

UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESE DE DOUTORADO

**Ampliação das potencialidades da espectrometria
de absorção atômica baseada em *spray* térmico
(TS-FF-AAS)**

Aluno: Geraldo Domingues Matos

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Campinas – São Paulo

Março de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

M428a	<p>Matos, Geraldo Domingues. Ampliação das potencialidades da espectrometria de absorção atômica baseada em spray térmico (TS-FF-AAS). – Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p>Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda.</p> <p>Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1.TS-FF-AAS. 2. Derivatização 2. Bagaço de uva. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Improvement of the potentialities of the thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS).

Palavras-chaves em inglês: TS-FF-AAS, Derivatization, Grape bagasse.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Doutor em Ciências.

Banca examinadora: Prof. Marco Aurélio Zezzi Arruda (orientador), Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira (IQ-UFBA), Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli (DG-UFF), Prof. Fabio Augusto (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Nivaldo Baccan (IQ-Unicamp).

Data de defesa: 22/03/2007

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela vida e pelas oportunidades concedidas, principalmente pela realização deste trabalho.

Agradeço em especial à minha amada esposa, Célia, pelo apoio, paciência e incentivo e, principalmente pela compreensão para a finalização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Arnaldo e Aparecida, e minha irmã, Cláudia, pelo incentivo e apoio em todos os momentos de minha vida.

Agradeço a todos os meus familiares que me incentivaram ao longo desta caminhada.

Agradeço à Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, em especial, ao Instituto de Química pelas oportunidades de aprendizagem e condições de trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela amizade, paciência e oportunidade concedida e pelos bons anos de convivência.

Agradeço aos colegas do laboratório, em especial, ao Grupo de Espectrometria, Preparo de Amostras e Mecanização (GEPAM): Adilson, Alessandra, Aline Klassen, Aline Lopes, Ana Cristi, Araceli, César, Clésia, Cristiana, Edenir, Eduardo, Eraldo, Fabíola, Herbert, Jerusa, Luciana, Madson, Marcel, Marcelo, Márcia, Nathália e Pedro pelo excelente convívio e pelas verdadeiras amizades que foram constituídas.

Agradeço aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração e atenção.

Agradeço a todos aqueles que participaram direta ou indiretamente na execução e conclusão deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Geraldo Domingues Matos

Brasileiro, Natural de Sebastião Laranjeiras – BA, 11/08/1971

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2003 – 2007. Doutorado em Química Analítica.

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP.

2000 – 2003. Mestrado em Química Analítica.

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP.

1996 – 1999. Bacharelado em Química. UNICAMP. Campinas – SP.

3. PRODUÇÃO TÉCNICA

3.1. Artigos publicados

- [1]. Farinella NV, Matos GD, Arruda MAZ. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresour Technol* **2007**;98:1940-1946.
- [2]. Matos GD, Arruda MAZ. Online preconcentration / determination of cadmium using grape bagasse in a flow system coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrosc Lett* **2006**;39:755-768.
- [3]. Matos GD, Tarley CRT, Figueiredo, E.C. Thermospray flame furnace-AAS determination of copper after on-line sorbent preconcentration using a system optimized by experimental designs. *Anal Sci* **2005**;21:1337-1342.
- [4]. Matos GD, Tarley CRT, Ferreira SLC, Arruda MAZ. Use of experimental design in the optimisation of a solid phase preconcentration system for cobalt determination by GFAAS. *Eclética Química* **2005**;30:65-74.
- [5]. Matos GD, Arruda MAZ. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. *Process Biochem* **2003**;39(1):81-88.

- [6]. Pereira-Filho ER, Matos GD, Arruda MAZ, Poppi RJ. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. *Revista Analytica* **2003**;5:38-50.

3.2. Capítulo de livro

Arruda MAZ, Matos GD, Tarley CRT. Trends in Water Pollution Research. In *Natural adsorbent materials for effluent treatment*, Ed. Livingston J., Nova Science Publishers, Nova Iorque, **2005**, p137-165.

3.3. Patente

Matos GD, Arruda MAZ, Pereira MG.

Patente: Privilégio e Inovação. Nº PI0201464-5, "Utilização de vermicomposto como material adsorvente de metais para o tratamento de efluentes". 28 de fev. de 2002 (Depósito).

3.4. Apresentação de trabalhos em Congressos e Simpósios:

2005. Sistema de pré-concentração em linha acoplado a TS-FF-AAS para determinação de Cd(II) usando bagaço de uva como material adsorvente.

Evento: 13^o ENQA (Encontro Nacional de Química Analítica). UFF, Niterói – RJ.

2005. Avaliação da capacidade adsorvente de bagaço de uva para espécies de Cd(II).

Evento: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG.

2005. Pré-concentração de Cd(II) em bagaço de uva e determinação por TS-FF-AAS.

Evento: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG.

2005. Sistema em linha acoplado com espectrometria de absorção atômica com tubo na chama e aerossol térmico para pré-concentração de Cu(II) otimizado por meio de planejamento fatorial.

Evento: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG.

2004. Experimental Designs in Optimisation a Solid Phase Preconcentration System for Cobalt Determination by GFAAS Using Polyurethane Foam Loaded with 1-(2-Pyridylazo)-Naphthol

Evento: 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry. Paraty – RJ.

2004. Otimização de um sistema de pré-concentração em linha de Co (II) com posterior determinação por GFAAS empregando planejamento fatorial fracionário e metodologia de superfície de resposta.

Evento: XXVI CLAQ / 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador – BA.

2002. Monitoring Cd, Cu, Pb and Zn from Laboratory Effluent by FAAS: Use of Vermicompost as a Natural Adsorbent Material.

Evento: 7th Rio Symposium on Atomic Spectrometry. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

2005. Apresentação oral: Sistema de pré-concentração em linha acoplado a TS-FF-AAS para determinação de Cd(II) usando bagaço de uva como material adsorvente.

Evento: 13^o ENQA (Encontro Nacional de Química Analítica). UFF, Niterói – RJ.

2003. Palestrante: VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa.

Tema: Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações. Embrapa, Jaguariúna – SP.

RESUMO

AMPLIAÇÃO DAS POTENCIALIDADES DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA BASEADA EM *SPRAY* TÉRMICO (TS-FF-AAS)

O objetivo desta Tese foi a ampliação das potencialidades do método TS-FF-AAS, no que diz respeito à melhora da sensibilidade para Cd e Co. Com relação ao Cd, foi desenvolvido um procedimento de pré-concentração em linha em uma minicoluna contendo bagaço de uva. Inicialmente, foi realizada uma caracterização físico-química do material adsorvente empregando espectrometria na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As variáveis otimizadas incluem o pH de adsorção, tipo, concentração e volume do eluente e vazão de pré-concentração. O procedimento apresentou faixa linear de 0,11-5 $\mu\text{g/L}$, limite de detecção (LD) de 0,03 $\mu\text{g/L}$ e precisão de 5%, além da boa estabilidade do material. O ganho no LD foi de 16 vezes em relação a TS-FF-AAS sem a etapa de pré-concentração. A exatidão foi confirmada com o uso de materiais de referência certificados, ao nível de 95% de confiança. Para o Co, foi desenvolvido um procedimento com derivatização em linha com posterior quantificação por TS-FF-AAS. Assim, foram estudados alguns complexantes, sendo o dietilditiocarbamato de sódio o mais adequado. Os parâmetros otimizados foram: pH de complexação, volume e concentração do complexante, volume de amostra, composição dos gases da chama e área total de furos do tubo de níquel. Estas duas últimas apresentaram-se como os mais importantes. O uso do complexante proporcionou uma maior eficiência de vaporização da amostra, comprovado por meio de filmagens de formação do *spray* térmico. O procedimento apresentou faixa linear de 23-400 $\mu\text{g/L}$ e LD de 7 $\mu\text{g/L}$, o que representa um ganho de 17 vezes em relação a FAAS. A exatidão foi verificada empregando materiais de referência certificados com concordância com valores certificados ao nível de 95% de confiança.

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF THE POTENTIALITIES OF THE THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (TS-FF-AAS)

The main objective of this Thesis was the improvement of the TS-FF-AAS technique concerning sensitivity for Cd and Co. For Cd, an on-line preconcentration procedure in a mini-column containing grape bagasse was developed. Initially, physical-chemical characterization of this material was made using infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance ^{13}C , thermogravimetric analysis, X-ray diffractometry and scanning electron microscope. The optimized variables include the pH of sorption, type, concentration and volume of the eluent and preconcentration flow rate. The procedure provided linear range from 0.11-5.0 $\mu\text{g/L}$, limit of detection (LD) of 0.03 $\mu\text{g/L}$ and precision of 5% as well as good stability of the material. The gain in the power of detection was of 16-fold when compared to TS-FF-AAS without preconcentration step. The accuracy was confirmed by using certified reference materials. For Co, a procedure using on-line derivatization and quantification by TS-FF-AAS was developed. In this way, some complexing agents were evaluated and the most appropriate was sodium diethyldithiocarbamate. The optimized parameters were complexation pH, complexing volume and concentration, sample volume, flame composition and nickel tube with total hole area. These two last were the most important. The use of complexing agents provided a larger vaporization efficiency of the sample, checked by means of filming of formation of the thermospray. This procedure provided a linear range from 23-400 $\mu\text{g/L}$ and LD of 7 $\mu\text{g/L}$, what represents a gain of 17-fold in relation to FAAS. The accuracy was evaluated using certified reference materials with agreement with certificate values at the 95% confidence level.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS/ACRÔNIMOS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE QUADROS	xxix
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Objetivos gerais	3
1.2. Estrutura da Tese	3
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPÍTULO 1: PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EM BAGAÇO DE UVA COM POSTERIOR DETERMINAÇÃO POR TS-FF-AAS	7
1. OBJETIVOS	9
2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com tubo na chama	9
2.2. Etapas de pré-concentração como alternativa para melhora em sensibilidade	13

2.2.1. Materiais adsorventes alternativos	15
2.2.1.1. Bagaço de uva	17
2.3. Cádmio	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. Equipamentos / acessórios	19
3.2. Reagentes, soluções e material adsorvente	20
3.3. Mini-coluna e sistema de pré-concentração	21
3.4. Procedimentos	21
3.4.1. Análises físico-químicas: ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do Infravermelho, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura	21
3.4.2. Sistema de pré-concentração/eluição em linha de Cd(II) em bagaço de uva com posterior quantificação por TS-FF-AAS	22
3.4.3. Testes de exatidão	24
3.4.4. Figuras de mérito	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Caracterização físico-química do bagaço de uva	25
4.2. Testes preliminares	31

4.3. Sistema de pré-concentração/eluição em linha de Cd(II) em bagaço de uva com posterior quantificação por TS-FF-AAS	33
4.4. Estudos com interferentes	40
4.5. Figuras de mérito	42
4.6. Testes de exatidão	46
5. CONCLUSÕES PARCIAIS	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
CAPÍTULO 2: EMPREGO DA TS-FF-AAS PARA DETERMINAÇÃO DE Co POR MEIO DE DERIVATIZAÇÃO	55
1. OBJETIVOS	57
2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	57
2.1. TS-FF-AAS e suas limitações	57
2.2. Emprego de agentes complexantes na melhora da atomização	58
2.3. Cobalto	59
3. PARTE EXPERIMENTAL	60
3.1. Equipamentos / acessórios	60
3.2. Reagentes e soluções	61
3.3. Procedimentos	62
3.3.1. Determinação de Co por TS-FF-AAS por meio de derivatização ..	62

3.3.2. Testes de exatidão	63
3.3.3. Filmagens em alta velocidade da formação do <i>spray</i> térmico utilizando uma câmera com sensores CMOS	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. Determinação de Co por TS-FF-AAS por meio de derivatização	65
4.2. Derivatização empregando DDTC como complexante	69
4.3. Derivatização empregando APDC como complexante	78
4.4. Derivatização empregando 8-HQ como complexante	84
4.5. Figuras de mérito	87
4.6. Estudos com interferentes	89
4.7. Testes de exatidão	91
4.8. Filmagens em alta velocidade da formação do <i>spray</i> térmico utilizando uma câmera com sensores CMOS	92
5. CONCLUSÕES PARCIAIS	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
CONCLUSÕES FINAIS	105

LISTA DE ABREVIATURAS/ACRÔNIMOS

8-HQ – 8-Hidroxiquinolina

AA – sinal de absorção atômica

AAS – Espectrometria de absorção atômica – do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*

APDC –Pirrolidino-ditiocarbamato de amônio

BG – sinal de fundo – do inglês, *background*

BIFF-AAS – do inglês, *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

CMOS – *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*

CP/MAS – do inglês, *Cross Polarisation and Magic Angle Spinning*

DDTC – Dietilditiocarbamato de Sódio

ETAAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica – do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*

FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama – do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

JIV – do inglês, *Jet Impact Vaporization*

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

qps – quadros por segundo

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C

TS-FF-AAS – Espectrometria de absorção atômica baseada em *spray* térmico – do inglês, *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

WHO – Organização mundial da saúde - do inglês, *World Health Organization*

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Variáveis com seus respectivos níveis empregados no planejamento fatorial 2^4 utilizado na triagem das variáveis associadas ao procedimento de pré-concentração proposto	31
Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^4 e resposta obtida para cada experimento	32
Tabela 3. Estudos de interferentes a partir de soluções binárias (n=3), empregando-se uma solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$	41
Tabela 4. Características analíticas do sistema de pré-concentração de Cd(II) em bagaço de uva	44
Tabela 5. Comparação entre o procedimento proposto com outros encontrados na literatura para determinação de Cd por TS-FF-AAS	45
Tabela 6. Determinação de Cd(II) a partir do procedimento proposto em materiais de referência certificados	46
Tabela 7. Relação entre a concentração de Co e a absorvância integrada obtida para cada um dos complexantes, nas condições otimizadas	69
Tabela 8. Características analíticas do sistema proposto empregando as condições otimizadas para cada um dos complexantes. A concentração de cada complexante foi de 0,1% (m/v)	88
Tabela 9. Estudos com interferentes a partir de soluções binárias (n=3), empregando-se uma solução de Co 500 $\mu\text{g/L}$	90
Tabela 10. Testes de exatidão com materiais de referência certificados ..	92

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Arranjo esquemático da técnica BIFF-AAS. Adaptado da referência [3]	11
Figura 2. Diagrama esquemático da TS-FF-AAS. Adaptado da referência [8]	12
Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração/eluição de Cd(II) em bagaço de uva. (a) Posição de pré-concentração (b) Posição de eluição. A: alça do eluente, MC: minicolumna, E: eluente, C: carregador (água), AM: amostra, D: descarte	23
Figura 4. Espectro na região do infravermelho para o bagaço de uva	27
Figura 5. Espectro de ressonância magnética nuclear ^{13}C para bagaço de uva	28
Figura 6. (a) Curva termogravimétrica para bagaço de uva obtida sob atmosfera oxidante, massa de amostra de aproximadamente 19 mg, suporte de amostra de alumina e razão de aquecimento de 20 °C/min. (b) Derivada da curva termogravimétrica	29
Figura 7. Difratoograma de raios-X para o bagaço de uva	30
Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura do bagaço de uva para tamanhos de partículas entre 75 e 355 μm . (a) Aumento de 1000 vezes e (b) Aumento de 1600 vezes	30

Figura 9 Estimativa dos efeitos principais e de interação relativo ao sistema proposto empregando fatorial completo 2^4 . (■) representa os efeitos de interação e (+) os efeitos principais. Conc: concentração do eluente; Vol: volume de eluente; Ácido: tipo de eluente 33

Figura 10. Efeito do pH de adsorção e do tipo de eluente. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min, e volume de eluente de 250 μL (HNO_3 ou HCl 1,0 mol/L) 34

Figura 11. Efeito da concentração de HCl na eluição dos íons Cd(II) retido na mini-coluna. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e volume de eluente de 250 μL 36

Figura 12. Efeito do volume de HCl na etapa de eluição. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e HCl 1,0 mol/L 37

Figura 13. Efeito da vazão de pré-concentração de Cd(II) em bagaço de uva. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, volume de pré-concentração de 4 mL, vazão de eluição de 0,6 mL/min, e 100 μL de HCl 1 mol/L 38

Figura 14. Perfis dos sinais obtidos na técnica TS-FF-AAS. (a) Usando o sistema de pré-concentração, solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e 100 μL de HCl 1 mol/L. (b) Sem a etapa de pré-concentração, solução de Cd 10 $\mu\text{g/L}$, volume de injeção de 100 μL e vazão de eluição de 0,6 mL/min 39

Figura 15. Teste de estabilidade da mini-coluna para uma solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ nas condições otimizadas. Absorbância média: $0,22 \pm 0,01$... 40

Figura 16. Curva analítica obtida a partir da TS-FF-AAS. (a) Com etapa de pré-concentração – pH 3, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min, 100 µL de HCl 1 mol/L. (b) Sem a etapa de pré-concentração – volume de injeção de 100 µL 43

Figura 17. Representação esquemática do sistema empregado para determinação de Co (na forma de Co-complexante) acoplado a TS-FF-AAS – posição de amostragem. C: carregador, CP: complexante, AM: amostra, A: alças de amostragens e D: descarte 62

Figura 18. (a) Estrutura do DDTC. (b) Estrutura do APDC. (c) Estrutura da 8-HQ 65

Figura 19. (a) Perfis dos sinais obtidos a partir de soluções de Co tamponadas com biftalato de K 0,1 mol/L. (b) Perfis dos sinais obtidos na ausência de tampão. Condições: soluções de Co 5 mg/L a pH 3, vazão do carregador de 1 mL/min, volume de complexante e amostra de 400 µL, DDTC 0,1% (m/v) e vazão acetileno/ar de 2/17 L/min 67

Figura 20. Estrutura do complexo de Co-biftalato de K. Adaptado da referência [24] 67

Figura 21. (a) Influência do valor de pH na formação do complexo Co-DDTC. (b) Perfis dos sinais obtidos a diferentes valores de pH. Solução de Co 2 mg/L, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de 400 µL, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min 70

Figura 22. (a) Efeito da concentração de DDTC na formação do complexo Co-DDTC. (b) Perfis dos sinais obtidos a diferentes concentrações de DDTC. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, volume de amostra e DDTC de 400 µL, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min 71

- Figura 23.** Perfis dos sinais analíticos (AA) e dos sinais de fundo (BG) obtidos em diferentes concentrações de DDTC. (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1% e (d) 2% (m/v). Solução de Co 2 mg/L a pH 3, volume de amostra e DDTC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min 72
- Figura 24.** (a) Efeito do volume de amostra em função da absorbância integrada. (b) Perfis dos sinais a diferentes volumes injetados. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de DDTC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão de carregador de 1 mL/min 74
- Figura 25.** (a) Efeito do volume de DDTC em função da absorbância integrada. (b) Perfis dos sinais a diferentes volumes injetados. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão de carregador de 1 mL/min 75
- Figura 26.** (a) Influência da composição dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Perfis dos sinais em função da vazão de ar (c) Perfis dos sinais em função da vazão de acetileno. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra e DDTC de 400 μ L 76
- Figura 27.** (a) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos. (b) Perfis dos sinais para cada tubo estudado. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra e DDTC de 400 μ L e proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min 78
- Figura 28.** (a) Influência do pH na formação do complexo Co-APDC. (b) Perfis dos sinais em função dos valores de pH. Solução de Co 1 mg/L, APDC 0,1% (m/v), volume de APDC e amostra de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de níquel com área total de 19 mm² 79

Figura 29. (a) Efeito da concentração de APDC na formação do complexo. (b) Perfis dos sinais em relação as concentrações de APDC. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, volume de amostra e APDC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total 80

Figura 30. (a) Efeito do volume de amostra e APDC em função da absorvância integrada. (b) Perfis dos sinais para diferentes volumes de amostras. (c) Perfis dos sinais para diferentes volumes de APDC. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, APDC 0,1% (m/v), proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total 81

Figura 31. (a) Influência da proporção dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Efeito da vazão de acetileno mantendo a vazão de ar fixa em 17 L/min. (c) Efeito da vazão de ar mantendo a vazão de acetileno fixa em 1 L/min. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, APDC 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μ L, volume de APDC de 100 μ L e tubo de 19 mm² de área total 82

Figura 32. (a) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos. (b) Perfis dos sinais para cada área de furo estudada. Solução de Co 1 mg/L em pH 5, APDC 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μ L, volume de APDC de 100 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min 83

Figura 33. (a) Influência do pH na formação do complexo Co-8-HQ. (b) Perfis dos sinais em função dos valores de pH. Solução de Co 1 mg/L, 8-HQ 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total 84

Figura 34. (a) Efeito da concentração de 8-HQ na formação do complexo. (b) Perfis dos sinais em função das concentrações de 8-HQ. Solução de Co 1 mg/L a pH 3, volume de amostra e complexante de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de níquel com área total de 19 mm² 85

- Figura 35.** (a) Efeito do volume de amostra e 8-HQ em função da absorvância integrada. (b) Perfis dos sinais para diferentes volumes de amostras. (c) Perfis dos sinais para diferentes volumes de 8-HQ. Solução de Co 1 mg/L a pH 3, 8-HQ 0,1% (m/v), proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total 86
- Figura 36.** (a) Influência da proporção dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos 87
- Figura 37.** Imagem da formação do *spray* térmico a uma taxa de 3000 qps. C: capilar cerâmico, T: tubo de níquel e J: jato líquido 93
- Figura 38.** Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico gerada pela introdução de uma solução aquosa de Co (1 mg/L) no sistema TS-FF-AAS a uma vazão de 1 mL/min. Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps 94
- Figura 39.** Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico gerado pela introdução do complexo Co-DDTC (1 mg/L) a uma vazão de 1 mL/min. Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps 95
- Figura 40.** Incidência dos jatos líquidos em função do tempo obtidos a uma taxa de aquisição de imagem de 18000 qps para soluções de Co de 1 mg/L. (a) Introdução de solução aquosa de Co. (b) Introdução de Co-DDTC 96
- Figura 41.** Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico para visualização do impacto da fração líquida na parede do tubo de níquel. A1, A2 e A3 geradas a partir da introdução solução aquosa de Co. B1, B2 e B3 geradas a partir da introdução do Co-DDTC Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps 97
- Figura 42.** Curva obtida para o processo de evaporação de uma fração líquida (Co-DDTC) monitorada pela variação do seu diâmetro em função do tempo 98

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1. Materiais adsorventes alternativos para remoção de íons metálicos	16

1. INTRODUÇÃO GERAL

A espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações. O princípio fundamental da AAS envolve a medida da absorção da intensidade de radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos de um elemento no estado fundamental, no comprimento de onda da linha de ressonância. A AAS utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não-metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluidos), ambientais (solos, águas, sedimentos e plantas), alimentos, etc. Os dois tipos de atomizadores mais comumente usados são a chama e o forno de grafite [1].

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é o método mais utilizado para determinações em nível de mg/L, enquanto que a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) é utilizada para determinações de concentrações em nível de µg/L [1].

A FAAS apresenta algumas vantagens em relação à ETAAS, como, por exemplo, maior frequência analítica. Porém, apresenta limitações quanto à sensibilidade se comparada com ETAAS, devido à baixa eficiência do sistema de nebulização (menos de 10% da amostra chega até a chama) [1,2]. Na literatura são reportadas diversas alternativas para melhorar a sensibilidade da FAAS, como, por exemplo, etapas de pré-concentração, utilização de atomizadores de tubos metálicos, tubos de quartzo e tubos de quartzo com filamento de tungstênio, nebulizador-quemador de consumo total, recipientes metálicos, entre outros [1,3,4].

Recentemente, estudos sobre a introdução de amostra por meio de *spray* térmico em um forno metálico aquecido por uma chama de ar/acetileno (TS-FF-AAS, do inglês *Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e, acoplamento com etapas de pré-concentração vêm sendo realizados para melhorar a sensibilidade da FAAS [5,6].

Nas etapas de pré-concentração vários tipos de adsorventes têm sido utilizados para pré-concentração de cátions e ânions, seja de origem natural ou sintética [7-12]. Os materiais naturais apresentam uma excelente capacidade adsorptiva, como, por exemplo, vermicomposto [13], casca de arroz [14], esponja natural (*luffa cylindrica*) [15], resíduo de maçã [16], entre outros. Levando em consideração as potencialidades dos materiais naturais para adsorção de metais, sugere-se, então, a utilização de bagaço de uva como possível material pré-concentrador de Cd(II) com posterior quantificação por TS-FF-AAS, com o intuito de melhorar a sensibilidade do método.

No que diz respeito às espécies que apresentam média volatilidade, a técnica ainda é pouco explorada, pois ela apresenta excelente ganho em sensibilidade para espécies voláteis, conforme pode ser observado pelos trabalhos publicados [17]. Assim, propôs-se, então, estudos relativos a quantificação de espécie de média volatilidade (Co), com o intuito de ampliar o emprego da TS-FF-AAS.

A escolha do elemento cádmio se deu pelo fato deste se apresentar como o metal que apresenta o maior ganho em sensibilidade e baixos limites de detecção a partir da TS-FF-AAS e, desta forma, melhorar ainda mais o seu limite de detecção. Além disso, é um metal que apresenta um grande interesse ambiental devido a sua toxicidade, mesmo quando presente em baixas concentrações ($\leq \mu\text{g/L}$). Já o cobalto foi escolhido pelo motivo oposto, ou seja, o sinal analítico obtido em TS-FF-AAS não apresenta nenhuma vantagem em relação à FAAS convencional.

1.1. Objetivos gerais

Desenvolver procedimentos que permitam ampliar as potencialidades da técnica TS-FF-AAS no que diz respeito à melhora na sensibilidade para espécie volátil, por meio de sistema de pré-concentração empregando bagaço de uva como material adsorvente e, possibilitar a quantificação de espécie de média volatilidade por meio de derivatização, formando um composto de maior volatilidade em relação à espécie livre.

1.2. Estrutura da Tese

Como o objetivo geral desta tese foi a ampliação das potencialidades da técnica TS-FF-AAS para espécie de alta e média volatilidade, optou-se em dividi-la em dois capítulos. O primeiro capítulo corresponde aos estudos realizados para espécie de alta volatilidade (cádmio), o qual foi submetido a um sistema de pré-concentração em linha acoplado a referida técnica, empregando bagaço de uva como material adsorvente alternativo, bem como, a caracterização físico-química do material. O segundo capítulo destina-se a quantificação de cobalto (espécie de média volatilidade) por TS-FF-AAS por meio de derivatização, sendo avaliado o seu comportamento frente a alguns complexantes.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Welz B, Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3^a ed, Willey-VHC, Weinheim, 1999, p.20-26.
- [2]. Matusiewicz H. Atom trapping and *in situ* preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **1997**;52(12):1711-1736.
- [3]. Ribeiro AS, Arruda MAZ, Cadore S. Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil

- and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2002**;57(12):2113-2120.
- [4]. Pyrznska K, Trojanowicz M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis. *Crit Rev Anal Chem* **1999**;29(4):313-321.
- [5]. 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. *Spectrochim Acta, part B* **2000**;55(6):587-597
- [6]. Tsakovski S, Benkhedda K, Ivanova E, Adams FC. Comparative study of 8-hydroxyquinoline derivatives as chelating reagents for flow-injection preconcentration of cobalt in a knotted reactor. *Anal Chim Acta* **2002**;453:143-154.
- [7]. Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* **2001**;59:203-216.
- [8]. Salinas E, Orellano ME, Rezza I, Martinez L, Marchesvky E, Tosetti MS. Removal of cadmium and lead from dilute aqueous solutions by *Rhodotorula rubra*. *Bioresour Technol* **2000**;72(2):107-112.
- [9]. Sag Y, Kutsal T. Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem Eng* **2000**;6(2):145-151.
- [10]. Chen BY, Utgikar VP, Harmon SM, Tabak HH, Bishop DF, Govind R. Studies on biosorption of zinc(II) and copper(II) on *Desulfovibrio desulfuricans*. *Int Biodeter Biodegr* **2000**;46(1):11-18.
- [11]. Srinath T, Verma T, Ramteke PW, Garg SK. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* **2002**;48(4):427-435.
- [12]. Puranik PR, Paknikar KM. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptoverticillium cinnamomeum* waste biomass. *J Biotechnol* **1997**;55(2):113-124.
- [13]. Matos GD, Arruda MAZ. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. *Process Biochem* **2003**;39(1):81-88.

- [14]. Tarley CRT, Arruda MAZ. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **2004**;54(7):987-995.
- [15]. Tarley CRT, Arruda MAZ. Adsorventes Naturais: potencialidades e aplicação da Esponja Natural. *Analytica* **2003**;4:25-32.
- [16]. Lee SH, Jung CH, Chung H, Lee MY, Yang JW. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochem* **1998**;33(2):205-211.
- [17]. Davies J, Berndt H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* **2003**;479(2):215-223.

CAPÍTULO 1

***PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II) EM BAGAÇO DE
UVA COM POSTERIOR DETERMINAÇÃO POR
TS-FF-AAS***

1. OBJETIVOS

Este capítulo descreve o desenvolvimento de um procedimento de pré-concentração de Cd(II) em material adsorvente natural com posterior quantificação por TS-FF-AAS. Bagaço de uva foi selecionado como possível material adsorvente, sendo este, inicialmente, submetido à uma caracterização físico-química empregando diversas técnicas analíticas: espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de ^{13}C . No tocante ao sistema de pré-concentração, foram feitas otimizações das variáveis, incluindo pH de adsorção, concentração e tipo de eluente, volume de eluente e vazão de pré-concentração. Após as otimizações, foi realizada uma avaliação do desempenho analítico do procedimento proposto, bem como, testes de interferentes e de exatidão com materiais de referência certificados.

2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com tubo na chama

Atualmente, os modos de atomização empregados são: técnicas contínuas (chama e plasma), onde a temperatura de atomização é mantida constante; e descontínuas (forno de grafite, aprisionadores de quartzo, filamentos metálicos, entre outros), nos quais a temperatura varia com o tempo [1,2].

Em FAAS, diferentes tipos de atomizadores (tubos metálicos [3], tubos de quartzo [4] e tubos de quartzo com filamento de tungstênio [5]) vêm sendo estudados para melhorar a sua sensibilidade, pois este método apresenta alta frequência analítica e baixo custo quando comparada a ETAAS. A sensibilidade pode ser melhorada por meio do aumento da eficiência na geração e transporte do aerossol até o caminho óptico, além de, por exemplo, o emprego de procedimentos de pré-concentração/separação do analito.

Robinson [6] foi o primeiro a estudar os benefícios do uso do tubo na chama em AAS, em 1962. Neste modo os átomos provenientes da chama eram aprisionados em tubo de quartzo longo (na forma de um T ou linear) adaptado sobre a chama. Comparado ao arranjo convencional (apenas o queimador), este tipo de cela apresenta um longo caminho óptico e, com isso, houve um ganho em sensibilidade e limites de detecção para algumas espécies.

