

**Universidade Estadual de Campinas**



**Instituto de Química**

Tese de Doutorado

**“Estudo Analítico da Extração Líquido-Sólido para Pré-  
Concentração de Metais Utilizando o Sistema FEN/SDS/XAD – 2 e  
Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com  
Chama”**

**Aluna: Martha Teresa Pantoja de Oliveira Castro**

**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE ICH  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
C279e  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 50635  
PROC 16-837/00  
C \_\_\_\_\_ DX \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$11,00  
DATA 28/08/02  
Nº CPD OK Viterbo

CM00172543-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

BIB ID 255822

C279e

Castro, Martha Teresa Pantoja de Oliveira  
Estudo analítico da extração líquido-sólido  
para pré-concentração de metais utilizando  
o sistema FEN/SDS/XAD-2 e determinação  
por espectrometria de absorção atômica com  
chama / Martha Teresa Pantoja de Oliveira  
Castro. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Nivaldo Baccan.

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

1. Pré-concentração. 2. Extração líquido-  
sólido. 3. Espectrometria de absorção atômica.  
I. Baccan, Nivaldo. II. Universidade Estadual de  
Campinas. III. Título.

*À Deus*

*Por ter me dado tanto  
Por ter me dado tudo*

*À minha Mãe*

*Pelo Exemplo de Sabedoria*

## AGRADECIMENTOS

- ✧ À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas condições fornecidas para a realização deste trabalho;
- ✧ À CAPES, pelo apoio financeiro;
- ✧ Ao Prof. Nivaldo Baccan por ter tornado possível a realização deste trabalho, com dedicada orientação e constante estímulo;
- ✧ À Profa. Cristina da Mata Quintella pelo apoio, amizade e incentivo em todos os momentos deste trabalho;
- ✧ Aos amigos André Luis Vilarinho e Maurício Alberto Assumpção;
- ✧ Aos amigos Fernando e Vanda Coelho pelo apoio durante toda minha estada em Campinas;
- ✧ Aos Profs. Fernando Faigle, Paulo Mitsuo Imamura, Renato Atílio Jorge, Solange Cadore, Edvaldo Sabadini, Maria do Carmo Gonçalves e Celso Aparecido Bertran que me apoiaram quando realizei atividades didáticas;
- ✧ Ao amigo Paulo Queiroz pela ajuda no laboratório e pelos ensinamentos ;
- ✧ Aos Amigos do Grupo de Espectrometria Atômica, em especial pela paciência e compreensão: Fernando, Noemi, Regina, Lolo, Antenor, Helena, Andréia, Luís, Anderson, Teresa, Rita, Gisele, Rafa e Julio.
- ✧ Aos Funcionários da CPG, Bell; André; Cely e Rodrigo;
- ✧ Ao Prof. Warner Bruce Kover e seu grupo de pesquisa pelo apoio durante minha estada no Rio de Janeiro;
- ✧ Aos Amigos do LabLaser/UFBA pela agradável e produtiva convivência ao longo destes anos;
- ✧ À todos os professores desta instituição com quem tive o privilégio de conviver e aprender;
- ✧ Aos Funcionários da Biblioteca sempre prestativos;
- ✧ À todas as pessoas deste Instituto que de uma ou outra forma ajudaram o bom desenvolvimento deste trabalho;
- ✧ E a todas as pessoas que de uma ou outra forma contribuíram na minha formação;

## Resumo

O presente trabalho descreve um método para pré-concentração de cobre, níquel, cobalto, cádmio e zinco utilizando a técnica de extração líquido-sólido antes da determinação desses metais por espectrometria de absorção atômica com chama. A fase sólida utilizada foi a resina Amberlite XAD – 2 e as espécies extraídas foram os pares iônicos formados entre os complexos metálicos com 1,10 – fenantrolina e o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio.

Foram avaliadas a influência de parâmetros analíticos como pH, quantidade de reagente e surfactante, quantidade de eluente, vazão de percolação e eluição e capacidade de sorção da coluna. Para o processo de extração dinâmico ficou evidenciado que as variáveis relevantes são a massa de sorvente utilizada e vazão de percolação da amostra. O método foi otimizado com relação a essas variáveis, para a operação de forma dinâmica, e foram obtidas recuperações quantitativas para todos os metais, utilizando vazões de até 35 mL min<sup>-1</sup>. Tal fato, aliado à não ocorrência de lixiviação, permite a utilização de volumes tão elevados quanto 1 L em tempos relativamente pequenos (30 min). Tal situação torna possível alcançar fatores de enriquecimento de até 100 vezes com limite de detecção de 3,9 µg L<sup>-1</sup> para cobre, 6,7 µg L<sup>-1</sup> para níquel, 5,2 µg L<sup>-1</sup> para cobalto, 1,6 µg L<sup>-1</sup> para cádmio e 0,8 µg L<sup>-1</sup> para zinco. Foram feitas determinações em amostras certificadas e foram obtidos resultados satisfatórios.

O método foi aplicado na determinação de cobre, níquel, cobalto, cádmio e zinco em amostras de águas naturais, refrigerantes e vinagre. Nas amostras dopadas obtiveram-se recuperações quantitativas dos padrões adicionados. Não ocorreram interferências nem dos sais presentes nas amostras aquosas nem da matéria orgânica presente nas amostras de refrigerante e vinagre.

# Summary

The present work describes a method for preconcentration of copper, nickel, cobalt, cadmium and zinc, using the technique of liquid-solid extraction before determination of these metals by flame atomic absorption spectrometry. Amberlite XAD - 2 resin was used as solid phase and the extracted specie was the ion pair formed between each metallic ions with 1,10 - phenanthroline and the anionic surfactant sodium dodecylsulphate.

Analytical parameters such as pH, amount of reagent and surfactant, amount of eluent, percolation flow rate, elution flow rate and capacity of the column were studied. For the dynamic extraction process, it was observed that the relevant variables are the mass of sorbent material used and sample percolation flow rate. The method was optimized regarding these variables, for operation in a dynamic way. Quantitative recoveries for all metals were obtained using a flow rate of up to 35 mL min<sup>-1</sup>. This fact, combined with the non occurrence of lixiviation, allows the use of volumes as high as 1 L in a short time (about 30 min). Such situation makes possible to reach enrichment factors of 100 – fold with detection limit of 3.9 µg L<sup>-1</sup> for copper, 6.7 µg L<sup>-1</sup> for nickel, 5.2 µg L<sup>-1</sup> for cobalt, 1.6 µg L<sup>-1</sup> for cadmium, and 0.8 µg L<sup>-1</sup> for zinc. Certified samples were analyzed and satisfactory results were obtained.

The method was applied for determination of copper, nickel, cobalt, cadmium and zinc in water samples, soft drinks, and vinegar. In the spiked samples recovery of the added patterns was obtained. Interferences were not observed neither in the presence of salts in the aqueous samples nor in the presence of organic matter in the soft drink and vinegar, without any prior treatment.

---

## CURRICULUM VITAE

---

### Formação

- 1. Doutorado em Química Analítica, 1998-2002.**  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
- 2. Mestrado em Química Analítica, 1996-1997.**  
Universidade Federal da Bahia – UFBA
- 3. Especialização em Química Orgânica, 1981-1982.**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
- 4. Graduação em Química, 1977-1980.**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

### Atuação Profissional

- 1. Salgema Industria Química, 1993-1994.**
  - Desenvolvimento de Processo para produção de Intermediários para Indústria de Defensivos Agrícolas.
  - Auditora da Qualidade (ISO 9000).
- 2. Nitroclor Produtos Químicos, 1988-1992.**
  - Desenvolvimento de Processo para produção de Intermediários para indústria farmacêutica e de defensivos agrícolas.
- 3. Pronor Petroquímica, 1987-1988.**
  - Desenvolvimento de Metodologia Analítica por UV-Vis; CG e HPLC.
- 4. CEPED-Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, 1985-1986.**
  - Desenvolvimento de Processo para produção de Intermediários para Indústria de Defensivos Agrícolas.

### Experiência Acadêmica

- 1. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1999-2001.**
  - Estágio de Capacitação Docente (PECD)-Disciplinas: QG109 e QG101; 2º semestre de 1999 e 1º semestre de 2000.
  - Estágio Docente (PED)-Disciplina QG 101; 1º e 2º semestres de 2001.

## **2. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 1981-1983.**

- Estágio como professora da Disciplina de Química Orgânica I; 2º semestre de 1981.
- Estágio como professora da Disciplina de Química Orgânica II; 1º e 2º semestres de 1982.
- Estágio como professora da Disciplina de Análise Orgânica II; 2º semestre de 1983.

### **Comunicações em Reuniões Científicas**

- 1. XI Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA.** Setembro de 2001 ; Campinas-SP-Brasil.
  - 1.1 Determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) em Água de Mar por FAAS após Extração com Fase Sólida.
  - 1.2 Aplicação da Análise de Componentes Principais (PCA) na Interpretação do Espectro de Massa do Benzeno.
- 2. VII Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos- ENCI.** Outubro de 2000; Campinas –SP-Brasil.
  - 2.1 Determinação de Cobre, Zinco e Cádmio em Refrigerantes por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.
- 3. X Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA.** Setembro de 1999 ; Santa Maria-RS-Brasil.
  - 3.1 Determinação de Cr (III) e Cr (VI) por Fluorescência de Raios X após Pré-concentração Seletiva em Alumina Ativada.
- 4. 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio de 1998;** Poços de Caldas-MG-Brasil.
  - 4.1 Utilização de NN'-Bis-(2-aminoetil) propanodiamida na Operação de Extração Líquido-Líquido de Cu (II), Ni(II), Co (II), Cd (II), Zn (II) e Al (II).
- 5. 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio de 1997;** Poços de Caldas-MG-Brasil.
  - 4.1 Fotodissociação Iônica da Molécula do Benzeno Utilizando Luz Síncrotron (Processo Monofotônico) e Luz de Laser (Processo Multifotônico).
- 6. IX Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA.** Setembro de 1997; São Carlos-SP-Brasil.
  - 6.1 Utilização de NN"-Bis-(2-aminoetil) propanodiamida na Operação de Extração Líquido-Líquido de Cu (II) seguido por determinação por ICP OES.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>(xxi)</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>(xxv)</b>
<b>GLOSSÁRIO</b>	<b>(xxix)</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b><u>CAPÍTULO 1</u></b>	<b>5</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>7</b>
<b>1.1 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1 Características Gerais</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2 Materiais para Sorção</b>	<b>9</b>
<b>1.1.2.1 Materiais Poliméricos Orgânicos</b>	<b>11</b>
<b>1.1.2.2 Materiais Poliméricos Inorgânicos</b>	<b>13</b>
<b>1.1.3 Estratégias para Retenção de Metais</b>	<b>14</b>
<b>1.1.4 Conceitos Básicos</b>	<b>18</b>
<b>1.1.4.1 Equilíbrio</b>	<b>19</b>
<b>1.1.4.2 Cinética</b>	<b>21</b>
<b>1.2 O REAGENTE 1,10-FENANTROLINA</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1 Formação de Complexos com Metais</b>	<b>28</b>
<b>1.2.2 Aplicações Analíticas</b>	<b>31</b>
<b>1.2.2.1 Extração de Espécies Eletrolíticas Neutras</b>	<b>31</b>
<b>1.3 METAIS ESTUDADOS</b>	<b>33</b>
<b>1.3.1 Cobre</b>	<b>33</b>
<b>1.3.2 Níquel</b>	<b>34</b>
<b>1.3.3 Cobalto</b>	<b>35</b>
<b>1.3.4 Zinco</b>	<b>37</b>
<b>1.3.5 Cádmiio</b>	<b>38</b>
<b>1.4. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA</b>	<b>40</b>
<b>1.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS         DE Cu (II); Ni (II); Cd (II); Zn (II) e Co(II)</b>	<b>42</b>
<b>1.6 OBJETIVOS</b>	<b>44</b>
<b>1.6.1 Objetivos Gerais</b>	<b>44</b>
<b>1.6.2 Objetivos Específicos</b>	<b>44</b>

<b><u>CAPÍTULO 2</u></b>	<b>47</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>49</b>
<b>2.1 REAGENTES</b>	<b>49</b>
<b>2.2 AMOSTRAS</b>	<b>50</b>
<b>2.3 SOLUÇÕES</b>	<b>52</b>
<b>2.3.1 Soluções Estoque</b>	<b>52</b>
<b>2.3.2 Soluções de Trabalho</b>	<b>54</b>
<b>2.3.3 Soluções de Ácidos e Bases</b>	<b>54</b>
<b>2.3.4 Soluções Tampão</b>	<b>55</b>
<b>2.3.5 Soluções Diversas</b>	<b>56</b>
<b>2.4 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>	<b>58</b>
<b>2.4.1 Vidraria</b>	<b>58</b>
<b>2.4.2 Equipamentos</b>	<b>58</b>
<b>2.4.3 Materiais</b>	<b>58</b>
<b>2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>59</b>
<b>2.5.1 Preparação da Resina Amberlite XAD-2</b>	<b>59</b>
<b>2.5.2 Recuperação da Resina Amberlite XAD – 2 Utilizada na                 Metodologia de Pré-Concentração Desenvolvida</b>	<b>60</b>
<b>2.5.3 Processo de Extração Estático</b>	<b>60</b>
<b>2.5.3.1 Procedimento Padrão de Extração</b>	<b>60</b>
<b>2.5.3.2 Estudo da Variação de pH</b>	<b>62</b>
<b>2.5.3.3 Estudo da Variação da Concentração do Surfactante                         SDS</b>	<b>62</b>
<b>2.5.3.4 Estudo da Variação da Concentração do Reagente                         FEN</b>	<b>63</b>
<b>2.5.3.5 Cinética do Processo de Extração</b>	<b>63</b>
<b>2.5.3.6 Teste de Pré-Concentração</b>	<b>63</b>
<b>2.5.4 Processo de Extração Dinâmico</b>	<b>64</b>
<b>2.5.4.1 Procedimento Padrão de Extração</b>	<b>64</b>
<b>2.5.4.2 Estudo da Variação de pH</b>	<b>64</b>
<b>2.5.4.3 Estudo Relativo à Quantidade de Eluente</b>	<b>65</b>
<b>2.5.4.4 Otimização do Processo de Extração</b>	<b>65</b>
<b>2.5.5 Amostras</b>	<b>65</b>
<b>2.5.5.1 Amostras de Refrigerante</b>	<b>65</b>
<b>2.5.5.2 Amostras de Água de Mar</b>	<b>66</b>

2.5.5.3 Amostras de Água Mineral	66
2.5.5.4 Amostras de Vinagre	67
2.5.5.5 Material Certificado [Trace Elements in Water 1643c (NIST)]	67
2.5.5.6 Material de Referência [Aço-Liga IPT-97]	68
<b><u>CAPÍTULO 3</u></b>	<b>69</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>71</b>
<b>3.1 ESTUDOS EXPLORATÓRIOS UTILIZANDO O SISTEMA FEN/SDS - XAD-2</b>	<b>71</b>
<b>3.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO ESTÁTICO</b>	<b>72</b>
3.2.1 Estudo da Variação de pH	72
3.2.2 Estudo da Variação da Concentração do Surfactante SDS	75
3.2.3 Estudo da Variação da Concentração do Reagente Orgânico FEN	78
3.2.4 Cinética do Processo de Extração	80
3.2.5 Teste de Pré-Concentração	82
<b>3.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DINÂMICO</b>	<b>84</b>
3.3.1 Estudo da Variação de pH	85
3.3.2 Estudo Relativo à Quantidade de Eluente	87
3.3.3 Otimização do Processo de Extração	88
3.3.4 Cinética do Processo de Extração	95
3.3.4.1 Avaliação da Altura do Leito do Material Sorvente	96
3.3.5 Estudo Relativo à Quantidade de Fluido Residual na “Resina Alcoólica”	97
3.3.6 Capacidade da Coluna	98
3.3.6.1 Estudo do Efeito do Volume de Fase Aquosa	98
3.3.6.2 Determinação da Capacidade da Coluna	101
3.3.7 Re-utilização da Resina	103
3.3.8 Teste de Pré-Concentração	104
3.3.9 Principais Interferentes	105
3.3.10 Limites de Detecção e de Quantificação do Método	109
<b>3.4 APLICAÇÕES</b>	<b>111</b>
3.4.1 Determinação de Cu (II), Cd (II) e Zn (II) em Refrigerantes	111

