Analytica Chimica Acta**, v.470, p.215-221, 2002.
- [51] Manzoori, J. L.; Bavili-Tabrizi, A. The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.72, p.1-7, 2002.
- [52] Ma, R.; Mol, W. V.; Adams, F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.285, p.33-43, 1994.

- [53] Braun, T.; Navratil, J. D.; Farag, A. B. **Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science**, Boca Raton, CRC, Press, 1985, 226p.
- [54] Carasek, E. A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples. **Talanta**, v.51, p.173, 2000.
- [55] Ren, K. The ion adsorption effect on selectivity of liquid state, O,O-didecylodithiophosphate chelate based ion-selective electrodes. **Talanta**, v.52, p.1157, 2000.
- [56] Ma, R.; Mol, W. V.; Adams, F. Selective flow-injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.293, p.251-260, 1994.
- [57] Fang, Z.; Guo, T.; Welz, B. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. **Talanta**, v.38, p.613-619, 1991.
- [58] Ma, R.; Adams, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphate as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v.51, p.1917-1923, 1996.
- [59] Ma, R.; Mol, W. V.; Adams, F. Flow-injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of zinc by flame atomic-absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.309, p.395-403, 1995.
- [60] Romero-González, M. H.; Williams, C. J.; Gardiner, P. H. E. The application of dealginated seaweed as a cation exchanger for on-line preconcentration and chemical speciation of trace metals. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.15, p.1009-1013, 2000.
- [61] MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php> (acessada em junho de 2004)
- [62] Kartikeyan, S.; Vijayalekshmy, B.; Chandramouleeswaran, S.; Rao, T. P.; Iyer, C. S. P. Flow injection on-line preconcentration and flame AAS determination of copper, cadmium and lead in marine sediment samples. **Analytical Letters**, v.30, n.5, p.1037-1050, 1997.
- [63] Kilian, K.; Pirzynska, K. Application of 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine for cadmium preconcentration in flow-injection system. **Analytical Sciences**, v.18, p.571-574, 2002.
- [64] Pyrzynska, K.; Szelag, H. On-line preconcentration system with FAAS detection for determination of cadmium. **Analytical Letters**, v.34, p.2153-2158, 2001.

- [65] Melo, M. H. A.; Ferreira, S. L. C.; Santelli, R. E. Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini-column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchemical Journal**, v.65, p.59-65, 2000.
- [66] Wang, Z.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Liu, L.; Yan, X. Acrylic acid grafted polytetrafluoroethylene fiber as new packing for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead and cadmium in environmental and biological samples. **Analytica Chimica Acta**, v.517, p.151-157, 2004.
- [67] Silva, E. L.; Ganzarolli, E. M.; Carasek, E. Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. **Talanta**, v.62, p.727-733, 2004.
- [68] Lima, R.; Leandro, K. C.; Santelli, R. E. Lead preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.43, p.977-983, 1996.
- [69] Li, Y.; Jiang, Y.; Yan, X.; Peng, W.; Wu, Y. A flow injection on-line multiplexed sorption preconcentration procedure coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace lead in water, tea, and herb medicines. **Analytical Chemistry**, v.74, p.1075-1080, 2002.

CONCLUSÕES GERAIS

Os estudos inseridos nesta Tese abordam, em linhas gerais, o desenvolvimento de quatro estratégias de concentração empregando sistemas de injeção em fluxo e adsorventes alternativos de origem natural e sintética.

Os dois primeiros trabalhos foram dedicados à concentração de Cd (II) e Pb (II) em uma biomassa vegetal (casca de arroz modificada com NaOH) utilizando a FAAS como técnica de quantificação. A casca de arroz, que até então não havia sido empregada em propostas analíticas, se mostrou promissora como extrator sólido para íons metálicos, pois não requer o uso de complexantes na etapa de concentração, o que confere uma geração mínima de resíduos, além de empregar ácidos diluídos na etapa de eluição ao invés de solventes orgânicos. Estas considerações são marcantes dentro do conceito de "Química Limpa" e reforçam a importância dos adsorventes naturais dentro da Química Analítica. Em relação ao desempenho analítico dos métodos, os elevados fatores de concentração, 72,4 para o Cd (II) e 46,0 para o Pb (II), conferiram limites de quantificação compatíveis com outros métodos de concentração que empregam resinas sintéticas. A eficiência dos métodos na determinação de Cd (II) e Pb (II) em diferentes tipos de amostras foi atestada pelos testes de exatidão. Entretanto, devido à limitação dos referidos métodos em termos de seletividade, principalmente na determinação de Cd (II), recomenda-se o uso de procedimentos de adição de analito a fim de compensar os efeitos da matriz. Quando esta estratégia é adotada, o método de concentração é mais indicado para laboratórios que não exigem um número elevado de análises em um curto intervalo de tempo.

No que tange ao adsorvente sintético, foram desenvolvidos sistemas de concentração de Cd (II) e Pb (II) acoplados à TS-FF-AAS tendo a espuma de poliuretano como um adsorvente alternativo. Neste ponto, é válido ressaltar que o emprego deste material em procedimentos de separação e concentração não é recente, porém, dada suas características tais como baixo custo e estabilidade química, pode-se inferir que a espuma se figura como um adsorvente alternativo em relação a outros materiais como a sílica modificada (C₁₈), por exemplo. Além do mais, deve-se lembrar que a TS-FF-AAS é uma técnica bastante sensível se comparada à FAAS e que apresenta custos de operação bastante reduzidos em relação à GFAAS. Assim sendo, os métodos baseados no

acoplamento da TS-FF-AAS com sistemas concentradores utilizando a espuma de poliuretano como adsorvente alternativo, além de elevarem sobremaneira a detectabilidade da FAAS convencional, permitiram que fossem preservadas as características marcantes da TS-FF-AAS no que tange aos baixos custos operacionais. Os baixos limites de quantificação, a tolerância aos concomitantes, o baixo consumo de amostra (2,0 mL) e a mecanização do sistema, são parâmetros relevantes que garantem a aplicação com sucesso dos métodos em laboratórios de rotina para a determinação de Cd (II) e Pb (II) em diferentes matrizes, incluindo amostras aquosas, materiais biológicos e amostras com alto teor salino.

Finalizando, esta Tese também abre perspectivas no tocante a estudos envolvendo outros materiais naturais para a concentração de espécies metálicas.