Em 1970, Delves [7] propôs a utilização de um pequeno recipiente de níquel (10 mm de diâmetro externo e colocado a 5 mm de altura da chama) para análises de pequenas quantidades de amostras em FAAS. No sistema proposto por Delves, uma pequena quantidade de amostra de sangue (10 μL) era depositada no recipiente de níquel e, após oxidação parcial com H_2O_2 , este recipiente era posicionado entre a chama e um tubo de níquel contendo um orifício na parte inferior. Este sistema proporcionou uma melhora no limite de detecção da FAAS usando pequenas quantidades de amostras, como resultado de um aumento da eficiência do transporte de amostra até o caminho óptico.

Um outro sistema empregado para aprisionar átomos é a utilização de tubos de quartzo com a parte superior posicionadas no caminho da chama ar/acetileno (STAT, do inglês *Slotted-tube Atom Trap*). Este sistema foi utilizado por Watling em 1977 na determinação de elementos voláteis (arsênio, antimônio, selênio e mercúrio), obtendo-se um aumento do poder de detecção de 2 a 5 vezes em relação à FAAS [4]. Neste caso, o tubo apresenta fendas na parte inferior e superior para entrada dos gases da chama. As principais vantagens do STAT, quando comparado a FAAS convencional, são o aumento do poder de detecção, precisão alcançada e redução de interferentes.

Recentemente, Gáspár e Berndt propuseram a introdução de amostra para o interior de um forno metálico por meio das técnicas TS-FF-AAS e BIFF-AAS (do inglês *Beam Injection Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) [8,3]. Em ambas, o atomizador utilizado foi um tubo de níquel posicionado sobre o

queimador ar/acetileno. Em BIFF-AAS, a amostra líquida é transportada para o interior do forno através de um fino jato a alta velocidade, conforme o esquema representado na figura 1. Este jato, a alta pressão, foi atingido com o auxílio de uma bomba de HPLC a uma vazão de 1,5 mL/min, na qual proporciona ao jato uma velocidade de aproximadamente 12 m/s, correspondendo a uma pressão de 1,6 MPa. Quando a amostra atinge a parede interna do forno, ocorre imediatamente a vaporização do aerossol, o que os autores descrevem como vaporização por impacto (JIV, do inglês *Jet Impact Vaporization*). Esta técnica proporcionou uma completa introdução da amostra no atomizador. Desta forma, o limite de detecção foi melhorado de 6 a 202 vezes para 17 elementos estudados [3].

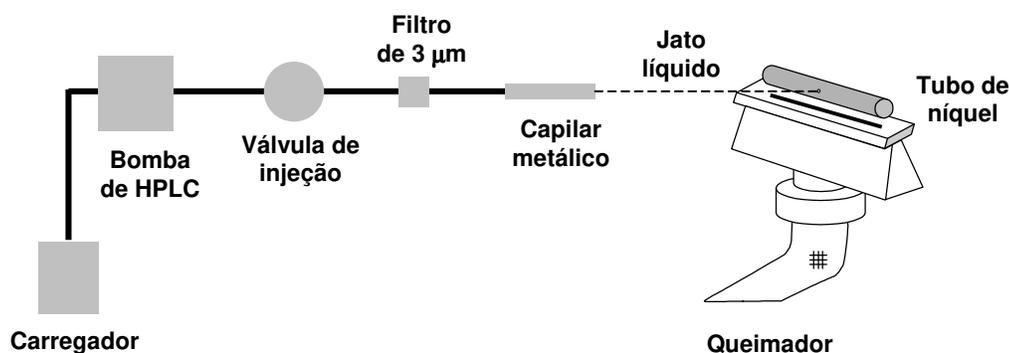


Figura 1. Arranjo esquemático da técnica BIFF-AAS. Adaptado da referência [3].

Na TS-FF-AAS, proposto por Gáspár e Berndt em 2000 [8], um capilar metálico foi empregado para transportar amostra líquida para o interior do tubo, conforme ilustrado na figura 2. Neste caso, o capilar é conectado diretamente no tubo aquecido sobre a chama, que através do seu contato direto com a chama (apenas a extremidade deste capilar) forma o *spray* térmico. Os autores testaram vários capilares para a geração do *spray* térmico, tais como, capilar de titânio, ligas de platina e irídio e aço, sendo este último àquele que se obteve o melhor sinal analítico. A técnica proporcionou melhoras nos limites de detecção de 14 a 67 vezes, para as cinco espécies inicialmente estudadas (Cd, Cu, Tl, Pb e Hg).

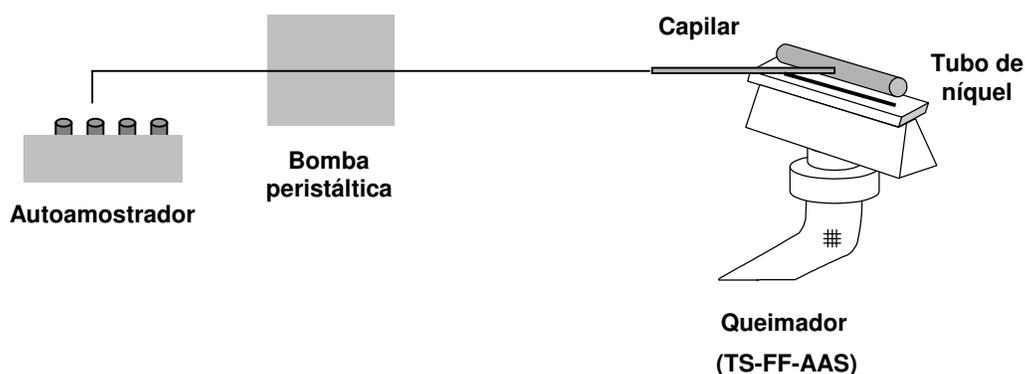


Figura 2. Diagrama esquemático da TS-FF-AAS. Adaptado da referência [8].

No trabalho pioneiro de Gáspár e Berndt, em TS-FF-AAS, a amostra em solução era analisada. Entretanto, Pereira-Filho *et al.* [9] utilizaram esta mesma técnica para determinar Cd, Cu e Pb em amostras biológicas com a introdução de amostras na forma de suspensões. Neste caso, para a introdução de amostras, foi usado um capilar cerâmico ao invés do capilar metálico. Os autores reportam que é possível efetuar, simultaneamente, a decomposição e a determinação de metais empregando amostras em suspensão.

Em 2003, Davies e Berndt [10] utilizaram o TS-FF-AAS para o estudo de 17 elementos (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, In, K, Pb, Pd, Rb, Sb, Se, Te, Tl e Zn). Neste sistema, os autores avaliaram a resposta analítica em função do uso de bomba de diafragma, HPLC e peristáltica, sendo que nenhuma diferença significativa foi observada. Adicionalmente, foram testados diferentes tipos de capilares (aço inoxidável, Pt/Ir e cerâmico), sendo o que apresentou os melhores resultados foi o capilar cerâmico, composto de 99,7% de Al_2O_3 . Este material apresentou um melhor sinal analítico e maior razão sinal/ruído, quando comparado aos outros capilares já estudados. Os autores verificaram melhoras no limites de detecção de 4 a 113 vezes para estes elementos quando comparado a FAAS convencional.

Como pode ser observado pelo número de trabalhos encontrados na literatura (18 publicações, pesquisa realizada pela *Web of Science* em 30/01/07), o emprego de *spray* térmico em AAS ainda é um campo pouco explorado. Entre os anos 2000-2003 foram publicados apenas 4 artigos, em 2004, 2005 e 2006 os números de publicações foram de 5, 5 e 4, respectivamente. A potencialidade desta técnica pode ser melhorada ainda mais com o emprego de etapas de pré-concentração por meio do seu acoplamento com um sistema em fluxo. Com isso, é possível obter limites de detecção comparáveis aqueles encontrados em ETAAS, porém, com custos relativamente mais baixos. Uma das limitações da TS-FF-AAS é o seu emprego apenas para espécies de alta volatilidade devido a temperatura máxima atingida pelo tubo de níquel, aproximadamente 1000 °C [9].

2.2. Etapas de pré-concentração como alternativa para melhora em sensibilidade

A determinação quantitativa de metais em nível de traços é de suma importância no campo de análises ambientais, controle de processos e medicinal. Normalmente, a FAAS é o método mais comumente utilizado na determinação destas espécies devido ao seu baixo custo. Porém, ela apresenta limitações quando estas espécies se encontram em concentrações abaixo do seu limite de quantificação, tornando-se necessário o enriquecimento do analito de interesse para a sua quantificação. Além disso, os interferentes presentes na matriz também representam um problema em determinações por AAS. Assim, diversos procedimentos de pré-concentração/separação têm sido empregados para contornar estes problemas, como, por exemplo, eletrodeposição [11], extração por ponto nuvem [12], co-precipitação [13], extração líquido-líquido [14] e extração sólido-líquido [15]. Dentre estes, a extração sólido-líquido é a mais utilizada devido a sua simplicidade, fácil automação, adequados fatores de pré-concentração e a elevada

freqüência analítica. Esta técnica é baseada na retenção do analito em material sólido ou em reagente suportado em fase sólida.

O processo pelo qual ocorre a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) é conhecido como adsorção. No caso da adsorção de uma substância dissolvida, tal adsorção é seletiva, pois somente algumas espécies presentes na solução aderem ao sólido. A extensão da adsorção tem evidentemente a ver com a superfície do sólido, sendo maior em sólidos porosos ou pulverizados. Dependendo da natureza das ligações, a adsorção pode ser química ou física. Na adsorção química, a substância adsorvida reage com a superfície do material adsorvente havendo a formação de ligações químicas. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente. A adsorção pode-se dizer física, se as forças de ligação forem do tipo de Van der Waals (energia relativamente pequena). Para este tipo de adsorção podem-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas [16].

Na extração sólido-líquido são comumente empregados adsorventes sintéticos, os quais incluem as resinas de troca iônica e as resinas quelantes (Chelex 100 [17], Amberlite XAD [18], entre outros). Neste procedimento, os íons são retidos durante o contato das resinas com a solução e, depois, são retirados da fase sólida por um eluente apropriado, possibilitando a regeneração da mesma.

Além dos adsorventes sintéticos, os adsorventes naturais têm sido bastante empregados para adsorção de íons metálicos. A seguir, são comentados alguns materiais adsorventes alternativos.

2.2.1. Materiais adsorventes alternativos

O uso de materiais adsorventes alternativos na remoção de íons metálicos de soluções aquosas tem sido objeto de estudo nos últimos anos, principalmente os adsorventes naturais. O termo “adsorvente natural” é designado a qualquer material que não seja produzido sinteticamente e que apresente propriedades adsorptivas para espécies químicas de origem orgânica ou inorgânica. Além disso, estes materiais são considerados de fácil aquisição, grande abundância e de baixo custo, visto que em muitos casos são considerados como subprodutos de processos industriais (indústria de suco, vinícolas, entre outras). Os materiais naturais podem ser divididos em: biosorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos [19].

Os biosorventes são materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos. Os seus sítios de ligação incluem grupos aminos, carboxilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, fosfatos, entre outros, o que confere uma boa capacidade adsorptiva para estes materiais [20]. Entre estes materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) [21]. O fenômeno de biosorção pode ser empregado em células mortas, onde os processos adsorptivos ocorrem na membrana celular, e em microorganismos, onde o fenômeno adsorptivo ocorre em função da atividade biológica [22].

Materiais de origem mineral (zeolitas, bentonitas, caulinita, diatomita, etc.) também são utilizados como materiais adsorventes [23,24]. Subprodutos industriais de origem mineral (argilas, pirita, dolomita, arsenopirita, etc.) também foram avaliados por diversos pesquisadores na remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas [25,26].

Os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de arroz, coco, amendoim,

bagaço uva e outros, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina [27-30]. A retenção íons metálicos é atribuída a processos de troca-iônica ou de complexação que ocorrem por meio de interação dos íons metálicos com os grupos carboxílicos, hidroxílicos fenólicos e alcoólicos, entre outros [20].

Devido a sua origem, estes materiais são de fácil aquisição e de grande abundância. Uma grande vantagem da utilização dos adsorventes naturais é que, em alguns casos, não necessitam de agentes complexantes para a pré-concentração e, ainda, dispensam o uso de solventes orgânicos na etapa de eluição, a qual pode ser facilmente conduzida por meio de ácidos diluídos [31]. Além da utilização como material pré-concentrador, os adsorventes naturais têm sido objetos de estudos para o tratamento de efluentes, pois estes apresentam uma boa capacidade de reter íons metálicos. Alguns exemplos da utilização de adsorventes naturais são: resíduo de maçã [27], casca de arroz [28], turfa [32], vermicomposto [33], algas [34], fungos [35], bactérias [36], entre outros. O quadro 1 mostra o emprego de alguns destes materiais como adsorventes alternativos para a remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas.

Quadro 1. Materiais adsorventes alternativos para remoção de íons metálicos.

Materiais	Metais adsorvidos	Referências
Resíduo de maçã	Cd, Cu e Pb	[27]
Casca de arroz	Cd e Pb	[28]
Turfa	Cu	[32]
Vermicomposto	Cd, Cu, Pb e Zn	[33]
Bactérias	Cr, Cu, Zn	[36,37]
Algas	Cr, Cu e Ni	[38]
Zeólitas	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	[39]

2.2.1.1. Bagaço de uva

A uva pertence ao gênero *Vitis*, que tem aproximadamente 20 espécies. A espécie mais frequentemente cultivada é a *Vitis vinifera*, a qual é destinada à produção de vinho. A uva tem sua origem na Ásia e é uma das frutas mais antigas utilizadas na alimentação humana, datando de 4000 AC [40]. Ela é utilizada frequentemente para produzir suco, doce, vinho e passas, podendo também ser consumida crua. Dentre as suas principais utilizações, destaca-se a produção de vinho (vinificação).

A produção de uva no Brasil foi de 1.281.802 toneladas, segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) de 2004 [41]. O Rio Grande do Sul é o estado de maior produção, representando 54% da produção nacional, seguido por São Paulo que responde por 15%. De toda a produção nacional, cerca de 50% destina-se a produção de vinho.

Durante o processo de produção de vinho são geradas quantidades consideráveis de bagaço, que corresponde ao conjunto formado pela película e semente. Este material vem sendo descartado em quantidades significativas no meio ambiente para que, por si só, se decomponha. Assim como outros materiais naturais, este também pode apresentar boa capacidade para adsorção de íons metálicos, podendo ser empregado, por exemplo, para remoção de íons metálicos de efluentes.

2.3. Cádmio

O cádmio é um elemento de reduzida ocorrência natural na crosta terrestre. É obtido como subproduto da refinação do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco [42]. É um metal que apresenta efeitos tóxicos nos organismos vivos, mesmos em baixas concentrações. A contaminação em seres humanos pode ocorrer por meio de via oral ou inalação. Em via oral ocorre por

meio da ingestão de alimentos contaminados oriundos de solos ou água de irrigação contaminada. 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 [43].

Na agricultura, uma fonte direta de contaminação é a sua utilização em fertilizantes fosfatados [43]. A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. A concentração média de cádmio na água potável é de aproximadamente 5 µg/L [42, 44].

Na indústria, o cádmio é utilizado no recobrimento de superfícies ferrosas com o intuito de diminuir a sua corrosão, pois este garante ao material boa resistência à alcalinidade, além de proporcionar um brilho intenso. Adicionalmente, é também aplicado na fabricação de pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, semicondutores, estabilizante térmico de PVC, células fotocondutoras e fotoelétricas e na formulação de fungicidas [45].

Alguns órgãos vitais são alvos da toxicidade do cádmio, entre eles, o fígado e os rins. É um elemento de vida biológica longa (cerca de 20 anos) e de lenta excreção pelo organismo, sendo bioacumulado, principalmente, pelos rins. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar [45]. Além destas anomalias, a toxicidade do cádmio é manifestada por hipertensão, infertilidade e doenças ósseas [46]. 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 [47].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos / acessórios

- Difratorômetro de raios-X, marca Shimadzu, modelo XRD6000 (Kioto, Japão);
- Espectrômetro de infravermelho, marca Perkin-Elmer, modelo FT-IR1605 (Überlingen, Alemanha);
- Analisador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo TGA2950 (New Castle, EUA);
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JMST-300 (Tóquio, Japão);
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, marca Varian, modelo INOVA 500 MHz (New Castle, EUA);
- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente, marca Perkin-Elmer, modelo Optima 3000 DV (Überlingen, Alemanha);
- Espectrômetro de absorção atômica com chama, marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300 (Norwalk, EUA) e equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo;
- Lâmpada EDL para Cd ($\lambda = 228,8$ nm), marca Perkin-Elmer (Norwalk, EUA);
- Forno de microondas, marca Provecto Analítica, modelo DGT100 Plus (Jundiaí, Brasil) com potência nominal de 1200 W e frequência de 2450 MHz;
- Tubo de níquel (99% de pureza) empregado como atomizador (10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno) contendo seis furos de 2,5 mm em sua parte inferior e um furo de 2 mm na parte frontal (Camacam, São Paulo, Brasil);
- Suporte metálico posicionado sobre o queimador para fixar o tubo de níquel;
- Capilar cerâmico (99,7% de Al_2O_3) de 0,5 mm de diâmetro interno e 2,0 mm de diâmetro externo (Friatec, Mannheim, Alemanha);
- Sistema injetor comutador confeccionado em acrílico;

- Bomba peristáltica, marca Ismatec, modelo IPC (Zurique, Suíça);
- Tubos de Tygon® (Vernon Hill, EUA);
- Ponteira de micropipeta com capacidade para 200 µL utilizada na confecção das mini-colunas;
- Potenciômetro, marca Digimed, modelo DM20 (São Paulo, Brasil);
- Sistema desionizador, marca Millipore, modelo QuantumTM cartridge (Monsheim, França);
- Peneiras de granulometria de 75 e 355 µm, marca Bertel (São Paulo, Brasil);
- Destilador sub-ebulição de quartzo, marca Marconi (Piracicaba, Brasil);
- Chapa aquecedora, marca Marconi, modelo MA239 (Piracicaba, Brasil).

3.2. Reagentes, soluções e material adsorvente

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico e a água desionizada foi obtida em equipamento Milli-Q em condutividade de 18,2 MΩ cm. A solução intermediária de Cd(II), na concentração de 1 mg/L, foi preparada a partir de padrão de referência rastreado de 1000 mg/L (Tec-Lab, Manaus, Brasil) diluído em HNO₃ 2% (v/v). As soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir desta solução. Para o controle de pH, foi utilizada uma solução tampão de Biftalato de K/HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Ácido nítrico conc. (Merck, Darmstadt, Alemanha) e H₂O₂ 30% (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados na decomposição das amostras.

O material adsorvente utilizado neste trabalho, bagaço de uva, foi procedente de vinhedos da região vinícola do Rio Grande do Sul. O material foi seco em estufa à aproximadamente 50 °C até massa constante e, em seguida, peneirado até a obtenção de tamanhos de partículas na faixa de 75–355 µm. Em seguida, o material foi estocado em frasco de polietileno e usado sem nenhum tratamento físico-químico nos estudos de adsorção.

3.3. Mini-coluna e sistema de pré-concentração

A mini-coluna usada na pré-concentração de Cd(II) foi preparada por meio do empacotamento de 100 mg de bagaço de uva (tamanho de partícula entre 75–355 μm) em uma ponteira de micropipeta de 200 μL . Nas extremidades desta mini-coluna foram adicionadas pequenas quantidades de lã de vidro, com o intuito de prevenir a perda do material adsorvente através dos tubos do sistema em fluxo durante a pré-concentração. Esta mini-coluna foi conectada a um injetor comutador feito em acrílico que, por sua vez, era conectado a uma bomba peristáltica por meio de tubos de Tygon®. Todo o sistema foi acoplado ao TS-FF-AAS.

3.4. Procedimentos

3.4.1. Análises físico-químicas: ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização do bagaço de uva foram selecionados tamanhos de partículas com diâmetro entre 75 e 355 μm .

A amostra para análise espectroscópica na região do infravermelho foi preparada utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Este tipo de análise permite identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do bagaço de uva. 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 usando CP/MAS (do inglês, *cross polarisation and magic angle spinning*).

Para a identificação da estrutura cristalina, a amostra foi submetida à análise de difratometria de raios-X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A variação do ângulo 2θ foi na faixa

de 5 a 50°. A corrente, a voltagem e a velocidade aplicadas foram de 30 mA, 40 kV e 2 °/min, respectivamente.

O teor de matéria orgânica e cinzas foram determinados por termogravimetria. Para tanto, uma massa de amostra de 18,7370 mg foi submetida a aquecimento em atmosfera oxidante na faixa de 27 a 960 °C (20 °C/min).

Para as micrografias eletrônicas, a superfície das partículas da amostra foi coberta com uma fina camada de ouro e, em seguida, foi aplicada uma voltagem de aceleração de 20 kV.

3.4.2. Sistema de pré-concentração/eluição em linha de Cd(II) em bagaço de uva com posterior quantificação por TS-FF-AAS

No sistema proposto, a seleção das etapas de pré-concentração/eluição foi realizada utilizando um injetor comutador em acrílico. A etapa de pré-concentração (figura 3a) consiste na percolação da amostra (tamponada com tampão Biftalato de K/HCl ou Biftalato de K/NaOH) sobre 100 mg de bagaço de uva (tamanho de partícula na faixa de 75–355 µm) empacotado na mini-coluna, onde os íons Cd(II) são retidos. Neste mesmo tempo, uma solução de ácido (HNO₃ ou HCl) preenche a alça do eluente, enquanto que o carregador (água) é bombeado continuamente até o tubo de níquel. A eluição dos íons retidos na mini-coluna é realizada pela comutação da parte central do injetor (figura 3b), onde o volume de eluente contido na alça elui os íons adsorvidos, que são carregados até tubo de níquel. O tamponamento da amostra se caracteriza como uma alternativa conveniente neste sistema de fluxo para garantir que a cada ciclo de pré-concentração o valor de pH ótimo de adsorção do Cd(II) em bagaço de uva seja assegurado, uma vez que é utilizado ácido na etapa de eluição.

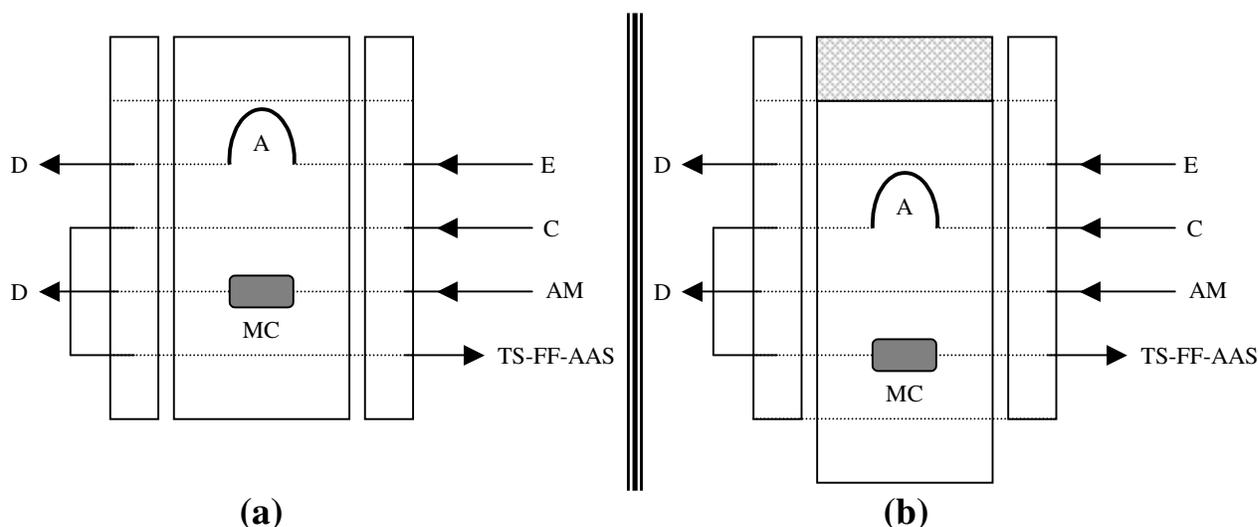


Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração/eluição de Cd(II) em bagaço de uva. (a) Posição de pré-concentração (b) Posição de eluição. A: alça do eluente, MC: mini-coluna, E: eluente, C: carregador (água), AM: amostra, D: descarte.

É importante salientar que a eluição foi realizada no sentido oposto da pré-concentração, evitando-se, desta forma, possíveis problemas de compactação do material adsorvente na mini-coluna e de um tempo elevado de limpeza do sistema, que geraria sinais com intensas caldas.

Para a otimização do sistema de pré-concentração foram investigadas as influências de algumas variáveis, como: pH de adsorção (2–6), tipo e concentração de eluente (HNO_3 e HCl ; 0,05–1,5 mol/L), volume de eluente (50–1000 μL) e vazão de pré-concentração (0,3–5,0 mL/min).

Para os estudos com interferentes foram testadas as seguintes espécies: Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II). Os testes foram realizados empregando soluções binárias (Cd:interferente) em diferentes proporções (1:1, 1:100 e 1:1000). Todas as soluções foram preparadas a partir de diluições apropriadas de soluções padrão de referência rastreados de 1000 mg/L (Tec-Lab, Manaus, Brasil). Para estes testes foram utilizadas soluções de Cd(II) 1 $\mu\text{g/L}$ e diferentes concentrações de interferentes (1, 100 e 1000 $\mu\text{g/L}$). Todos os sinais

obtidos foram em relação à absorvância e os desvios padrão relativos foram calculados com base em 3 replicatas.

3.4.3. Testes de exatidão

O procedimento foi validado utilizando os seguintes materiais de referência certificados: gramínea (BCR-281, *trace elements in rye grass*), farinha (BCR-189, *trace elements in wholemeal flour*) e pão (BCR-191, *trace elements in lyophilised brown bread*). O procedimento utilizado para a realização da decomposição das amostras, em frascos fechados, foi o seguinte: foram pesadas 200, 250 e 400 mg, respectivamente, dos materiais BCR-281, BCR-189 e BCR-191 e transferidos para frascos de Teflon®. A estas amostras, foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado (sub-destilado) e 2 mL de H₂O₂ (30%, v/v). O programa de decomposição usado foi: 400W @ 5 min; 790W @ 5 min; 320 @ 4 min; 0W @ 3 min [48]. Após a decomposição, as amostras foram evaporadas em chapa de aquecimento (com frascos abertos) até próximo à secura. Em seguida, as amostras foram tamponadas em pH 3 com tampão de biftalato de K 0,1 mol/L e transferidas para balões volumétricos de 25 mL, para posterior determinação pelo procedimento proposto.

3.4.4. Figuras de mérito

O desempenho analítico do procedimento foi avaliado por meio de testes de representatividade e estabilidade do adsorvente, faixa linear, fator de pré-concentração, precisão, limites de detecção e quantificação. Para o teste de representatividade foram utilizadas 5 diferentes mini-colunas contendo 100 mg de bagaço de uva em cada uma. Cada mini-coluna foi submetida a 10 ciclos de pré-concentração/eluição. Já para o teste de estabilidade, uma única mini-coluna

contendo 100 mg de material foi submetida a 80 ciclos sucessivos de pré-concentração/eluição, empregando uma solução de Cd(II) 1 µg/L.

Soluções de Cd(II) de 0,1 a 30 µg/L foram utilizadas para construção da curva analítica e, conseqüentemente, para obtenção da faixa linear. Em seguida, foram feitas 10 determinações do branco para o cálculo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). O fator de pré-concentração foi calculado a partir da razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de pré-concentração. Esta última foi construída por meio da injeção direta de 100 µL de soluções de Cd(II) variando de 5 a 100 µg/L. A precisão foi avaliada a partir de 18 ciclos de pré-concentração/eluição de uma solução de 0,7 µg/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química do bagaço de uva

O material escolhido como adsorvente, bagaço de uva, apresenta uma boa capacidade de adsorver íons metálicos. A sua capacidade máxima adsortiva foi calculada por Farinella *et al.* para cádmio e chumbo, sendo obtido valores de 0,48 e 0,20 mmol/L, respectivamente [49]. Estes resultados demonstram que o material pode ser usado como material pré-concentrador com obtenção de bons fatores de pré-concentração. Entretanto, antes da sua utilização para pré-concentração de cádmio, este foi submetido à caracterização físico-química com a finalidade de obter informações sobre os principais grupos responsáveis pela adsorção de íons metálicos, resistência térmica, estrutura cristalina e porosidade.

Por meio da caracterização físico-química é possível identificar os principais constituintes do material: celulose, hemicelulose e lignina; uma vez que o bagaço de uva é um resíduo agrícola. Segundo Encinar *et al.* [50] os materiais lignocelulósicos são constituídos por: celulose (40–50%), hemicelulose (20–30%), lignina (20–25%) e cinzas (1–5%). A celulose é um polímero natural que contém

unidades repetidas de β -d glucose e vários grupos hidroxila primários e secundários. Já a lignina apresenta em sua estrutura grupos metoxilas e hidroxilas livres [51]. Desta forma, algumas técnicas foram empregadas para identificação destes constituintes.

Por meio do espectro na região do infravermelho (figura 4) foi possível observar a presença de várias bandas de absorção, indicando a natureza complexa do material. A região correspondente a banda centrada em 3423 cm^{-1} , pode ser atribuída às ligações O-H correspondente a hidroxilas de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. Absorção de infravermelho em 2923 e 2856 cm^{-1} podem ser associadas às ligações C-H de grupos alifáticos. O sinal próximo a 1630 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C, que pode estar atribuído à ligação C-C de lignina aromática, bem como, ao estiramento COO^- assimétrico. O pico em 1382 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico COO^- e de vibrações de grupos alifáticos. A presença de um pico intenso em 1079 cm^{-1} pode estar associada às ligações C-O e C=O, os quais são grupos que fazem parte da estrutura da lignina [52]. Finalizando, os picos em 779 e 465 cm^{-1} correspondem à deformação fora do plano da ligação C-H que aparecem em derivados de benzeno [53]. Espectro bastante semelhante foi obtido por Tarley *et al.* [28] para casca de arroz, no qual também é considerado um material lignocelulósico.