3.4.2 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II) e Ni (II) em Água de Mar	112
3.4.2.1 Determinação de Co (II) em Água de Mar	114
3.4.3 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II) e Co (II) em Água Mineral	117
3.4.4 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II) e Co (II) em Vinagre	119
3.4.5 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) e Ni (II) na Amostra Certificada Trace Elements in Water 1643c (NIST)	121
3.4.6 Determinação de Cu (II), Cd (II), Co (II) e Ni (II) na Amostra de Referência Aço-Liga IPT-97.	122
<b><u>CAPÍTULO 4</u></b>	<b>123</b>
<b>4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>125</b>
<b>4.1 CONCLUSÕES</b>	<b>125</b>
<b>4.2 TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>127</b>
<b><u>CAPÍTULO 5</u></b>	<b>129</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>148</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>150</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>151</b>
<b>APÊNDICE E</b>	<b>155</b>
<b>APÊNDICE F</b>	<b>156</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

	Página
<u>Figura 1-1:</u> Materiais de natureza orgânica e inorgânica utilizados na técnica de extração líquido - sólido.	9
<u>Figura 1-2:</u> Representação estrutural das resinas microporosa (a); macroporosa (b) e isoporosa (c).	12
<u>Figura 1-3:</u> Representação estrutural de uma resina macroporosa.	12
<u>Figura 1-4:</u> Estratégias utilizadas para retenção de metais.	15
<u>Figura 1-5:</u> Simulação do percentual de sorção como função das razões de fase para diferentes valores do coeficiente de distribuição $K_d$ .	20
<u>Figura 1-6:</u> Limitação da transferência de massa de uma espécie A em uma resina como função do fenômeno de difusão.	22
<u>Figura 1-7 :</u> Teste de difusão de filme para duas séries de experimentos utilizando-se massa de sorvente m..	25
<u>Figura 1-8</u> O Reagente orgânico 1,10-Fenantrolina	26
<u>Figura 1-9:</u> Espécies químicas envolvidas no equilíbrio ácido-base do reagente.	26
<u>Figura 1-10:</u> Curva de distribuição das espécies de FEN como função do pH.	27
<u>Figura 1-11:</u> Complexo de FEN com Fe (II).	28
<u>Figura 1-12</u> Curva de distribuição das espécies existentes em solução aquosa $10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de FEN e $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de metal (Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)) como função do pH.	30

## CAPÍTULO 2

<u>Figura 2-1:</u>	Fluxograma para o procedimento padrão de extração (processo estático)	61
--------------------	---	----

## CAPÍTULO 3

<u>Figura 3-1:</u>	Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo estático.	74
<u>Figura 3-2:</u>	Efeito da quantidade de SDS sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). NA = "Resina não alcoólica".	76
<u>Figura 3-3:</u>	Efeito da quantidade de SDS sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). A = "Resina alcoólica".	77
<u>Figura 3-4:</u>	Efeito da quantidade de FEN sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). NA = "Resina não alcoólica".	78
<u>Figura 3-5:</u>	Efeito da quantidade de FEN sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). A = "Resina alcoólica".	79
<u>Figura 3-6:</u>	Quantidade de Cu (II) adsorvida com o tempo, utilizando a Eq. (VIII) de Lagergren.	81
<u>Figura 3-7:</u>	Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo dinâmico.	86
<u>Figura 3-8:</u>	Planejamento Fatorial de 2 níveis com ponto central.	91
<u>Figura 3-9:</u>	Superfície de Resposta	93

## Lista de Figuras

---

Figura 3-10: Variação do percentual de extração com relação ao fator tempo (m/v) para massa de XAD-2 de 70 mg (peso seco). 95

## **CAPÍTULO 4**

Figura 4-1: Sistema em Fluxo para pré-concentração e determinação de metais.. 127

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

	Página
<u>Tabela 1-1:</u> Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com sorventes diversos.	8
<u>Tabela 1-2:</u> Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração por diversas estratégias.	16
<u>Tabela 1-3:</u> Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com sorventes não funcionalizados.	17
<u>Tabela 1-4:</u> Constantes de estabilidade dos complexos de 1,10-Fenantrolina.	29
<u>Tabela 1-5:</u> Extração líquido-líquido de pares iônicos de vários ânions com complexos catiônicos de FEN.	32
<u>Tabela 1-6:</u> Métodos analíticos utilizados na determinação de Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II) e Zn (II) em amostras aquosas.	42

### CAPÍTULO 2

<u>Tabela 2-1:</u> Composição - elementos certificados minoritários	50
<u>Tabela 2-2:</u> Composição - elementos certificados majoritários	51
<u>Tabela 2-3:</u> Composição - elementos não certificados	51
<u>Tabela 2-4:</u> Composição dos elementos presentes na amostra de Aço-Liga IPT-97.	51
<u>Tabela 2-5:</u> Solução Tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$	55

### CAPÍTULO 3

<u>Tabela 3-1:</u>	Testes exploratórios para a extração de Cu (II) com o sistema FEN/SDS - XAD - 2.	71
<u>Tabela 3-2:</u>	Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo estático.	73
<u>Tabela 3-3:</u>	Programação dos testes cinéticos para Cu (II) e resultados obtidos.	80
<u>Tabela 3-4:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração utilizando processo estático.	83
<u>Tabela 3-5:</u>	Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo dinâmico.	85
<u>Tabela 3-6:</u>	Recuperação dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após eluição com etanol.	87
<u>Tabela 3-7:</u>	Variáveis e níveis estudados para o planejamento fatorial fracionário $2^{4^1}$ .	88
<u>Tabela 3-8:</u>	Resultados obtidos como percentual de extração para o planejamento fatorial fracionário $2^{4^1}$ .	89
<u>Tabela 3-9:</u>	Valores para efeito principal e de interação entre duas variáveis.	89
<u>Tabela 3-10:</u>	Planejamento Fatorial $2^2$ com ponto central.	91
<u>Tabela 3-11:</u>	Teste de extração líquido-sólido com massa de XAD-2 calculada a partir da Eq. (XIV).	94
<u>Tabela 3-12:</u>	Percentual de extração de Cu (II) com diferentes alturas do leito do sorvente.	96
<u>Tabela 3-13:</u>	Percentual de extração de Cu (II) com a resina XAD - 2 contendo diferentes percentuais de fluido.	97

## Lista de Tabelas

---

<u>Tabela 3-14:</u>	Efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Cu (II) e Cd (II).	99
<u>Tabela 3-15:</u>	Efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Co (II), Ni (II) e Zn (II).	99
<u>Tabela 3-16:</u>	Raio iônico em Ångstrons.	100
<u>Tabela 3-17:</u>	Capacidade da coluna com relação à extração de Cu (II) Ni (II); Co (II) e Zn (II).	101
<u>Tabela 3-18:</u>	Capacidade da coluna com relação à extração de Cd (II).	102
<u>Tabela 3-19:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração utilizando processo dinâmico.	104
<u>Tabela 3-20:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Fe (II).	106
<u>Tabela 3-21:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Mn (II).	106
<u>Tabela 3-22:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Al (III).	107
<u>Tabela 3-23:</u>	Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) (como um coquetel) após pré-concentração na presença de Fe (II), Mn (II) e Al (III) individualmente. Relação de 1:10 (m/m)	108
<u>Tabela 3-24:</u>	Valores de limites de detecção <sup>1</sup> e de quantificação <sup>2</sup> obtidos após procedimento utilizando o método proposto.	109
<u>Tabela 3-25:</u>	Valores de limites de detecção <sup>1</sup> e de quantificação <sup>2</sup> obtidos após procedimento utilizando o método proposto e vazões de aspiração otimizadas.	110
<u>Tabela 3-26:</u>	Determinação de Cu (II); Zn (II) e Cd (II) em refrigerantes	112
<u>Tabela 3-27:</u>	Determinação de Cu (II) e Ni (II) em água de mar	113
<u>Tabela 3-28:</u>	Determinação de Cd (II) e Zn (II) em água de mar	114
<u>Tabela 3-29:</u>	Determinação de Co (II) em água de mar	115

## Lista de Tabelas

---

<u>Tabela 3-30</u>	Determinação de Cobalto em água de mar	117
<u>Tabela 3-31</u> :	Determinação de Cu (II) e Ni (II) em água mineral	118
<u>Tabela 3-32</u> :	Determinação de Co (II); Cd (II) e Zn (II) em água mineral	119
<u>Tabela 3-33</u> :	Determinação de Cu (II) e Ni (II) em vinagre	120
<u>Tabela 3-34</u> :	Determinação de Co (II); Cd (II) e Zn (II) em vinagre	120
<u>Tabela 3-35</u> :	Determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) na amostra certificada Trace Elements in Water 1643c (NIST)	121
<u>Tabela 3-36</u> :	Determinação de Cu (II), Ni (II) e Co (II) na amostra de referência Aço-Liga IPT-97.	122

## APÊNDICES

<u>Tabela A-1</u> :	Definição do Sistema para o SCES - FEN.	147
<u>Tabela B-1</u> :	Definição do Sistema para o SCECS – FEN/Cu (II)	149
<u>Tabela C-1</u> :	Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica	150
<u>Tabela D-1</u> :	Matriz expandida para 4 variáveis do planejamento fracionário $2^{4-1}$	151
<u>Tabela D-2</u> :	Definição do sistema para o MODREG	153
<u>Tabela E-1</u> :	Condições de operação do espectrômetro de fluorescência de raios X.	155
<u>Tabela F-1</u> :	Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.	156
<u>Tabela F-2</u> :	Programa de temperatura e tempo empregado para determinação de cobalto	156

---

# GLOSSÁRIO

ASV	Voltametria de Redissolução Anódica ( do Inglês Anodic Stripping Voltametry).
5-Br-PADAP	(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol
CPCHA	Ácido N-p-clorofenil-cinamohidroxâmico
CPG	Vidro de Poro Controlado (do inglês, Controlled Pore Glass).
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica (do inglês, Cathodic Stripping Voltametry).
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (do inglês, Desoxiribonucleic Acid).
DVB	Divinil-benzeno.
$\varepsilon$	absortividade molar.
ETAAS	Espectrometria <sup>-</sup> 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).
FEN	1,10-Fenantrolina.
XRF	Fluorescência de Raios X.
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry).
ICP OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda no Máximo de Absorção.
LD	Limite de Detecção.
LQ	Limite de Quantificação
MIBK	Metil-isobutil cetona

---

MLv	Metal Livre
m/v	Fator tempo (massa de sorvente (mg) / vazão de percolação da amostra (mL min <sup>-1</sup> ))
MODREG	Modelagem por Mínimos Quadrados
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-Naftol
PFOA	Perfluoroctano
PMBP	1-fenil-3-metil-benzoilpirazol-5-ona
PST	Poliestireno.
RNA	Ácido Ribonucléico (do Inglês Ribonucleic Acid).
RO	Reagente Orgânico.
SCECS	Sistema para Cálculo e Exibição Gráfica da Concentração de Complexos em Solução.
SDS	Dodecilsulfato de sódio (do inglês, Sodium dodecylsulphate).
TAN	1- (2- Tiazolilazo)-2-Naftol
TAM	2-(2-Tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol
v/m	Razão de Fase (volume da fase aquosa (mL)/massa de sorvente (g))
ZnPDC	Zn-piperazinoditiocarbamato

## **1. Introdução**

Nos dias atuais a química analítica desempenha um papel de destaque, com a realização de medidas que geram a informação necessária ao desenvolvimento técnico-científico nas diversas áreas do conhecimento como na química, medicina, agricultura, biologia etc. A crescente necessidade de análises químicas tem determinado o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais eficientes - mais rápidos, exatos e precisos. Tal exigência é relevante para matrizes onde o analito se encontra em concentrações baixas (elementos - traço, por exemplo) [1,2]. O principal desafio na determinação de elementos - traço é que a diminuição da concentração do analito leva a um rápido crescimento no erro sistemático [2].

Ao longo dos anos a tendência no desenvolvimento dos métodos analíticos tem sido no sentido de alcançar maior sensibilidade com conseqüente melhoria nos limites de detecção, independente da natureza da matriz. Desta forma, ocorreu uma evolução com a introdução das técnicas instrumentais de análise, pois técnicas tradicionais, como gravimetria e volumetria, não possuíam sensibilidade para a determinação do analito à níveis tão baixos quanto  $\text{mg L}^{-1}$ . Apesar do avanço alcançado, a dinâmica mudança tecnológica tem exigido cada vez mais a determinação de níveis cada vez menores do analito [3] (análise de metais ultrapuros, fibras óticas e supercondutores). Tal avanço tecnológico, na maioria das vezes, traz associado novos riscos à segurança e saúde, de forma que, a química analítica hoje fornece uma rota não somente no suporte do progresso, como também na detecção e minimização dos riscos associados (determinações em amostras ambientais e de clínica médica - em grande parte determinações de elementos - traço).

Na atualidade são necessários métodos analíticos que possibilitem o uso dos equipamentos próximo ao seu limite de quantificação. A aplicação direta de métodos analíticos em amostras onde o(s) analito(s) encontra(m)-se em concentração baixa resulta, na maioria das vezes, na obtenção de um sinal tão pequeno que pode não ser distinguido do ruído de fundo, ou até mesmo na não obtenção do sinal [4]. Além disso, as técnicas instrumentais utilizadas, em sua maioria, não são completamente livres de interferências espectral e/ou química [5,6] e ainda, quanto mais sensível a técnica, mais vulnerável costuma ser com relação às possíveis influências dos constituintes da matriz da amostra [7].

A utilização de uma técnica de separação analítica, que transfere o(s) analito(s) de interesse para uma nova fase com volume acentuadamente menor, torna possível, na maioria das vezes, a aplicação da técnica instrumental escolhida para sua determinação [8]. Além disso, pode evitar a interferência de espécies com propriedades físico-químicas similares às do analito e, portanto, capazes de causar alterações no sinal medido. Tal estratégia torna possível expandir o potencial relativo à sensibilidade da técnica além de elevar a seletividade quando necessário. Ou seja, a combinação de uma técnica instrumental com outra de pré-concentração/separação estende a faixa de aplicação de forma substancial.

É desejável que bons métodos de pré-concentração com a utilização de uma técnica de separação analítica apresentem: [9]:

- Elevados fatores de concentração;
- Separação simultânea do maior número de íons a serem determinados (na ausência de interferência interelementar);
- Solução final livre de potenciais espécies interferentes.

Diversas técnicas podem ser utilizadas na separação e pré-concentração [4,10] como extração líquido-líquido, extração líquido-sólido, co-precipitação e deposição eletrolítica. Dentre elas é crescente a utilização da

extração líquido-sólido principalmente a partir de 1985 [11,12], tornando-se na atualidade uma das técnicas mais utilizadas, por apresentar:

- Rapidez;
- Capacidade para alcançar elevados fatores de pré-concentração (500 - 1000) [13];
- Possibilidade de alcançar a seletividade desejada com respeito a um elemento ou um grupo de elementos por utilização de condições experimentais adequadas [14];
- Possibilidade de determinação direta na fase sólida, do elemento adsorvido, por técnica instrumental adequada [15, 16];
- Possibilidade de retenção de elementos-traço (pré-concentração) [17] ou dos elementos componentes da matriz da amostra (separação de interferentes) [18];
- Facilidade de automação [8].

Uma técnica instrumental versátil e de baixo custo que pode ser associada ao método de pré-concentração utilizando uma técnica de separação como extração líquido-sólido é a espectrometria de absorção atômica com chama [19]. Desta forma, a FAAS pode ser aplicada na determinação de uma ampla gama de metais mesmo em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

# **CAPÍTULO 1**

---

# 1. Revisão Bibliográfica

## 1.1 Extração Líquido-Sólido

Em química analítica, a concentração de íons em uma fase sólida, por mecanismos de sorção, iniciou-se quando os primeiros materiais sintéticos para troca de íons foram produzidos [11]. A primeira aplicação analítica documentada foi apresentada por Folin e Bell [20] que estudaram a separação de íons amônio, antes de sua determinação, em urina. A partir desse trabalho e, principalmente, após o desenvolvimento de materiais com estrutura polimérica [11], a extração líquido-sólido tornou-se uma poderosa ferramenta em química analítica.

### 1.1.1 Características Gerais

A extração líquido-sólido é uma das ferramentas mais utilizadas para a separação e/ou pré-concentração de íons em análise química [21,22]. O princípio básico da extração líquido-sólido é a partição do(s) analito(s) e componentes da matriz entre duas fases imiscíveis. De uma forma geral, para a extração de espécies hidrofóbicas de uma matriz aquosa (hidrofílica), um sorvente hidrofóbico é muitas vezes o mais indicado e, para a extração de espécies polares em uma matriz como um solvente orgânico apolar, um sorvente polar é muitas vezes o mais indicado.

A extração líquido-sólido consiste de quatro passos básicos [21].

1- Condicionamento: Preparação do sorvente para interação reproduzível com a matriz da amostra por solvatação homogênea do mesmo. Isto é feito colocando o sorvente em contato com a solução de acondicionamento em pH adequado.

2- Retenção: Interação dos componentes da amostra com o sorvente. Ocorre retenção do analito e possivelmente de outros componentes da matriz devido a uma ou mais interações químicas específicas como forças de Van der Waals.

3- Lavagem: Limpeza do sorvente para liberá-lo de outros componentes da matriz também retidos.

4- Eluição: Interação do sistema com um solvente adequado capaz de romper a interação analito-sorvente, extraindo o analito para a fase líquida.

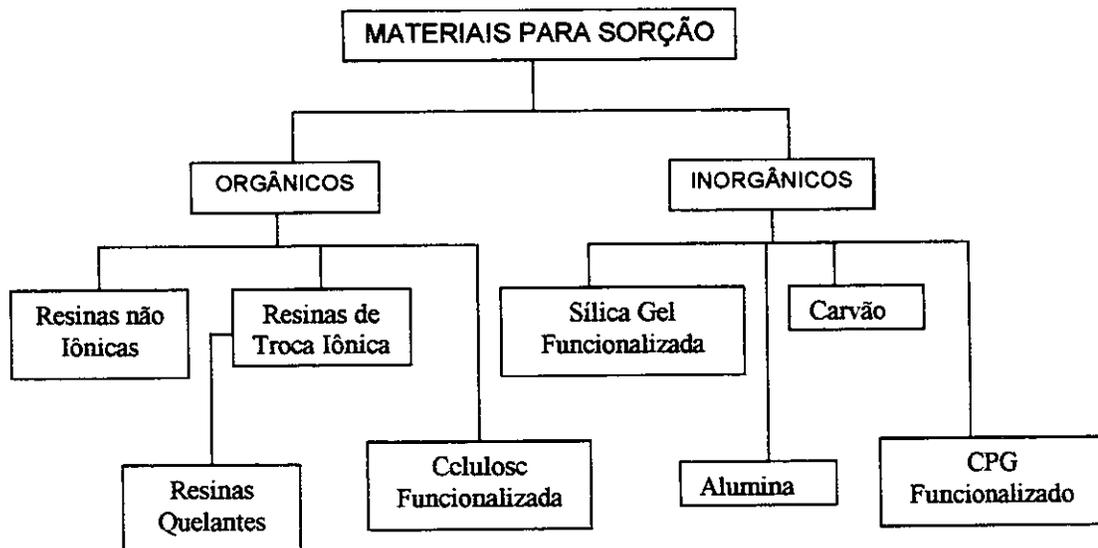
A aplicabilidade da extração líquido-sólido é em grande parte determinada pelo sorvente utilizado. A elevada versatilidade exibida pela técnica é consequência, principalmente, da enorme variedade de materiais disponíveis, sendo sua adequabilidade à hifenação com as diversas técnicas instrumentais [23], muitas vezes determinada pelas propriedades do material utilizado. Na Tabela 1-1 são apresentados alguns exemplos de determinação de elementos-traço, com a utilização da técnica de extração líquido-sólido e diversos tipos de sorventes.

**Tabela 1-1 : Detem..inação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com diversos sorventes.**

<b>Elemento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Determinação</b>	<b>Sorvente</b>	<b>Referência</b>
Ni (II); Zn (II)	Ligas de Cobre	Espectrofotometria em Fase Sólida	SiO <sub>2</sub> -C <sub>18</sub>	15
Cu(II)	Água	FRX	Carvão	16
Cu (II), Ni (II), Cd (II)	Água	FAAS	Carvão	24
Mo (VI)	Ferro; aço	ICP OES	Espuma de poliuretano	25
Cd (II)	Biológica	FAAS	Espuma de poliuretano	26
Cr (III), Cr (VI)	Água	FAAS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
Cu (II)	Água	FAAS	XAD-2	28
Cu (II), Cd (II), Co (II), Pb (II), Zn (II), Mn (II)	Água	FAAS	XAD-2	29
Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II), Fe (III)	Água	FAAS	XAD-2	19

## 1.1.2 Materiais para Sorção

Diversos materiais (Figura 1-1) têm sido estudados para a concentração de espécies inorgânicas. A fase sólida adequada para uma análise específica deverá ser escolhida de acordo com a natureza da amostra, tipo de analito, método empregado e técnica instrumental a ser utilizada para efetuar a medida [8]. De uma maneira geral o sorvente deve ser escolhido de forma que a interação entre o sorvente e o analito seja mais intensa que a interação entre o analito e a matriz da amostra [30].



**Figura 1-1** : Materiais de natureza orgânica e inorgânica utilizados na técnica de extração líquido - sólido.

Os materiais têm características tais que influenciam de forma diferenciada o processo de troca (dinâmico ou estático).

◆ Quanto menor a partícula maior a eficiência de retenção porém, pode ocorrer elevação da pressão para processos dinâmicos [8];

◆ A variação no volume da fase sólida (*swelling*) é de grande significância para processos dinâmicos, causando alterações na pressão, obstrução e, conseqüentemente, oscilação na vazão. A estrutura elástica dos materiais poliméricos sintéticos torna-os vulneráveis à variação de volume. Tais variações são, em grande parte, função do grau de ligações cruzadas de forma que resinas contendo o mesmo grupo funcional (como por exemplo o ligante iminodiacetato) são afetadas em maior extensão (resina Chelex-100) [31] do que outras (resina Muromac A-1) [32];

◆ A Capacidade de saturação (*breakthrough*) é um parâmetro crítico para processos dinâmicos. Representa a quantidade do analito que pode ser retido por unidade de massa do material utilizado, sob condições de trabalho específicas, antes que o analito possa tornar-se detectável no eluato em concentrações pré-determinadas. A capacidade de saturação é determinada principalmente pela cinética envolvida na sorção do analito sobre um sorvente específico, estando diretamente relacionada às características do sistema de separação, como o tamanho da partícula, e das condições de trabalho, como a vazão [8].

Os materiais utilizados na extração líquido - sólido apresentam-se como uma rede macromolecular mineral ou orgânica, de característica tridimensional. Dentre os diferentes tipos de sorventes utilizados, materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos, modificados ou não por adsorção física, troca iônica ou ligação covalente com reagentes orgânicos são os mais utilizados [11].

### **1.1.2 1 Materiais Poliméricos Orgânicos**

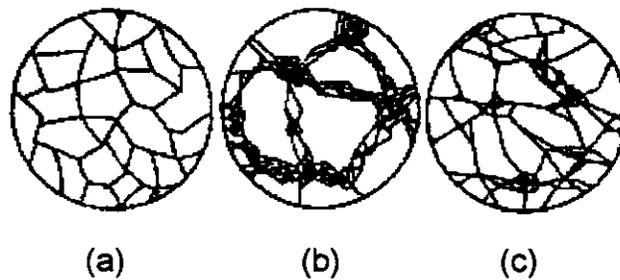
Dentre estes materiais encontram-se os polímeros naturais como celulose e agarose e os polímeros sintéticos. Tais polímeros podem ser modificados ou não por tratamento com diversos reagentes. Desta forma pode - se ter materiais com a superfície não modificada como as resinas não iônicas e materiais com a superfície modificada como as resinas quelantes e as resinas de troca iônica.

Nos polímeros sintéticos a rede tridimensional é formada por um copolímero de estireno com divinilbenzeno. O percentual de divinilbenzeno utilizado determina o grau de ligações cruzadas no polímero. Essa rede tridimensional define as características físicas da resina e influi diretamente na eficiência do processo de troca [11,33].

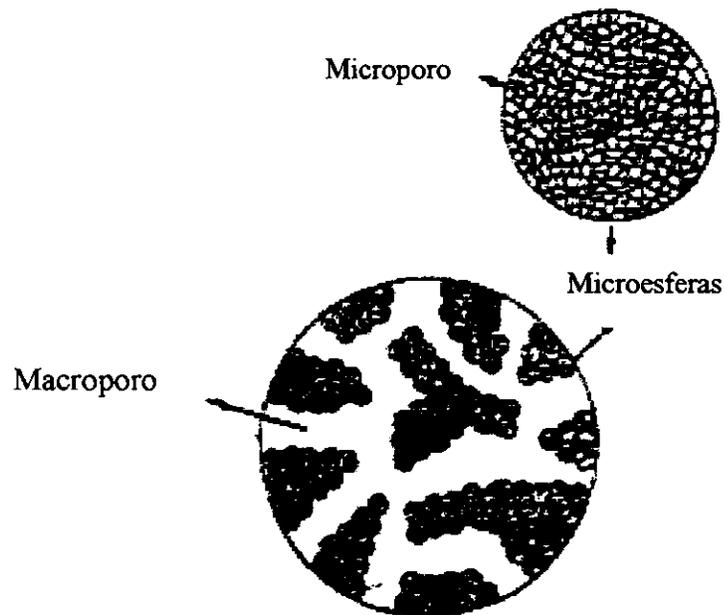
Um elevado grau de ligações cruzadas torna a resina menos susceptível a inchamento e menos quebradiça. A expansão ou inchamento de uma resina ocorre quando a mesma entra em contato com um solvente; isso pode ser interpretado como resultado da diferença de pressão osmótica entre o interior da resina e a solução externa, mais diluída. O número de ligações cruzadas do trocador determina o seu grau de expansão. Deste modo, quanto maior a porcentagem de DVB maior é a rigidez da estrutura da resina e menor é o grau de expansão porém, a difusão das espécies através da resina é retardada pela matriz do polímero com muitas ligações cruzadas e então a troca é mais lenta. Desta forma, resinas com poucas ligações cruzadas são menos resistentes; porém, apresentam velocidade de troca mais elevada [11, 33].

Dependendo do processo utilizado na síntese do polímero pode-se obter estruturas de diferentes tipos (Figura 1-2) [11,33]:

- ◆ Estrutura microrreticular ou microporosa (Figura 1-2a );
- ◆ Estrutura macrorreticular ou macroporosa (Figuras 1-2b e 1-3);
- ◆ Estrutura isoporosa. (Figura 1-2c).



**Figura 1-2** : Representação estrutural das resinas microporosa (a); macroporosa (b) e isoporosa (c)



**Figura 1-3** : Representação estrutural de uma resina macroporosa

Os materiais macroporosos apresentam canais entre as microesferas de até 500 nm de diâmetro, excedendo as dimensões moleculares, de forma que eles

permitem que os íons e moléculas na solução movam-se rapidamente para dentro e para fora da resina, permitindo elevada velocidade de troca comparada com trocadores tipo microporosos que têm a troca controlada por difusão intrapartícula [33].

### **1.1.2 2 Materiais Poliméricos Inorgânicos**

Em contraste com as resinas de natureza orgânica, materiais inorgânicos têm estruturas tridimensionais relativamente rígidas e pouco sensíveis a inchamento (*swelling*). Tais materiais podem ser altamente seletivos [27] e são resistentes a agentes oxidantes e solventes orgânicos porém, muitas vezes, apresentam baixa estabilidade com relação a soluções em valores de pH extremos (fortemente ácidas e/ou fortemente básicas) [11]. Dentre as substâncias mais representativas temos a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); a sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ) e o carvão.

Em termos estequiométricos existe apenas um óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - alumina) porém, tal material pode apresentar diversas formas como função das condições utilizadas em sua preparação. Existem duas formas de alumina anidra;  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  [34]. A alumina é freqüentemente utilizada em colunas cromatográficas e atua como trocador iônico.

A sílica pura ocorre em duas formas: quartzo e cristobalita. O silício é ligado a quatro átomos de oxigênio com geometria tetraédrica e as ligações têm caráter consideravelmente iônico [34]. A sílica gel é amplamente utilizada como material adsorvente; é estável em solução ácida mas dissolve em  $\text{pH} > 10$ . É considerada um trocador catiônico fracamente ácido [11].

O carvão, uma das formas amorfas do carbono, é na realidade uma forma microcristalina do grafite. Em algumas amostras os microcristais são tão pequenos que contêm apenas poucas células unitárias da estrutura do grafite. As propriedades físicas de tal material são determinadas pela natureza e

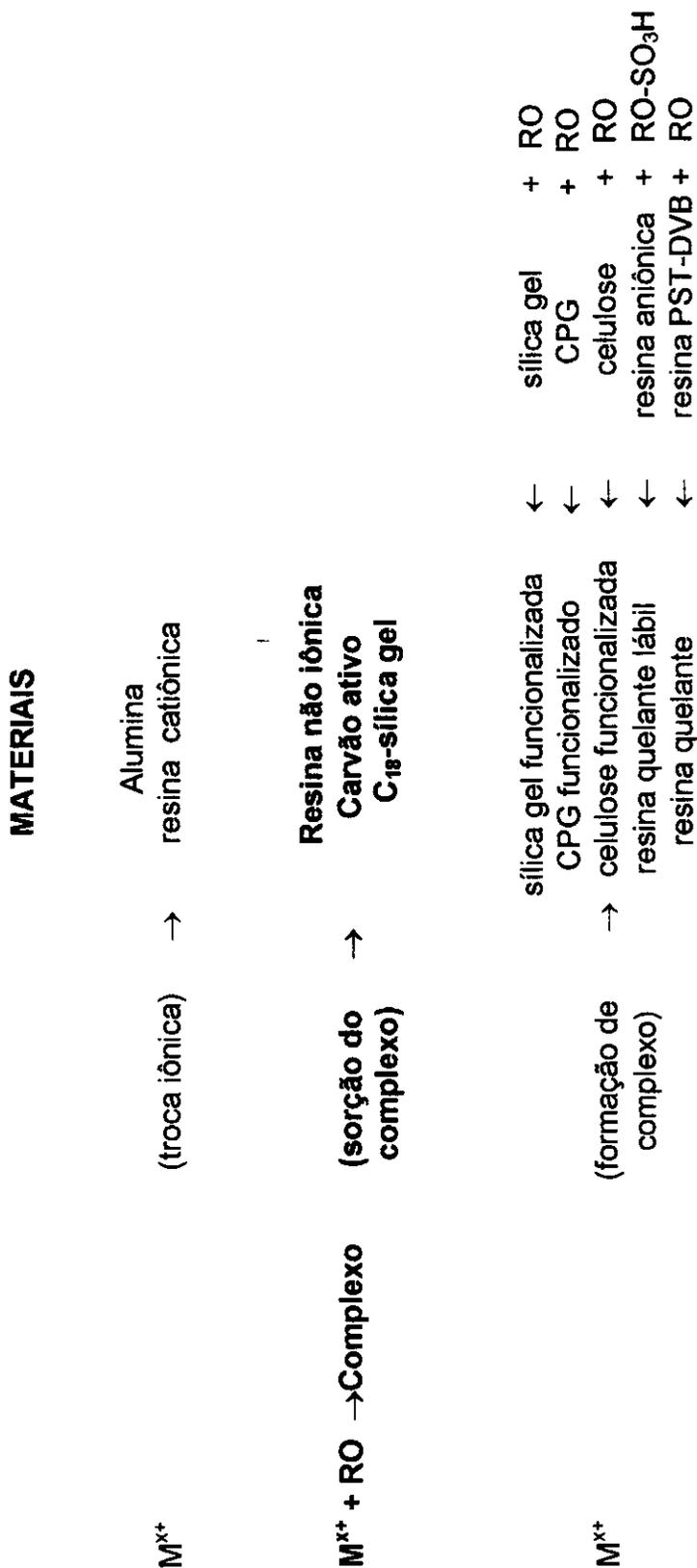
magnitudede sua área superficial. As formas finamente divididas apresentam elevadas superfícies que retêm por sorção elevadas quantidades de solutos presentes em solução [34].