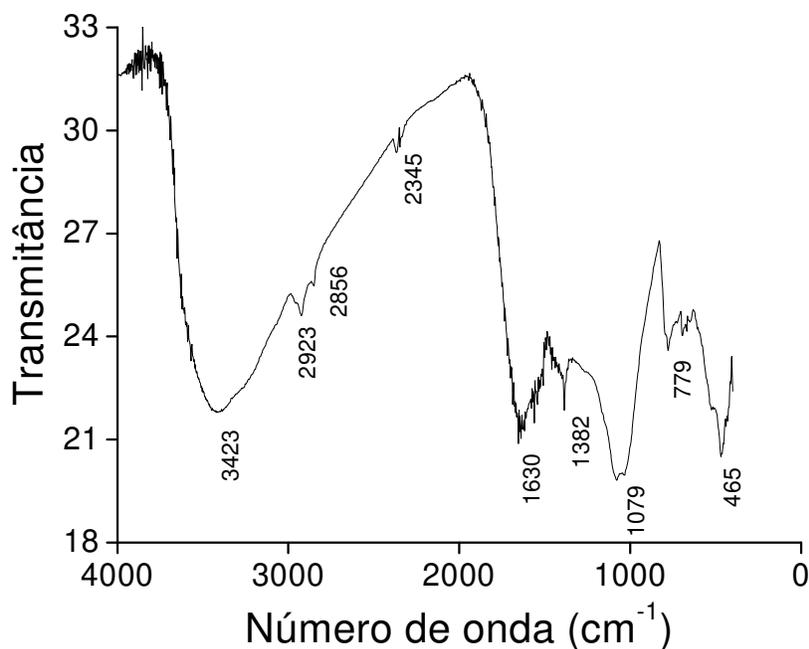


Figura 4. Espectro na região do infravermelho para o bagaço de uva.

Por meio do espectro de RMN ^{13}C , apresentado na figura 5, foi possível verificar os deslocamentos químicos relativos às estruturas lignocelulósicas. Os deslocamentos químicos referentes aos carbonos da celulose são atribuídos a uma entidade monomérica, a glicose. As linhas de ressonância dos carbonos que constituem o monômero são: C-1 em 105 ppm, C-4 entre 80-90 ppm, C-2,3,5 são atribuídos as linhas de ressonância na faixa de 70-80 ppm e em 65 ppm ao C-6 [54]. As identificações destes carbonos são mostradas na estrutura da celulose apresentadas na figura 5. A faixa que corresponde às linhas de ressonância para o C-4 é usualmente atribuída às regiões cristalinas e amorfas da celulose [55]. Os picos referentes aos grupos acetatos da hemicelulose podem ser observados no deslocamento químico de 25 ppm (carbono metilênico) e em 175 ppm (carbono carboxílico e carbonila de ésteres) [56]. Em relação à lignina, podem-se identificar as linhas de ressonância de grupos metóxi em 60 ppm e na região de 110–160 ppm para carbonos aromáticos [57].

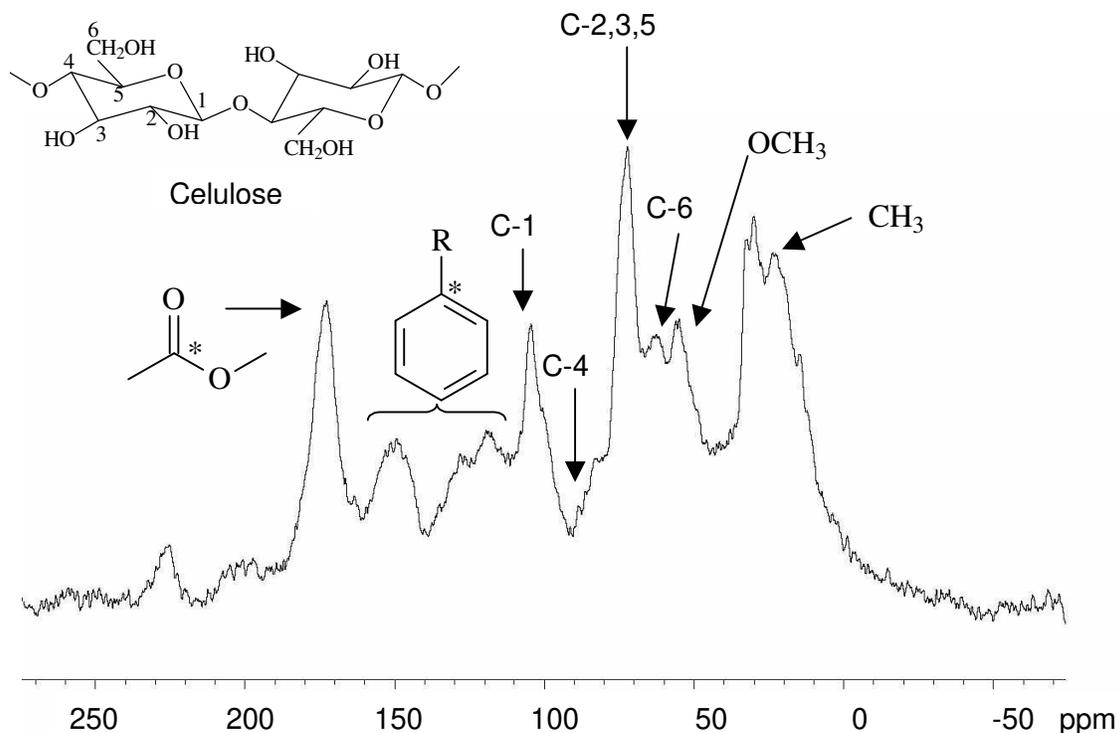


Figura 5. Espectro de ressonância magnética nuclear ^{13}C para bagaço de uva.

Por meio da análise termogravimétrica é possível avaliar quanto de massa de um material é perdida com o aumento da temperatura, ou seja, avaliação da sua resistência térmica. Devido à origem do material, o bagaço de uva apresenta perda de massa que pode ser dividida em três etapas relativas aos principais constituintes do material, sendo: umidade, hemicelulose/celulose e lignina. A figura 6 apresenta o perfil termogravimétrico. A primeira etapa estende-se desde o início da análise em $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ até aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondendo a uma perda de massa de 6% devido à eliminação de água absorvida no material. Lembrando que na primeira secagem do material, em estufa à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, já foram perdidos 13% de água. A segunda etapa refere-se a faixa que vai de 200 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à decomposição da celulose e hemicelulose referente a uma perda de massa de 19%. Conforme encontrado na literatura [58], a degradação da hemicelulose ocorre na faixa de 200 a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a celulose de 240 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. A degradação da lignina ocorre na faixa 400

a 500 °C [59], cuja perda de massa corresponde a 37%. Acima de 500 °C corresponde aos teores de resíduos (cinzas).

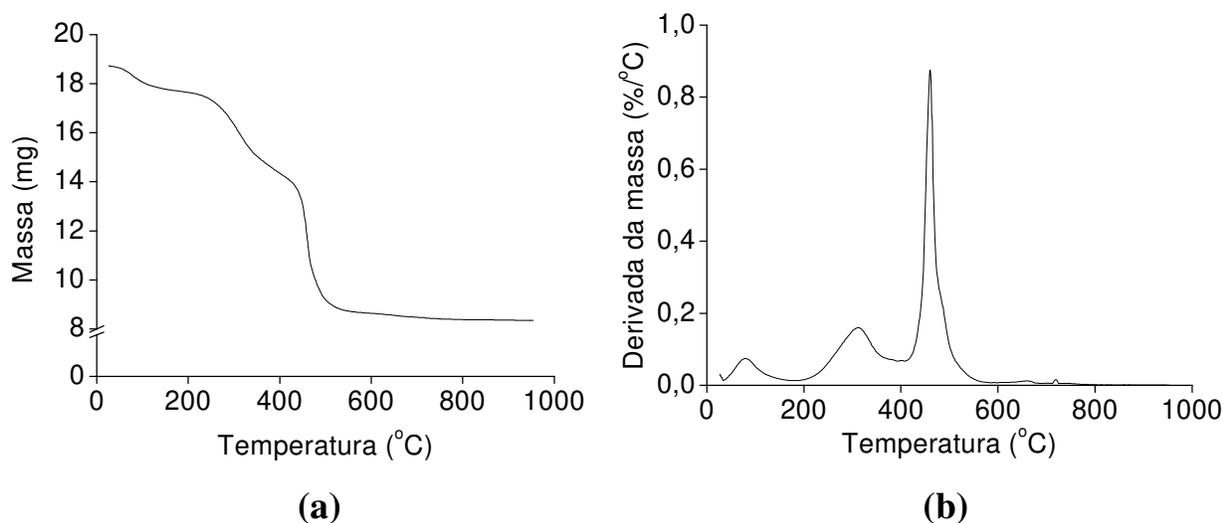


Figura 6. (a) Curva termogravimétrica para bagaço de uva obtida sob atmosfera oxidante, massa de amostra de aproximadamente 19 mg, suporte de amostra de alumina e razão de aquecimento de 20 °C/min. (b) Derivada da curva termogravimétrica.

Por meio da análise termogravimétrica foi possível calcular os teores totais de matéria orgânica e cinzas. Os valores obtidos foram de 48% (m/m) para teores de matéria orgânica e 46% (m/m) para teores de cinzas. A elevada resistência térmica e os altos teores de cinza podem ser explicados pela presença de SiO₂, identificado pela difratometria de raios-X.

Por meio da técnica de difração de raios-X é possível obter informações sobre a cristalinidade de uma substância, sendo também possível à identificação de materiais quanto às suas características cristalinas e quantificação de elementos de constituição, desde que em faixa adequada de concentração. No caso do material em estudo, o objetivo foi apenas obter informação sobre a estrutura cristalina do material. Na análise apresentada na figura 7, o material apresentou um pico intenso em 2θ e 26,72°, que corresponde às distâncias interplanares de SiO₂ - informação obtida pela biblioteca eletrônica do equipamento.

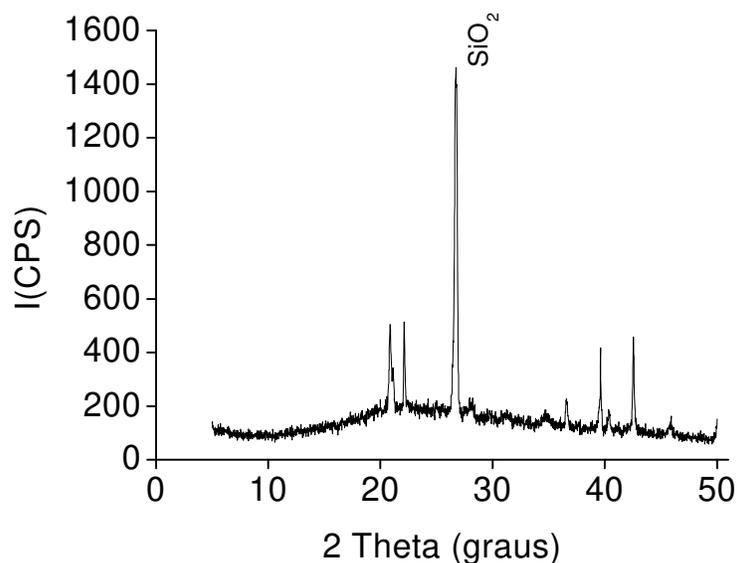


Figura 7. Difratoograma de raios-X para o bagaço de uva.

As micrografias eletrônicas do bagaço de uva são mostradas na figura 8. Por meio destas micrografias foi possível observar superfícies bastante irregulares e porosas do material, evidenciando uma grande possibilidade de ser um excelente material adsorvente para retenção de diversas espécies.

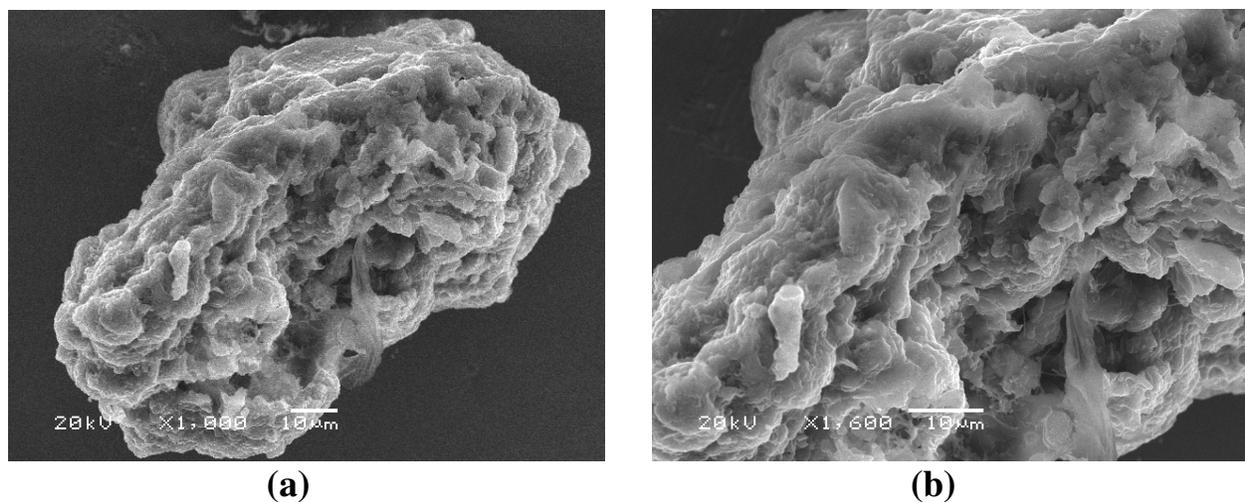


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura do bagaço de uva para tamanhos de partículas entre 75 e 355 μm . (a) Aumento de 1000 vezes e (b) Aumento de 1600 vezes.

Os resultados de caracterização do material foram, em geral, bastante satisfatórios. A partir da caracterização físico-química foi possível observar que o material apresentou características muito parecidas com outros materiais naturais de excelente capacidade de adsorção de íons metálicos encontrados na literatura, como, vermicomposto [33], casca de arroz [28], entre outros. Características favoráveis, tais como a presença de grupos funcionais adequados e alta porosidade, concede ao material a capacidade de interação com íons metálicos.

4.2. Testes preliminares

Alguns testes preliminares foram realizados empregando otimização multivariada, visto que esta estratégia permite economia de tempo e reagentes, permitindo também que mais de uma variável seja otimizada simultaneamente [60]. Além disso, por meio desta estratégia é possível investigar quais são as variáveis importantes para o sistema, bem como, se a interação entre elas é relevante ou não. Este tipo de otimização compreende algumas etapas, como, investigações preliminares, planejamento mais sofisticado usando as variáveis mais significativas e obtenção das condições ótimas por meio da metodologia de superfície de resposta. As investigações preliminares em função das variáveis escolhidas, bem como seus respectivos níveis empregados para um planejamento fatorial 2^4 (2 níveis e 4 variáveis) são mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Variáveis com seus respectivos níveis empregados no planejamento fatorial 2^4 utilizado na triagem das variáveis associadas ao procedimento de pré-concentração proposto.

Variáveis	Níveis	
	Mínimo (-)	Máximo (+)
pH de adsorção	2	4
Tipo de eluente	HCl	HNO ₃
Concentração do eluente (mol/L)	0,1	1
Volume de eluente (μL)	50	1000

As combinações dos experimentos e as respectivas respostas em função dos valores de absorvância se encontram na tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^4 e resposta obtida para cada experimento.

Experimento	pH de adsorção	Tipo de eluente	Conc. Do eluente	Volume de eluente	Resposta (absorvância)
1	-	-	-	-	0,074
2	+	-	-	-	0,029
3	-	+	-	-	0,148
4	+	+	-	-	0,053
5	-	-	+	-	0,396
6	+	-	+	-	0,233
7	-	+	+	-	0,459
8	+	+	+	-	0,396
9	-	-	-	+	0,179
10	+	-	-	+	0,088
11	-	+	-	+	0,276
12	+	+	-	+	0,171
13	-	-	+	+	0,393
14	+	-	+	+	0,278
15	-	+	+	+	0,429
16	+	+	+	+	0,378

A partir de um tratamento matemático empregando os dados da tabela 2, e utilizando o programa Chemomatrix (*software* gratuito) [61], foi possível verificar a relação entre o efeito de cada variável com o sinal obtido (absorvância). Estes testes indicaram que praticamente todas as variáveis estudadas foram importantes para o sistema em questão e apenas uma interação (concentração de ácido e volume de eluente) apresenta um pequeno nível de significância, conforme figura 9. Diante

das significâncias de todas as variáveis, optou-se em usar a otimização univariada, ou seja, cada variável foi otimizada individualmente.

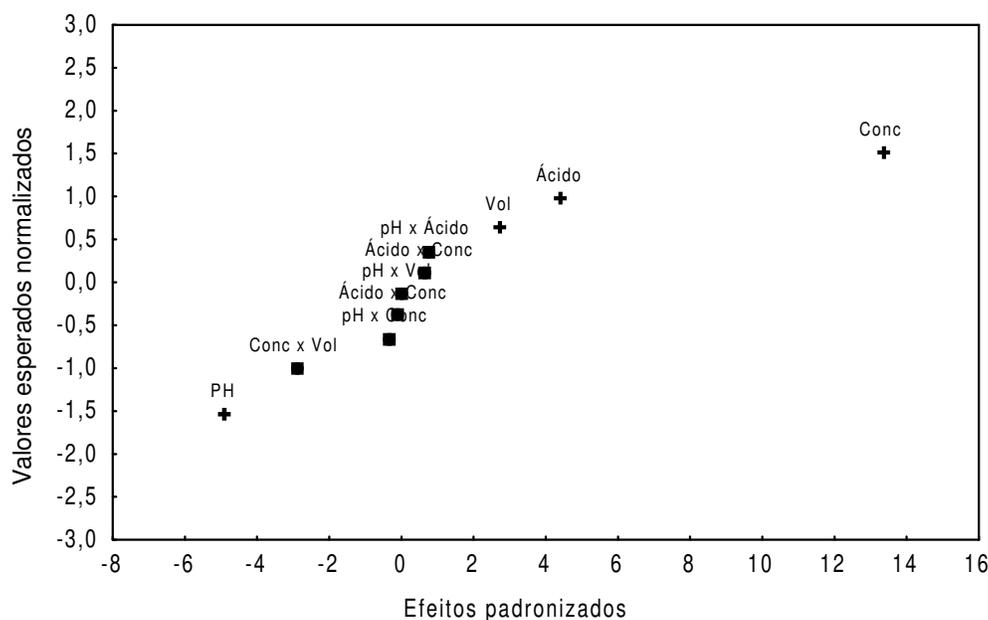


Figura 9 Estimativa dos efeitos principais e de interação relativo ao sistema proposto empregando fatorial completo 2^4 . (■) representa os efeitos de interação e (+) os efeitos principais. Conc: concentração do eluente; Vol: volume de eluente; Ácido: tipo de eluente.

4.3. Sistema de pré-concentração/eluição em linha de Cd(II) em bagaço de uva com posterior quantificação por TS-FF-AAS

A vazão de eluição foi previamente fixada em 0,6 mL/min para a obtenção de uma boa formação do *spray* térmico [8]. Ou seja, dentro da configuração do sistema de pré-concentração empregado, vazões acima deste valor geraram a formação de gotículas dentro do tubo de níquel e não do *spray* térmico, causando ineficiência de vaporização. Além disso, foi observada também perda de parte da amostra (na forma de gotículas) pelas extremidades do tubo.

As primeiras variáveis a serem avaliadas foram: o pH de adsorção e o eluente usado (HNO_3 ou HCl). O pH de adsorção é uma das variáveis mais importantes, pois afeta diretamente a adsorção de um íon sobre o material adsorvente. O efeito destas variáveis empregando uma solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$, vazão de pré-concentração

de 1 mL/min, tempo de pré-concentração de 4 min, volume de eluente de 250 μL (HCl ou HNO_3 1 mol/L) e vazão de eluição de 0,6 mL/min são apresentadas na figura 10. A faixa de pH estudada variou de 2 a 6, sendo o pH ajustado com uma solução tampão de biftalato de K/HCl 0,1 mol/L ou biftalato de K/NaOH 0,1 mol/L. Os resultados analíticos foram adquiridos em função da absorbância, cujo melhor resultado foi obtido em pH 3. Este valor de pH é favorável devido ao fato de estar próximo das condições de acidez de amostras submetidas à decomposição ácida, evitando-se, assim, o inconveniente de possível precipitação de algumas espécies em valores maiores de pH. Em relação aos sinais obtidos empregando HCl como eluente, houve uma queda de sinal de 18% quando o valor de pH variou de 3 para 2. Este decréscimo de sinal pode estar relacionado com uma possível competição entre os íons Cd^{2+} e os íons H^+ pelos sítios de adsorção do bagaço de uva, onde os íons H^+ , presentes em maior concentração, são preferencialmente adsorvidos. A diminuição da adsorção com o aumento dos íons H^+ é um indício de que a adsorção ocorre via troca-iônica [62].

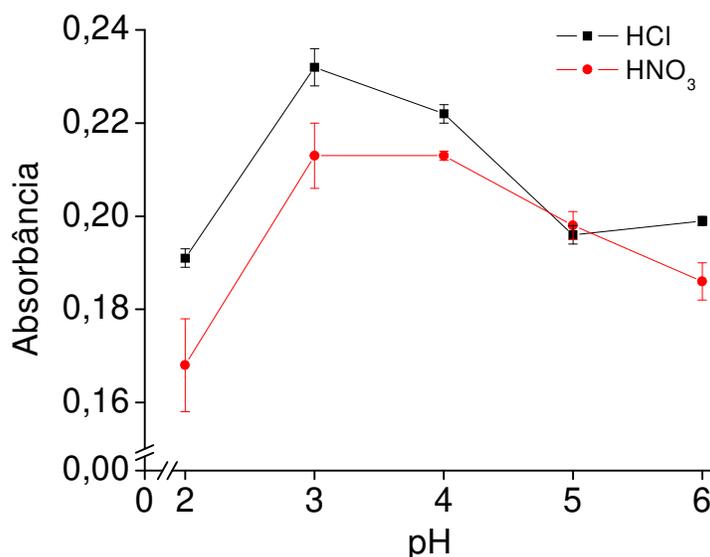


Figura 10. Efeito do pH de adsorção e do tipo de eluente. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min, e volume de eluente de 250 μL (HNO_3 ou HCl 1,0 mol/L).

Comparando-se os sinais obtidos em pH 3 para os dois eluentes, verificou-se uma queda de sinal de 8% quando o eluente empregado foi o HNO₃. Como pode ser observado, o HCl apresentou uma melhor eficiência na eluição dos íons Cd(II) em relação ao HNO₃, além da obtenção do menor desvio padrão. Observando a figura 10, verifica-se comportamento similar para os outros valores de pH, exceto em pH 5 onde os resultados foram estatisticamente iguais. Esta maior eficiência de eluição pode estar relacionada ao fato de que a formação do cloro-complexo é mais favorecida que a do nitrato-complexo, uma vez que a energia livre de Gibbs é mais negativa para o cloro-complexo (-81,3 e -71,8 kcal/mol para CdCl₂ e Cd(NO₃)₂, respectivamente) [63,64]. Diante disso, o valor de pH 3 foi escolhido como ótimo para os próximos experimentos, bem como, a utilização de HCl como eluente.

Após a escolha do eluente (HCl), foi avaliada a influência da concentração deste ácido na faixa de 0,05 a 1,5 mol/L (figura 11), cujo sinal foi medido em função da altura de pico. Nota-se que para concentrações abaixo de 0,5 mol/L a eficiência de eluição ficou prejudicada, ou seja, estas concentrações não são suficientes para eluir completamente os íons Cd(II) retidos na mini-coluna, resultando num menor sinal analítico. Com o intuito de “limpar” a mini-coluna, uma nova eluição foi feita usando HCl 1,0 mol/L, a qual ainda gerou um pequeno sinal (16% do sinal anterior), evidenciando que a eluição anterior foi incompleta. Esta mini-coluna foi submetida a uma terceira eluição e nenhum sinal foi obtido. Voltando aos estudos de concentrações do ácido, quando a eluição foi realizada com HCl 1,0 mol/L foram obtidos maiores sinais analíticos, e nenhum sinal foi gerado quando o material era submetido a uma segunda eluição, podendo-se concluir, então, que a primeira eluição foi completa. Este fato pode ser comprovado através da figura 11, cujo sinal já está praticamente estabilizado para concentrações acima de 1,0 mol/L. Frente a estes resultados, adotou-se a concentração de HCl de 1,0 mol/L para estudos posteriores.

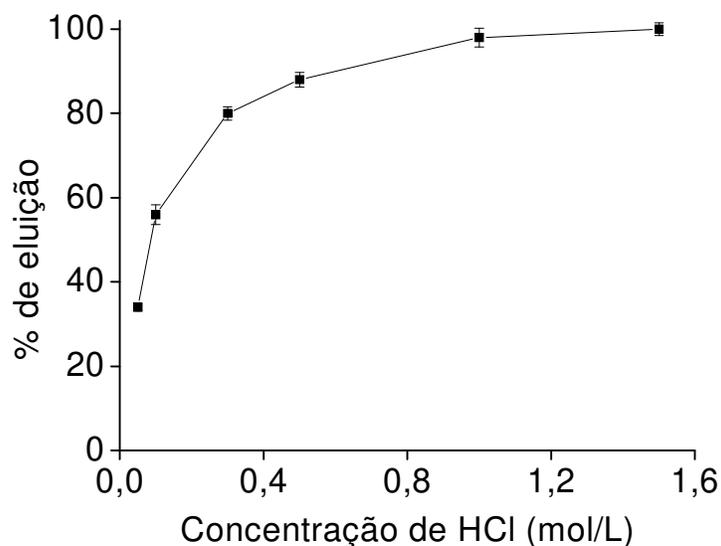


Figura 11. Efeito da concentração de HCl na eluição dos íons Cd(II) retido na mini-coluna. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e volume de eluente de 250 μL .

Ainda em relação ao eluente, foram avaliados diferentes volumes (50 a 1000 μL). Segundo os resultados obtidos (figura 12), o volume do eluente pouco influenciou na eluição. Os decréscimos de sinais analíticos variaram entre 5 e 16% em relação a maior resposta obtida, 100 μL de HCl 1 mol/L. Analisando a referida figura, quando se utiliza um volume de eluente de 50 μL ocorre uma pequena queda do sinal. Ao se passar o eluente pela segunda vez através da mini-coluna, observou-se a geração de um pequeno sinal analítico, indicando que este volume não foi suficiente para eluir todos os íons retidos no material. Os testes realizados para volumes maiores foram feitos após a certeza de que a mini-coluna estava “limpa”, ou seja, a mini-coluna foi submetida a alguns ciclos de eluição até que nenhum sinal analítico fosse observado. A melhor resposta analítica em função da absorbância foi verificada empregando 100 μL de eluente. Ao se utilizar volumes superiores a este, a eluição dos íons é completa, ocorrendo pequenas quedas do sinal analítico, porém não significativas. De acordo com os resultados obtidos, apenas um pequeno volume de eluente é requerido (100 μL) para uma eluição

eficiente dos íons retidos na mini-coluna. Sendo assim, este volume foi adotado como ótimo e empregado nos estudos posteriores.

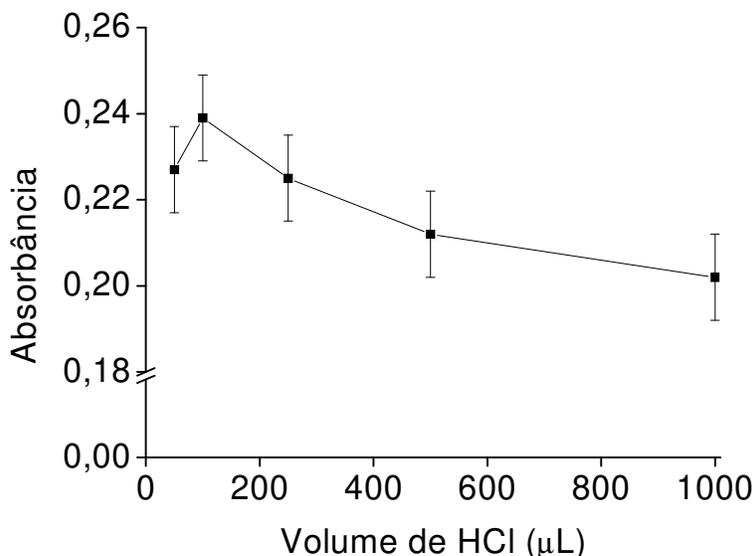


Figura 12. Efeito do volume de HCl na etapa de eluição. Solução de Cd 1 µg/L a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e HCl 1,0 mol/L.

A vazão de pré-concentração também é uma variável importante, a qual não afeta apenas a adsorção, mas também a frequência analítica. A influência da vazão de pré-concentração sobre o sinal analítico é apresentada na figura 13. Os melhores sinais obtidos foram para vazões de 0,3 e 1,0 mL/min, sendo estes valores estatisticamente iguais. Decréscimos significativos dos sinais (*ca.* 27%) foram verificados para valores acima de 1,0 mL/min. Provavelmente, esta queda está relacionada com a rápida percolação da solução de Cd(II) através da mini-coluna, evidenciando problemas de cinética de adsorção. Ou seja, em vazões maiores que 1,0 mL/min o tempo de contato entre os íons Cd(II) e o bagaço de uva é muito pequeno, proporcionando uma baixa adsorção dos íons. Outra hipótese para esta queda de sinal pode estar relacionada à percolação da solução por meio de difusão, na qual também proporciona um baixo tempo de residência dos íons na mini-coluna. A seleção da melhor vazão de pré-concentração foi feita em relação a maior

vazão utilizada sem perda significativa de sinal. Desta forma, a vazão de 1,0 mL/min foi escolhida para os demais experimentos.

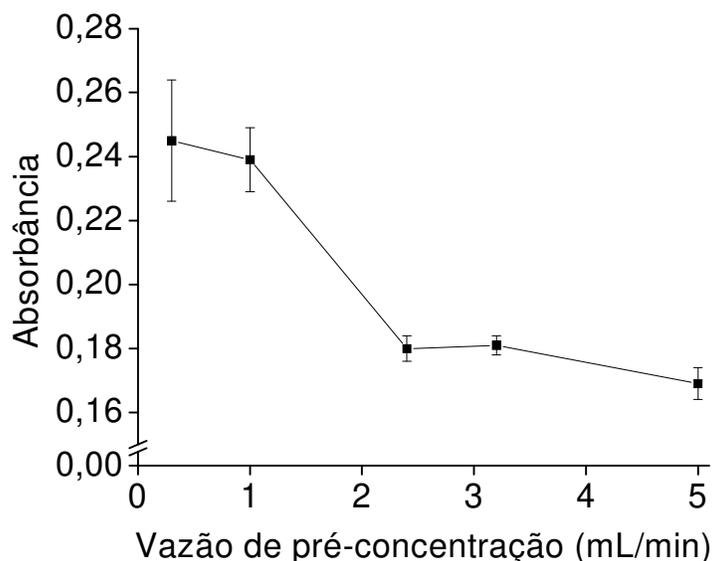


Figura 13. Efeito da vazão de pré-concentração de Cd(II) em bagaço de uva. Solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, volume de pré-concentração de 4 mL, vazão de eluição de 0,6 mL/min, e 100 μL de HCl 1 mol/L.

É importante ressaltar que foram realizados testes até uma vazão máxima de 5,0 mL/min para evitar problemas de alta pressão na mini-coluna durante a etapa de pré-concentração.