### **1.1.3 Estratégias para Retenção de Metais**

As estratégias utilizadas na retenção de metais (Figura 1-4) são função da seletividade, que pode ser maior ou menor, de acordo com o problema analítico que se deseja solucionar.

Dentre as estratégias mais importantes temos a retenção de metais por troca iônica, utilizando resinas catiônicas, que explora a seletividade proporcionada pela associação tampão-resina catiônica-eluyente (Tabela 1-2) [35, 36] e a retenção de metais por formação de complexo com ligantes orgânicos, que procura explorar as propriedades seletivas dos reagentes orgânicos. Quando são utilizados reagentes orgânicos existem basicamente duas linhas de trabalho que são fundamentadas na sua forma de utilização:

1. Complexação da espécie metálica com o reagente orgânico em solução, seguida de sorção do complexo formado sobre um sorvente sólido não funcionalizado (Tabela 1-2).
2. Complexação da espécie metálica com o reagente orgânico imobilizado sobre um sorvente sólido. A imobilização do reagente orgânico pode ocorrer por intermédio de:
  - 1 - Ligação covalente (Tabela 1-2);
  - 2 - Troca iônica (RO com grupamentos passíveis de troca como por exemplo  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (Tabela 2);
  - 3 - Sorção física do reagente (Tabela 1-2).



**Figura 1-4 : Estratégias utilizadas para retenção de metais**

**Tabela 1-2 : Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração por diversas estratégias.**

Elemento	Estratégia para Retenção de Metais	Suporte	Determinação	Amostra	Referência
Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)	Troca Iônica	Resina AG50W-X8	ICP OES FAAS	Biológica	35, 36
Cr(III), Cr(VI)	Troca Iônica	Alumina	FAAS	Água	27
Cu (II), Zn (II)	Sorção de Complexo	XAD-2	ICP OES	Água de Mar	37
Cu(II)	Sorção de Complexo	Carvão	FRX	Água	16
Pb (II)	Sorção de Complexo	SiO <sub>2</sub> - C <sub>18</sub>	FAAS	Biológica	38
Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II)	Formação de Complexo	SiO <sub>2</sub> funcionalizada	Espectrofotometria em fase sólida; ICP OES	Água de Mar	15, 39, 40
Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co (II)	Formação de Complexo	Celulose funcionalizada	ICP - MS FAAS	Água de Mar	41, 42
Cu(II), Cd (II)	Formação de Complexo	Resina Quelante Lábil	FAAS	Água de Mar	14, 43
Cu (II), Mo (VI)	Formação de Complexo	Resina Quelante	AAS	Água de Mar	31, 32
Cd (II)	Formação de Complexo	XAD-2/TAM	FAAS	Biológica	44
Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co (II)	Formação de Complexo	XAD-2/o-aminofenol	FAAS	Água	45

Grande parte dos métodos de pré-concentração são aplicados a amostras aquosas tais como água de mar, de rio, de lagoas. A demanda por determinação de íons metálicos em concentrações baixas e o fácil manuseio destas amostras faz com que estas sejam um alvo freqüente destes métodos.

A utilização de materiais de troca iônica como resinas catiônicas é adequada para matrizes onde o teor salino, relativo a sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, é baixo [35,36]. Para matrizes deste tipo é mais adequada a utilização de reagentes orgânicos em solução [38] ou suportados sobre sorventes sólidos [39,40,44], em especial reagentes orgânicos que tenham pequena afinidade por metais alcalinos e alcalinos terrosos [31, 32].

Reagentes orgânicos que sejam seletivos para determinados metais de transição ou condições de trabalho em que estes atuem seletivamente, tornam possível a determinação destes metais na presença de quantidades relevantes de outros metais de transição [46], como o ferro, que é extremamente abundante na natureza.

Dentre as possibilidades existentes a extração líquido-sólido utilizando um sorvente não funcionalizado tem sido extremamente utilizada mostrando-se útil na extração de Cu (II); Cd (II); Co (II), Ni (II), Fe (II) e Pb (II). Algumas aplicações são apresentadas na Tabela 1-3.

**Tabela 1-3 : Determinação de elementos metálicos utilizando pré-concentração com sorventes não funcionalizados.**

Elemento	Reagente Orgânico	Sorvente	Amostra	Determinação	Referência
Cu(II), Ni(II)	Salicilaldoxima	Naftaleno Microcristalino	Água	FAAS	47
Cu (II), Fe (II), Co (II)	Nitroso - R	Naftaleno Microcristalino	Rejeito Industrial	Espectrofotometria molecular	48
Cu(II), Cd(II), Co(II)	FEN	SiO <sub>2</sub> -C <sub>18</sub>	Água de Mar	FAAS	49
Cu (II), Zn (II)	TAN	XAD-2	Biológica	ICP OES	37
Cu (II), Fe (II), Pb (II), Ni (II), Cd (II), Bi (II)	Dietilditiocarbamato	XAD-4	Rejeito Industrial	FAAS	50

### 1.1.4 Conceitos Básicos

A técnica de extração líquido-sólido fundamenta-se na transferência de massa entre uma fase líquida e uma fase sólida podendo ocorrer de forma dinâmica ou estática. A fase sólida pode ser de natureza orgânica ou inorgânica, sendo capaz de reter íons por mecanismos de sorção. Tal retenção pode ocorrer por meio da sorção física das moléculas de interesse sobre a superfície do suporte sólido. Quando a espécie a ser sorvida é eletricamente neutra as forças envolvidas no processo são forças de Van der Waals. Tal situação ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas e, portanto, possuem certo grau de insaturação [51,52]. A eficiência da retenção depende da razão de distribuição do íon [Eq. (I)] [11] que é função das características do material (tamanho da partícula, grau de ligações cruzadas), das condições de trabalho (pH, vazão), e das constantes de estabilidade dos complexos presentes em solução.

$$D_c = \frac{[\text{sóluto}]_r}{[\text{sóluto}]_s} \quad (I)$$

Onde  $D_c$  é a razão de distribuição do íon, r = resina e s = solução.

Ou seja, com relação à eficiência da retenção dois aspectos são de extremo interesse:

- 1 – Qual a transferência de massa máxima que pode ser alcançada?
- 2 – Quão rápida pode ser a transferência de massa?

Tais questões estão relacionadas com o equilíbrio e a cinética do processo.

### 1.1.4.1 Equilíbrio

Um sistema em equilíbrio caracteriza-se por ser o potencial químico de qualquer substância presente no sistema constante em qualquer ponto dele [53].

Para o estudo de equilíbrio é utilizada operação em batelada de forma que a técnica de extração líquido - sólido torna-se, então, dependente da razão entre o volume da solução e a massa de fase sólida utilizados ( $v/m$ ). O grau de extração diminui quando esta razão cresce como pode-se observar a partir da relação obtida entre as equações relativas ao percentual de sorção e coeficiente de distribuição [Eqs. II a IV] [54].

$$\%S = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (II)$$

Onde %S é o percentual de sorção,  $A_0$  é a quantidade de soluto inicial e  $A$  é a quantidade de soluto em solução.

$$K_d = \frac{\text{Quantidade de metal na resina}}{\text{Quantidade de metal em solução}} \times \frac{\text{volume da solução}(v)}{\text{massa da resina}(m)} \quad (III)$$

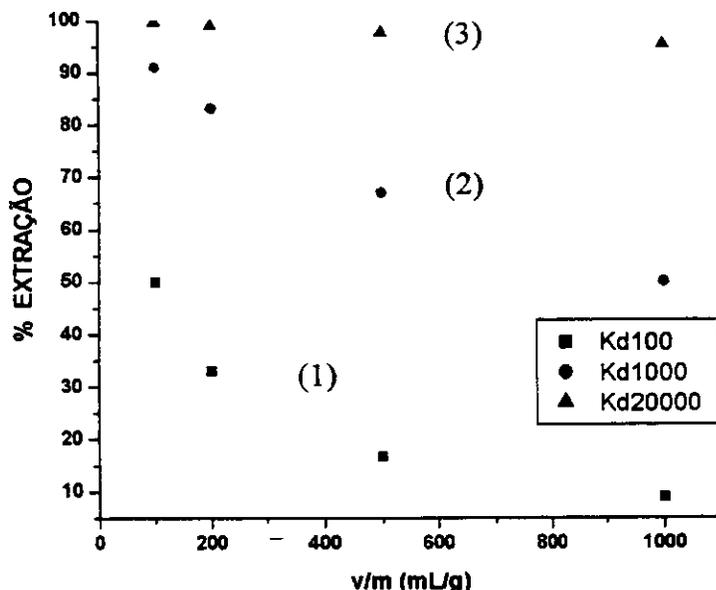
Onde  $K_d$  é o coeficiente de distribuição.

O percentual de sorção e  $K_d$  podem ser correlacionados pela Eq.(IV) [54]:

$$\%S = \frac{100K_d}{K_d + (v/m)} \quad (IV)$$

Onde  $v$  é o volume da solução e  $m$  é a massa da resina.

Esta relação é ilustrada graficamente na Figura 1-5.



**Figura 1-5 :** Simulação do percentual de sorção como função das razões de fase para diferentes valores do coeficiente de distribuição  $K_d$  ( $K_d = 100$  (1);  $K_d = 1000$  (2);  $K_d = 20000$  (3)).

Como pode-se observar na Figura 1-5, tem-se uma extração quantitativa (maior que 98%) utilizando razão de fase de 500 apenas para sistemas com elevados coeficientes de distribuição ( $K_d = 20000$ ).

Para os processos dinâmicos a saturação da fase sólida (*breakthrough*) é extremamente dependente das condições de trabalho como vazão e massa de sorvente. Neste tipo de processo torna-se necessário determinar as capacidades de saturação nas condições específicas de trabalho e estas capacidades corresponderão à transferência de massa máxima que se pode alcançar com tal sistema.

## 1.1.4 2 Cinética

Nos procedimentos de extração, a velocidade com que se alcança o equilíbrio é controlada por processos de transferência de massa e/ou por reações químicas. Situações onde a reação química é a etapa lenta são menos comuns [55], de forma que a velocidade pode ser considerada como controlada por mecanismos de transferência de massa.

No processo da separação deve sempre ocorrer um deslocamento físico através do espaço [56,57]. A velocidade de transporte ( $J$ ) por unidade de área ao longo do eixo  $X$  é dada pela expressão da Eq. (V).

$$J = - \left( \frac{c \, d\mu^*}{f \, dx} \right) - \left( \frac{RT \, dc}{f \, dx} \right) \quad (V)$$

Onde  $c$  = concentração;  $\mu^*$  = potencial químico governando o transporte;  $f$  = coeficiente de atrito;  $R$  = constante dos gases ideais;  $T$  = temperatura absoluta.

A Eq.(V) indica que a velocidade de transporte é inversamente proporcional ao coeficiente de atrito ( $f$ ). Portanto, o tempo necessário para se atingir um determinado nível de transporte relativo será proporcional à  $f$ . De acordo com a lei de Stokes,  $f$  é diretamente proporcional à viscosidade ( $\varphi$ ) e ao raio da partícula ( $a$ ) como na Eq.(VI).

$$f = 6\pi\varphi a \quad (VI)$$

Uma diminuição da viscosidade, por modificação do meio ou elevação da temperatura, acelerará o processo de separação.

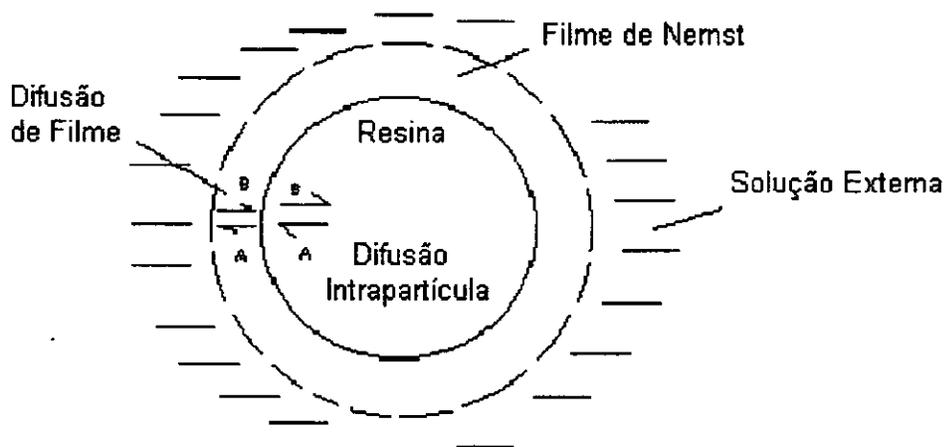
O coeficiente de atrito  $f$  e o coeficiente de difusão\*  $D$  são inversamente relacionados pela equação de Stokes-Einstein como na Eq.(VII) [58].

$$f = \frac{RT}{D} \quad \text{(VII)}$$

Assim, o tempo de separação diretamente relacionado à  $f$ , será inversamente proporcional à  $D$ . A velocidade de separação quase sempre cresce com  $D$ .

Em uma resina polimérica (Figura 1-6), dois estágios estão envolvidos na transferência de massa [59]:-

- 1 - Transferência de massa na fase líquida ( $f$  (*Difusão de filme*));
- 2 - Transferência de massa nos macroporos e dentro das microesferas ( $f$  (*Difusão intrapartícula*)).



**Figura 1-6** : Limitação da transferência de massa de uma espécie A em uma resina como função do fenômeno de difusão [11].

---

Coeficiente de difusão\* - É uma medida da velocidade com que as moléculas se deslocam através de um meio, impelidas por um gradiente de concentração [53].

A velocidade com que se alcança o equilíbrio será determinada pelo estágio mais lento. Se for a difusão de filme, existirá um gradiente de concentração no filme líquido e uma concentração uniforme no interior das partículas. Se for a difusão intrapartícula, ocorrerá um gradiente de concentração no interior da resina enquanto o filme terá uma composição uniforme [60]. De uma forma geral, todos os fatores que tendem a elevar a velocidade de difusão intrapartícula e reduzir a velocidade de difusão de filme, favorecerão o controle cinético por difusão de filme. Todos os fatores atuando de forma oposta favorecerão o controle cinético por difusão intrapartícula. Desta forma, difusão no filme pode tornar-se a etapa lenta quando a agitação da solução é ineficiente (operação com processo estático) ou quando a vazão é baixa (operação com processo dinâmico). Nestas condições a espessura do filme será grande. Fatores que elevam a difusão intrapartícula tal como baixo grau de ligações cruzadas e pequeno tamanho de partícula combinados com a baixa velocidade de difusão no filme, podem levar ao controle cinético por difusão de filme [61].

Para processos estáticos, a velocidade da transferência de massa bem como os fatores que a influenciam pode ser investigada utilizando-se a Eq. (VIII) de Lagergren [62]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_{ad} / 2,303)t \quad \text{(VIII)}$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de metal adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min) e  $k_{ad}$  é a constante de velocidade de sorção ( $\text{L min}^{-1}$ ). O gráfico de  $\log(q_e - q_t) \times t$  para diferentes fatores como por exemplo concentração de metal e razão de fase ( $v/m$ ), dá informação de como estes fatores afetam a velocidade de sorção.

Para processos dinâmicos [52] o tempo de contato não aparece como variável mas a vazão é utilizada em seu lugar. É muito difícil calcular o tempo de contato a partir da vazão; em seu lugar é utilizado o fator tempo que é a relação entre a massa de sorvente utilizada e a vazão ( $m/v$ ) de forma que, para processos dinâmicos, a velocidade da transferência de massa bem como os fatores que a influenciam podem ser investigados utilizando-se a Eq.(IX).

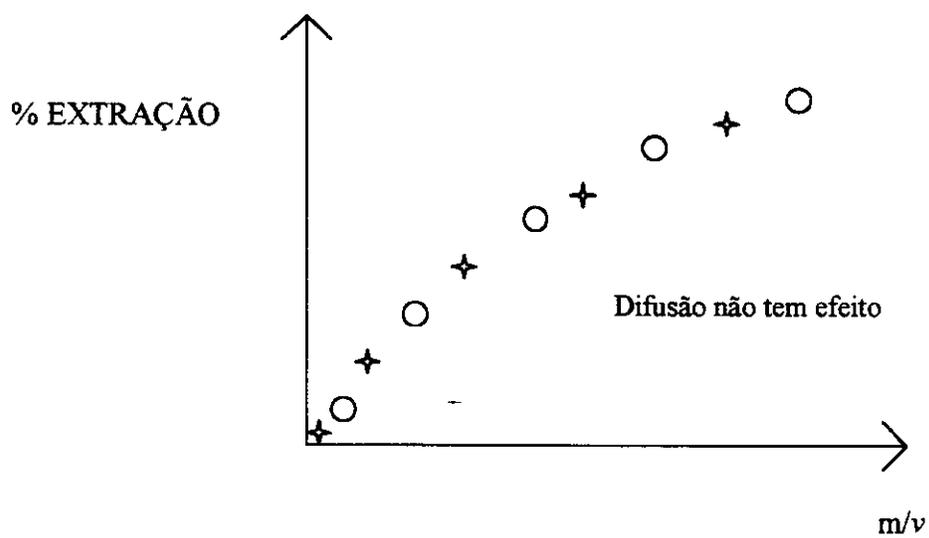
$$\frac{m}{v} = \int_0^x \frac{dx}{V} \quad (IX)$$

Onde  $m/v$  = massa de sorvente por unidade de vazão;  $V$  = velocidade de transferência de massa e  $x$  = percentual de extração.

A Eq. (IX) pode ser rearranjada para a Eq. (X), de forma que se for traçado um gráfico do percentual de extração com relação à  $m/v$ , a velocidade de transferência de massa instantânea será dada pela inclinação da tangente à curva no ponto determinado.

$$V = \frac{dx}{d(m/v)} \quad (X)$$

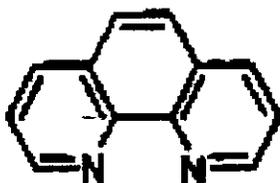
Como visto, os efeitos relativos à difusão de filme são minimizados pelo emprego de elevadas vazões. Pode-se testar estes efeitos efetuando duas séries de experimentos [52] variando os valores de  $m/v$  mas mantendo a massa de sorvente constante em cada uma das séries. Um gráfico do percentual de extração contra  $m/v$  é feito para cada uma das série e, se as duas curvas coincidirem (Figura 1-7) não existe efeito de difusão de filme; caso contrário existirá tal efeito.



**Figura 1-7** : Teste de difusão de filme para duas séries de experimentos utilizando-se massa de sorvente  $m$  (estrela  $v=v_1$ ; bola  $v=v_2$  ).

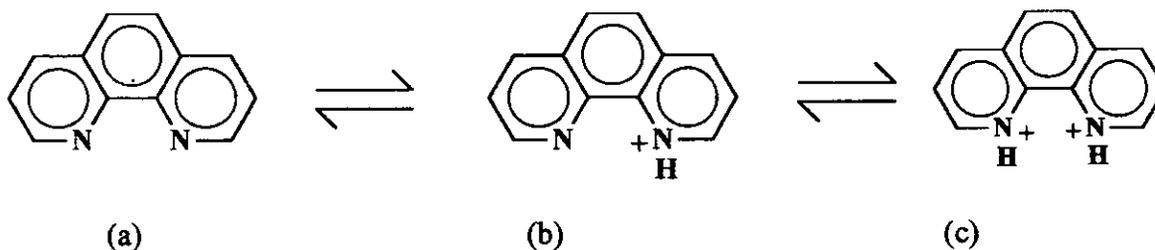
## 1.2 O Reagente 1,10-Fenantrolina

1,10 – Fenantrolina (Figura 1-8) é um sólido branco e cristalino com massa molecular de  $180,21 \text{ g mol}^{-1}$ . Sua forma anidra funde a  $117 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . É pouco solúvel em água ( $\cong 3,3 \text{ g L}^{-1}$ ; T.A.), é muito solúvel em etanol ( $540 \text{ g L}^{-1}$ ), acetona e ácidos diluídos [63, 64]. 1,10-Fenantrolina pode ser sintetizada aquecendo-se o-fenilenodiamina com glicerol, nitrobenzeno e ácido sulfúrico concentrado [65].



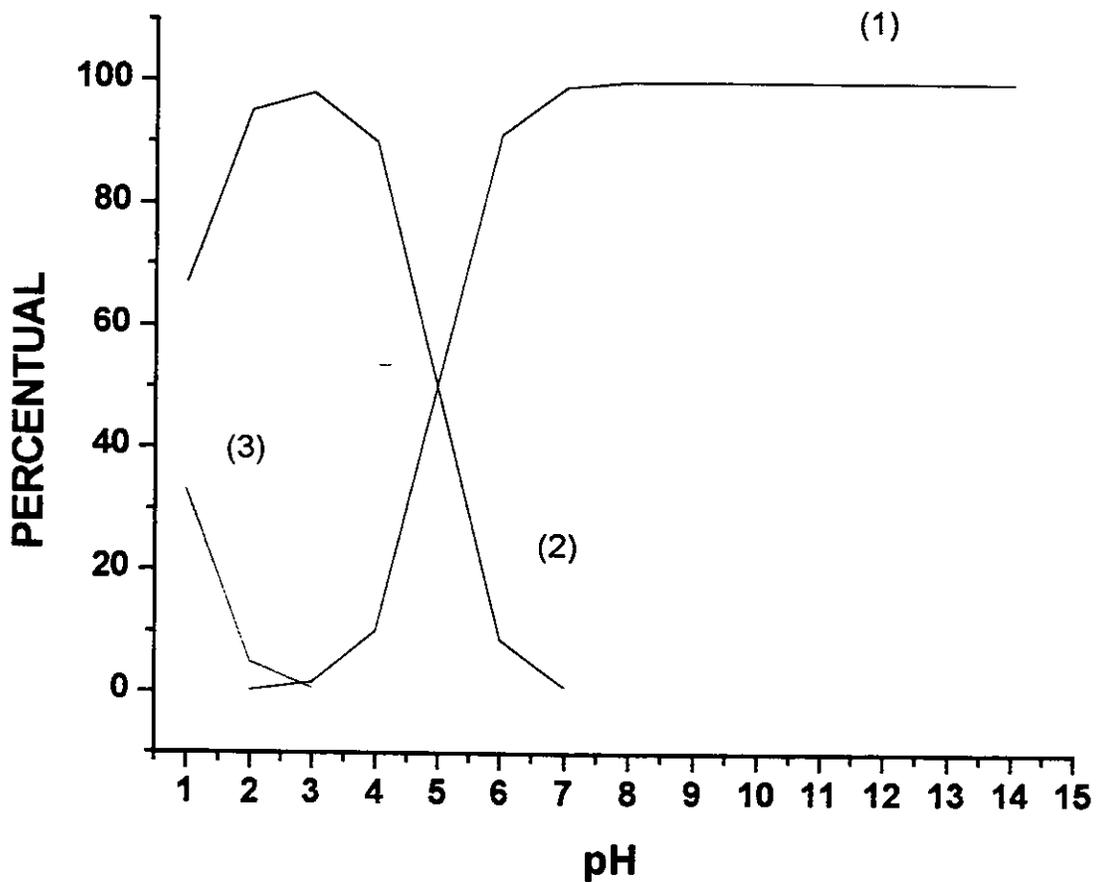
**Figura 1-8** : O Reagente orgânico 1,10-Fenantrolina

1,10-Fenantrolina pode exibir três espécies químicas (Figura 1-9) envolvidas no equilíbrio ácido-base do reagente;  $\text{pK}_{a1} = 0,70$  e  $\text{pK}_{a2} = 4,98$  ( $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [64, 65].



**Figura 1-9**: Espécies químicas envolvidas no equilíbrio ácido-base do reagente; (a) ligante livre; (b) espécie cujo  $\text{pK}_a = 4,98$ ; (c) espécie cujo  $\text{pK}_a = 0,70$ .

Na Figura 1-10 é apresentado o diagrama de distribuição das espécies existentes em uma solução aquosa  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de 1,10-Fenantrolina como função do pH (APÊNDICE A).

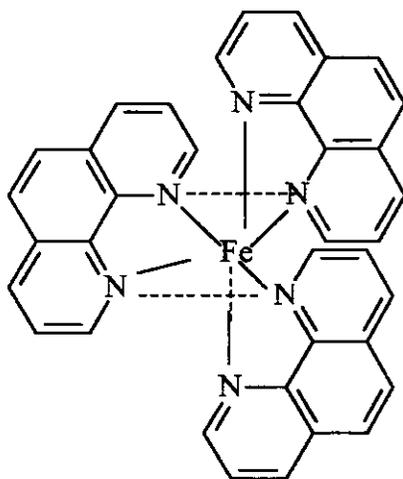


**Figura 1-10:** Curva de distribuição das espécies de FEN como função do pH.  
Curva (1) = ligante livre; Curva (2) = ligante monoprotonado;  
Curva (3) = ligante duplamente protonado

Na Figura 1-10 observa-se que o ligante livre é a única espécie presente em solução em  $\text{pH} \geq 7$ ; entre  $\text{pH} 3$  e  $7$  tem-se a presença do ligante livre em equilíbrio com a espécie monoprotonada. O ligante duplamente protonado existe em  $\text{pH} \leq 3$  e tem reduzida influência na curva de distribuição.

### 1.2.1 Formação de Complexo com Metais

1,10 – Fenantrolina forma complexos estáveis com diversos metais. Complexos incolores com íons metálicos como o  $\text{Cd (II)}$ ,  $\text{Zn (II)}$  e  $\text{Mn (II)}$ . Complexo colorido com o íon metálico  $\text{Fe (II)}$ . Neste complexo, a 1,10-Fenantrolina comporta-se como um ligante bidentado para formar as espécies  $\text{ML}_3^{2+}$  com número de coordenação 6 (Figura 1-11) [63, 66].



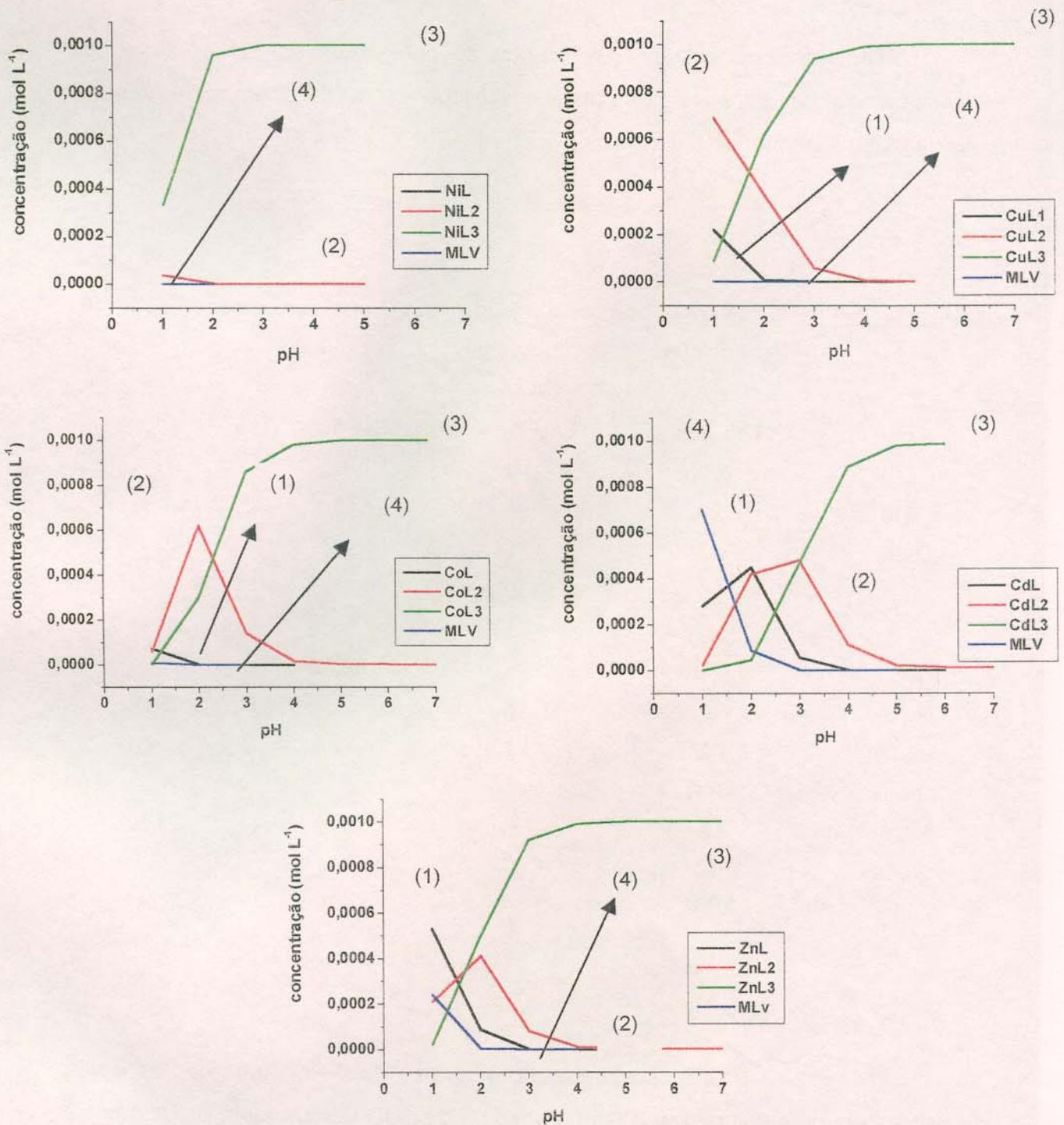
**Figura 1-11:** Complexos de FEN com Fe (II).

Um número relativamente grande de constantes de estabilidade têm sido determinados para os complexos metálicos de 1,10-Fenantrolina. Alguns valores estão resumidos na tabela 1- 4 [67].

**Tabela 1-4 : Constantes de estabilidade dos íons complexos de 1,10-Fenantrolina.**

Metal	Log $K_{ML}$	Log $K_{ML2}$	Log $K_{ML3}$	$\beta_3$
Ca(II)	0,7	-	-	-
Cd(II)	5,78	5,04	4,10	14,92
Co(II)	7,25	6,70	5,95	19,90
Cu(I)	-	15,82( $\beta_2$ )	-	-
Cu(II)	9,25	6,75	5,35	21,35
Fe (II)	5,86	5,25	10,03	21,14
Fe(III)	6,5	11,4( $\beta_2$ )	-	23,50
Mg(II)	1,2	-	-	-
Mn(II)	4,13	3,48	2,7	10,31
Ni(II)	8,8	8,3	7,7	24,80
Pb(II)	4,65	-	-	-
Zn(II)	6,55	5,80	5,20	17,55

Na Figura 1-12 é apresentado o diagrama de distribuição das espécies existentes em uma solução aquosa  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  de 1,10-Fenantrolina e  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  de metal (Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)) como função do pH (APÊNDICE B).