Após estas otimizações, os dados referentes às melhores condições (pH 3, 100 μL de HCl 1 mol/L como eluente e vazão de pré-concentração de 1 mL/min) foram coletados e o perfil deste sinal mostrado na figura 14. Nesta mesma figura, também é mostrado um sinal obtido sem a etapa de pré-concentração, a partir da injeção de um volume de 100 μL de uma solução de Cd 10 $\mu\text{g/L}$. Comprando os dois sinais, verifica-se que aquele obtido empregando a etapa de pré-concentração é 4 vezes mais intenso que o sinal obtido sem a pré-concentração. É importante ressaltar que a solução usada na pré-concentração (1 $\mu\text{g/L}$) é 10 vezes menor que a usada sem a etapa de pré-concentração (10 $\mu\text{g/L}$). Na ausência da etapa de pré-

concentração, o sinal gerado para uma solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ é praticamente àquele atribuído ao ruído.

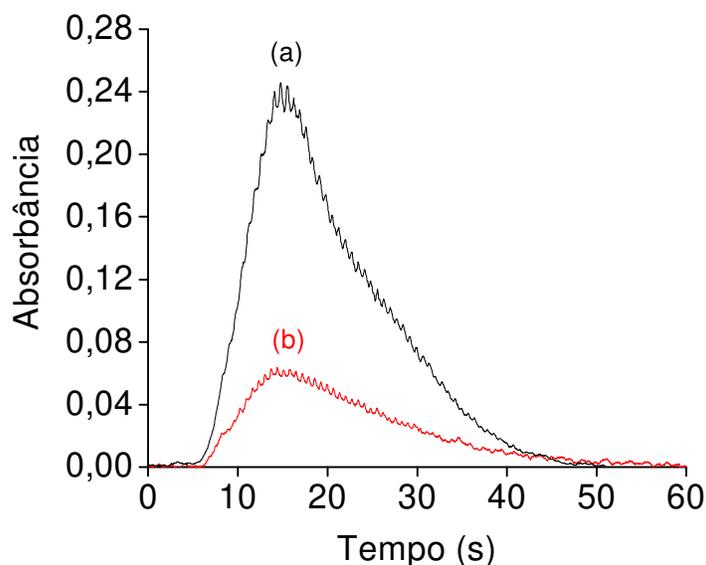


Figura 14. Perfis dos sinais obtidos na técnica TS-FF-AAS. (a) Usando o sistema de pré-concentração, solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ a pH 3, tempo de pré-concentração de 4 min, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min e 100 μL de HCl 1 mol/L. (b) Sem a etapa de pré-concentração, solução de Cd 10 $\mu\text{g/L}$, volume de injeção de 100 μL e vazão de eluição de 0,6 mL/min.

Com relação ao teste de representatividade, este se revelou satisfatório, pois foi obtido um desvio padrão relativo de 5% para 5 mini-colunas (10 determinações para cada mini-coluna). A estabilidade da mini-coluna foi avaliada por meio de 80 sucessivos ciclos de pré-concentração/eluição, a partir dos quais foi obtido um valor de desvio padrão relativo de 4%, como pode ser observado pela figura 15. Estes resultados mostram que o material apresenta uma boa estabilidade e que pode ser utilizado por vários ciclos sem perda significativa do sinal analítico, ou seja, sem perda da sua capacidade adsortiva.

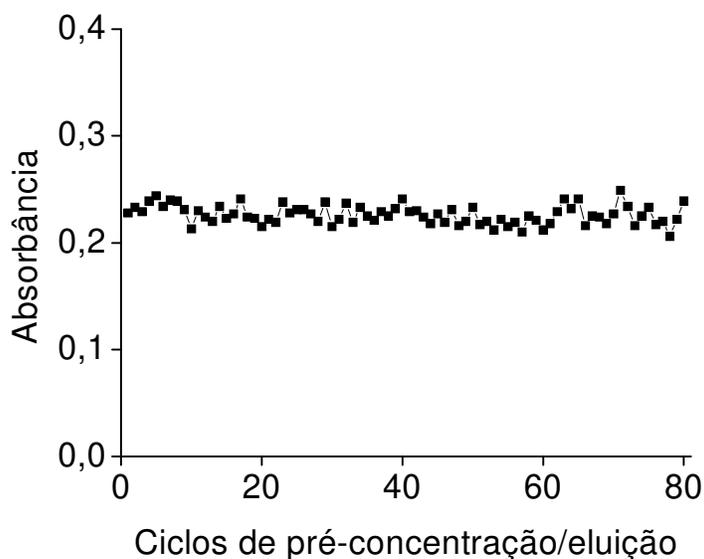


Figura 15. Teste de estabilidade da mini-coluna para uma solução de Cd 1 $\mu\text{g/L}$ nas condições otimizadas. Absorvância média: $0,22 \pm 0,01$.

4.4. Estudos com interferentes

Os estudos com interferentes foram realizados a partir de soluções binárias nas proporções 1:1, 1:100 e 1:1000 (Cd:interferente), com o intuito de verificar quais espécies interferem na adsorção de Cd(II) sobre o bagaço de uva. Todas as condições utilizadas na pré-concentração foram aquelas já otimizadas anteriormente (pH 3, 100 μL de HCl 1 mol/L como eluente e vazão de pré-concentração de 1 mL/min). Os resultados obtidos foram analisados em função da porcentagem de recuperação de Cd(II) frente à presença de possíveis interferentes. Na escolha dos íons interferentes foi levada em consideração a presença destes em diversas amostras de materiais de referência certificados, cujas proporções fazem parte do universo destas amostras. As espécies e os resultados obtidos são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Estudos de interferentes a partir de soluções binárias (n=3), empregando-se uma solução de Cd 1 µg/L.

Interferente	Razão Cd:Interferente	Recuperação (%)
Co	1:1	105 ± 5
	1:100	96 ± 5
	1:1000	98 ± 4
Cu	1:1	104 ± 2
	1:100	100 ± 1
	1:1000	94 ± 3
Ni	1:1	101 ± 1
	1:100	99 ± 1
	1:1000	93 ± 1
Mn	1:1	103 ± 2
	1:100	98 ± 2
	1:1000	99 ± 3
Pb	1:1	102 ± 1
	1:100	97 ± 2
	1:1000	88 ± 1
Fe	1:1	101 ± 2
	1:100	99 ± 1
	1:1000	91 ± 1
Zn	1:1	101 ± 1
	1:100	97 ± 3
	1:1000	93 ± 2

Analisando a tabela 3, observa-se que, para as espécies estudadas e dentro das proporções escolhidas, o procedimento proposto se mostrou bastante eficaz, visto que, praticamente, nenhuma interferência significativa foi verificada. Era esperado que o chumbo se apresentasse como um forte interferente devido à boa capacidade adsorptiva do bagaço de uva por esta espécie, conforme relatado por Farinella *et al.* [49]. Segundo os autores, as capacidades máximas adsorptiva para cádmio e chumbo foram de 0,48 e 0,20 mmol/L, respectivamente. Em relação ao sinal analítico em função da presença do chumbo, foi observado apenas um decréscimo de 12% no mesmo, o que não representa um valor significativo a ponto de ser considerado como um interferente em potencial. Resultado similar a este foi observado para ferro, o que provocou uma redução de sinal de 9%. Esta baixa interferência pode estar relacionada à quantidade de bagaço de uva presente na mini-coluna (100 mg), a qual foi suficiente para reter os íons Cd(II), sobrando sítios de adsorção livres que podem ser ocupados por outras espécies capazes de serem adsorvidas pelo material. Caso fosse usada uma massa de bagaço de uva menor que 100 mg, estas interferências poderiam ser mais acentuadas, desde que presentes numa proporção 1000 vezes maior que o analito. Resumindo, dentro das condições estudadas nenhuma interferência significativa foi observada.

4.5. Figuras de mérito

Uma das maneiras de se avaliar o desempenho de um sistema de pré-concentração é por meio do fator de pré-concentração, onde é possível se determinar o ganho em sensibilidade numa determinada condição. O fator de pré-concentração é calculado a partir da razão entre o coeficiente angular da curva analítica obtida com e sem a etapa de pré-concentração [65]. Ambas as curvas apresentaram um bom coeficiente de correlação, 0,9999 e 0,9983 para o procedimento sem e com a etapa de pré-concentração, respectivamente. As curvas

analíticas são mostradas na figura 16. Neste sentido, o fator de pré-concentração calculado para o sistema proposto foi de 34.

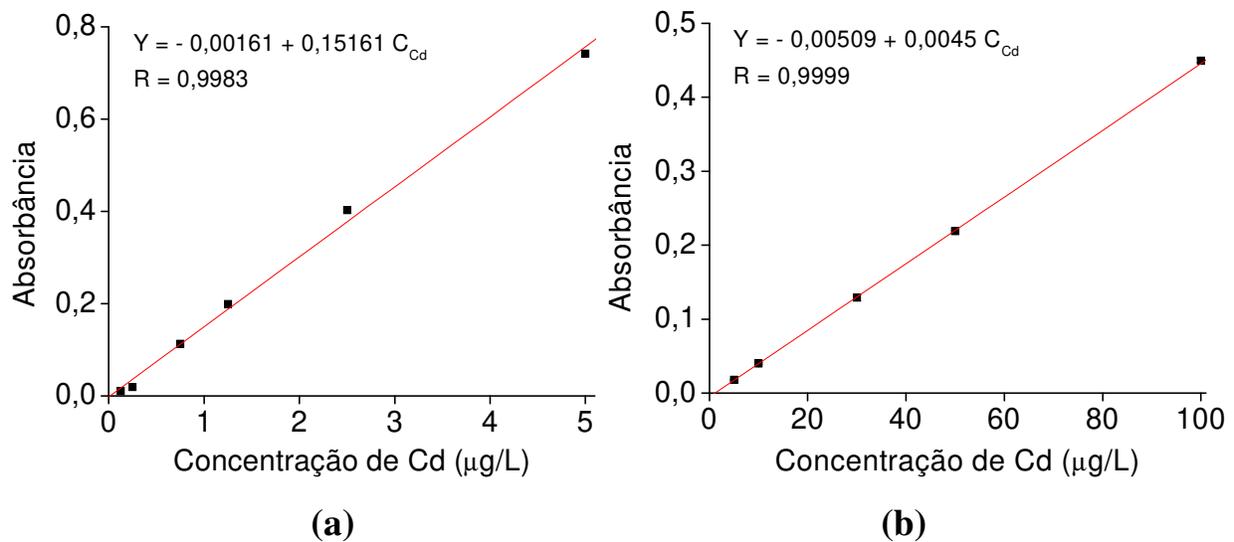


Figura 16. Curva analítica obtida a partir da TS-FF-AAS. (a) Com etapa de pré-concentração – pH 3, vazão de pré-concentração de 1,0 mL/min, vazão de eluição de 0,6 mL/min, 100 µL de HCl 1 mol/L. (b) Sem a etapa de pré-concentração – volume de injeção de 100 µL.

É importante salientar que a curva obtida sem a etapa de pré-concentração foi construída utilizando um sistema em fluxo simples acoplado a TS-FF-AAS. Ou seja, uma linha referente ao carregador (água) e outra referente ao preenchimento da alça com as soluções padrão de Cd(II). Neste sistema, as soluções foram introduzidas no sistema em fluxo por meio de uma alça de amostragem de 100 µL, mesmo volume de eluente utilizado no sistema de pré-concentração. Com isso, tentou-se manter a mesma dispersão sofrida pela amostra quando foi empregado o sistema de pré-concentração, cujo volume de eluente utilizado também foi de 100 µL.

Outros parâmetros utilizados para avaliação do sistema de pré-concentração são: a eficiência de concentração e o índice de consumo. A eficiência de concentração é definida como o fator de pré-concentração por minuto e o índice de

consumo como o volume de amostra consumido (em mL) por unidade do fator de pré-concentração [66]. O volume de amostra referente ao tempo de pré-concentração usado no procedimento proposto foi de 4 mL. Melhores limites de detecção e altos fatores de pré-concentração podem ser obtidos utilizando maiores tempo de pré-concentração, ou seja, maior volume de amostra, desde que a capacidade da coluna não seja ultrapassada.

Outros parâmetros analíticos muito importantes para avaliar o desempenho do sistema são o LD e o LQ. Segundo a IUPAC, o LD e o LQ são calculados a partir das equações (1) e (2):

$$LD = 3\sigma/CA \quad (\text{eq.1})$$

$$LQ = 10\sigma/CA \quad (\text{eq.2})$$

onde σ é o desvio padrão das medidas do branco e CA o coeficiente angular da curva analítica. Através da equação da reta obtida a partir da curva analítica e do desvio padrão (σ) de 10 medidas do branco, foi possível calcular o LD e o LQ. Os valores de todos estes parâmetros mencionados são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Características analíticas do sistema de pré-concentração de Cd(II) em bagaço de uva.

Fator de pré-concentração	34
Eficiência de concentração (min^{-1})	8,43
Índice de consumo (mL)	0,12
Frequência analítica (h^{-1})	12
Faixa linear ($\mu\text{g/L}$)	0,11–5
Precisão (%)*	5
Equação de regressão	- 0,0016 + 0,1516 C_{Cd}
Coeficiente de correlação	0,998
LD ($\mu\text{g/L}$)	0,03
LQ ($\mu\text{g/L}$)	0,11

* n=18 para solução de Cd(II) 0,7 $\mu\text{g/L}$

Comparando-se os valores encontrados após a otimização deste procedimento com outros da literatura (tabela 5), verifica-se que o mesmo apresentou melhores limites de detecção, exceto quando comparado ao procedimento proposto por Ivanova *et al.* [67]. Entretanto, os autores utilizaram um volume de amostra 5 vezes maior (20 mL) que o procedimento proposto nesta Tese. Além disso, a coluna de HPLC RP C₁₈ apresenta um certo custo, enquanto que o bagaço de uva usado neste trabalho tem custo praticamente zero. Em relação as demais comparações, o procedimento se apresentou vantajoso, principalmente no que diz respeito ao custo dos materiais adsorventes. Aumentando-se o volume de amostra, certamente, este limite de detecção atingiria um valor ainda mais baixo.

Tabela 5. Comparação entre o procedimento proposto com outros encontrados na literatura para determinação de Cd por TS-FF-AAS.

LD (µg/L)	VOLUME de amostra (mL)	Procedimento	Referência
0,007	20	TS-FF-AAS + pré-concentração em coluna de HPLC RP C ₁₈	[67]
0,12	4,8	TS-FF-AAS + pré-concentração em EPU ^a	[68]
0,1	1,5	TS-FF-AAS + pré-concentração em fulereno	[48]
0,47	0,1	TS-FF-AAS	Neste trabalho ^b
0,03	4	TS-FF-AAS + pré-concentração em bagaço de uva	Neste trabalho

^a EPU – espuma de poliuretano

^b calculado neste trabalho a partir dos dados obtidos pela curva sem a etapa de pré-concentração

Com relação à técnica ETAAS, o valor de LD encontrado para o procedimento proposto apresentou valor ainda um pouco melhor, sendo que o LD para ETAAS é de 0,07 µg/L, caracterizando a potencialidade da TS-FF-AAS

acoplada a técnicas de pré-concentração. Este valor foi calculado utilizando um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica, marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 600.

4.6. Testes de exatidão

O teste de exatidão é fundamental para a avaliação do procedimento proposto. A exatidão é a confirmação de que o procedimento de análise proposto para a determinação de Cd(II) foi atendida, ou seja, é utilizada para verificar a confiabilidade, precisão e exatidão do mesmo. Para tanto, foram selecionados três materiais de referência certificados. Após a decomposição das amostras e ajuste de pH com solução tampão de biftalato de K / NaOH 0,1 mol/L, estas foram submetidas ao procedimento de pré-concentração proposto (nas condições otimizadas). Os valores certificados e encontrados são apresentados na tabela 6. Os resultados obtidos indicaram que o procedimento proposto é válido e confiável, pois as concentrações encontradas compreenderam valores com nível de confiança de 95%, quando comparadas às certificadas (calculados por meio de teste *t*).

Tabela 6. Determinação de Cd(II) a partir do procedimento proposto em materiais de referência certificados.

Amostra	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g/g}$)*
Farinha ^a	$0,0713 \pm 0,003$	$0,0781 \pm 0,006$
Pão ^b	$0,0284 \pm 0,0014$	$0,0269 \pm 0,0028$
Gramínea ^c	$0,120 \pm 0,003$	$0,113 \pm 0,008$

^a BCR-189, *trace elements in wholemeal flour*

^b BCR-191, *trace elements in lyophilised brown bread*

^c BCR-281, *trace elements in rye grass*

* média e desvio padrão para 3 determinações

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A etapa de pré-concentração oferece a vantagem de ser de simples manuseio e de fácil acoplamento a sistemas de injeção em fluxo. Por meio do seu acoplamento com a técnica TS-FF-AAS proporcionou um procedimento mais sensível para a determinação de cádmio. A TS-FF-AAS, por si só, já é uma técnica que proporciona um excelente ganho de sensibilidade em relação a FAAS convencional e, com o emprego de sistemas pré-concentradores este ganho é ainda melhor. O uso de materiais naturais como adsorventes é bastante vantajoso, pois normalmente são materiais de fácil acesso, de grande disponibilidade e de custo nulo ou quase nulo. No caso do bagaço de uva, considerado um subproduto do processo de produção de vinho, o custo é nulo.

O emprego do bagaço de uva como material adsorvente para Cd(II) se mostrou satisfatório, principalmente no que diz respeito aos resultados obtidos. O material apresentou uma boa estabilidade, cujo desvio padrão relativo foi de 4% para 80 ciclos de pré-concentração/eluição. Além disso, o procedimento proposto apresentou bom LD (0,03 µg/L), melhor quando comparado com a técnica TS-FF-AAS sem a etapa de pré-concentração (0,47 µg/L) e, melhor ainda quando comparado ao FAAS convencional (21 µg/L). Em termos de poder de detecção, houve um ganho de 700 e 16 vezes em relação a FAAS convencional e TS-FF-AAS sem pré-concentração, respectivamente.

No que diz respeito aos testes de exatidão com materiais de referência certificados, os resultados indicaram que o procedimento proposto é viável e confiável, além da sensibilidade observada nos testes com interferentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Welz B, Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3^a ed, Willey-VHC, Weinheim, **1999**.
- [2]. Ribeiro AS, Arruda MAZ, Cadore S. Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2002**;57(12):2113-2120.
- [3]. Gáspár A, Berndt H. Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry (BIFF-AAS): a new sensitive flame method. *Anal Chem* **2000**;72:240-246.
- [4]. Watling RJ. The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury. *Anal Chim Acta* **1977**;94:181-186.
- [5]. Barbosa F, Souza SS, Krug FJ. *In situ* trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* **2002**;17(4):382-388.
- [6]. Robinson JW. Observations in atomic absorption spectroscopy. *Anal Chim Acta* **1962**;27:465-469.
- [7]. Delves HT. A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* **1970**;95:431-438.
- [8]. 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. *Spectrochim Acta, part B* **2000**;55(6):587-597.
- [9]. Pereira-Filho ER, Berndt H, Arruda MAZ. 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. *J Anal At Spectrom* **2002**;17:1308-1315.
- [10]. Davies J, Berndt H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* **2003**;479(2):215-223.

- [11]. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol* **2004**;38:11-41.
- [12]. Bezerra MA, Arruda MAZ, Ferreira SLC. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: A review. *Appl Spectrosc Rev* **2005**;40(4):269-299.
- [13]. Minami T, Atsumi K, Ueda J. Determination of cobalt and nickel by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with scandium hydroxide. *Anal Sci* **2003**;19(2):313-315.
- [14]. Okamoto Y, Nomura Y, Nakamura H, Iwamaru K, Fujiwara T, Kumamaru T. High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes. *Microchem J* **2000**;65(3):341-346.
- [15]. Elçi L, Arslan Z, Tyson JF. Flow injection solid phase extraction with chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2000**;55(7):1107-1116.
- [16]. Dabrowski A. Adsorption - from theory to practice. *Adv Colloid Interfac* 2001;93:135-224.
- [17]. Tanikkul S, Jakmunee J, Lapanantnoppakhun S, Rayanakorn M, Sooksamiti P, Synovec RE, Christian GD, Grudpan K. Chemical adsorption of silicic acid to aluminum combined with cation exchange and chelate resins as model compounds of the surface of microbes. *Talanta* **2004**;64(5):1241-1246.
- [18]. Narin I, Tuzen M, Soylak M. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin. *Talanta* **2004**;63(2):411-418.
- [19]. Arruda MAZ, Matos GD, Tarley CRT. Trends in Water Pollution Research. *Natural adsorbent materials for effluent treatment*, Ed. Livingston J, Nova Science Publishers, Nova Iorque, **2005**, p137-165.
- [20]. Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* **1997**;44:301-316.

- [21]. Matis KA, Zouboulis AI, Lazaridis NK, Hancock IC. Sorptive flotation for metal ions recovery. *Int J Miner Process* **2003**;70(1-4):99-108.
- [22]. Beceiro-González E, Calzada AT, Alonso-Rodrigues E, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. Interaction between metallic species and biological substrates: approximation to possible interaction mechanisms between the alga *Chrorella vulgaris* and arsenic(III). *Trends Anal Chem* **2000**;19(8):475-480.
- [23]. Jorgensen TC, Weatherley LR. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Res* **2003**;37(8):1723-1728.
- [24]. Tahir SS, Rauf N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *J Chem Thermodyn* **2003**;35(12):2003-2009.
- [25]. Marquez GE, Ribeiro MJP, Ventura JM, Labrincha JA. Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds. *Ceram Int* **2004**;30(1):111-119.
- [26]. Zouboulis AI, Kydros KA, Matis KA. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Res* **1995**;29(7):1755-1760.
- [27]. Lee SH, Jung CH, Chung H, Lee MY, Yang JW. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochem* **1998**;33(2):205-211.
- [28]. Tarley CRT, Arruda MAZ. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **2004**;54(7):987-995.
- [29]. Eromosele IC, Eromosele CO, Orisakiya JO, Okufi S. Binding of chromium and copper ions from aqueous solutions by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. *Bioresour Technol* **1996**;58(1):25-29.
- [30]. Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M. Lignocellulose/pitch based composites. *Composites, Part A* **2005**;36, 649-657.
- [31]. Pereira MG, Arruda MAZ. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchim Acta* **2003**;141:115-131.

- [32]. Gardea-Torresdey JL, Tang L, Salvador JM. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. *J Hazard Mater* **1996**;48(1-3):191-206.
- [33]. Matos GD, Arruda MAZ. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. *Process Biochem* **2003**;39(1):81-88.
- [34]. Bayramoglu, G, Tuzun, I, Celik, G, Yilmaz, M, Arica, MY. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *Int J Miner Process* **2006**;81:35-43.
- [35]. Kapoor, A, Viraraghavan, T, Cullimore, DR. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresour Technol* **1999**;70:95-104.
- [36]. Srinath T, Verma T, Ramteke PW, Garg SK. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* **2002**;48(4):427-435.
- [37]. Nakajima A. Electron spin resonance study of copper biosorption by bacteria. *Wat Res* **2002**;36(8):2091-2097.
- [38]. Dönmez GC, Aksu Z, Öztürk A, Kutsal T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem* **1999**;34(9):885-892.
- [39]. Ouki SK, Kavannah M. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat Sci Tech* **1999**;39(10-11):115-122.
- [40]. Aradhya MK, Dangl GS, Prins BH, Boursiquot JM, Walker MA, Meredith CP, Simon CJ. Genetic structure and differentiation in cultivated grape, *Vitis vinifera* L. *Genet Res Camb* **2003**;81(3):179-192.
- [41]. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em novembro/2005.
- [42]. Cox PA. *The elements on Earth: inorganic chemistry in the environmental*. Oxford University Press, Inglaterra, **1997**,287p.
- [43]. McLaughlin MJ, Parker DR, Clarke JM. Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Res* **1999**;60:143-163.
- [44]. Ministério da Saúde, portaria nº 518 de 25 de março de 2004.

- [45]. Fergusson JE. *The heavy elements: chemistry, impact and health effects*. Pergamon Press, London, **1990**,614p.
- [46]. Alloway BJ, Jackson AP, Morgan H. The accumulation of cadmium by vegetable grown on soils contaminated from a variety of sources. *Sci Total Environm* **1990**;9:223-236.
- [47]. World Health Organization (WHO) – Health criteria other supporting information. <http://www.who.int/en/>. Acessado em abril/2005.
- [48]. Pereira MG, Pereira-Filho ER, Berndt H, Arruda MAZ. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2004**;59(4):515-521.
- [49]. Farinella NV, Matos GD, Arruda MAZ. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresour Technol* **2007**;98:1940-1946.
- [50]. Encinar JM, Beltrán FJ, Ramiro A, González JF. Pyrolysis / Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Process Technol* **1998**;55(3):219-233.
- [51]. Shukla SR, Pai RS. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Sep Purif Technol* **2005**;43(1):1-8.
- [52]. López-Pasquali CE, Herrera H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. *Thermochim Acta* **1997**;293:39–46.
- [53]. Guo J, Lua AC. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Mater Chem Phys* **2003**;80(1):114-119.
- [54]. Haw JF, Maciel GE. Carbon – 13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic angle spinning. *Anal Chem* **1984**;56(8):1323-1329.
- [55]. Solum MS, Pugmire RJ, Jagtoyen M, Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* **1995**;33(9):1247-1254.
- [56]. Freitas JCC, Cunha AG, Emmerich FG. Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as function of HTT. *Fuel* **1997**;76(3):229-232.

- [57]. Kolodziejcki W, Frye JS, Maciel GE. Carbon – 13 NMR spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pine wood. *Anal Chem* **1982**;54(8):1419-1424.
- [58]. Teng H, Wei Y. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Ind Eng Chem Res* **1998**;37:3806-3811.
- [59]. Browning BL. *The Chemistry of Wood*, Interscience, Nova Iorque, **1963**.
- [60]. Neto BB, Scarmínio IS, Bruns RE. *Planejamento e otimização de experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas, **1995**,401p.
- [61]. <http://chemomatrix.iqm.unicamp.br>. Acessado em junho/2004.
- [62]. Ajmal M, Rao RAK, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresour Technol* **2003**;86(2):147-149.
- [63]. Atkins PW. Physical chemistry. 5^a ed, Oxford University Press, Inglaterra, **1997**, p149.
- [64]. Lide DR. CRC Handbook of chemistry and physics. 71^a ed, CRC Press Inc, EUA, **1991**.
- [65]. Cordero MTS, Alonso EIV, de Torres AG, Pavon JMC. Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS. *J Anal At Spectrom* **2004**;19 (3):398-403.
- [66]. Tao GH, Fang ZL. Dual stage preconcentration system for flame atomic absorption spectrometry using flow injection on-line ion-exchange followed by solvent extraction. *J Anal Chem* **1998**;360:156-160.
- [67]. Ivanova E, Berndt H, Pulvermacher E. Air driven on-line separation and preconcentration on a C₁₈ column coupled with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium and lead at µg/L levels. *J Anal At Spectrom* **2004**;19(11):1507-1509.
- [68]. Tarley CRT, Arruda MAZ. A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Sci* **2004**;20(6):961-966.

CAPÍTULO 2

EMPREGO DA TS-FF-AAS PARA DETERMINAÇÃO DE Co POR MEIO DE DERIVATIZAÇÃO

1. OBJETIVOS

O principal objetivo deste capítulo foi o desenvolvimento de um procedimento destinado a ampliação do emprego da TS-FF-AAS para determinação de uma espécie de média volatilidade (Co) por meio de derivatização. Para tanto, foram selecionados três complexantes para serem avaliados: dietilditiocarbamato de sódio, amônio pirrolidina ditiocarbamato e 8-hidroxiquinolina. Algumas variáveis pertinentes ao sistema proposto foram avaliadas, como, efeito de pH de complexação, concentração do complexante, volume de amostra e complexante, variação na composição dos gases da chama e a área dos furos presentes no tubo de níquel. Após as otimizações foi escolhido o melhor complexante e, este foi utilizado para avaliação do método proposto por meio de testes com interferentes de exatidão com materiais de referência certificados. Além disso, objetivou-se a realização de filmagens em alta velocidade da formação do *spray* térmico com câmera apropriada, com o objetivo de comparar o *spray* térmico formado por um sistema aquoso com o sistema empregando complexantes.

2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

2.1. TS-FF-AAS e suas limitações

Como pode ser constada por vários trabalhos publicados [1-4], a técnica apresenta boas potencialidades, tais como baixos limites de detecção, emprego de pequenos volumes de amostras e completa introdução da amostra, como já mencionado no capítulo 1 desta Tese. Entretanto, ela apresenta algumas limitações, principalmente, no seu emprego para quantificação de espécies relativamente não voláteis. Esta limitação ocorre devido ao fato de que a temperatura do tubo aquecido pela chama atinge cerca de 1000 °C [3]. Esta baixa temperatura proporciona uma dificuldade na quantificação para elementos que formam óxidos

refratários, como, por exemplo, Cr e Co, os quais necessitam de temperaturas mais elevadas para a sua atomização. Uma estratégia para permitir a quantificação de espécies menos voláteis poderia ser por meio da formação de um composto organometálico, o qual apresente uma maior volatilidade que a sua forma livre. Estratégias desta natureza podem ampliar o emprego da técnica para outras espécies que exibem baixa sensibilidade, tais como, Cr e Co.

No que diz respeito à aplicabilidade da técnica para quantificação de espécies menos voláteis, apenas um único trabalho é citado na literatura. Este trabalho, publicado em 2006, evidencia o uso da TS-FF-AAS para quantificação de Co empregando ponto nuvem para pré-concentração [5]. Segundo os autores, o limite de detecção obtido foi de 2,1 $\mu\text{g/L}$ e fator de pré-concentração de 209. Isto evidencia que a técnica TS-FF-AAS ainda é pouco explorada, principalmente, para espécies menos voláteis.

2.2. Emprego de agentes complexantes na melhora da atomização

A separação do analito, a partir de uma matriz para a formação de um composto mais volátil e a sua introdução no sistema de atomização, é um dos procedimentos mais eficientes para eliminar interferentes da matriz e melhorar a sensibilidade em espectrometria de absorção atômica [6]. Métodos, tais como a geração de hidretos, têm sido utilizados na determinação de algumas espécies para evitar os problemas que ocorrem em um sistema de nebulização convencional, como, por exemplo, baixa eficiência de nebulização [7-9]. Vários métodos baseados na introdução direta de amostras gasosas em técnicas de espectrometria atômica (direto na chama, em forno de grafite e em espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado), têm sido empregados na determinação de íons metálicos [10-12].

Alguns elementos, tais como, Co, Cr, Zr, V e terras raras, apresentam dificuldades para vaporizar a partir de um forno de grafite devido à formação de carbetos refratários. Uma possibilidade para contornar este problema é a volatilização do metal após a formação de um composto organometálico volátil [6]. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos em espectrometria atômica empregando agentes complexantes para a determinação de elementos menos voláteis, pois o complexo formado apresenta maior volatilidade que a sua forma livre. Jiménez *et al.* [13] utilizaram um sistema em linha para a volatilização de complexos de Al, Co e Cr por meio da geração de *spray* térmico em um tubo de quartzo aquecido sobre a chama. Com isso, os autores conseguiram melhores limites de detecção para Al, Co e Cr sendo de 0,25, 0,13 e 0,3 mg/L, respectivamente, quando comparado a técnica FAAS convencional. Neste estudo, o complexante empregado foi o dietilditiocarbamato de sódio. Vários outros tipos de complexantes ou solventes podem ser utilizados, como, acetilacetona, 8-hidroxiquinolina, metil-isobutilcetona, entre outros [6,14,15].

As principais vantagens da utilização de complexantes são as seguintes: comparado com a vaporização convencional, a vaporização dos elementos de interesse podem ocorrer em temperaturas mais baixas, a sensibilidade da análise é melhorada e há a possibilidade de separação dos interferentes da matriz [16].

2.3. Cobalto

O cobalto é um elemento relativamente raro e está presente na crosta terrestre em concentrações de aproximadamente 25 µg/g [17]. Os principais minerais de cobalto são a carrolita, a lineíta, a esmaltita, a cobaltita, a asbolita, a heterogenita e a eritrita [18,19]. O cobalto e os seus compostos têm várias aplicações, entre elas, como catalisador na indústria petrolífera e em galvanoplastia, devido à sua resistência a oxidação. Além destas aplicações, os derivados do cobalto têm

emprego em cerâmica, vidraria, fabricação de esmaltes (sua mais antiga aplicação), na fabricação de diversas ligas de aços especiais, entre outros.

Quanto aos isótopos radioativos, o cobalto-60 é uma importante fonte de raios gama e é bastante usado como traçador e agente radioterapêutico [20].

Em pequenas quantidades é um elemento essencial para numerosos organismos, incluindo os seres humanos, pois faz parte da vitamina B12 (cianocobalamina). Porém, pode ser prejudicial à saúde quando presentes em altas concentrações. A sua contaminação no meio ambiente, por meio de mineradoras, pode ocorrer devido a sua adsorção em solos e sedimentos. Em condições ácidas, o cobalto apresenta boa mobilidade causando acumulação em plantas e, conseqüentemente, em seres humanos [21].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos / acessórios

- Espectrômetro de absorção atômica com chama, marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300 (Norwalk, EUA) e equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo;
- Lâmpada de catodo oco para Co ($\lambda = 240,7$ nm), marca Perkin-Elmer (Norwalk, EUA);
- Forno de microondas, marca Provecto Analítica, modelo DGT100 Plus (Jundiaí, Brasil) com potência nominal de 1200 W e frequência de 2450 MHz;
- Tubos de níquel (99% de pureza) empregado como atomizador (10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno), marca Camacam (São Paulo, Brasil);
- Suporte metálico posicionado sobre o queimador para fixar o tubo de níquel;
- Capilar cerâmico (99,7% de Al_2O_3) de 0,5 mm de diâmetro interno e 2,0 mm de diâmetro externo (Friatec, Mannhein, Alemanha);
- Sistema injetor comutador confeccionado em acrílico;

- Bomba peristáltica, marca Ismatec, modelo IPC (Zurique, Suíça);
- Tubos de Tygon® (Vernon Hill, EUA);
- Potenciômetro, marca Digimed, modelo DM20 (São Paulo, Brasil);
- Sistema desionizador, marca Millipore, modelo Quantum™ cartridge (Monshein, França);
- Destilador sub-ebulição de quartzo, marca Marconi (Piracicaba, Brasil);
- Chapa aquecedora, marca Marconi, modelo MA239 (Piracicaba, Brasil).

3.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico. A água desionizada foi obtida em equipamento Milli-Q em condutividade de 18,2 MΩ cm. As soluções de trabalho de Co(II) foram preparadas diretamente a partir do padrão rastreado de 1000 mg/L (Tec-Lab, Manaus, Brasil). Para o controle de pH foram utilizadas soluções de HNO₃ e NaOH 0,1 mol/L e soluções tampão de biftalato de K / HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Sais de dietilditiocarbamato de sódio (DDTC) (JT Baker, Phillisburg, EUA), pirrolidino-ditiocarbamato de amônio (APDC) (Sigma-Aldrich, Missuori, EUA) e 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (Merck, Darmstad, Alemanha) foram empregados como complexantes. As soluções de DDTC e APDC foram preparadas a partir dos sais dissolvidos diretamente em água desionizada. O sal de 8-HQ foi inicialmente dissolvido em uma quantidade mínima de HCl 1 mol/L e, em seguida, foi adicionado água desionizada. Todas as soluções de trabalho foram preparadas diariamente.

Os ácidos empregados na decomposição das amostras foram: HNO₃ conc. (Merck, Darmstadt, Alemanha); HCl conc. (J.T. Baker, Phillipsburg, EUA); HF conc. (Merck, Darmstadt, Alemanha) e H₃BO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha).

3.3. Procedimentos

3.3.1. Determinação de Co por TS-FF-AAS por meio de derivatização

O sistema utilizado consiste na formação, em linha, do complexo de cobalto com posterior determinação por TS-FF-AAS (figura 17). O volume referente ao complexante foi dividido em duas alças de maneira que a amostra ficasse compreendida entre as duas partes deste complexante (complexante-amostra-complexante). Na etapa de amostragem, as alças referentes ao complexante e a amostra foram preenchidas e, ao mesmo tempo, o carregador (água) foi bombeado continuamente para o sistema TS-FF-AAS à uma vazão de 1 mL/min. Após a comutação do injetor, a amostra e o complexante se misturam formando o complexo de cobalto, o qual foi transportado até o tubo de níquel onde a espécie era quantificada.

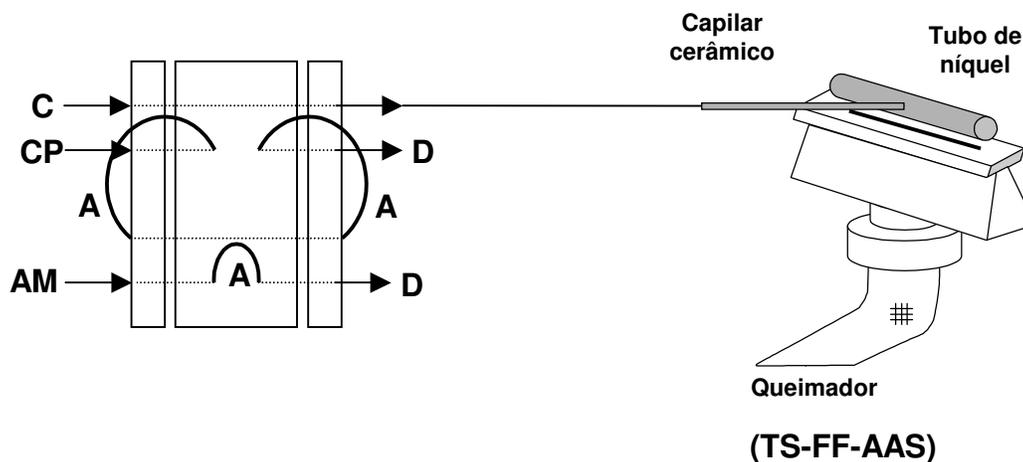


Figura 17. Representação esquemática do sistema empregado para determinação de Co (na forma de Co-complexante) acoplado a TS-FF-AAS – posição de amostragem. C: carregador, CP: complexante, AM: amostra, A: alças de amostragens e D: descarte.

Para a otimização do sistema foram estudadas variáveis físicas e químicas, incluindo pH de complexação (pH 1–5), volume de amostra e de complexante (100–1000 μL), variação na composição dos gases da chama (vazão de ar: 10–17 L/min; vazão de acetileno: 1–4 L/min), bem como a área total dos furos presentes no tubo de níquel (sem furos e tubo de 19–115 mm^2). Os complexantes estudados foram: DDTC, APDC e 8-HQ, em concentrações variando de 0,005–2% (m/v).

Para os estudos com interferentes foram testadas as seguintes espécies: Cr(III), Cu(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II). Os testes foram realizados empregando soluções binárias (Co:interferente) em diferentes proporções (1:1, 1:10 e 1:100). Todas as soluções foram preparadas a partir de diluições apropriadas de soluções padrão de referência rastreados de 1000 mg/L (Tec-Lab, Manaus, Brasil). Para estes testes foram utilizadas soluções de Co(II) 0,5 $\mu\text{g/L}$ e diferentes concentrações de interferentes. Todos os sinais obtidos foram em relação à absorvância integrada em um intervalo de 60 segundos, e os desvios padrão relativos foram calculados com base em 3 replicatas.

3.3.2. Testes de exatidão

Duas amostras de referência certificadas foram utilizadas para testes de exatidão do procedimento proposto: sedimento (IAEA-SL-1, *trace and minor elements in lake sediment*), sedimento (ISS-MURST-A1, *antarctic marine sediment*). Estas amostras foram submetidas à decomposição ácida em forno de microondas com frascos fechados. Massas de 200 mg foram pesadas em frascos de Teflon® e, em seguida, foram adicionados 5 mL de água régia (HCl:HNO₃, 3:1) e 2 mL de HF concentrado. Após um período pré-digestão de 1 h, estas foram submetidas a um programa de aquecimento de 200 W @ 3 min, 400 W @ 5 min, 600W @ 5 min, 700W @ 20 min e 80W @ 2 min [22]. Em seguida, aproximadamente 50 mg de H₃BO₃ foi adicionada em cada uma das amostras para

eliminação de HF e, então, levadas a chapa de aquecimento (com frascos abertos) para serem evaporadas até próximo à secura. Ajustou-se o valor de pH em 2 e transferiram-se os extratos para balões volumétricos de 25 mL. Estas foram submetidas à quantificação pelo procedimento proposto.

3.3.3. Filmagens em alta velocidade da formação do *spray* térmico utilizando uma câmera com sensores CMOS

As filmagens em alta velocidade foram realizadas utilizando uma câmera com sensores CMOS (do inglês, *complementary metal-oxide semiconductor*). Para tanto, todo o sistema queimador do espectrômetro de absorção atômica foi retirado do caminho óptico para obtenção das imagens de formação do *spray* térmico. Ao lado do sistema queimador foi posicionado o sistema de filmagem, composto pela câmera CMOS (Photron 1024PCI, modelo 100KC, Photron Limited, Tóquio, Japão), conjunto de lentes objetivas, de ampliação e obturador. A câmera foi posicionada a uma distância de aproximadamente 30 cm da chama, com o intuito de protegê-la da alta temperatura da mesma. Além disso, foi utilizado um microventilador e um termopar para resfriar e controlar a temperatura próxima do conjunto óptico da câmera. A posição de inserção do capilar cerâmico no tubo de níquel foi deslocada da parte central para a sua extremidade, com o intuito de facilitar e melhorar o contraste das filmagens.

As imagens foram geradas na câmera a taxas de aquisição de imagens que variaram de 3000 a 18000 qps (quadros por segundo) e transmitidas para o *software* Photron FastCam Viewer 2.4.3.4 (Photron Limited, Tóquio, Japão), onde as mesmas foram armazenadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de Co por TS-FF-AAS por meio de derivatização

Estes estudos compõem uma nova etapa desta Tese, no sentido de ampliar as potencialidades da TS-FF-AAS, no que diz respeito à determinação de espécie de média volatilidade. Esta técnica apresenta um excelente ganho em sensibilidade para espécies voláteis e certa dificuldade na determinação de elementos menos voláteis, devido à temperatura atingida pelo tubo na chama, aproximadamente 1000 °C. Neste contexto, foi selecionada uma espécie de média volatilidade e pouco explorada na referida técnica, o cobalto. A temperatura de atomização desta espécie é 2400 °C [23], tornando difícil a sua quantificação por TS-FF-AAS. Por isso, foram propostos alguns complexantes (DDTC, APDC e 8-HQ), objetivando a formação de um composto mais volátil que a sua forma livre e possibilitando a quantificação por TS-FF-AAS com conseqüente melhora em sensibilidade em relação à FAAS convencional. As estruturas dos complexantes empregados são mostradas na figura 18.

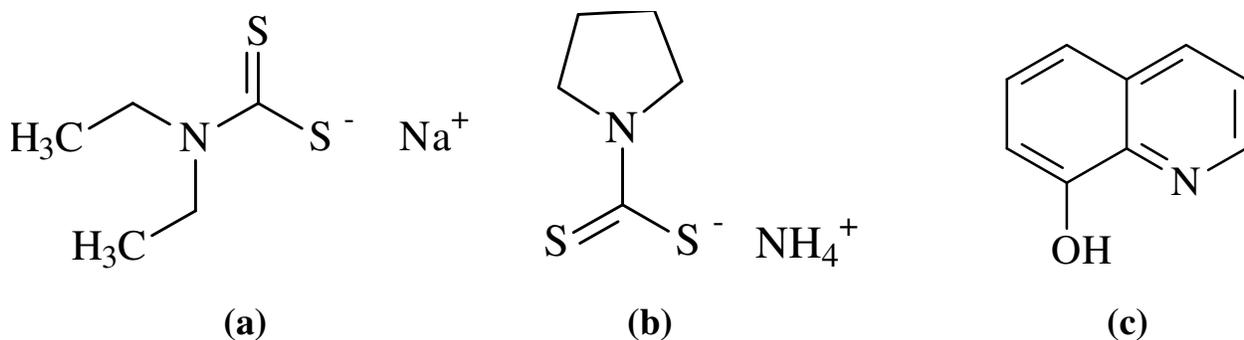


Figura 18. (a) Estrutura do DDTC. (b) Estrutura do APDC. (c) Estrutura da 8-HQ.

A escolha da configuração do sistema foi aquela na qual se obteve a melhor mistura reacional Co-complexante. Assim sendo, dentre as configurações testadas, a melhor foi àquela em que a amostra fica compreendida entre o complexante, ou seja, complexante-amostra-complexante (vide figura 17). Por meio desta

configuração, obteve-se o melhor sinal analítico (absorbância integrada) e baixa dispersão (fato observado pelo perfil de sinal obtido). Antes da otimização das variáveis para cada um dos complexantes, foi adicionado, ao sistema, uma bobina reacional com o objetivo de avaliar a cinética de reação. É importante salientar que há um percurso de 15 cm a partir do injetor até o tubo de níquel, além da bobina reacional. Por meio dos resultados obtidos, foi possível verificar que a reação ocorre de maneira imediata, independente do complexante utilizado. Com a utilização da bobina reacional, foram obtidos menores sinais analíticos e alargamento destes sinais, proveniente da dispersão da amostra devido ao maior percurso analítico. Para os três complexantes estudados, houve um decréscimo do sinal analítico com o uso da bobina, tornando, assim, desnecessária a sua presença.

Inicialmente, os valores de pH das soluções de Co foram ajustados com soluções tampão de biftalato de K / HCl ou NaOH 0,1 mol/L e, os dados coletados em função da absorbância. Observou-se, porém, sinal de fundo muito elevado e, na ausência de tampão, este sinal praticamente desapareceu, conforme demonstrado na figura 19. Este elevado sinal de fundo é decorrente de absorção de radiação não-específica, proveniente da solução tampão. Tal efeito pode estar relacionado também com a formação de óxidos de potássio ou sódio oriundos desta solução. Outro inconveniente foi a redução de sinal analítico com o emprego do tampão. Uma explicação para esta observação poderia estar na possível formação de um complexo de Co com o biftalato de K, não permitindo a atomização eficiente. Isto significa que parte do Co pode estar sendo atomizado via Co-DDTC e parte via Co-biftalato de K, ou seja, por meio de diferentes vias de atomização. Segundo Yang *et al.* [24], o Co pode formar uma molécula polimérica com o biftalato de K, cuja unidade é mostrada na figura 20. Talvez esta explicação seja plausível, uma vez que, na ausência do tampão, o sinal analítico aumenta significativamente (3 vezes maior em termos de absorbância integrada), além de um sinal de fundo

praticamente zero. Estes testes foram realizados utilizando DDTC 0,1% (m/v) como complexante.

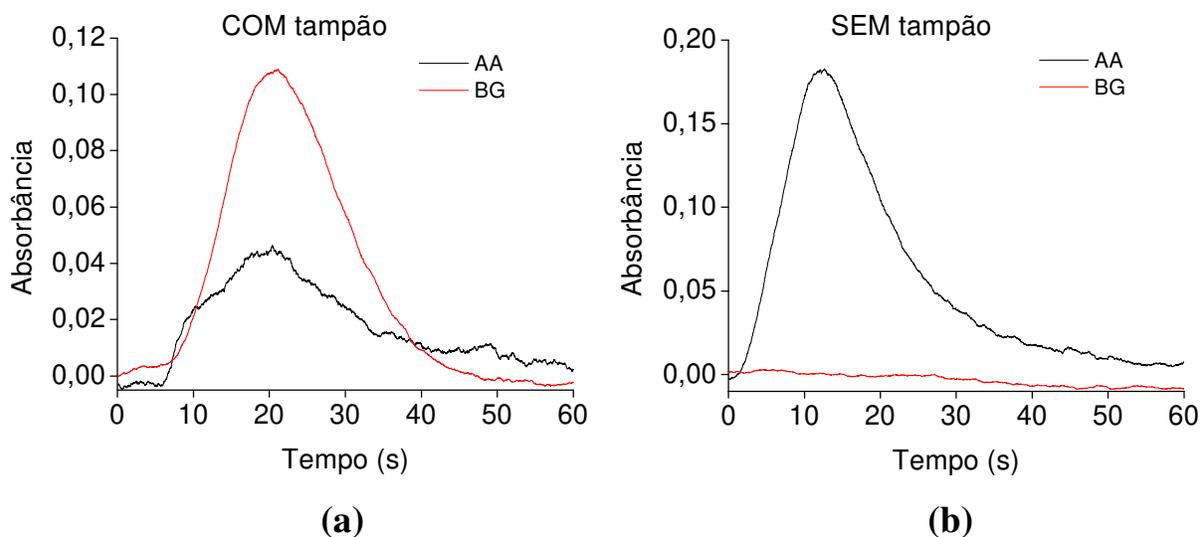


Figura 19. (a) Perfis dos sinais obtidos a partir de soluções de Co tamponadas com biftalato de K 0,1 mol/L. (b) Perfis dos sinais obtidos na ausência de tampão. Condições: soluções de Co 5 mg/L a pH 3, vazão do carregador de 1 mL/min, volume de complexante e amostra de 400 μ L, DDTC 0,1% (m/v) e vazão acetileno/ar de 2/17 L/min.

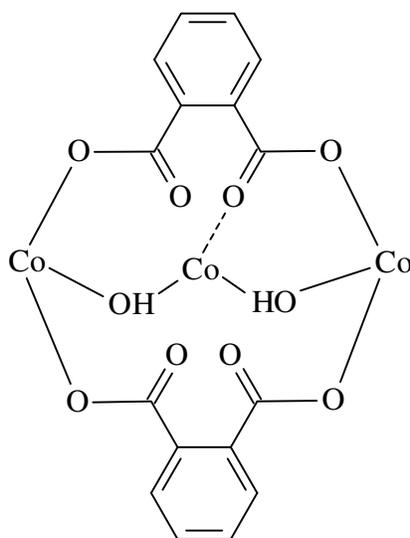


Figura 20. Estrutura do complexo de Co-biftalato de K. Adaptado da referência [24]

Diante dos inconvenientes com a solução tampão, o ajuste de pH foi feito empregando apenas soluções de HNO₃ ou NaOH 0,1 mol/L. Além disso, optou-se em trabalhar em absorvância integrada devido aos melhores resultados obtidos em relação aos dados coletados apenas em absorvância. Desta forma, foi possível uma melhor visualização do perfil de sinal, como, por exemplo, geração de picos duplos, o que poderia induzir a “falsos” resultados no caso de coleta de sinal em absorvância máxima. Ou seja, maiores áreas de sinais podem corresponder a picos não bem definidos.

Como pode ser observado pela figura 19, os sinais foram coletados em um período de 60 segundos, que corresponde ao tempo máximo de integração de sinal permitido pelo espectrômetro de absorção atômica. Assim, todos os sinais foram coletados dentro deste intervalo de tempo.

Curvas analíticas foram construídas para cada um dos complexantes estudados sem prévia otimização, com o intuito de verificar o valor de área de sinal obtido para uma determinada concentração de Co. Desta forma, nos testes realizados para APDC e 8-HQ foram selecionadas soluções de Co(II) 1 mg/L, e para DDTC soluções de 2 mg/L. Os valores de sinais obtidos são mostrados na tabela 7. As condições utilizadas para a construção destas curvas foram: pH 3; vazão de acetileno/ar de 2/17 L/min; vazão do carregador de 1 mL/min; complexantes na concentração de 0,1% (m/v), volume de complexante e amostra de 500 µL e tubo de níquel com área total de furos de 19 mm².

A vazão do carregador foi fixada em 1 mL/min, pois acima deste valor há a formação de gotículas e não a formação do *spray* térmico, provocada pela diminuição da temperatura do capilar em função do fluxo de água. Neste mesmo tempo, há também a perda da amostra pelas extremidades do tubo de níquel, evidenciando uma ineficiente vaporização da amostra nestas condições.

Tabela 7. Relação entre a concentração de Co e a absorbância integrada obtida para cada um dos complexantes, nas condições não otimizadas.

Complexante	Concentração (mg/L)	Absorbância integrada
DDTC	2	1,416
APDC	1	1,618
8-HQ	1	1,484

4.2. Derivatização empregando DDTC como complexante

A influência de pH é uma das variáveis mais importantes para a formação do complexo, sendo esta a primeira variável a ser otimizada. Esta foi investigada variando pH da solução de 1 a 5. Soluções tampão foram evitadas devido ao fato de ter sido verificado uma redução significativa no sinal analítico, além da obtenção de um grande sinal de fundo, como mencionado no item 4.1. O efeito de pH sobre o sinal obtido para uma solução de Co 2 mg/L e DDTC 0,1% (m/v) é mostrado na figura 21, bem como os perfis de sinais obtidos. Como pode ser observado, houve pouca variação na absorbância integrada para valores de pH entre 2 e 5. Levando em consideração a acidez das amostras a serem quantificadas (produtos de decomposição ácida), optou-se em escolher o pH 3 como ótimo para as demais otimizações. Além disso, este valor de pH corrobora com o valor citado na literatura [13]. Entretanto, qualquer valor de pH dentro da faixa de 2-5 poderia ser empregado sem perda significativa do sinal para o método proposto.

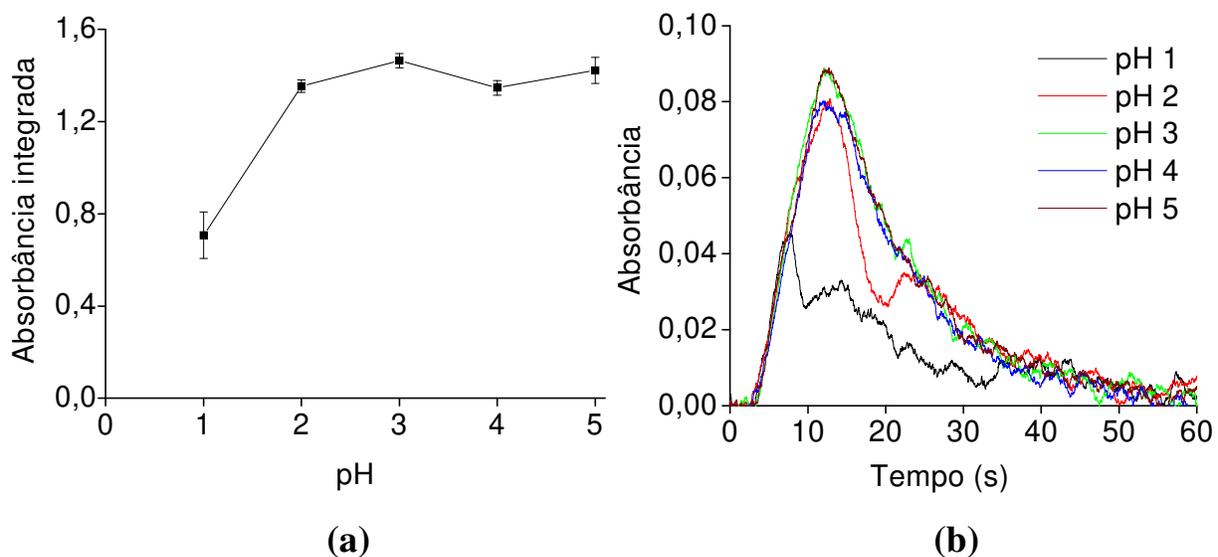


Figura 21. (a) Influência do valor de pH na formação do complexo Co-DDTC. (b) Perfis dos sinais obtidos a diferentes valores de pH. Solução de Co 2 mg/L, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min.

Após a otimização do pH, a concentração do complexante foi avaliada variando de 0,005 a 2% (m/v). Este estudo apresentou resultados interessantes no sentido de que o sistema proposto apresentou variações significativas nos sinais obtidos, cujo valor máximo de absorbância integrada ocorreu com o emprego de DDTC 0,1% (m/v), conforme apresentado na figura 22. Para valores acima e abaixo deste, houve um decréscimo do sinal analítico. Entretanto, nenhuma diferença significativa nos perfis de sinais foi verificada, exceto em relação ao valor de absorbância integrada (figura 22b).

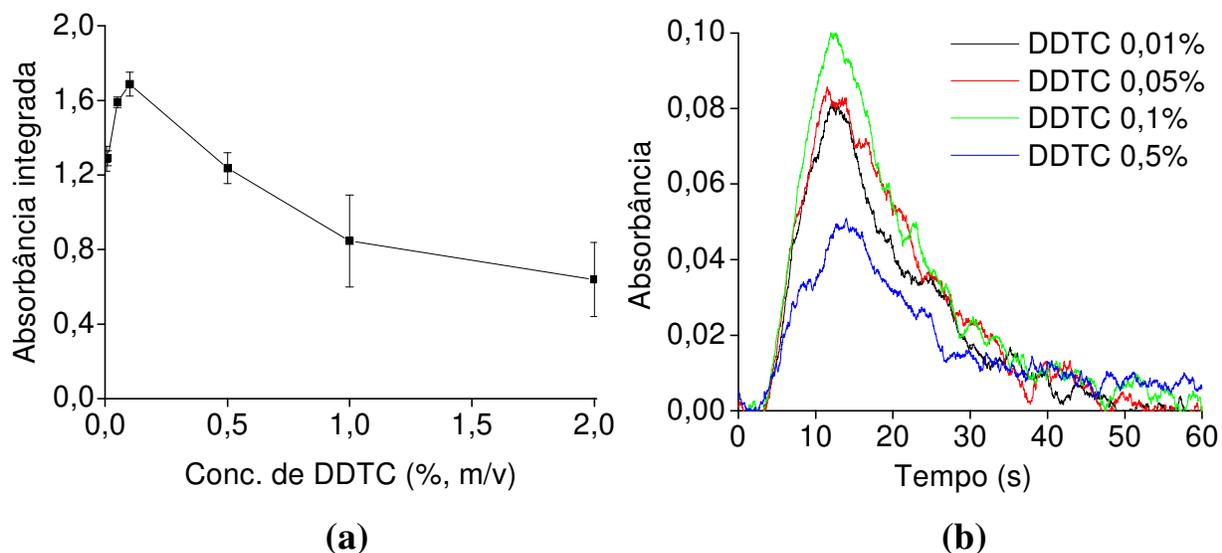


Figura 22. (a) Efeito da concentração de DDTC na formação do complexo Co-DDTC. (b) Perfis dos sinais obtidos a diferentes concentrações de DDTC. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, volume de amostra e DDTC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min.

Para este estudo, esperava-se que à medida que se aumentasse a concentração do complexante o sinal analítico também aumentaria e, a partir de certo valor, este sinal permaneceria constante. Porém, o comportamento observado foi o decréscimo do sinal analítico para concentrações acima de 0,1% (figura 22a). Uma possível explicação para este comportamento estaria na influência de que concentrações mais elevadas do complexante proporcionam variações significativas no sinal de fundo, acarretando na diminuição do sinal analítico do analito. Este fato pode ser comprovado pelos sinais analíticos e de fundo observados para concentrações maiores que 0,1%, conforme figura 23.

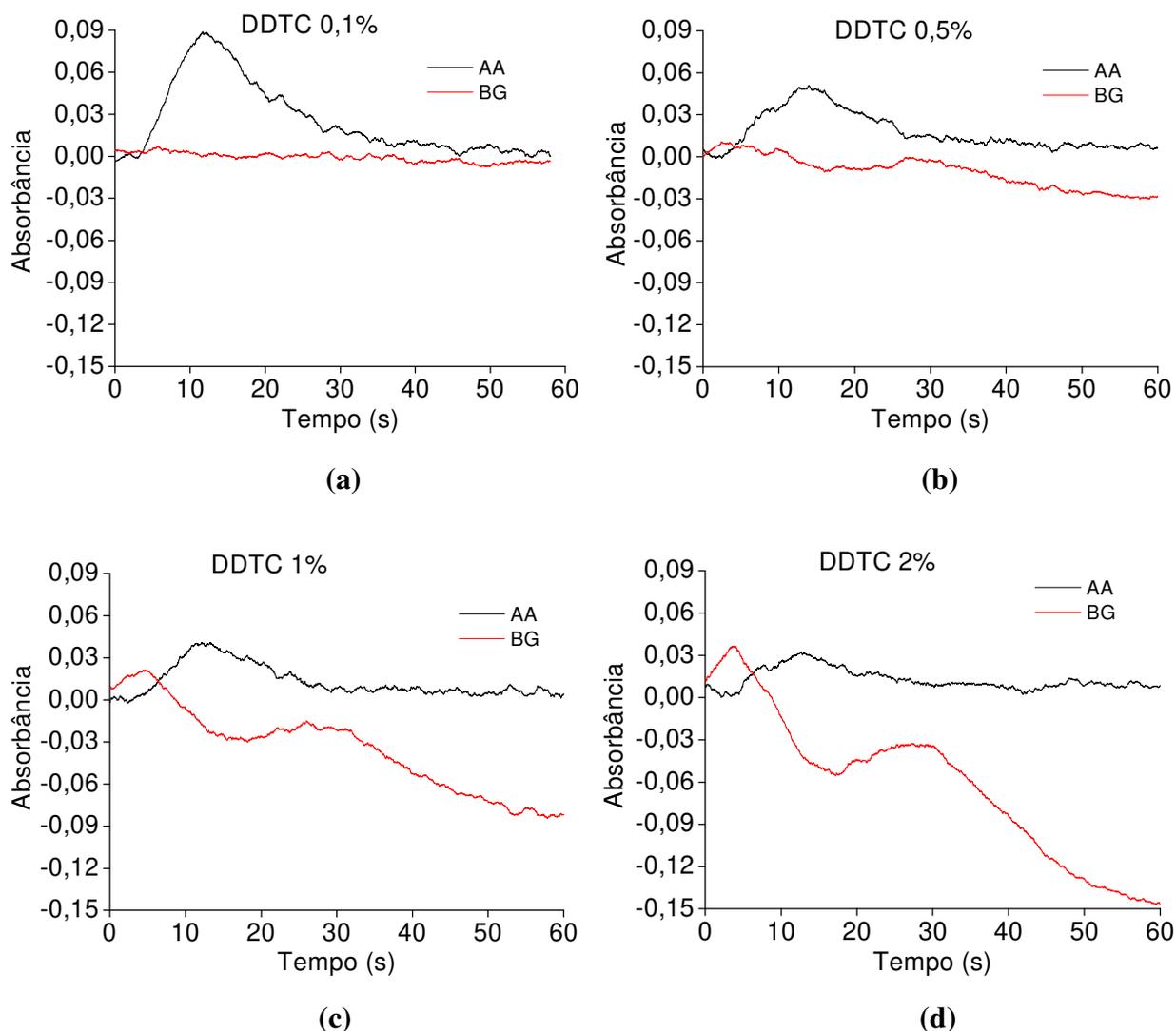


Figura 23. Perfis dos sinais analíticos (AA) e dos sinais de fundo (BG) obtidos em diferentes concentrações de DDTC. (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1% e (d) 2% (m/v). Solução de Co 2 mg/L a pH 3, volume de amostra e DDTC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão do carregador de 1 mL/min.