**Figura 1-12:** Curva de distribuição das espécies existentes em solução aquosa  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de FEN e  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de metal (Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)) como função do pH. Curva preta (1) = complexo 1:1; Curva vermelha (2) = Complexo 2:1; Curva verde (3) = Complexo 3:1 e curva azul (4) = Metal Livre.

## **1.2.2 Aplicações Analíticas**

FEN é bastante utilizado na determinação espectrofotométrica de Fe (II) [68]. O reagente forma quantitativamente um complexo alaranjado com Fe (II) em ampla faixa de pH (2 a 9) com elevada sensibilidade ( $\lambda_{\text{max}}=510$  nm;  $\varepsilon = 1,11 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

FEN é também utilizado como reagente fluorimétrico para a determinação de diversos metais (cobre, cádmio e zinco). O princípio do método é baseado na fluorescência intensa observada quando tais complexos são formados na presença de um segundo ligante como, por exemplo, a eosina [66].

Como este reagente forma complexos incolores com diversos metais (cádmio, zinco e manganês) ele pode ser utilizado como agente mascarante em determinações espectrofotométricas [64].

Tem sido também utilizado como ligante, na extração líquido-sólido dos complexos formados com metais como cobre, cobalto e cádmio utilizando sílica gel como sorvente [49, 70].

### **1.2.2.1 Extração de Espécies Eletrolíticas Neutras**

A extração de espécies eletrolíticas neutras está relacionada fundamentalmente com a formação de pares iônicos em solução aquosa, os quais, por não possuírem carga e serem espécies geralmente volumosas, são extraídos com solventes imiscíveis com a água [71]. Na formação de um complexo desempenham um papel predominante as forças envolvidas no compartilhamento de elétrons; na formação de um par iônico predominam forças físicas de natureza puramente eletrostática como descrito pela Eq.(XI) e, em tais espécies, não há um arranjo geométrico fixo [72, 73].

$$F \propto Z_+ Z_- / \{\epsilon_D (r_+ + r_-)^2\} \quad (XI)$$

Onde Z = carga do íon; r = raio do íon e  $\epsilon_D$  = constante dielétrica do solvente.

Para um complexo passível de extração, átomos do ligante ocupam a primeira esfera de coordenação do íon metálico e são ligados a ele fortemente [72]. Por outro lado, cada um dos íons em um par iônico são rodeados pelas moléculas do solvente, e os íons com suas esferas de solvatação são mantidos juntos por atração eletrostática. Em água tais íons são instáveis e têm tempo de vida curto. Se a concentração de uma das espécies do par é alta, a concentração de pares de íons no estado estacionário será suficiente para permitir a extração deste para uma fase não polar. Neste ambiente, o par iônico é mais estável.

Pares iônicos podem ser provenientes da interação entre complexos catiônicos ou aniônicos, com cátions do tipo amônio, arsônio ou fosfônio, corantes aniônicos ou catiônicos, surfactantes aniônicos ou catiônicos [74,75,76].

Os complexos formados entre FEN e diversos metais são carregados positivamente e passíveis de extração líquido-líquido, quando associados com ânions, via formação de pares iônicos [63,66,71] como pode ser observado na Tabela 1-5.

**Tabela 1-5 : Extração líquido-líquido de pares iônicos de vários ânions com complexos catiônicos de FEN.**

Ânion	Complexo Catiônico	Solvente	referência
Laurilsulfato	$Fe(FEN)_3^{+2}$	$CHCl_3$	77
Dodecilsulfato	$Fe(FEN)_3^{+2}$	$CHCl_3$	77
éster etílico de tetrabromofenolftaleína	$Ag(FEN)^+$	1,2-dicloroetano	78

## 1.3 Metais Estudados

Dentre os diversos elementos metálicos que ocorrem na natureza pode-se destacar cobre, níquel, cobalto, zinco e cádmio como elementos representativos. Tem-se elementos essenciais como cobre, níquel, cobalto e zinco e tóxicos como cádmio. Apesar da essencialidade exibida por alguns desses elementos, quando em concentrações elevadas todos são tóxicos e, para alguns deles, o intervalo entre a essencialidade e a toxidez é estreito [79].

Desta forma, é de fundamental importância limitar a concentração destes elementos nas fontes de consumo humano. Segundo a nossa legislação, o teor destes elementos em águas destinadas ao abastecimento doméstico [80] não deve ser superior a  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  para cobre,  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  para níquel,  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  para cobalto,  $180 \mu\text{g L}^{-1}$  para zinco e  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio. O teor em água mineral [81] não deve ser superior a  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio,  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  para cobre e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  para níquel.

### 1.3.1 Cobre

O cobre é um elemento metálico amplamente distribuído na natureza na sua forma elementar e em diversos minérios como calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) com 34,5 % de cobre, calcosita ( $\text{CuS}_2$ ) com 79,9 % de cobre e cuprita ( $\text{CuO}_2$ ) com 88,8 % de cobre. Outros elementos metálicos freqüentemente encontrados em minérios de cobre são ferro, chumbo e zinco [82, 83].

O metal apresenta aspecto vermelho brilhante, é dúctil, maleável e bom condutor de calor e eletricidade. Tais propriedades conferem a este elemento numerosas aplicações industriais, como matéria prima para a produção de equipamentos elétricos, esmaltes e pigmentos, instrumentos de condução térmica, fertilizantes e pesticidas [82, 83].

O cobre pertence ao grupo Ib da tabela periódica e tem a configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Apresenta os números de oxidação (I); (II) e (III). O

número de oxidação (II) é o mais comum e o mais importante analiticamente (compostos cúpricos). O número de oxidação (I) forma compostos instáveis em meio aquoso (compostos cuprosos). O número de oxidação (III) existe apenas em complexos com periodato e teluratos [34, 84]. O íon Cu (II) encontra-se como cátion livre em pH < 7 para concentrações de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> [85].

As concentrações de cobre mais freqüentemente observadas no ambiente são descritas na literatura como (0,01 - 0,57) µg m<sup>-3</sup> no ar; (92 - 100) µg g<sup>-1</sup> no solo e (30 - 10<sup>3</sup>) µg L<sup>-1</sup> em água potável [86].

As principais fontes de cobre são as carnes, crustáceos, ostra, peixes, nozes, legumes e chocolate com o conteúdo de cobre variando de (20-30 a 300-400) mg L<sup>-1</sup>. Os alimentos onde o cobre é mais escasso são os derivados de leite, açúcar e mel, os quais raramente apresentam quantidades maiores que 0,5 mg L<sup>-1</sup> [1].

O cobre é considerado elemento essencial, estimulando a síntese de proteínas fundamentais em nosso metabolismo. Sua carência pode causar anemia, perda de peso e deficiência na formação de ossos e cartilagens. Ingestão excessiva pode causar distúrbios neurológicos, problemas hepáticos e renais. [1, 86].

### **1.3.2 Níquel**

O níquel é um elemento metálico amplamente distribuído na natureza. É encontrado em diversos minérios como pentandlita (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> com 34,22 % de níquel e garnierita (Ni,Mg)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> com ≅ 47 % de níquel. Outros elementos são freqüentemente encontrados em minérios de níquel como As, Sb e S [82, 83].

O metal apresenta coloração cinza brilhante, é ductil e maleável e é bom condutor de calor e eletricidade. É utilizado em ligas metálicas para melhorar propriedades como dureza e resistência à corrosão. Tais ligas são utilizadas no desenvolvimento de materiais para diversas indústrias como aeroespacial, química e elétrica [82, 83].

O níquel pertence ao grupo VIII da tabela periódica e tem a configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Apresenta o número de oxidação (II) nos compostos mais importantes; os solúveis como o  $\text{NiCl}_2$  originam o cátion  $\text{Ni}^{2+}$  de coloração verde. Apresenta outros números de oxidação desde o zero ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) até (III) e (IV) em hidróxidos e óxidos insolúveis [34, 84]. O íon Ni (II) encontra-se como cátion livre em  $\text{pH} < 9$  para concentrações de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [85].

As concentrações de níquel mais freqüentemente observadas no ambiente, e descritas na literatura, são  $25 \text{ ng m}^{-3}$  no ar,  $40 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  no solo e  $(1 - 4,8) \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em água potável [86].

O níquel é encontrado em vegetais na concentração de  $(1,5 - 3,0) \text{ mg L}^{-1}$  e em frutas e grãos na concentração de  $(0,15 - 0,35) \text{ mg L}^{-1}$  [1].

O níquel é considerado elemento essencial apesar de suas rotas de ação não serem ainda bem estabelecidas. Como ele pode complexar com macromoléculas, sugere-se que está envolvido no metabolismo de membranas. É conhecido que concentrações significativas de níquel estão presente no RNA e DNA. O níquel estabiliza o RNA e DNA contra desnaturação térmica. As quantidades mínimas necessárias para animais não são ainda conhecidas mas é sugerido na literatura o valor de  $950\text{-}800 \text{ ng g}^{-1}$  para ratos porém esta estimativa não pode ser extrapolada, com confiança, para o homem [1]. Em ratos, níveis elevados de níquel como  $1000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  em três diferentes formas não indicaram sinais de toxicidade.

### 1.3.3 Cobalto

O cobalto é um elemento metálico que não é muito abundante mas é bastante comum na crosta terrestre. É encontrado em diversos minérios como linaita ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) com 58 % de cobalto e catierita ( $\text{CoS}_2$ ) com 47,8 % de cobalto. É encontrado como constituinte minoritário em centenas de outros minerais, particularmente naqueles que contêm níquel, ferro e manganês [82, 83].

O metal possui uma coloração cinza brilhante. É utilizado para dar coloração azul a vidros e cerâmicas. Atualmente é bastante comum a sua utilização na produção de ligas com elevado ponto de fusão e resistentes à corrosão, produção de ligas com elevada resistência mecânica e na indústria de petróleo e química. Na medicina é utilizado como fonte de radiação (Co-60) em radioterapia [86, 87].

O cobalto pertence ao grupo VIII da tabela periódica e tem a configuração [Ar]  $3d^7 4s^2$ . Apresenta os números de oxidação (II) e (III). Os compostos solúveis de Co (II) originam o cátion  $Co^{2+}$  de cor rosa que é o que predomina nas soluções objeto de análise. Os sais de Co (III) não são estáveis. [34, 84]. O íon Co (II) encontra-se como cátion livre em pH < 9 para concentrações de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [85].

As concentrações de cobalto mais freqüentemente observadas no ambiente, e descritas na literatura, são (0,3 - 23)  $\text{ng m}^3$  no ar; (0,1 - 13)  $\mu\text{g g}^{-1}$  no solo e (0,1 - 5)  $\mu\text{g L}^{-1}$  em água potável [86].

As principais fontes de cobalto são os vegetais verdes com o conteúdo deste variando de (0,2 - 0,6)  $\text{mg L}^{-1}$  e os alimentos onde o cobalto é mais escasso são os derivados de leite, cereais refinados e açúcar com o conteúdo deste variando de (0,01 - 0,03)  $\text{mg L}^{-1}$  [1].

O cobalto é considerado elemento essencial; é o principal constituinte da vitamina B-12 e pode ser utilizado no tratamento de anemias, hipertensão e produção dos hormônios da tireóide. A ingestão excessiva de cobalto pode ser extremamente perigosa pois o mesmo prejudica a absorção de ferro pelo organismo [1, 86].

### 1.3.4 Zinco

O zinco é o vigésimo quarto elemento em ordem de abundância na crosta terrestre (0,0065 %) e não ocorre na sua forma elementar. Seus minerais, particularmente a blenda com 67 % de zinco (ZnS), têm grande importância como matéria prima para a obtenção deste metal. Elementos importantes como cádmio, prata, chumbo e cobre estão associados aos minérios de zinco [82, 83].

O metal apresenta coloração cinza brilhante e é utilizado na produção de ligas metálicas [86], nas indústrias de borracha e pigmentos, vidros e cerâmicas e produção de pesticidas.

O zinco pertence ao grupo IIb da tabela periódica e tem a configuração eletrônica [Ar]  $3d^{10} 4s^2$ . Em soluções aquosas apresenta o número de oxidação II [84]. Uma das propriedades químicas mais significativa é seu elevado potencial de redução [83]; o amalgama de zinco é freqüentemente utilizado como agente redutor em soluções aquosas [34, 84]. O cátion  $Zn^{2+}$  é incolor e apresenta semelhanças no comportamento analítico com o íon  $Cd^{2+}$ . O íon Zn (II) encontra-se como cátion livre em pH < 8 para concentrações de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [85].

As concentrações de zinco mais freqüentemente observadas no ambiente, e descritas na literatura, são < (0,01 - 0,84)  $\mu\text{g m}^{-3}$  no ar, (10 - 300)  $\mu\text{g g}^{-1}$  no solo e geralmente  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  na água potável podendo chegar até  $2 \text{ mg L}^{-1}$  [86].

As principais fontes de zinco são [1] as ostras, que podem conter mais que  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  e, em menor extensão, frutos do mar (organismos marinhos), carnes e nozes ( $30 - 60 \mu\text{g g}^{-1}$ ). As fontes menos ricas são açúcar branco, frutas cítricas, verduras e óleos vegetais com menos de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  de zinco.

O zinco é considerado essencial no metabolismo de plantas, animais e seres humanos. Corresponde ao zinco papel fundamental em processos de reparação de tecidos, divisão celular, estabilidade e integridade de macromoléculas. É dos elementos mais importantes na constituição de enzimas vitais para o metabolismo [86]. Zinco é um metal relativamente não tóxico e com elevada tolerância pelos seres humanos porém, a extensão desta tolerância

depende da natureza da dieta utilizada, particularmente do seu conteúdo em cálcio, cobre, ferro e cádmio, os quais interagem com zinco no processo de absorção e utilização.

### **1.3.5 Cádmio**

O cádmio é um elemento escasso na natureza e seus minerais quase sempre se encontram associados aos do zinco. Sua abundância na crosta terrestre é algo entre (0,1 - 0,5)  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Cádmio é quase sempre obtido como um co-produto no processamento de minérios de zinco, cobre e chumbo [82, 83].

O metal apresenta coloração cinza brilhante e é maleável e dúctil. É utilizado na produção de ligas metálicas (86), nas indústrias de pigmentos, produção de baterias, fotocondutores, células solares fotoelétricas etc.

O cádmio pertence ao grupo IIb da tabela periódica e tem a configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ . Em soluções aquosas apresenta o número de oxidação II [84]. O cátion cádmio (II) é incolor e apresenta comportamento analítico semelhante ao Zn (II) e ao Cu (II). O íon Cd (II) encontra-se como cátion livre em  $\text{pH} < 8$  para concentrações de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [85].

As concentrações de cádmio mais freqüentemente observadas no ambiente estão entre (0,2 – 0,6)  $\mu\text{g g}^{-1}$  no solo, podendo alcançar níveis de até 800  $\mu\text{g g}^{-1}$  em solos poluídos.

Ostras e anchovas enlatadas são excepcionalmente ricas em cádmio apresentando de 3 a 4  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Todos os outros alimentos têm níveis normalmente muito baixos; leite e carnes (exceto rim) são fontes pobres; frutas, nozes e vegetais contêm entre 0,04 e 0,08  $\mu\text{g g}^{-1}$  de cádmio sendo mais elevado quando a origem destes é de solos fertilizados com superfosfato ou tratados com  $\text{CdCl}_2$  [1].

Ao contrário de zinco, cobre, cobalto e níquel, o cádmio não é considerado um elemento essencial, mas sim tóxico [86]. Cádmio acumula nos tecidos humanos em função de sua afinidade por ligantes funcionais como

grupos sulfidril, hidroxila, carboxila e fosfatila. Além disso, compete com os elementos essenciais e pode provocar inibição de importantes funções enzimáticas. Fumantes podem absorver cádmio na taxa de (0,1 - 0,2) µg por cigarro com aproximadamente 50% de absorção e formam, desta maneira, um grupo especial em investigações sobre exposição ao cádmio [86].