Na figura 23a, verifica-se que o sinal de fundo é praticamente constante durante a medida. Já nas figuras 23b-d, que corresponde a maiores concentrações de DDTC, observa-se que à medida que se aumenta a concentração, este sinal varia significativamente, proporcionando também a queda do sinal do analito. Neste sentido, deve-se utilizar uma concentração de complexante adequada para que este não venha interferir nos sinais obtidos. Assim, torna-se importante o

monitoramento dos sinais obtidos, principalmente o sinal de fundo. Como mencionado anteriormente, uma solução de DDTC 0,1% (m/v) proporcionou os melhores resultados e, por isso, optou-se em utilizá-la nos demais experimentos.

O efeito do volume de amostra empregado apresentou linearidade com a absorbância integrada até o volume de 500 μL (figura 24), sendo que a faixa estudada variou de 100 a 1000 μL . Os experimentos foram conduzidos mantendo-se constante o volume de DDTC (400 μL) e variando-se o volume de amostra. Quando foi empregado um volume de amostra de 1000 μL , o perfil do sinal analítico não foi adequado, conforme pode ser observado pela figura 24b. Ou seja, empregando-se volumes de amostras $\geq 1000 \mu\text{L}$ ocorre a formação de picos duplos devido ao tamanho do percurso analítico empregado, o qual não fornece as condições adequadas de misturas para a completa reação com a quantidade de complexante usada. Além disso, o aumento deste percurso se torna inconveniente, uma vez que o sinal analítico teria que ser coletado em um período de integração maior que 60s, o qual ultrapassa o tempo máximo de integração permitido pelo espectrômetro. Entretanto, o sistema demonstrou bons resultados utilizando pequenos volumes de amostra, o que é de grande importância quando pequenos volumes estão disponíveis para análise. Em relação a maior absorbância integrada, o volume de 500 μL seria o ideal, porém, analisando o seu perfil de sinal, observa-se o início do surgimento de pico duplo em aproximadamente 22s, conforme demonstrado na figura 24b. Assim, para os demais estudos foram empregados volumes de amostragem de 400 μL , devido, principalmente, ao melhor perfil de sinal obtido.

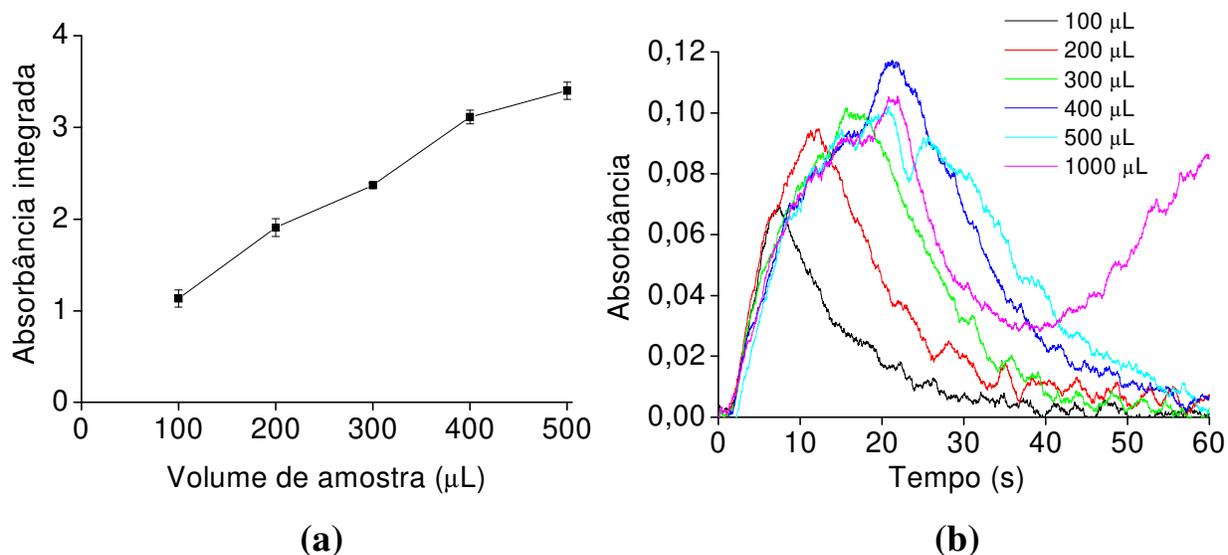


Figura 24. (a) Efeito do volume de amostra em função da absorbância integrada. (b) Perfis dos sinais a diferentes volumes injetados. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de DDTC de 400 μL, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão de carregador de 1 mL/min.

O mesmo estudo foi realizado para o volume de DDTC, empregando as condições já otimizadas. Como pode ser observado pela figura 25, verificou-se o surgimento de sinal duplo quando se utilizou um volume de DDTC de 100 μL. Empregando pequenos volumes de complexante em relação ao volume de amostra não há tempo suficiente para reagir todo Co com o complexante, o que proporciona a formação de picos duplos, necessitando, assim, de um percurso analítico um pouco maior. Porém, nesta condição, o aumento deste percurso provocaria uma maior dispersão da amostra e, conseqüentemente, um maior tempo de coleta do sinal analítico, caindo no problema de tempo de integração de sinal. Já para o volume de 1000 μL ocorreram dois inconvenientes: alargamento do sinal e a linha base não se restabelece dentro do tempo de integração de 60s. Analisando a figura 25a, verifica-se pouca variação da absorbância integrada obtida. Porém, ao avaliar os perfis dos sinais, observa-se que o melhor sinal foi aquele empregando 400 μL de complexante, e não aquele com maior sinal (100 μL) devido a formação de pico

duplo. Caso os dados fossem coletados em absorvância máxima, este resultaria em um “falso resultado” de melhor sinal analítico.

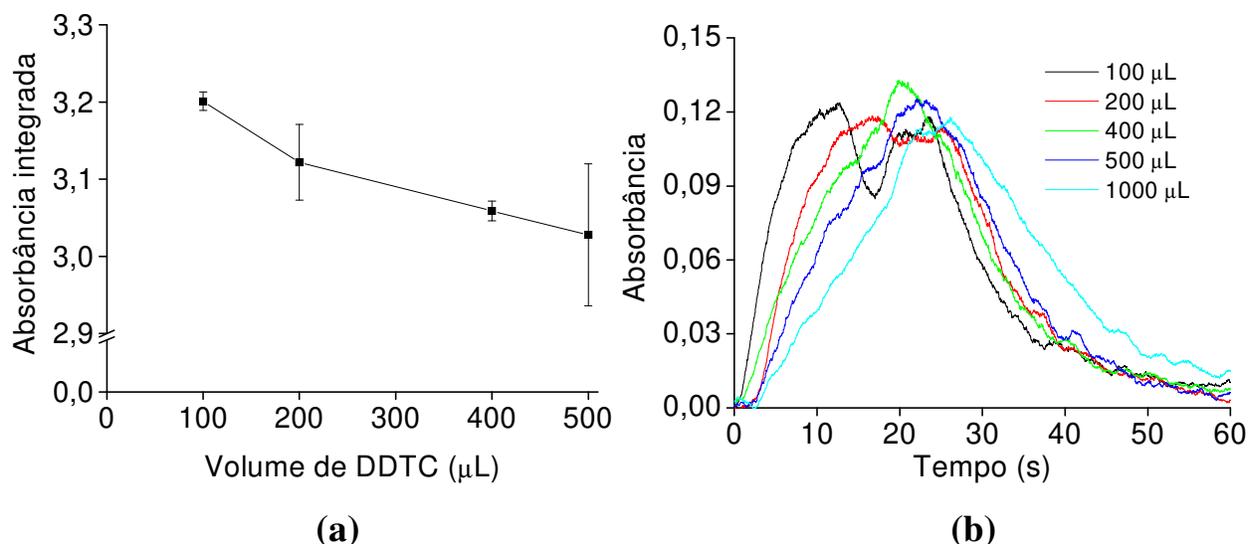


Figura 25. (a) Efeito do volume de DDTc em função da absorvância integrada. (b) Perfis dos sinais a diferentes volumes injetados. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTc 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μL, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e vazão de carregador de 1 mL/min.

Outro parâmetro estudado foi a composição dos gases da chama, pois este foi fundamental para que se fosse possível a quantificação de Co por meio do TS-FF-AAS. Empregando-se as condições recomendadas para quantificação em chama convencional (vazão de acetileno/ar em 2/10 L/min) em TS-FF-AAS, o sinal analítico obtido foi muito baixo, mesmo fazendo-se uso da derivatização, tornando inconveniente o uso da referida técnica para a quantificação desta espécie. Assim, torna-se necessário o estudo das proporções de acetileno/ar para possibilitar a quantificação de Co por TS-FF-AAS. Inicialmente, fixou-se a vazão do acetileno em 2 L/min e variou-se a vazão de ar de 10 a 17 L/min. Por meio dos resultados mostrados na figura 26, foi possível observar que o sinal aumenta significativamente com o aumento da composição do ar na chama, ou seja, a medida em que o ambiente vai ficando mais oxidante.

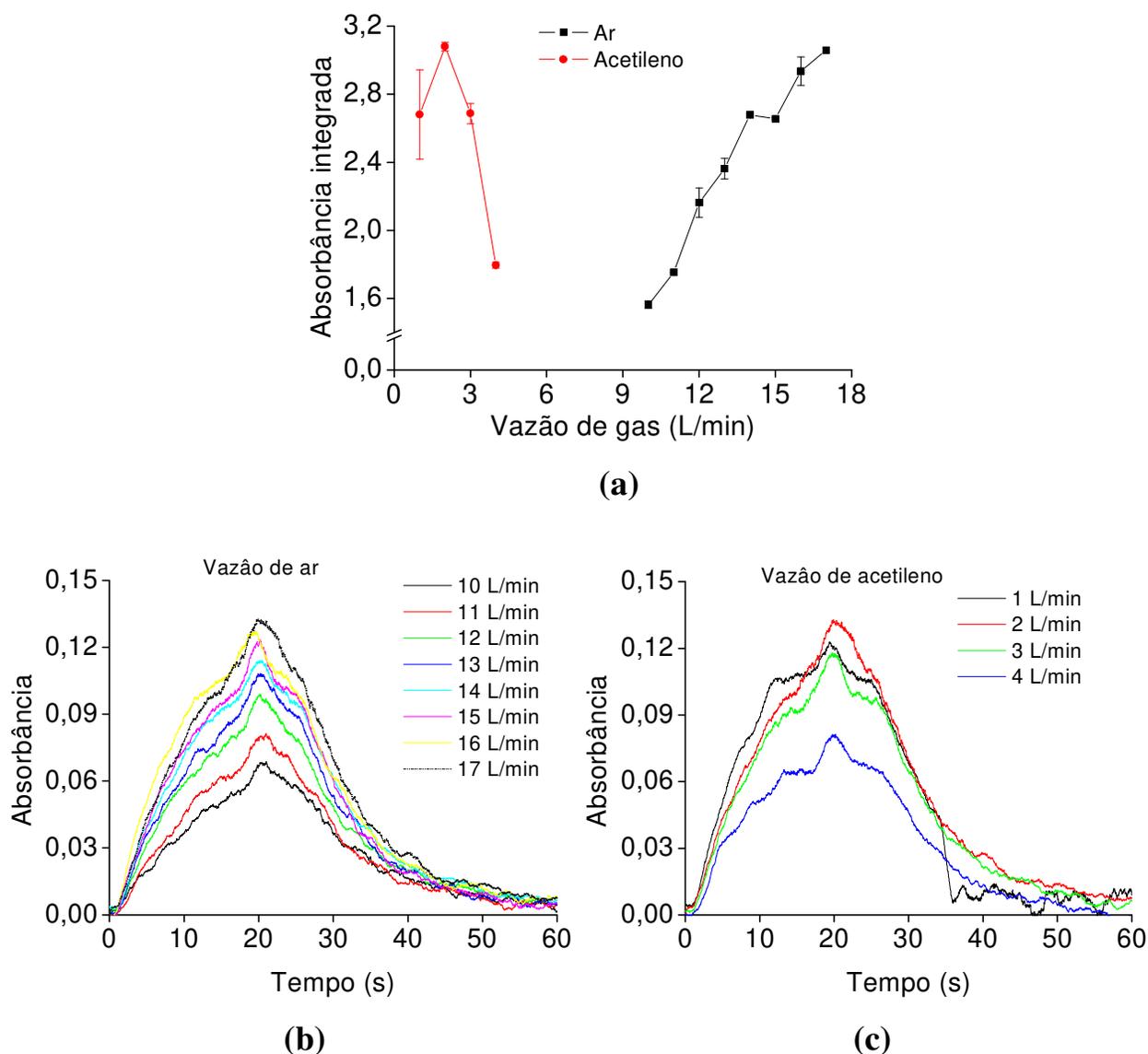


Figura 26. (a) Influência da composição dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Perfis dos sinais em função da vazão de ar (c) Perfis dos sinais em função da vazão de acetileno. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTTC 0,1% (m/v), volume de amostra e DDTTC de 400 μ L.

Comparando-se o sinal obtido na composição de 2/10 L/min com àquele obtido em 2/17 L/min, verificou-se um aumento do sinal analítico de 96%. O limite do estudo foi em 17 L/min de ar, pois, acima desta proporção, ocorre a possibilidade da chama se apagar. Analisando esta mesma figura em função da variação de acetileno, observaram-se pequenos decréscimos nos sinais ao se utilizar vazões de 1 e 3 L/min, quando comparada àquela vazão onde foi obtido o maior

sinal analítico, 2 L/min. Entretanto, aumentando ainda mais a vazão (4 L/min) houve um decréscimo significativo do sinal (42%). Resumindo, a quantificação desta espécie é dependente da composição da chama, o que, conseqüentemente, rege o seu mecanismo de atomização que é voltado à formação de óxido. Assim sendo, a vazão de acetileno/ar de 2/17 L/min foi estabelecida como ótima para o método proposto.

O tubo de níquel utilizado nos estudos anteriores apresentava uma área total de furos de 19 mm², correspondente a soma das áreas dos seis furos presentes na sua parte inferior. Outros tubos de níquel com diferentes áreas também foram avaliados, sendo eles: sem furo, 43, 67, 91 e 115 mm² de área total. Esta variável mostrou ser também de grande importância pelo fato de que, nas condições já otimizadas, o maior valor de absorbância integrada obtido foi de 3,1 (tubo de 19 mm²) e, utilizando um tubo de maior área de furos (67 mm²), obteve-se um ganho de sinal relativamente alto, pois o sinal foi praticamente duplicado, atingindo um valor de 6,1 (figura 27). Na medida em que uma maior quantidade de chama entra pelo tubo, em função do aumento da área dos furos, aumenta-se o sinal analítico. Este resultado corrobora com aqueles obtidos no estudo da composição dos gases da chama, nos quais nota-se que o mecanismo de atomização depende de um ambiente mais oxidante. Entretanto, quando estes furos são muito grandes (área total de 115 mm²) ocorre o decréscimo do sinal analítico, provavelmente, este elevado fluxo dos gases pode estar “expulsando” parte do analito pelas extremidades do tubo de níquel antes da sua completa vaporização e atomização. Outrora, devido a grande quantidade de chama que entra no tubo (115 mm²), a determinação do Co já se aproxima das condições de um FAAS convencional. Neste sentido, verifica-se que há a necessidade de uma quantidade apropriada de chama dentro do tubo, para que se obtenha uma melhor resposta analítica. Diferentemente, ao se empregar o tubo sem furos, praticamente nenhum sinal analítico foi obtido, evidenciando, mais uma vez, a necessidade de um ambiente

mais oxidante para a atomização do elemento (limitando-se a área total de furos adequada).

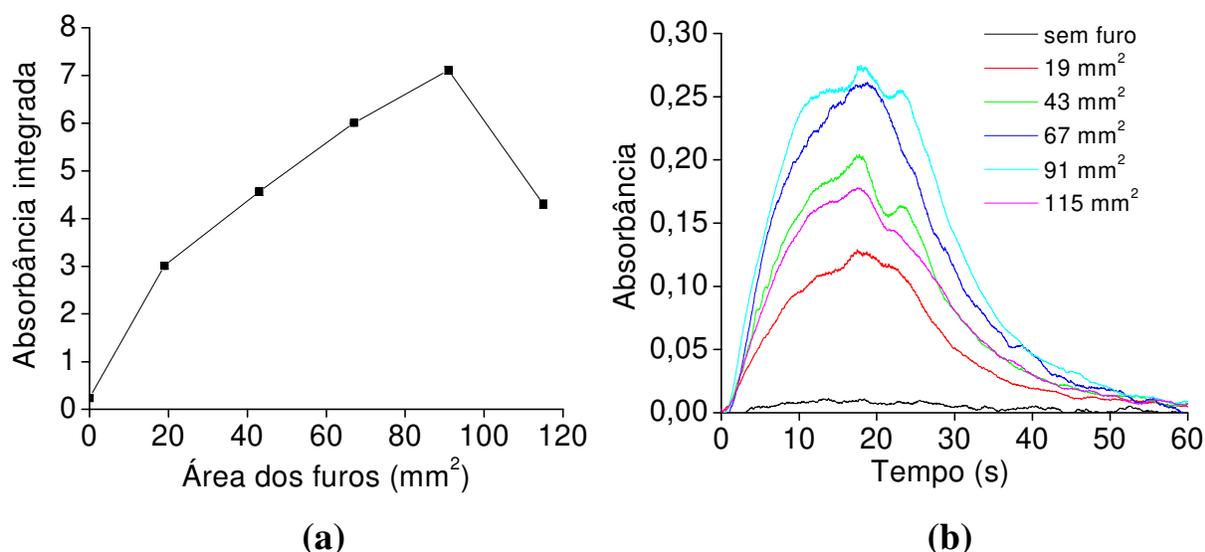


Figura 27. (a) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos. (b) Perfis dos sinais para cada tubo estudado. Solução de Co 2 mg/L a pH 3, DDTC 0,1% (m/v), volume de amostra e DDTC de 400 μ L e proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min.

Como observado na figura 27b, o maior sinal analítico foi obtido empregando o tubo com área de furos de 91 mm², porém, ao analisar o seu perfil de sinal, verifica-se o surgimento de um leve patamar. Desta forma, para escolha do melhor tubo foi levada em consideração a maior absorbância integrada aliado ao melhor perfil de sinal, na qual corresponde ao tubo com área total de furos de 67 mm².

4.3. Derivatização empregando APDC como complexante

A influência de pH de complexação, em função da absorbância integrada obtida, é mostrada na figura 28. As condições utilizadas foram: solução de Co 1 mg/L, APDC 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de 400 μ L, vazão do carregador de 1 mL/min, composição dos gases da chama de 2/17 L/min

(acetileno/ar) e tubo de níquel com área total de furos de 19 mm^2 . Este efeito foi avaliado variando os valores de pH de 1 a 5, cujos resultados indicaram diferenças significativas dentro deste intervalo. Sendo observado um ganho de sinal com o aumento do pH, cujo sinal analítico dobrou quando passou de pH 1 para 5, evidenciando a importância desta variável. Uma explicação para este comportamento seria a instabilidade do APDC em meio ácido [25]. Neste estudo, houve uma concordância entre o melhor valor de sinal com o melhor perfil de sinal obtido, cujo valor corresponde ao pH 5. Diante disso, este valor de pH foi selecionado para os demais experimentos.

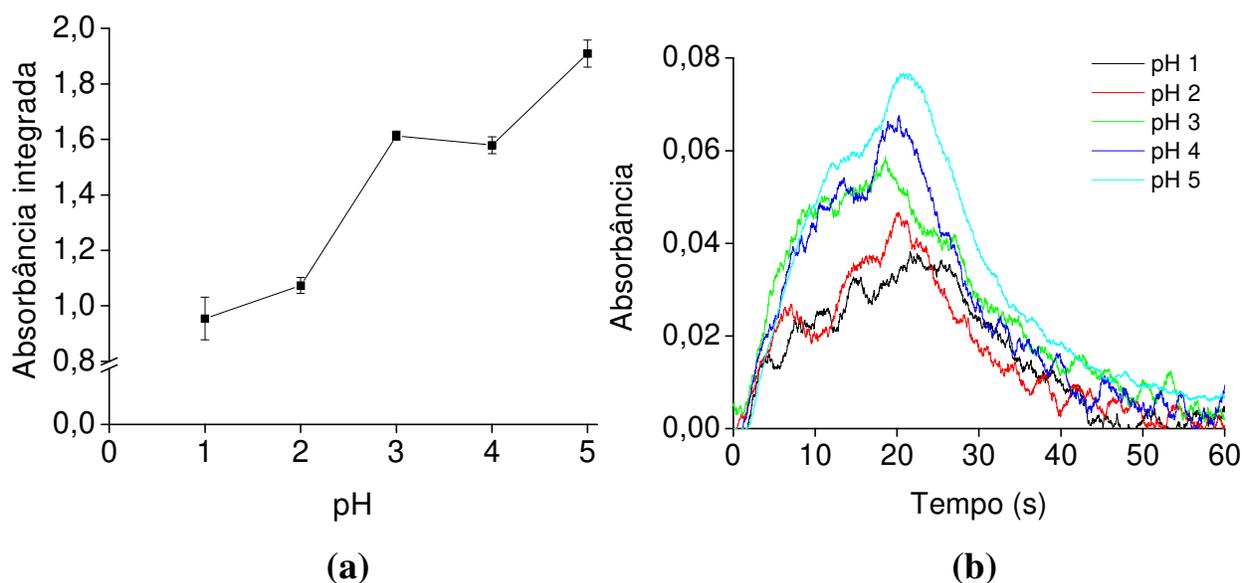


Figura 28. (a) Influência do pH na formação do complexo Co-APDC. (b) Perfis dos sinais em função do valor de pH. Solução de Co 1 mg/L, APDC 0,1% (m/v), volume de APDC e amostra de $400 \mu\text{L}$, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de níquel com área total de 19 mm^2 .

O efeito da concentração de APDC sobre o sinal analítico é apresentado na figura 29. Este estudo mostra claramente a dependência da concentração de APDC para a formação do complexo, onde se observou um aumento de sinal com o aumento da concentração até o valor de 0,1% (m/v). Para a maior concentração estudada, houve um pequeno decréscimo no sinal, semelhante ao comportamento

verificado para o DDTC, porém menos acentuado, visto que com o DDTC houve perda de metade do sinal analítico. Além disso, o sinal de fundo para a concentração de 0,5% (m/v) permaneceu inalterado em relação às concentrações mais baixas, diferentemente do que foi observado para o DDTC (item 4.2). Diante dos resultados observados, a concentração de APDC de 0,1% (m/v) foi selecionada para estudos posteriores.

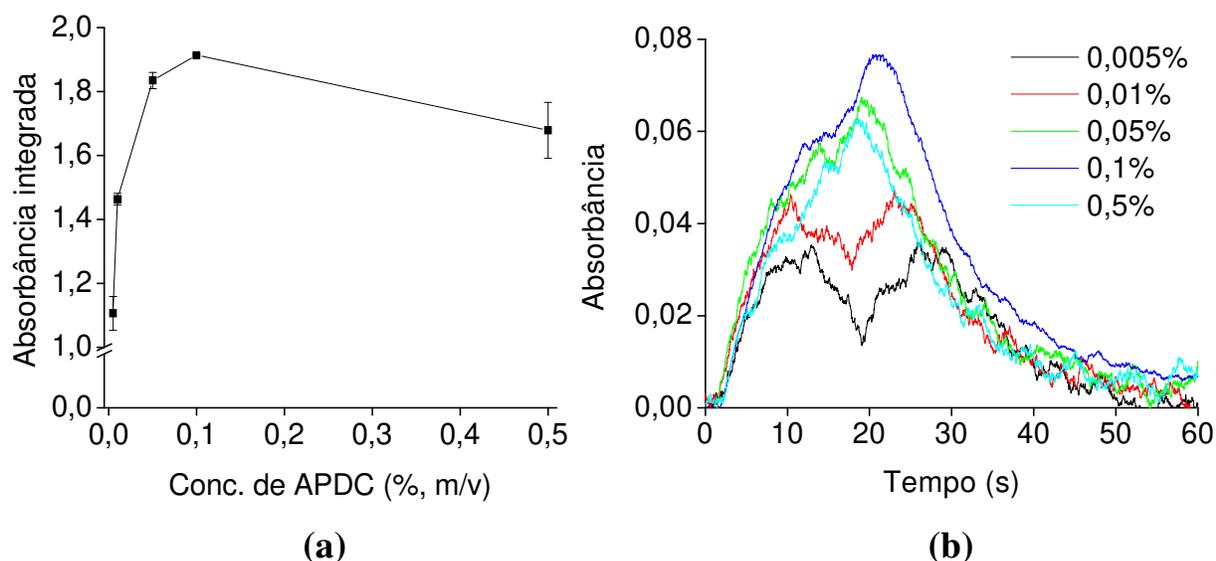


Figura 29. (a) Efeito da concentração de APDC na formação do complexo. (b) Perfis dos sinais em relação às concentrações de APDC. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, volume de amostra e APDC de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total.

Testes relacionados aos volumes de amostra e de complexantes foram conduzidos da mesma forma dos estudos com DDTC. Ou seja, mantendo constante o volume de APDC em 400 μ L e variando o volume de amostra e, em seguida, mantendo constante o volume de amostra em 400 μ L e variando o volume de APDC. Os melhores resultados obtidos foram utilizando 100 μ L de APDC e 400 μ L de amostra, correspondente a uma absorbância integrada de 2,13 para uma solução de Co 1 mg/L. Os resultados pertinentes a este estudo são mostrados nas figuras 30a-c. Neste caso, foi necessário um pequeno volume de complexante, 100

μL , diferentemente do que ocorreu nos testes com DDTc. Já para o volume de amostra, o melhor valor foi de $400 \mu\text{L}$, sendo observado o mesmo problema do DDTc para volumes superiores a este. Ou seja, sinal não muito bem definido e o não restabelecimento da linha-base dentro do intervalo de 60s. Por meio da figura 30a, observa-se que os resultados são mais dependentes do volume de amostra do que do volume de APDC. Analisando os sinais obtidos juntamente com os perfis de sinais, optou-se em selecionar volumes de 100 e $400 \mu\text{L}$ de APDC e amostra, respectivamente.

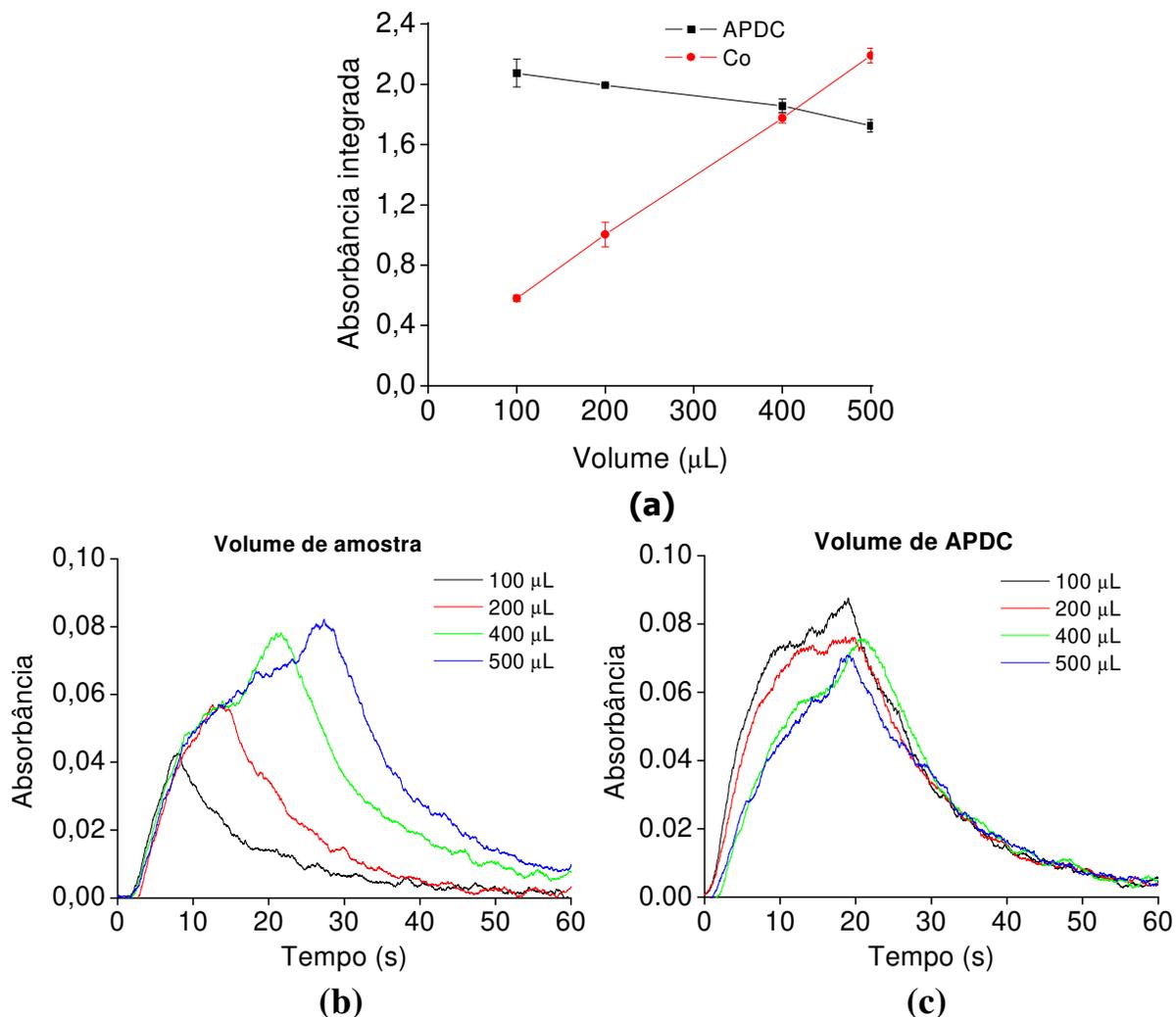


Figura 30. (a) Efeito do volume de amostra e APDC em função da absorbância integrada. (b) Perfis dos sinais para diferentes volumes de amostras. (c) Perfis dos sinais para diferentes volumes de APDC. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, APDC $0,1\%$ (m/v), proporção de acetileno/ar de $2/17 \text{ L/min}$ e tubo de 19 mm^2 de área total.

Considerando os testes realizados com a composição dos gases da chama, verificou-se que as melhores condições referem-se ao uso de uma proporção de acetileno/ar de 1/17 L/min, como observado nas figuras 31a-c.

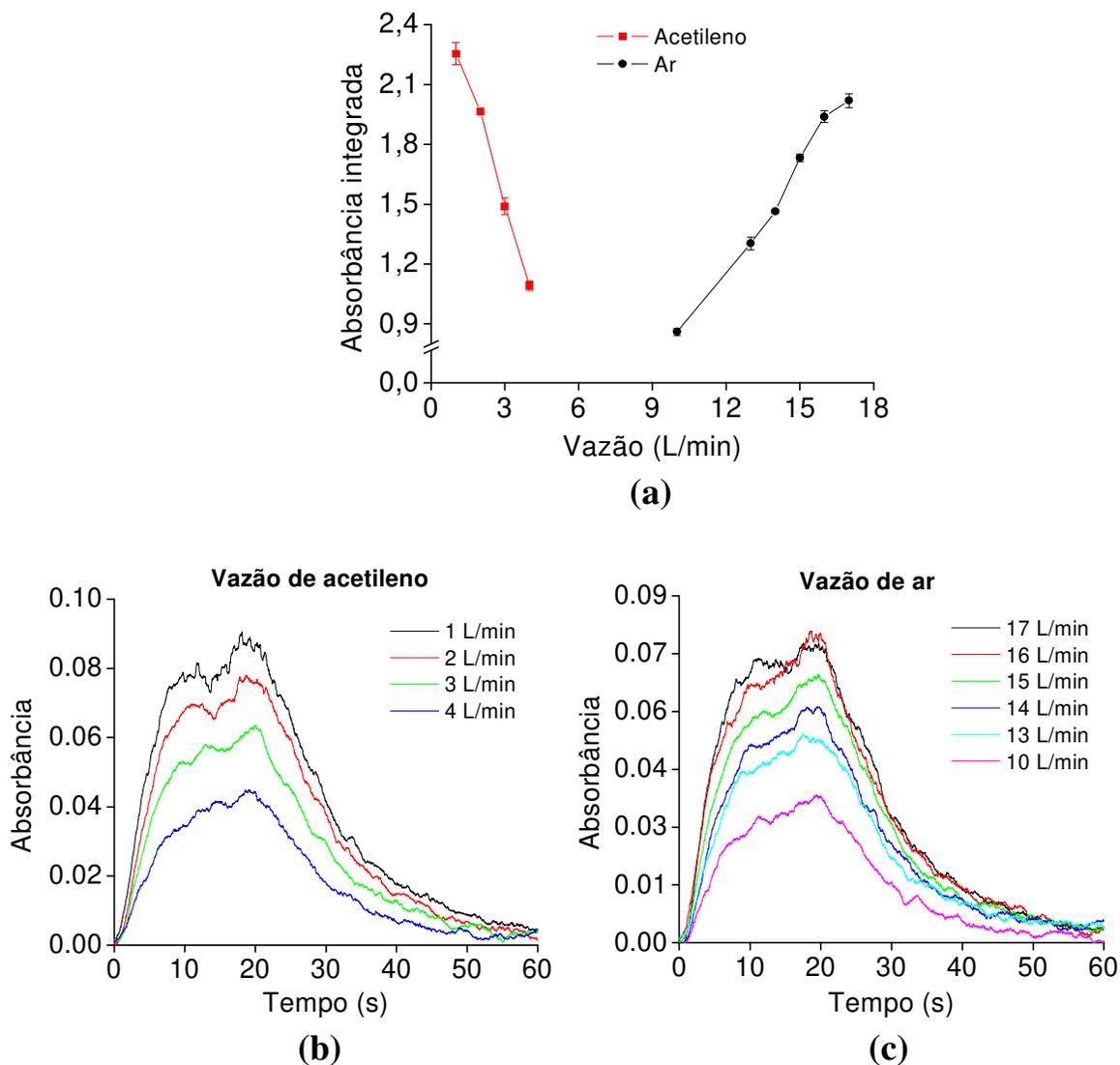


Figura 31. (a) Influência da proporção dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Efeito da vazão de acetileno mantendo a vazão de ar fixa em 17 L/min. (c) Efeito da vazão de ar mantendo a vazão de acetileno fixa em 1 L/min. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, APDC 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μ L, volume de APDC de 100 μ L e tubo de 19 mm² de área total.

Este estudo foi realizado fixando, inicialmente, a vazão de ar em 17 L/min e variando a de acetileno. Como pode ser observado, houve diferenças significativas nos sinais para ambos os estudos (ar e acetileno), o que caracteriza esta variável como sendo a que mais influencia diretamente na quantificação de Co por meio de TS-FF-AAS, como já verificado nos estudos com DDTC (item 4.2). Em relação aos perfis de sinais, não foram observadas diferenças entre os perfis de sinais do mesmo estudo (vazão de ar ou acetileno), diferenciando apenas os valores de absorvância integrada. Caracterizando uma maior eficiência de atomização em condições mais oxidantes.

Estudos referentes a diferentes áreas dos furos do tubo de níquel também foram avaliados para este complexante, cujos resultados são apresentados na figura 32.

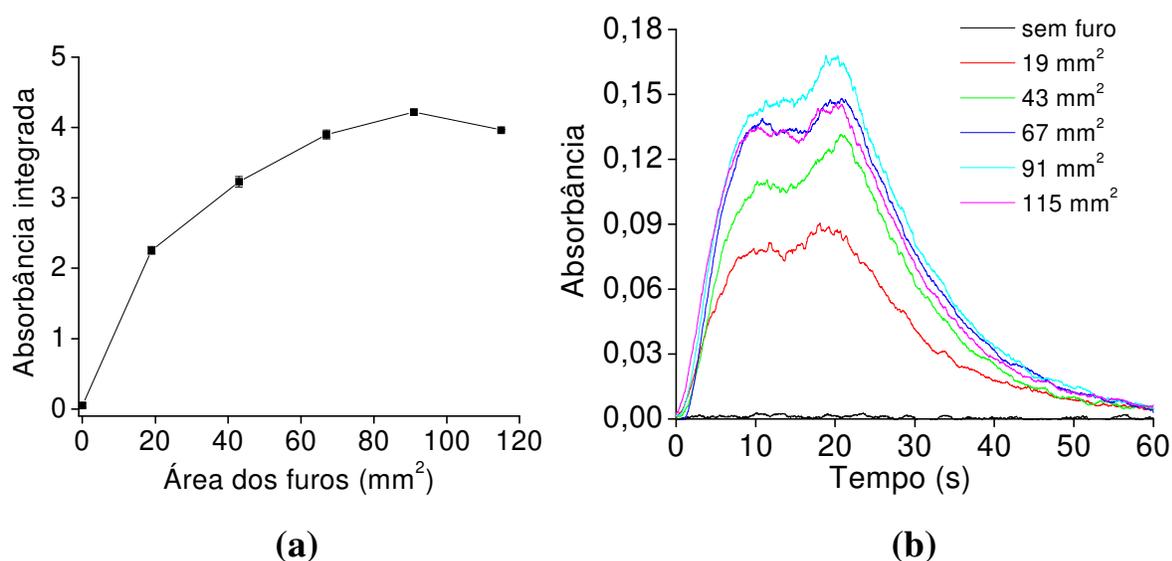


Figura 32. (a) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos. (b) Perfis dos sinais para cada área de furo estudada. Solução de Co 1 mg/L a pH 5, APDC 0,1% (m/v), volume de amostra de 400 μ L, volume de APDC de 100 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min.

Verificou-se um aumento de sinal à medida que se aumenta a área dos furos, sendo que o sinal permaneceu estável para área dos furos compreendidas entre 67 e 115 mm². Seguindo o critério de escolha do tubo mais adequado, melhor sinal

aliado ao melhor perfil de sinal, o tubo com área total de 91 mm^2 foi selecionado como ótimo para este reagente. Semelhantes perfis de sinais foram obtidos para cada uma das áreas estudadas, diferenciando-se apenas o valor de área obtido. Isto caracteriza, novamente, um mecanismo de atomização dependente de ambiente mais oxidante.

4.4. Derivatização empregando 8-HQ como complexante

A influência de pH de complexação empregando este complexante é bastante nítida, (figura 33). Neste teste, foram utilizadas uma solução de Co 1 mg/L e 8-HQ 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de $400 \mu\text{L}$, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de níquel com área total de furos de 19 mm^2 . Para este complexante, a influência de pH foi bastante significativa, pois o melhor sinal analítico foi obtido em pH 3, sendo observado decréscimos significativos para valores acima e abaixo deste (decréscimos acima de 46%).

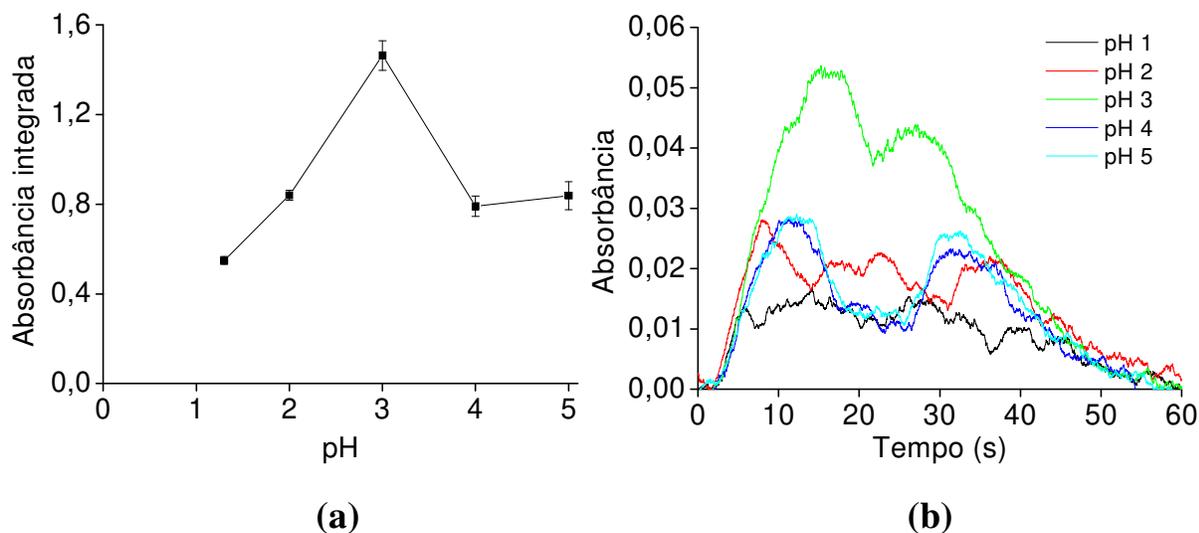


Figura 33. (a) Influência do pH na formação do complexo Co-8-HQ. (b) Perfis dos sinais em função dos valores de pH. Solução de Co 1 mg/L, 8-HQ 0,1% (m/v), volume de amostra e complexante de $400 \mu\text{L}$, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm^2 de área total.

Após a otimização do pH de complexação, a concentração de complexante foi avaliada. Os resultados obtidos foram muito parecidos com aqueles obtidos para o APDC, principalmente pelo perfil de gráfico obtido (figura 34a). Observando os perfis dos sinais (figura 34b) dos melhores resultados (0,1 e 0,5% (m/v)), verificou-se que os sinais são muito parecidos em termos de absorbância integrada, porém, a concentração de 0,1% (m/v) foi selecionada para os demais testes. Esta escolha está relacionada com a menor concentração empregada, na qual se obteve sinais analíticos significativos. Os mesmos comentários feitos para o estudo da concentração de APDC são perfeitamente válidos para a 8-HQ, visto que os resultados são muito semelhantes, tanto para o gráfico quanto para os perfis dos sinais obtidos.

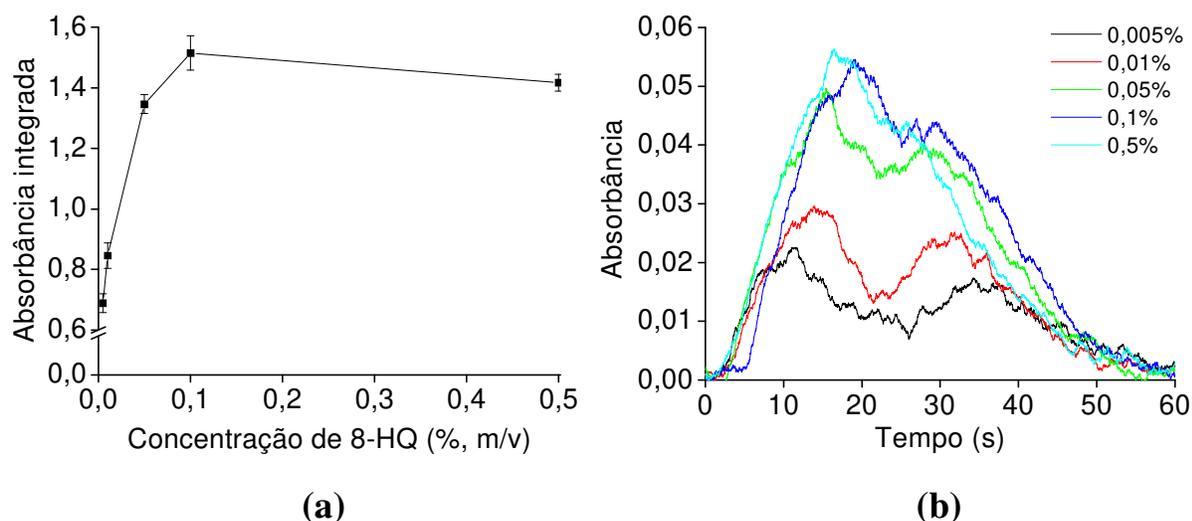


Figura 34. (a) Efeito da concentração de 8-HQ na formação do complexo. (b) Perfis dos sinais em função das concentrações de 8-HQ. Solução de Co 1 mg/L a pH 3, volume de amostra e complexante de 400 μ L, proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de níquel com área total de 19 mm².

Os volumes de complexante e de amostra necessários para obtenção do melhor sinal analítico foram de 400 μ L (figura 35). Os critérios para escolha dos volumes foram os mesmos utilizados para os complexantes anteriores.

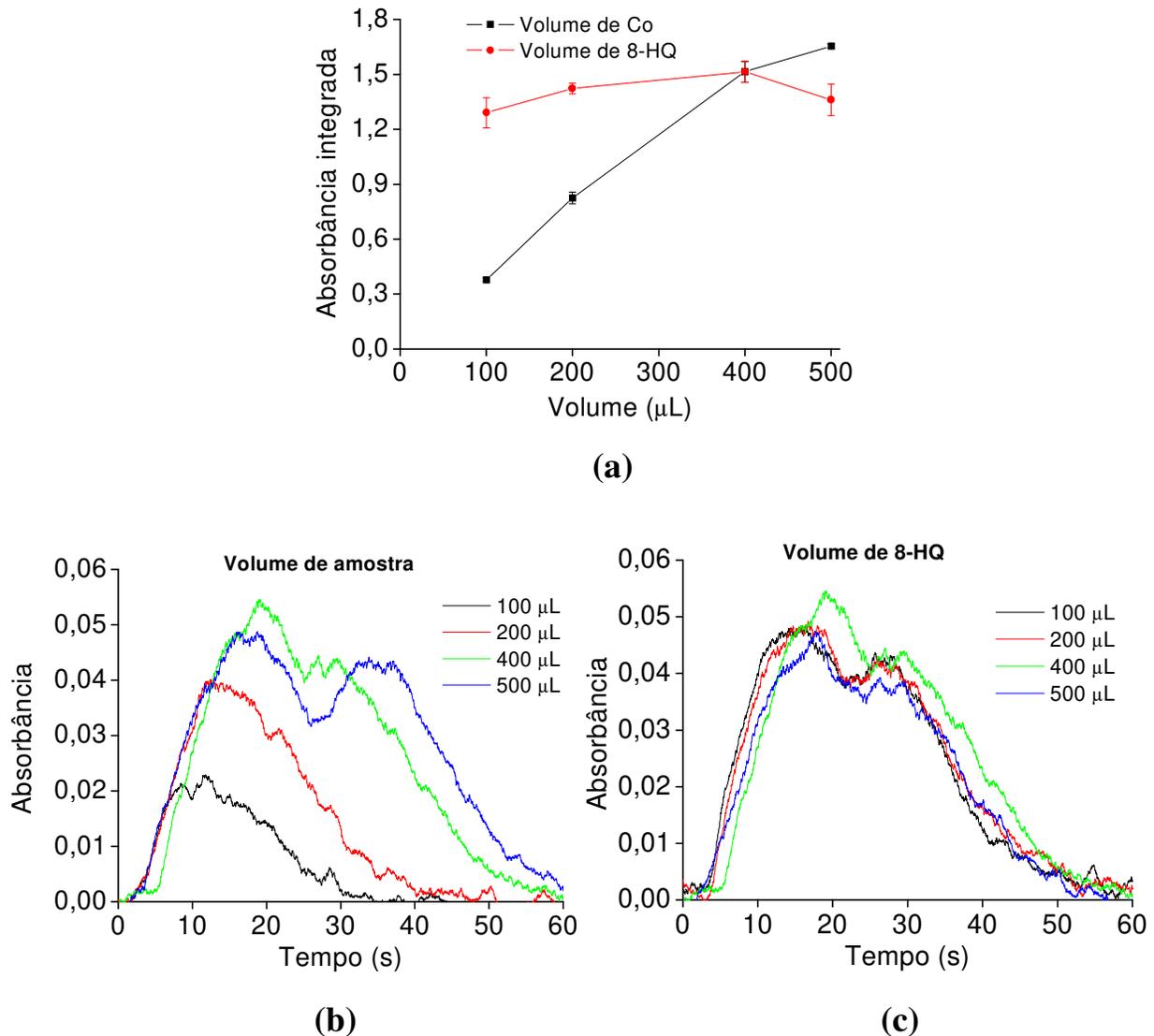


Figura 35. (a) Efeito do volume de amostra e 8-HQ em função da absorbância integrada. (b) Perfis dos sinais para diferentes volumes de amostras. (c) Perfis dos sinais para diferentes volumes de 8-HQ. Solução de Co 1 mg/L a pH 3, 8-HQ 0,1% (m/v), proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min e tubo de 19 mm² de área total.

Como observado nos estudos anteriores, a composição dos gases da chama e as áreas dos furos do tubo de níquel tiveram uma forte influência sobre o sinal analítico. Os melhores resultados foram verificados utilizando uma proporção de acetileno/ar de 2/17 L/min. Em relação à área dos furos, o melhor foi aquele com áreas de 115 mm². Estes resultados são apresentados nas figuras 36a-b.

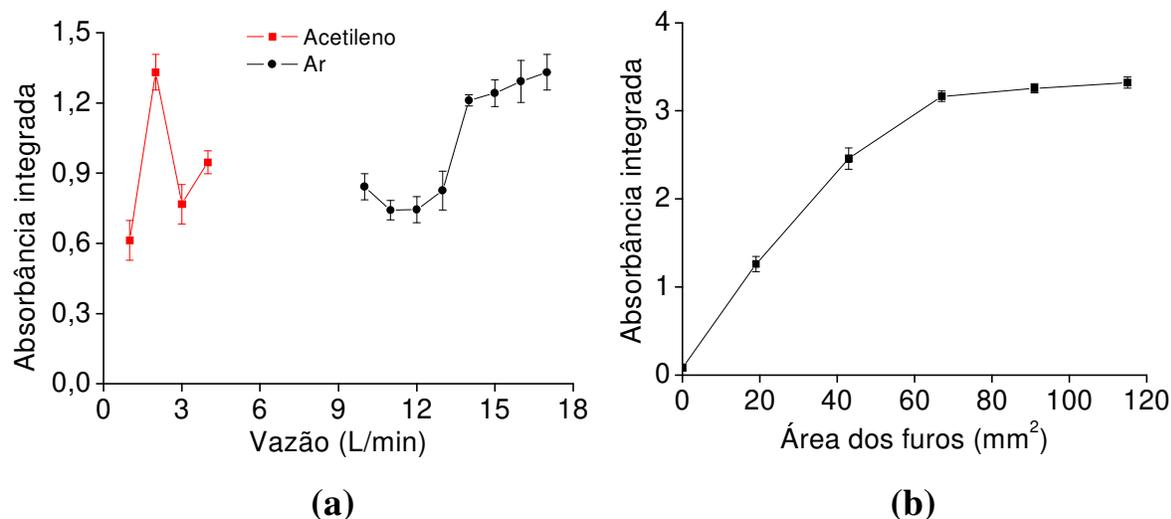


Figura 36. (a) Influência da proporção dos gases da chama na quantificação de Co por TS-FF-AAS. (b) Estudo do emprego do tubo de níquel com diferentes áreas de furos.

4.5. Figuras de mérito

Nos estudos realizados com os complexantes, verificou-se que as variáveis mais importantes foram a composição dos gases da chama e as áreas dos furos presentes no tubo de níquel, pois os sinais obtidos variaram significativamente. Após a realização destes estudos, o complexante que apresentou o melhor sinal analítico (DDTC) foi utilizado para testes com interferentes, bem como, testes de exatidão por meio de materiais de referência certificados.

O procedimento analítico apresentou um bom desempenho analítico, principalmente no que diz respeito aos baixos limites de detecção obtidos e, também, pela boa frequência analítica, 30 determinações/h. Na tabela 8 são apresentadas as figuras de mérito para os três complexantes avaliados.

Tabela 8. Características analíticas do sistema proposto empregando as condições otimizadas para cada um dos complexantes. A concentração de cada complexante foi de 0,1% (m/v).

Parâmetros	DDTC	APDC	8-HQ
LD ($\mu\text{g/L}$)	7	10	46
LQ ($\mu\text{g/L}$)	23	33	155
Faixa linear ($\mu\text{g/L}$)	23 - 400	33 - 500	155 - 700
Equação de regressão	$0,0505 + 3,2256 C_{Co}$	$- 0,0732 + 4,2034 C_{Co}$	$0,0350 + 2,9341 C_{Co}$
Coeficiente de correlação	0,9991	0,9996	0,9978

Dentre os complexantes estudados, a 8-HQ foi o que apresentou pior LD. Estes valores foram conseqüências dos baixos sinais analíticos obtidos quando comparado aos outros complexantes. Além disso, este complexante também apresentou um maior valor de desvio padrão dentre os complexantes (DDTC: 0,007; APDC: 0,014; 8-HQ: 0,045), cujos valores referem-se a soluções branco utilizadas para o cálculo de LD e LQ. Em termos de sensibilidade, o uso de APDC foi melhor e era esperado que este apresentasse um LD mais baixo entre os complexantes avaliados. Porém, o LD ficou prejudicado devido ao desvio padrão do branco (0,014). Como pode ser verificado pela tabela 8, o melhor complexante avaliado foi o DDTC, tanto em função do LD como também pelo menor desvio padrão encontrado para o branco. No tocante à precisão do método, este parâmetro foi expresso em termos da repetibilidade para dez determinações de uma solução padrão de 50 $\mu\text{g/L}$, cujo valor do desvio padrão relativo foi de 4% (DDTC).

Considerando os coeficientes angulares das curvas analíticas, verifica-se um ganho de sensibilidade de 191 vezes para o método proposto quando comparado a FAAS convencional. Adicionalmente, comparando os limites de detecção, verifica-se um aumento de 17 vezes no poder de detecção para o procedimento desenvolvido em relação a FAAS convencional. O LD para FAAS convencional é

de 116 $\mu\text{g/L}$, com equação de regressão sendo $0,025 + 0,0169 C_{\text{Co}}$. Este ganho está relacionado com a temperatura de vaporização do Co-DDTC (225 °C) [13] e a sua subsequente atomização no tubo de níquel, visto que, esta temperatura é mais baixa que aquela atingida pelo tubo na chama (1000 °C).

Na literatura foi encontrada apenas uma referência para quantificação de Co por meio de TS-FF-AAS (publicada em 2006), na qual foi obtido um valor de LD de 2,1 $\mu\text{g/L}$ [5]. Entretanto, este trabalho refere-se ao emprego de pré-concentração em ponto nuvem e quantificação pela referida técnica. Comparando o seu LD com o valor obtido pelo método proposto nesta tese, verifica-se que o valor encontrado pelos autores apresenta um ganho de 3,3 vezes. Porém, quando se compararam os volumes de amostras empregados, observa-se que o procedimento proposto nesta Tese apresenta a vantagem de utilizar pequenos volumes de amostras (0,4 mL frente aos 10 mL empregados pelo método proposto na literatura).

4.6. Estudos com interferentes

Após a escolha do complexante mais adequado, o método foi submetido a testes com interferentes a partir de soluções binárias. Tanto os íons metálicos quanto as proporções selecionadas foram baseadas no universo das amostras de referência certificadas utilizadas para os testes de exatidão do procedimento proposto. Os resultados deste teste são apresentados na tabela 9. Uma concentração de Co de 500 $\mu\text{g/L}$ foi selecionada para os estudos, objetivando uma simulação para amostras que compreendam valores próximos ao último ponto da curva analítica (400 $\mu\text{g/L}$). Desta forma, espécies que não interferirem nesta concentração, certamente não interferirão em amostras que compreendam concentrações dentro da faixa linear do método (23-400 $\mu\text{g/L}$).

Tabela 9. Estudos com interferentes a partir de soluções binárias (n=3), empregando-se uma solução de Co 500 µg/L.

Interferente	Razão Co:Interferente	Recuperação (%)
Cr	1:1	105 ± 9
	1:10	102 ± 2
	1:100	-
Cu	1:1	104 ± 2
	1:10	107 ± 3
	1:100	108 ± 6
Mg	1:1	96 ± 3
	1:10	104 ± 9
	1:100	49 ± 4
Mn	1:1	97 ± 4
	1:10	97 ± 1
	1:100	-
Ni	1:1	100 ± 5
	1:10	103 ± 3
	1:100	-
Pb	1:1	104 ± 5
	1:10	104 ± 4
	1:100	-
Zn	1:1	105 ± 5
	1:10	105 ± 2
	1:100	98 ± 4

Não foi realizado teste com Mn na proporção de 1:100 devido ao fato de que durante o preparo desta solução houve a formação de precipitado. Para as demais soluções em que não são apresentados resultados na tabela 9 (na proporção de 1:100) não foi possível quantificar Co devido à formação de precipitado em linha durante as análises. Como consequência, teve-se a não formação do *spray* térmico e sim a introdução do precipitado para o interior do tubo de níquel, impossibilitando a quantificação da espécie. Isto proporcionou baixos sinais analíticos e altos valores de desvio padrão.

Analisando a presença de íons metálicos em algumas amostras de referência certificadas, verificou-se que a maioria dos íons metálicos avaliados se encontra em proporções de até 10 vezes maior que o analito. Portanto, para as amostras certificadas, *a priori*, não haveria problemas com interferentes devido às proporções encontradas nestas amostras. Dentro das condições estudadas, foi observado decréscimo do sinal analítico apenas para Mg, com redução de aproximadamente 50% (quando presente 1000 maior que o analito). Para os demais íons metálicos, não houve diferença significativa na porcentagem de recuperação de Co, garantindo ao método uma boa eficiência de resposta.

4.7. Testes de exatidão

Amostras de referência certificadas (IAEA-SL-1, *trace and minor elements in lake sediment*; ISS-MURST-A1, *antarctic marine sediment*) foram selecionadas para os testes de exatidão. A escolha deste tipo de amostra para os testes de exatidão foi em função da sua importância ambiental, pois o cobalto proveniente de diversas fontes de contaminação podem ser adsorvidos em solos e sedimentos (conforme comentado no item 2.3). Após a digestão das amostras em forno de microondas fechado e ajuste de pH, as mesmas foram submetidas à análise para determinação de Co pelo procedimento proposta. O complexante utilizado foi o

DDTC, empregado nas condições otimizadas, exceto no valor de pH. Nas otimizações, o valor de pH escolhido foi 3, porém, para os testes de exatidão o valor de pH foi ajustado em 2 em decorrência do princípio de precipitação nestas amostras em pH 3. Como pouca diferença foi obtida entre o pH 2 e 3, na otimização (item 4.2), optou-se em utilizar o pH 2 durante o teste de exatidão para garantir a não precipitação das mesmas. Os valores certificados e encontrados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Testes de exatidão com materiais de referência certificados.

Amostra	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g/g}$)*
Sedimento ^a	$19,8 \pm 1,5$	$20,3 \pm 1,0$
Sedimento ^b	$6,87 \pm 0,34$	$6,54 \pm 0,27$

^a IAEA-SL-1, *trace and minor elements in lake sediment*;

^b ISS-MURST-A1, *antarctic marine sediment*;

* média e desvio padrão para 3 determinações.

Analisando a tabela 10, verifica-se que o método proposto se mostrou confiável, uma vez que os valores encontrados apresentaram concordância com os valores certificados ao nível de 95% de confiança, avaliados por meio de teste *t*.

4.8. Filmagens em alta velocidade da formação do *spray* térmico utilizando uma câmera com sensores CMOS

Esta parte do trabalho teve como principal objetivo apenas complementar os estudos relativos ao emprego de derivatização em TS-FF-AAS. O objetivo da obtenção das imagens de formação do *spray* térmico foi de tentar comparar os jatos formados a partir da introdução de uma solução aquosa de Co com aquele formado pelo complexo Co-DDTC. Para tanto, foram realizadas filmagens da formação do *spray* térmico com câmera com sensores CMOS (do inglês, *complementary metal-oxide semiconductor*), que apresenta capacidade de filmagens em altas velocidades

de aquisição de imagens (de 3000 a 18000 qps). A figura 37 traz um exemplo de um quadro obtido a uma taxa de 3000 qps para introdução de uma solução aquosa de Co a uma vazão de 1 mL/min.