## **1.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**

A espectrometria de absorção atômica foi proposta por Walsh em 1955 [88] e tem sido extremamente utilizada na determinação de elementos metálicos. A técnica é fundamentada na absorção de energia radiante por átomos do analito (vapor atômico) no estado fundamental [4, 5]. O processo é altamente seletivo devido ao fato das linhas de absorção atômica serem notavelmente estreitas (0,002 a 0,005 nm) e as energias de transição únicas para cada elemento.

Na espectrometria de absorção atômica com chama uma fonte de radiação primária é utilizada para gerar a radiação que será absorvida pelos átomos do analito. A fonte mais utilizada em medidas de absorção atômica tem sido a lâmpada de cátodo oco. As lâmpadas de cátodo oco são tubos de descarga com neônio ou argônio a baixa pressão, em que o vapor do elemento a excitar é produzido por volatilização catódica durante a descarga. Para a geração do vapor atômico são utilizados atomizadores [4,5]. Um atomizador com chama consiste de um conjunto formado por um nebulizador que converte a solução da amostra em um aerossol que é então introduzido na chama de um combustor.

A sensibilidade é dependente do número total de átomos (N) formados no estado fundamental de forma que, fatores que alterem o número total de átomos gerados, como atomização incompleta (devido a processos que ocorrem no atomizador) ou variação da quantidade de amostra que alcança o atomizador (devido à processos que ocorrem no transporte da mesma para o atomizador) podem alterar o número total de átomos gerados no estado fundamental, modificando o sinal analítico medido [89].

A espectrometria de absorção atômica foi uma das técnicas analíticas mais utilizadas no passado sendo na atualidade uma técnica bem estabelecida e com um futuro dos mais promissores, conseqüência de seu baixo custo, fácil

operação, rapidez, versatilidade e implementações tecnológicas como o desenvolvimento de fontes de radiação contínua para a construção dos futuros equipamentos [90] de forma que, o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço utilizando uma de suas variantes mais simples como FAAS é sempre uma situação de interesse.

## 1.5 Métodos Analíticos para Determinação de Traços de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II).

Diversas técnicas instrumentais de análise têm sido utilizadas na determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II). Dentre elas podemos destacar a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS); espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); voltametria de redissolução anódica (ASV); voltametria de redissolução catódica (CSV) [91,92,93]. Na Tabela 1-6 apresentam-se alguns métodos analíticos utilizados na determinação destes elementos metálicos em amostras aquosas. Como pode ser observado na Tabela 1-6, é usual a utilização de métodos de separação/pré-concentração associados às técnicas instrumentais de análise.

**Tabela 1-6 : Métodos analíticos utilizados na determinação de Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II) e Zn (II) em amostras aquosas.**

Elemento	Matriz	Tratamento da Amostra	Ref.
Zn (II)	Água de rio	Pré-concentração em um <i>Knotted reactor</i> (5-Br - PADAP); eluição com HNO <sub>3</sub> e determinação por ICP OES. LD = 90 ng L <sup>-1</sup>	94
Cd (II); Cu (II)	Água de mar	Traços de cádmio e cobre eletrodepositados sobre um eletrodo de grafite. O eletrodo é colocado dentro do atomizador de grafite e determinação por ETAAS. LD = 7,9 ng L <sup>-1</sup> / 2 min deposição (Cd) e 100 ng L <sup>-1</sup> /4 min deposição (Cu)	95
Co (II)	Água de mar e rio	Traços de cobalto pré-concentrados por precipitação com dissulfeto antes de sua determinação por GFAAS; LD = 3 ng L <sup>-1</sup>	96
Cu (II)	Águas naturais e água de torneira	Pré-concentração de cobre por precipitação com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Precipitado separado por flotação, destruído com HNO <sub>3</sub> . Determinação por ETAAS. LD = 50 ng L <sup>-1</sup>	97

Zn (II)	Água de mar e rio	Separação da matriz e pré-concentração em coluna (SO <sub>3</sub> – Quinolin- 8 – ol - Carboximetilcelulose) acoplada com ICP-MS LD = 14 ng L <sup>-1</sup> (ciclo de 4 min)	98
Cu (II)	Águas naturais	Separação da matriz e pré-concentração em coluna (calmagita suportada sobre XAD-2). Eluição com HCl e determinação por FAAS LD = 150 ng L <sup>-1</sup>	99
Ni (II), Co (II)	Água	Pré-concentração por extração líquido-líquido com PFOA (complexos com FEN); Determinação por FRX. LD ≅ 10 <sup>-8</sup> mol L <sup>-1</sup>	100
Co (II)	Águas naturais	Pré-concentração em um <i>Knotted reactor</i> (PMBP) e determinação por ETAAS LD = 8 ng L <sup>-1</sup> (t=120s)	101
Cd (II), Ni (II)	Água de Mar	Pré-concentração por extração líquido-sólido com ZnPDC suportado sobre carvão. Determinação por FAAS. LD = 23,5 e 12 µg L <sup>-1</sup>	102
Ni (II)	Águas naturais	Pré-concentração por extração líquido-sólido com <i>Escherichia Coli</i> imobilizada sobre sepiolita. Determinação por FAAS LD = 79 µg L <sup>-1</sup> .	103
Co (II)	Vitamina B-12	Pré-concentração de Co com eletrodo de pasta de carbono modificado com CPCHA. Determinação por ASV; LD = 3,3 X 10 <sup>-7</sup> M/5 min deposição	104
Co (II)	Água	Complexação de Co com ácido 1-nitroso-2-naftol-3,6- dissulfônico e determinação colorimétrica em λ = 520 nm LD = 100 µg L <sup>-1</sup>	105
Cd (II)	Alimento Infantil	Introdução direta em forno de grafite de uma suspensão em Triton X-100; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; HNO <sub>3</sub> e dihidrogenofosfato de amônio; Determinação por GFAAS; LD = 0,4 µg kg <sup>-1</sup>	106
Cd (II)	Água	Complexação de Cd com reagente cromogênico do tipo tiazolilazo na presença de TritonX-100. Determinação espectrofotométrica. LD = 3,3 µg L <sup>-1</sup>	107
Ni (II)	Água de Mar	Determinação direta por ETAAS utilizando modificadores químicos. LD = 1 µg L <sup>-1</sup>	108
Cu (II)	Amendoim	Digestão com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e determinação por FAAS. LD = 10 mg kg <sup>-1</sup>	109
Ni (II), Zn (II)	Água	Complexos dos metais com PAN são separados da fase aquosa utilizando-se um surfactante não iônico e detectados por FAAS; LD=8 e 6 µg L <sup>-1</sup> para Zn e Ni	110

## **1.6 Objetivos**

### **1.6.1 Objetivos Gerais**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de análise, útil para a pré-concentração de alguns metais de transição [(Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)], de forma a possibilitar suas determinações em amostras ambientais e alimentícias, onde, por razões toxicológicas, tais analitos devem apresentar concentrações muito baixas.

As metas buscadas nesse trabalho foram a obtenção de um sistema robusto com relação à presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos (análise de amostras com matrizes salinas); apresentasse elevadas capacidades (possibilidade de aplicação em minicolunas) e possibilitasse a utilização de elevadas vazões quando operado de forma contínua (rapidez).

### **1.6.2 Objetivos Específicos**

1 - Avaliar o comportamento dos metais cobre, níquel, cobalto, cádmio e zinco frente à técnica de extração líquido-sólido utilizando um sistema composto de uma fase sólida extratora constituída pela resina polimérica não iônica XAD-2 e uma espécie passível de extração constituída pela associação de um complexo catiônico formado entre os íons metálicos e o ligante FEN com o surfactante aniônico SDS;

2 – Avaliar os parâmetros experimentais envolvidos na técnica de extração líquido - sólido tais como pH; quantidade de reagente orgânico (FEN); quantidade de surfactante aniônico (SDS); capacidade da coluna; tolerância com relação à espécies interferentes;

3 – Otimizar o método de pré-concentração desenvolvido;

4 – Aplicar o método de pré-concentração desenvolvido para a determinação dos metais estudados em amostras ambientais (água de mar; água mineral) e alimentícias (refrigerante e vinagre).

## **CAPÍTULO 2**

---

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico.

- ◆ Amberlite XAD – 2 – Adsorvente polimérico não iônico, (20 – 60) mesh; Aldrich.
- ◆ 1,10 – Fenantrolina monohidrato ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ), M.M. 198,22 g; Merck.
- ◆ Dodecilsulfato de Sódio ( $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ ), M.M. 288,38 g; Merck.
- ◆ Acetato de Sódio ( $CH_3COONa$ ), M.M. 82,03 g; Merck.
- ◆ Metanol ( $CH_3OH$ ), M.M. 32,04 g; Carlo Erba.
- ◆ Etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), M.M. 46,07 g; Carlo Erba.
- ◆ Cloreto de Potássio (KCl), M.M. 74,55 g; Nuclear.
- ◆ Ácido Acético concentrado ( $CH_3COOH$ ), densidade  $1,05 \text{ g mL}^{-1}$ , 100%, M.M. 60,05 g; Merck.
- ◆ Ácido Clorídrico concentrado (HCl), densidade  $1,19 \text{ g mL}^{-1}$ , 37%, M.M. 36,46 g; Carlo Erba.
- ◆ Ácido Nítrico concentrado ( $HNO_3$ ), densidade  $1,40 \text{ g mL}^{-1}$ , 65%, M.M. 63,01 g; Carlo Erba.
- ◆ Hidróxido de Amônio ( $NH_3$ ), densidade  $0,91 \text{ g mL}^{-1}$ , 25%, M.M. 17,03 g; Merck.
- ◆ Hexametilenotetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ), M.M. 140,19 g; Merck.
- ◆ Cloreto de Amônio ( $NH_4Cl$ ), M.M. 53,49 g; Reagen.
- ◆ Hidróxido de Sódio (NaOH), M.M. 40,00 g; Mallinckrodt.
- ◆ Tartarato de Amônio ( $C_4H_{12}N_2O_6$ ), M.M. 184,15 g; Vetec.
- ◆ Ácido Ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ), M.M. 176,13 g; Carlo Erba.
- ◆ Cloreto de Sódio (NaCl), M.M. 58,44 g; Carlo Erba.
- ◆ Carbonato de Cálcio ( $CaCO_3$ ), M.M. 100,09 g; Carlo Erba.
- ◆ Cobre metálico, lâmina, 99,96%, M.A. 63,55 g; J.T.Baker.

- ◆ Níquel metálico, esfera, 99,7%, M.A. 58,69 g; Merck.
- ◆ Cobalto metálico, 99,99%, M.A. 58,9 g; Carlo Erba RPE.
- ◆ Cádmio metálico, bastão, 99,9%, M.A. 112,41 g; J.T.Baker.
- ◆ Zinco metálico, fio, 99,9%, M.A. 65,39 g; Aldrich.
- ◆ Alumínio metálico, limalha, 99,7%, M.A. 26,98 g; Belmetal.
- ◆ Ferro metálico, 99,9%, fio, M.A. 55,85 g; Carlo Erba.
- ◆ Manganês metálico, 99,9%, M.A. 54,94 g; Riedel de Haen.
- ◆ Magnésio metálico, limalha, 99,5%, M.A. 24,31 g; Carlo Erba.

## 2.2 Amostras

As amostras certificadas listadas abaixo foram utilizadas para a avaliação da exatidão da metodologia proposta.

- ◆ Trace Elements in Water 1643c (NIST)

Acidez: 0,5 mol L<sup>-1</sup>

**Tabela 2-1 : Composição - elementos certificados minoritários**

Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> )
Alumínio	114,6 ± 5,1	Cobalto	23,5 ± 0,8	Níquel	60,6 ± 7,3
Arsênio	82,1 ± 1,2	Cobre	22,3 ± 2,8	Rubídio	11,4 ± 0,2
Bário	49,6 ± 3,1	Ferro	106,9 ± 3,0	Selênio	112,7 ± 0,7
Berílio	23,2 ± 2,2	Chumbo	35,3 ± 0,9	Prata	2,21 ± 0,30
Boro	119,0 ± 1,4	Lítio	16,5 ± 1,0	Estrôncio	263,6 ± 2,6
Cádmio	12,2 ± 1,0	Manganês	35,1 ± 2,2	Vanádio	31,4 ± 2,8
Cromo	19,0 ± 0,6	Molibdênio	104,3 ± 1,9	Zinco	73,9 ± 0,9

**Tabela 2-2 : Composição - elementos certificados majoritários**

Elemento	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
Cálcio	$36,8 \pm 1,4$
Magnésio	$9,45 \pm 0,27$
Sódio	$12,19 \pm 0,36$

**Tabela 2-3 : Composição - elementos não certificados**

Elemento	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Elemento	Concentração ( $\text{ng mL}^{-1}$ )
Potássio	2,3	Bismuto	12
		Telúrio	2,7
		Tálio	7,9

♦ Aço-Liga IPT-97

**Tabela 2-4 : Composição dos elementos presentes na amostra de Aço-Liga IPT-97.**

Elementos (%)									
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
0,165	0,231	1,11	0,015	0,026	0,129	0,227	1,22	0,064	0,028
Co	V	Nb	N	Ti	B				
0,165	0,231	1,11	0,015	0,026	0,129				

## 2.3 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada com resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.1 Soluções Estoque

◆ Solução de Cu (II)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Cobre metálico foi lavado com HCl ( $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavado com água e seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pesou-se então  $1,0000 \text{ g}$  de cobre o qual foi dissolvido em  $5 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  (concentrado). Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de  $1 \text{ L}$  e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Ni (II)  $1002 \text{ mg L}^{-1}$ .

Níquel metálico foi lavado com  $\text{HNO}_3$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), lavado com água e seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pesou-se então  $1,0050 \text{ g}$  de níquel ao qual foram adicionados  $25 \text{ mL}$  de solução de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Aqueceu-se até dissolução total do metal. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de  $1 \text{ L}$  e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Co (II)  $1001 \text{ mg L}^{-1}$ .

O mesmo procedimento utilizado para a solução de níquel  $1002 \text{ mg L}^{-1}$ .

◆ Solução de Cd (II)  $1001 \text{ mg L}^{-1}$ .

O mesmo procedimento utilizado para a solução de níquel  $1002 \text{ mg L}^{-1}$ .

◆ Solução de Zn (II) 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Foram pesados 1,0010 g de zinco e foram adicionados 20 mL de HCl 2,5 mol L<sup>-1</sup>. Aqueceu-se até dissolução total do metal. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Al (III) 1001 mg L<sup>-1</sup>.

Alumínio metálico foi lavado com HCl (0,6 mol L<sup>-1</sup>), lavado com água e seco em estufa a 100 °C. Pesou-se então 1,0035 g de Alumínio ao qual foram adicionados 25 mL de solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. Aqueceu-se até dissolução total do metal. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Fe (II) 1004 mg L<sup>-1</sup>.

Ferro metálico foi lixado com lixa fina, lavado com água e seco em estufa a 100 °C. Pesou-se então 1,0050 g de ferro ao qual foram adicionados 20 mL de HCl 4 mol L<sup>-1</sup>. Aqueceu-se até dissolução total do metal. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Mn (II) 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Foram pesados 1,0000 g de manganês e foram adicionados 10 mL de HCl (concentrado). Aqueceu-se até dissolução total do metal. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Mg (II) 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Magnésio metálico foi lavado com HCl (0,6 mol L<sup>-1</sup>), lavado com água e seco em estufa a 100 °C. Pesou-se então 1,0051 g de magnésio ao qual foram adicionados 10 mL de solução de HNO<sub>3</sub> (0,8 mol L<sup>-1</sup>), gota a gota, para dissolução inicial. Posteriormente foram adicionadas gotas de HNO<sub>3</sub> (concentrado) e

aqueceu-se até dissolução total do metal. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume foi completado com água desionizada.

◆ Solução de Ca (II) 1001 mg L<sup>-1</sup>.