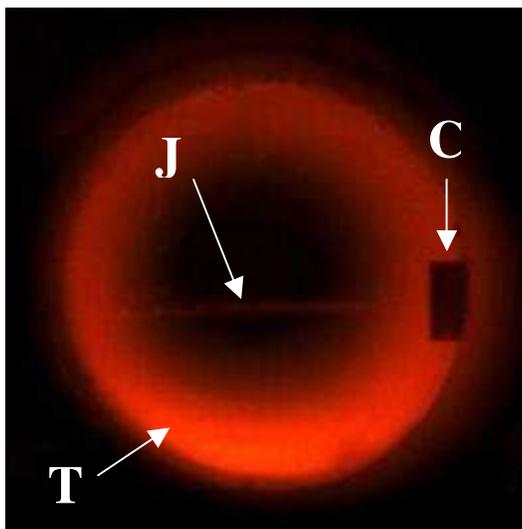


Figura 37. Imagem da formação do *spray* térmico a uma taxa de 3000 qps. C: capilar cerâmico, T: tubo de níquel e J: jato líquido.

Visualmente, observa-se que os jatos líquidos apresentam uma característica contínua até atingir a parede oposta do tubo de níquel. Porém, ao utilizar a câmera com capacidade de aquisição de imagens em altas velocidades, observa-se que a evolução do líquido se apresenta de maneira fracionada e não contínua. Esta observação pode ser verificada por meio da figura 38, a qual traz exemplos de alguns quadros obtidos a uma taxa de 3000 qps. Nos quadros obtidos entre as ejeções destes pulsos não aparecerem às frações líquidas (figura 38). Isto significa que, neste momento, provavelmente, a amostra se encontra na fase gasosa. Verifica-se, também, que estas frações líquidas não apresentam tempos de duração freqüentes, ou seja, possuem um comportamento aleatório. Além disso, na maior parte do tempo a amostra está na fase gasosa. Isto significa que a técnica proporciona uma alta taxa de vaporização da amostra, o que pode ser comprovada pelos baixos limites de detecção (para algumas espécies) citados na literatura [2].

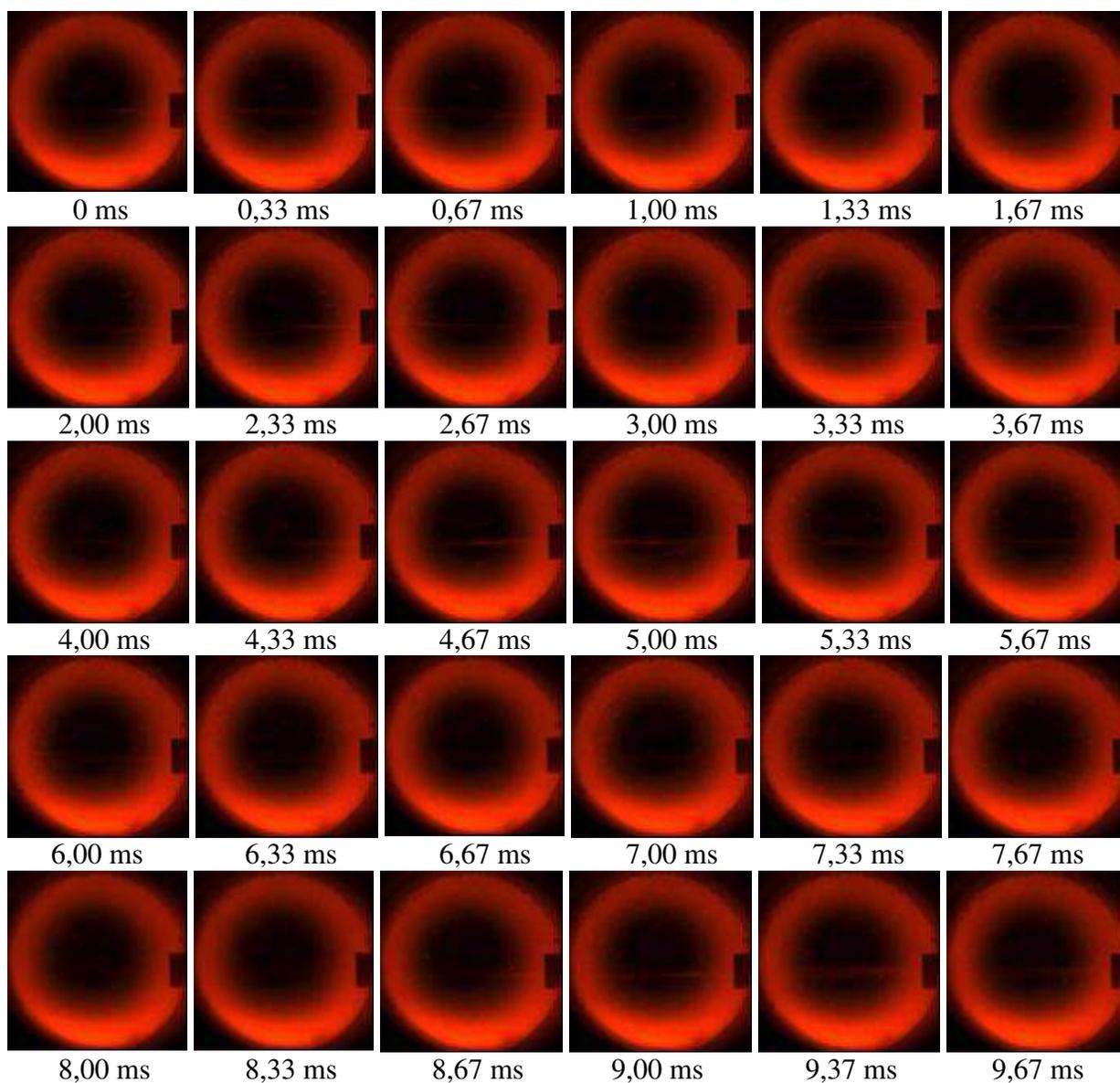


Figura 38. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico gerada pela introdução de uma solução aquosa de Co (1 mg/L) no sistema TS-FF-AAS a uma vazão de 1 mL/min. Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps.

Outra observação que pode ser tirada deste comportamento é de que a amostra já se encontra vaporizada ainda dentro do capilar cerâmico, bem como esta já é introduzida para o interior do tubo na forma gasosa. Este mesmo comportamento foi notado quando o jato líquido compreende ao complexo formado em linha, Co-DDTC. A seqüência de imagens deste sistema pode ser observada na figura 39. Entretanto, verifica-se uma maior fração gasosa para o sistema Co-

DDTC que para solução aquosa de Co. Isto significa que ocorre uma maior vaporização da amostra quanto se utiliza a derivatização em relação ao sistema aquoso.

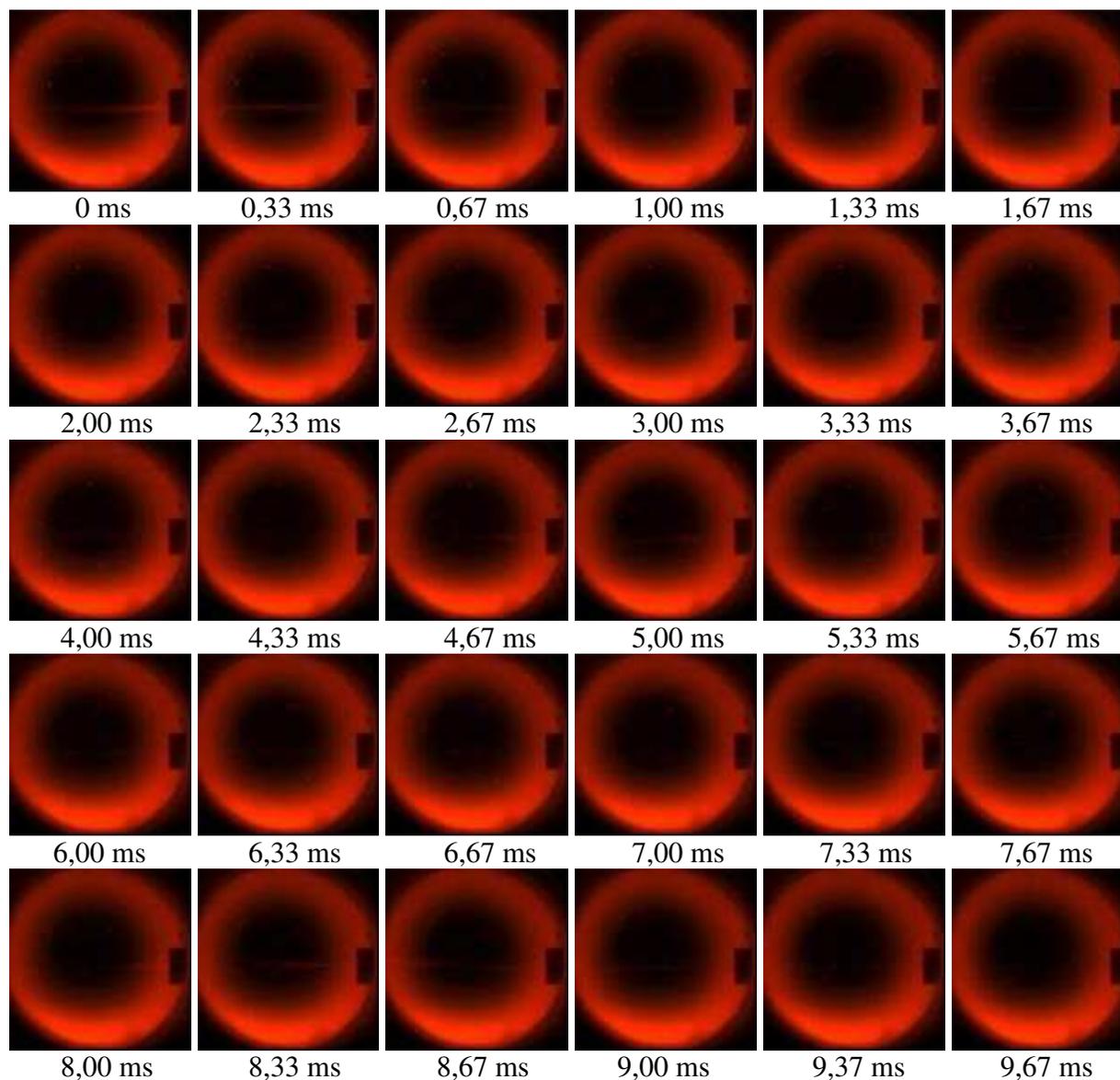


Figura 39. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico gerado pela introdução do complexo Co-DDTC (1 mg/L) a uma vazão de 1 mL/min. Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps.

O comportamento fracionado pode ser confirmado por meio do cálculo da incidência dos jatos líquidos ao longo do tempo. A incidência dos jatos pode ser ilustrada em gráficos de ejeções líquidas *versus* tempo. Estes gráficos foram construídos atribuindo o valor 1 para momentos de ejeções líquidas e valor 0 para momentos de fluxo gasoso. Na figura 40 são mostrados dois gráficos de incidência dos jatos líquidos a uma taxa de filmagem de 18000 qps, um referente à introdução da solução aquosa e outro do complexo Co-DDTC.

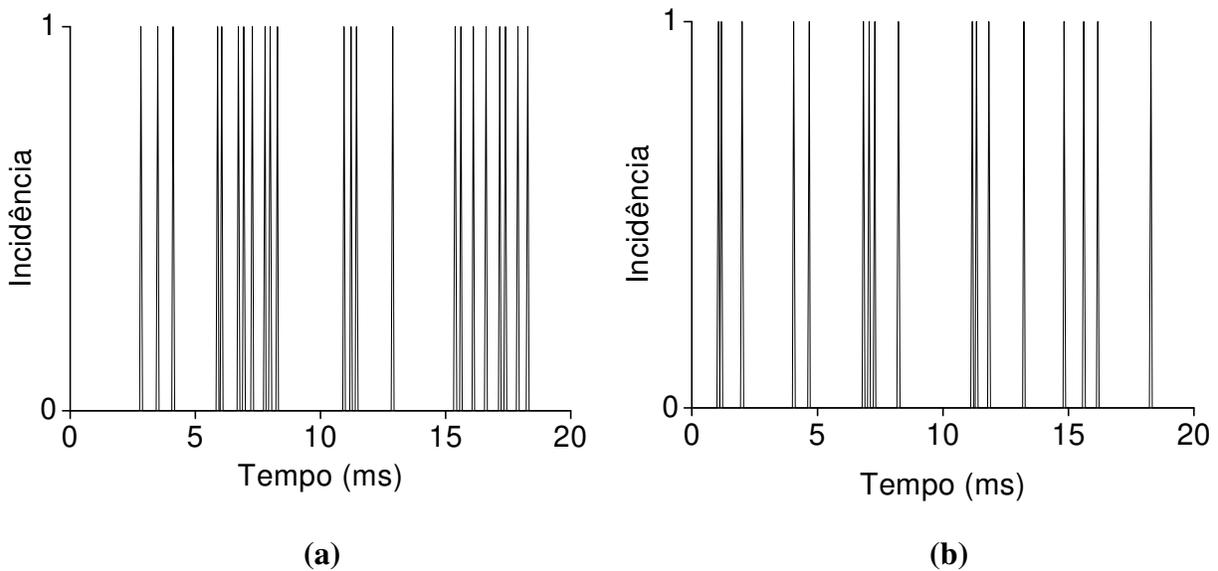


Figura 40. Incidência dos jatos líquidos em função do tempo obtidos a uma taxa de aquisição de imagem de 18000 qps para soluções de Co de 1 mg/L. (a) Introdução de solução aquosa de Co. (b) Introdução de Co-DDTC.

Calculando-se a incidência dos jatos líquidos para a solução aquosa e Co-DDTC, obteve-se um valor estimado de 1143 e 940 pulsos/s, respectivamente. Esta maior incidência de jato líquido para a solução aquosa pode ser comprovada pela figura 40, a qual traz a incidência de pulsos em um período de 20 ms. Esta estimativa de incidência dos jatos líquidos foi realizada contando-se o número de frações líquidas em um intervalo de tempo de 100 ms. Menor incidência dos jatos líquidos foi obtida por Brancalion (320 pulsos/s), porém, empregando uma vazão de 0,4 mL/min [26].

Além das análises dos jatos que saem pela extremidade do capilar cerâmico, analisou-se também o impacto destes jatos com a parede do tubo de níquel (oposta à extremidade do capilar). O mesmo comportamento (jatos fracionados e aleatórios) foi observado para o impacto dos jatos na parede do atomizador, conforme figura 41. Como pode ser observado, o impacto destes jatos com a parede do tubo não apresenta um comportamento único, mas sim diferentes comportamentos. Isto ocorre devido ao fato de que, apesar de ocorrer a vaporização da amostra desde o início da sua saída do capilar, ela não é total, ou seja, parte dela atinge a parede do atomizador antes da sua completa vaporização.

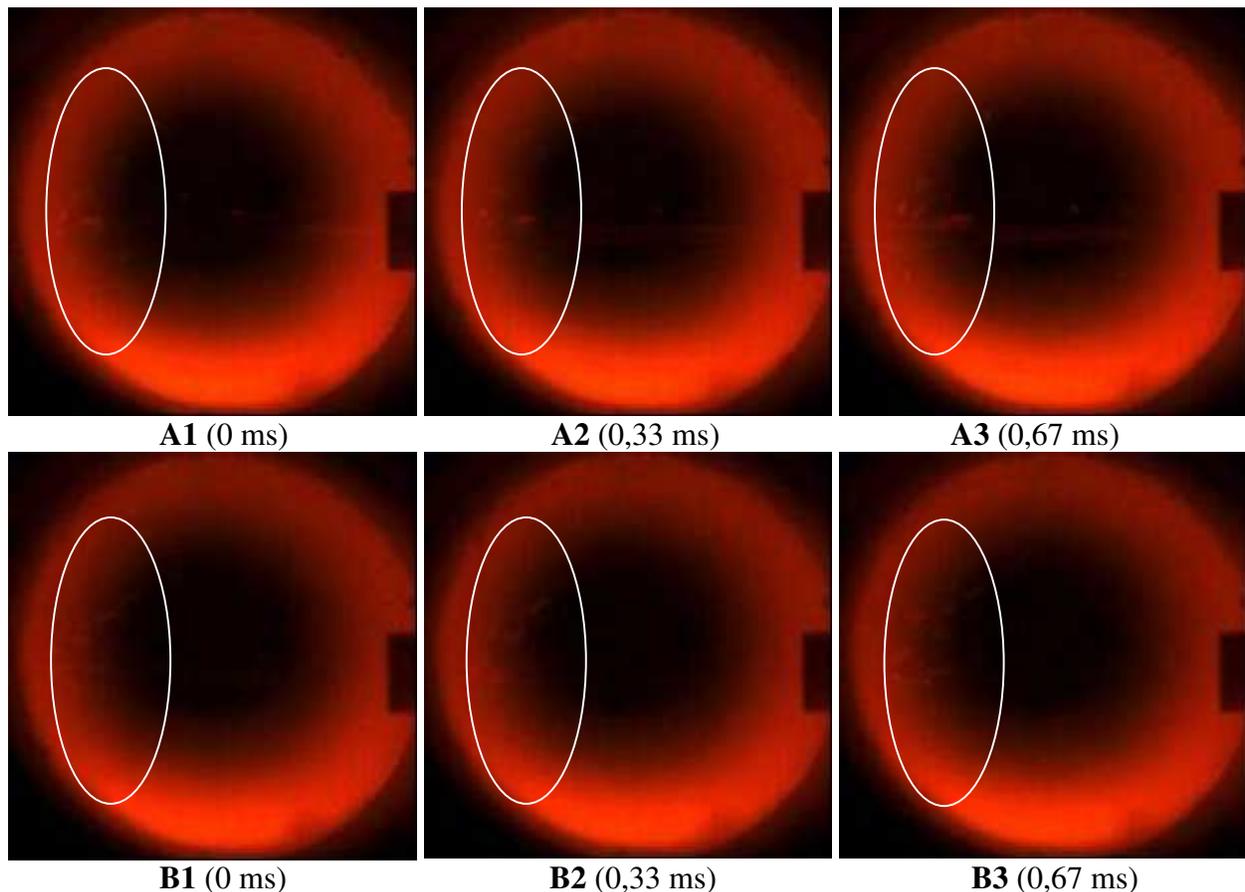


Figura 41. Seqüência de imagens da formação do *spray* térmico para visualização do impacto da fração líquida na parede do tubo de níquel. A1, A2 e A3 geradas a partir da introdução solução aquosa de Co. B1, B2 e B3 geradas a partir da introdução do Co-DDTC Taxa de aquisição de imagens de 3000 qps.

O início da seqüência de imagens da figura 41 corresponde ao primeiro instante após o impacto da amostra com a parede do tubo atomizador. Novamente, nota-se uma maior fração de jato líquido para a solução aquosa (A1, A2 e A3) em relação ao complexo (B1, B2 e B3).

Quando a fração líquida é introduzida para o interior do tubo, ela sofre um processo gradativo de evaporação. Esta taxa de evaporação pode ser calculada por meio da equação (3) [27]:

$$D^2(t) = D_i^2 - \lambda t \quad (\text{eq.3})$$

onde D é o diâmetro da gota, t o tempo e λ a constante de evaporação. Esta constante pode ser calculada pelo coeficiente angular da curva gerada pela variação do diâmetro da gota com o tempo t (figura 42). Neste cálculo, admite-se que a gota possa ser representada por uma esfera. Desta forma, o valor obtido para o complexo formado foi de $5,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, o qual coincide com o valor encontrado por Brancalion para uma solução aquosa de Cd(II) [26].

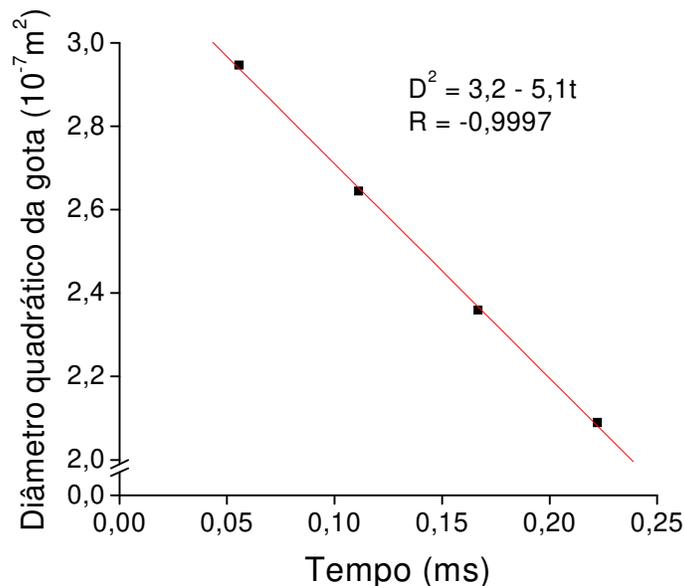


Figura 42. Curva obtida para o processo de evaporação de uma fração líquida (Co-DDTC) monitorada pela variação do seu diâmetro em função do tempo.

Comparando as imagens geradas com a introdução do complexo Co-DDTC com a solução aquosa, verificam-se diferenças entre elas, principalmente, para uma maior fração gasosa quando a amostra é introduzida na forma de Co-DDTC. Ou seja, uma maior eficiência de vaporização da amostra comprovada pela mesma taxa de vaporização (λ) encontrada quando comparado com aquelas da referência [26], mesmo estando o sistema proposto trabalhando com vazões 2,5 vezes maior em comparação àquela da referência [26]. Desta forma, este estudo complementa os estudos realizados para o uso de derivatização para quantificação de Co por TS-FF-AAS, cuja proposta permitiu quantificar e melhorar o limite de detecção da espécie dentro da referida técnica. De maneira geral, este estudo confirmou a maior eficiência de vaporização quando se utiliza agentes complexantes.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS

O emprego da derivatização foi fundamental para a quantificação de Co por meio da TS-FF-AAS, uma vez que o complexo formado apresenta maior volatilidade que a sua forma livre. Os resultados obtidos empregando os complexantes estudados foram interessantes, visto que, com a ausência deles, a quantificação desta espécie por meio da TS-FF-AAS não é satisfatória, pois o sinal analítico obtido é muito baixo, apresentando valores semelhantes à FAAS convencional. O procedimento analítico desenvolvido exibiu melhores limites de detecção, principalmente, quando o DDTC foi usado como complexante. O valor obtido empregando este complexante foi de 7 $\mu\text{g/L}$, com faixa linear de 23–400 $\mu\text{g/L}$. Este valor é 17 vezes menor em relação à FAAS convencional (116 $\mu\text{g/L}$). Ademais, o procedimento apresentou uma boa frequência analítica, 30 determinações/h. No tocante aos testes com interferentes de exatidão com materiais de referência certificados, o método se mostrou eficaz devido a boa porcentagem de recuperação obtida. Assim, pode-se atestar a exatidão do método com base nos

percentuais de recuperação e pela concordância com os valores certificados ao nível de 95% de confiança.

De maneira geral, a derivatização pode ser uma alternativa para a quantificação de elementos menos voláteis, possibilitando a ampliação do emprego da técnica para outros elementos.

Em relação às filmagens da formação do spray térmico, verificou-se que a ejeção dos jatos líquidos ocorre de maneira fracionada e aleatória. Além disso, foi possível observar que houve uma diferença entre os jatos líquidos oriundo da solução aquosa com os jatos referentes ao complexo Co-DDTC. As imagens mostraram uma melhor vaporização da amostra empregando a derivatização, confirmadas pela maior fração gasosa neste sistema em relação a solução aquosa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. 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. *Spectrochim Acta, part B* **2000**;55(6):587-597.
- [2]. Davies J, Berndt H. Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* **2003**;479(2):215-223.
- [3]. Pereira-Filho ER, Berndt H, Arruda MAZ. 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. *J Anal At Spectrom* **2002**;17:1308-1315.
- [4]. Pereira MG, Pereira-Filho ER, Berndt H, Arruda MAZ. Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2004**;59(4):515-521.
- [5]. Donati GL, Nascentes CC, Nogueira ARA, Arruda MAZ, Nóbrega JA. Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by

- thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem J* **2006**;82:189-195.
- [6]. Castilho JR, Mir JM, Bendicho C. Determination of chromium in steel by atomic absorption spectrometry using a direct chelate volatilisation method. *J Anal At Spectrom* **1989**;4:105-107.
- [7]. Ha J, Sun HW, Sun JM, Zhang DQ, Yang LL. Determination of tellurium in urine by hydride generation atomic absorption spectrometry with derivative signal processing. *Anal Chim Acta* **2001**;448:145-149.
- [8]. Ay U, Henden E. Interferences in the quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2000**;55(7):949-956.
- [9]. Matousek T, Dedina J, Selecká A. Multiple microflame quartz tube atomizer – further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, part B* **2002**;57(3):451-462.
- [10]. Wolf WR. Coupled gas chromatography atomic absorption spectrometry for nanogram determination of chromium. *Anal Chem* **1976**;48(12):1717-1720.
- [11]. Segar DA. Flameless atomic absorption gas chromatography. *Anal Lett* **1974**;7:89-95.
- [12]. Black MS, Browner RF. Volatile metal-chelate sample introduction for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Chem* **1981**;53(2):249-253.
- [13]. Jiménez MS, Mir JM, Castilho JR. On-line thermospray continuous volatilization of cobalt aluminum and chromium volatile chelates and determination by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* **1993**;8(4):665-669.
- [14]. Tao S, Kumamaru T. Low-temperature electrothermal vaporization of refractory elements as 8-hydroxyquinolate complexes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry part 2. Determination of traces amounts of chromium in aluminium alloy and rock samples. *J Anal At Spectrom* **1996**;11:111-115.
- [15]. Jiménez MS, Castilho JR. Tandem preconcentration of cobalt by on-line ion exchange and gas phase chelates generated by merging-zones flow

- injection analysis with electrothermal atomic absorption spectrometry determination. *J Anal At Spectrom* **1997**;12:1397-1402.
- [16]. Tianyou P, Zucheng J. Volatilization studies of lanthanum, yttrium and europium as their 1-phenyl-3-methyl-4- benzoylpyrazolone [5] complexes from an electrothermal vaporizer for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J Anal At Spectrom* **1998**;13:75-78.
- [17]. Hamilton EI. The geobiochemistry of cobalt. *Sci Total Environ* **1994**;150:7-39.
- [18]. Hem S. Solid solutions in the Fe-Co-Ni-As-S system. *Chem Geol* **2006**;225:291-303.
- [19]. Mcardell CS, Stone AT, Tian J. Reaction of EDTA and related aminocarboxylate chelating agents with CoOOH (heterogenite) and MnOOH (manganite). *Environ Sci Technol* **1998**;32:2923-2930.
- [20]. Schönfeld E, Janssen H, Klein R, Hardy JC, Iacob V, Sanchez-Veja M, Griffin HC, Ludington MA. Production of Co-60 sources for high-accuracy efficiency calibrations of gamma-ray spectrometers. *Appl Radiat Isot* **2002**;56:215-221.
- [21]. Manohar DM, Noeline BF, Anirudhan TS. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl Clay Sci* **2006**;31:194-206.
- [22]. Alves FL, Jardim WF, Cadore S, Arruda MAZ, Smichowski P, Marrero J. Emprego de amostragem de suspensão na determinação de Cu e Zn em lapa antártica e Ni em sedimento de rio por FAAS. *Quim Nova* **2001**;24(6):756-760.
- [23]. Felipe-Sotelo M, Carlosena A, Andrade JM, Fernández E, López-Mahía P, Muniategui S, Prada D. Development of a slurry-extraction procedure for direct determination of cobalt by electrothermal atomic absorption spectrometry in complex environmental samples. *Anal Chim Acta* **2004**;522:259-266.
- [24]. Yang SY, Long LS, Huang RB, Zheng LS, Ng SW. Polymeric dihydroxydiphthalatotricobalt(II). *Acta Crystallogr, Sect C: Cryst Struct Commun* **2003**;59:m456-m458.

- [25]. Fan Z, Hu B, Jiang Z. Volatilization of Cr, Co, Mn and Ni as their pyrrolidinecarbodithioate chelates from electrothermal vaporizer for sample introduction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* **2006**;68:1359-1365.
- [26]. Brancalion ML. *Avaliação de aspectos configuracionais e analíticos da técnica TSFFAAS*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, **2006**.
- [27]. Faeth CD. Current status of droplet and liquid combustion. *Prog Energy Combust Sci* **1977**;3:191-224.

CONCLUSÕES FINAIS

Os estudos realizados nesta Tese abordam o desenvolvimento de dois procedimentos destinados à melhora do limite de detecção e ampliação da técnica TS-FF-AAS, sendo escolhido um metal volátil (cádmio) e outro de média volatilidade (cobalto).

Desta forma, o desenvolvimento desta Tese foi reportado em dois capítulos. O primeiro capítulo foi destinado ao desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em linha de Cd(II) em bagaço de uva com posterior por TS-FF-AAS. O emprego deste material como adsorvente natural se mostrou promissor para adsorção de íons Cd(II), sendo a sua eficiência comprovada por meio de análises em de amostras certificadas. É um material de fácil aquisição, abundante e de custo irrisório, uma vez que este é considerado um subproduto da fabricação de vinho. O acoplamento deste sistema de pré-concentração com a TS-FF-AAS proporcionou um método mais sensível para quantificação de Cd(II), além de consistir em reduzidos custos de montagem e operação. Em relação ao desempenho analítico, o método apresentou um bom fator de enriquecimento (34), conferindo LD (0,03 µg/L) compatível com outros métodos de pré-concentração em TS-FF-AAS.

De maneira geral, os métodos de pré-concentração são convenientes para análises de amostras que possuem disponibilidade de volumes na ordem de mililitros. Assim, quanto maior o volume pré-concentrado menor será o LD do método e, conseqüentemente, reduzidas concentrações do analito podem ser quantificadas. Entretanto, há um compromisso entre este ganho do poder de detecção e a freqüência analítica.

No segundo capítulo foi discutido e avaliado o emprego de derivatização para quantificação de espécie de média volatilidade por TS-FF-AAS. A quantificação de cobalto na forma livre não apresenta nenhuma vantagem em TS-FF-AAS em relação à FAAS convencional. Assim, com a formação de um

composto mais volátil que a sua forma livre possibilita a sua quantificação e, conseqüentemente, permite a ampliação da referida técnica para elementos menos voláteis. Neste estudo foi avaliado o desempenho de três diferentes complexantes, sendo o DDTC aquele em que se obteve o melhor resultado. Uma característica importante desta metodologia consiste no baixo LD obtido (7 µg/L), comparável à ETAAS, além da boa freqüência analítica (30 determinações/h). Vale ressaltar que a TS-FF-AAS apresenta custos de operação bastante reduzidos em relação à ETAAS. A eficiência da metodologia foi atestada pelos testes de exatidão com amostras certificadas.

Por meio das imagens da formação do *spray* térmico, observou-se o caráter fracionário e aleatório da amostra injetada. Além disso, confirmou-se uma maior vaporização da amostra com o emprego da derivatização.

Finalizando, pode-se concluir que os trabalhos realizados nesta Tese contribuíram de forma efetiva no que diz respeito a ampliação da espectrometria de absorção atômica, inclusive a TS-FF-AAS, destacando-se a possibilidade de quantificação de espécie de média volatilidade por meio de derivatização.