Carbonato de cálcio foi seco em estufa a 110 °C por 1 h. Pesou-se então 2,4972 g e transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Adicionou-se então HNO<sub>3</sub> (0,8 mol L<sup>-1</sup>), gota a gota, até dissolução total do sal e completou-se o volume com água desionizada.

◆ Solução de Na (I) 1001 mg L<sup>-1</sup>.

Cloreto de sódio foi seco em estufa a 110 °C por 1 h. Pesou-se então 2,5409 g e adicionou-se então 25 mL de HCl (1,4 mol L<sup>-1</sup>). Esta solução foi transferida para balão volumétrico de 1 L e completou-se o volume com água desionizada.

### **2.3.2 Soluções de Trabalho**

As soluções foram preparadas para todos os metais [(5-100) mg L<sup>-1</sup>] individualmente Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II); Zn (II); Fe (II); Al (III); Mn (II); Mg (II); Ca (II) e Na (I) e também quando necessário foram feitas soluções multielementares. As soluções foram preparadas a partir de diluições apropriadas das soluções estoque 1000 mg L<sup>-1</sup>.

### **2.3.3 Soluções de Ácidos e Bases**

Soluções diluídas dos ácidos clorídrico e nítrico foram preparadas por diluição de quantidades apropriadas dos ácidos concentrados com água

desionizada. Soluções diluídas de hidróxido de sódio foram preparadas por dissolução de quantidades apropriadas da base com água desionizada.

### 2.3.4 Soluções Tampão

♦ pH 2,0 - Tampão de Clark-Lubs (KCl/HCl)

Preparada misturando-se 88 mL de solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de KCl e 12 mL de solução de HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> e completando-se o volume até 200 mL com água desionizada.

♦ pH (4,0 – 6,0) - Tampão Acetato (CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH)

Feita a partir da adição de ácido acético à uma solução previamente preparada de acetato de sódio segundo as quantidades indicadas na Tabela 2-6 para um volume total de 100 mL.

**Tabela 2-5 : Solução Tampão de CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH.**

pH	CH <sub>3</sub> COOH (c) (mL)	CH <sub>3</sub> COONa Anidro (g)
4,0	4,99	1,24
5,0	2,12	5,25
5,5	0,60	7,50
6,0	0,31	7,87

◆ pH 7,0 - Tampão de Hexametilenotetramina

Solução preparada pela dissolução de 3,5 g de hexametilenotetramina em água desionizada e completando-se o volume para 25 mL (tampão preparado no dia de sua utilização).

◆ pH (9,0 – 11,0) - Tampão Amoniacal ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ )

Solução preparada misturando-se 17,5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 142 mL de uma solução aquosa de  $\text{NH}_3$  concentrada e completando-se o volume até 300 mL com água desionizada [ajuste do pH com HCl (concentrado)].

### **2.3.5 Soluções Diversas**

◆ Solução de tartarato de amônio  $0,27 \text{ mol L}^{-1}$

Solução preparada pela dissolução de 2,5 g do sal em água desionizada e completando-se o volume até 50 mL.

◆ Solução de ácido ascórbico  $0,28 \text{ mol L}^{-1}$

Solução preparada pela dissolução de 1,25 g do ácido em água desionizada e completando-se o volume até 25 mL.

◆ Solução de condicionamento

Solução preparada pela adição de 2 mL da solução tampão adequada (em função do pH desejado) em 50 mL de água desionizada.

◆ Solução de FEN  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (padrão)

Solução preparada pela dissolução de 0,1680 g de FEN em água desionizada e completando-se o volume até 50 mL.

◆ Solução de SDS  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (padrão)

Solução preparada pela dissolução de 0,4900 g de SDS em água desionizada e completando-se o volume até 100 mL.

## **2.4 Materiais e Equipamentos**

### **2.4.1 Vidraria**

Todo material de vidro foi descontaminado com  $\text{HNO}_3$  1,6 mol  $\text{L}^{-1}$  (10% v/v) e lavado com água desionizada.

Para o processo de extração dinâmico foram utilizadas colunas de vidro de 150 mm de comprimento com diâmetro interno de 5 mm e 3 mm.

### **2.4.2 Equipamentos**

- ◆ Balança analítica, marca Fischer Scientific, modelo A 250.
- ◆ Desionizador de água, marca Millipore, modelo Milli – Q Plus.
- ◆ Medidor de pH, marca Procyon, modelo PHD – 10.
- ◆ Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Perkin Elmer, modelo 5100.
- ◆ Espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX-700.
- ◆ Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 600 com amostrador automático AS-800.
- ◆ Agitador Mecânico, marca Cellstar, modelo Q4730ABA.

### **2.4.3 Materiais**

- ◆ Papel de Filtro Quantitativo, marca Framex, Faixa preta.
- ◆ Membrana de Celulose, marca Schleicher & Schill, Porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ .

## **2.5 Procedimento Experimental**

### **2.5.1 Preparação da Resina Amberlite XAD – 2**

Transferiu-se 20 g (peso seco) da resina Amberlite XAD – 2 (pré-umidificada) e 100 mL de solução de HCl 2,8 mol L<sup>-1</sup> para um béquer e deixou-se em repouso por 60 min. A mistura foi filtrada a vácuo em um funil de vidro sinterizado e lavada com água desionizada até o pH dessa ser neutro no papel de pH. Lavou-se então a resina com 50 mL de metanol, 250 mL de água desionizada e posteriormente 150 mL de etanol.

A resina foi seca inicialmente a vácuo no próprio sistema de filtração para retirar o excesso de fluido (etanol/água) e depois, em estufa a 85 °C, por 35 min. Obteve-se uma resina contendo (24-28) % de fluido residual. Para se obter percentuais variados deste fluido residual (15-32) % varia-se o tempo que o material é deixado na estufa. O percentual de fluido residual é determinado pesando-se 1 g da resina e deixando este material na estufa, a 95 °C, até não ser mais observada variação no peso deste.

Foram obtidos dois tipos de resina:

- 1 - alcoólica (contendo fluido residual);
- 2 - não alcoólica (secagem completa).

## **2.5.2 Recuperação da Resina Amberlite XAD – 2 Utilizada no Método de Pré-Concentração Desenvolvido.**

Uma massa de 30 g da resina Amberlite XAD – 2 umidificada foi deixada em repouso por 30 min com 80 mL de etanol. A mistura foi filtrada e esta operação foi repetida três vezes. A esse material foram adicionados 100 mL de solução de HCl  $2,8 \text{ mol L}^{-1}$  e a mistura foi deixada em repouso por uma noite. A mistura foi filtrada a vácuo em funil de vidro sinterizado e lavada com água desionizada até o pH desta ser neutro no papel de pH. Lavou-se então a resina com 50 mL de metanol, 250 mL de água desionizada e 150 mL de etanol. A partir deste ponto efetuou-se o procedimento como no item 2.5.1.

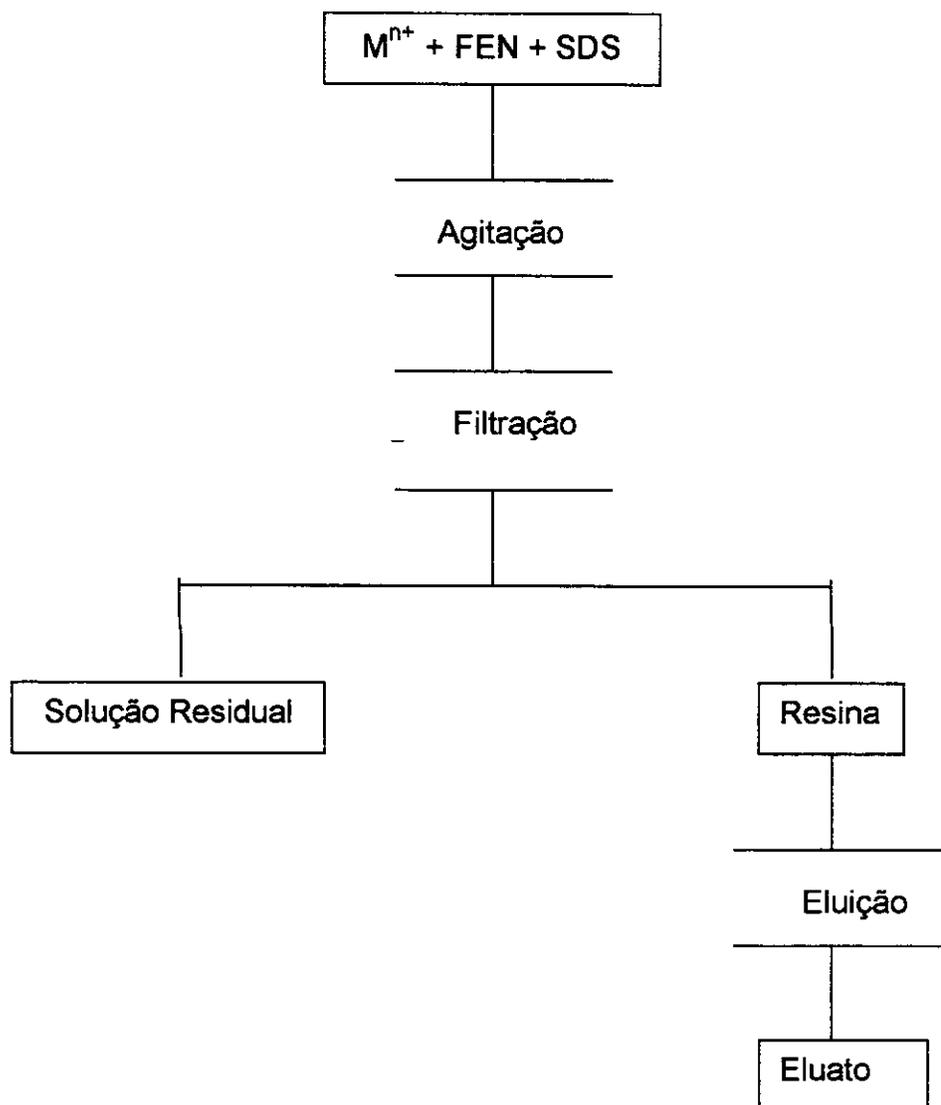
## **2.5.3 Processo de Extração Estático**

### **2.5.3 1 Procedimento Padrão de Extração**

Para o processo estático a resina foi pesada (massa variável, de acordo com o parâmetro estudado) em frasco de polietileno e deixada em 2 mL de água desionizada durante a noite.

A um frasco de polietileno foi adicionada uma alíquota da solução padrão contendo o analito ou um coquetel dos analitos de interesse (5-200)  $\mu\text{g}$ , solução tampão em pH adequado ao trabalho, solução de FEN na concentração de  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e solução de SDS na concentração de  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi deixada em repouso por 30 min depois de homogeneizada. Em

seguida foi adicionada a resina Amberlite XAD -2 e a mistura foi agitada pelo tempo adequado. A resina foi filtrada em funil de vidro contendo lã de vidro. Os pares iônicos retidos na resina foram eluidos com 10 mL de etanol. (Figura 2-1).



**Figura 2-1** : Fluxograma para o procedimento padrão de extração (processo estático)

O eluato foi avolumado em balão volumétrico de forma que a concentração final de etanol fosse  $3,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A esse balão foi também adicionado  $\text{HNO}_3$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de forma que a concentração final fosse  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Quando necessário o eluato foi evaporado e retomado em volume adequado de forma que a medida de absorvância dos analitos se situasse dentro da faixa linear de medida para cada elemento. Foi feita a determinação dos analitos de interesse por FAAS (Apêndice C). A curva de calibração foi feita com a mesma composição utilizada para a análise das amostras: concentração de etanol de  $3,4 \text{ mol L}^{-1}$  e concentração de  $\text{HNO}_3$  de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **2.5.3 2 Estudo da Variação de pH**

Soluções aquosas contendo um coquetel dos metais (Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)) tiveram seu pH ajustado ao valor desejado utilizando-se as soluções tampão descritas no item 2.3.4. Para valores de pH maiores que 7,0, antes da adição do tampão, foi adicionado à amostra 1 mL de solução de tartarato de amônio  $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.3.1.

### **2.5.3.3 Estudo da Variação da Concentração do Surfactante SDS**

Foram preparadas soluções aquosas contendo  $100 \mu\text{g}$  do elemento de interesse (teste efetuado individualmente), 1 mL da solução tampão acetato, 1 mL da solução padrão de FEN e volumes variados de solução de SDS  $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Concentração do metal de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para 5,5 pela adição de  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Massa de resina igual à 300 mg (peso seco). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.3.1.

### **2.5.3.4 Estudo da Variação da Concentração do Reagente FEN**

Foram preparadas soluções aquosas contendo 100 µg do elemento de interesse (teste efetuado individualmente), 1 mL da solução tampão acetato, volumes variados de solução de FEN  $6,4 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e 1 mL da solução padrão de SDS. Concentração do metal de 4 mg L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado para 5,5 pela adição de HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Massa de resina igual a 300 mg (peso seco). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.3.1.

### **2.5.3.5 Cinética do Processo de Extração**

A uma solução aquosa contendo o íon Cu (II) foram adicionados 1 mL da solução tampão acetato, 1 mL da solução padrão de FEN e 1 mL da solução padrão de SDS. Foi efetuado o procedimento padrão como descrito no item 2.5.3.1.

### **2.5.3.6 Teste de Enriquecimento**

A uma solução aquosa contendo um coquetel dos metais [30 µg de Co (II), 20 µg de Cu (II), 10 µg de Cd (II) e Ni (II) e 5 µg de Zn (II)], na faixa de concentração de (13-75) µg L<sup>-1</sup> foram adicionados 10 mL de solução tampão acetato, 4 mL de solução padrão de FEN e 4 mL de solução padrão de SDS. Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.3.1 sendo que os tempos de agitação avaliados foram 70 min e 55 min.

## **2.5.4 Processo de Extração Dinâmico**

### **2.5.4.1 Procedimento Padrão de Extração**

As colunas para a percolação da amostra foram preenchidas com a resina (massa variável, de acordo com o parâmetro estudado) e condicionadas com 50 mL de solução de condicionamento no pH adequado.

Em um béquer foi adicionada uma alíquota da solução padrão contendo o analito ou um coquetel dos analitos de interesse (5-300)  $\mu\text{g}$ , solução tampão de pH adequado ao trabalho, solução padrão de FEN ( $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), solução padrão de SDS ( $1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). A solução foi deixada em repouso por 30 min depois de homogeneizada. A solução final foi percolada através da coluna contendo a resina Amberlite XAD – 2, na vazão adequada ao trabalho. O par iônico formado entre o complexo metálico e o surfactante, retido na coluna, foi eluído com 10 mL de etanol na vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ . O procedimento seguinte efetuado com o eluato, antes da determinação dos metais de interesse por FAAS, foi o mesmo descrito no item 2.5.3.1.

### **2.5.4.2 Estudo da Variação de pH**

Soluções aquosas contendo um coquetel dos metais [Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)] tiveram seu pH ajustado ao valor desejado utilizando-se as soluções tampão descritas no item 2.3.4. Para valores de pH maiores que 7,0, antes da adição do tampão, foi adicionado à amostra 1 mL de solução de tartarato de amônio  $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ . Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1.

### **2.5.4.3 Estudo Relativo à Quantidade de Eluente**

À uma solução aquosa contendo um coquetel dos metais foram adicionados 2 mL de tampão acetato (pH=5,5), solução padrão de FEN (2 mL) e solução padrão de SDS (2 mL). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1 sendo que a partir de um volume inicial de eluente, de 3 mL, variou-se o volume deste de forma a se determinar o volume mínimo necessário para a eluição ser quantitativa.

### **2.5.4.4 Otimização do Processo de Extração**

A uma solução aquosa contendo o íon Cu (II) foram adicionados à solução tampão, a solução padrão de FEN e a solução padrão de SDS. Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1.

Os testes efetuados com vazão de  $35 \text{ mL min}^{-1}$  (dentro da faixa testada no item 3.3.3) foram feitos aplicando-se pressão no topo da coluna, utilizando ar comprimido, de forma a se ter uma vazão de percolação de  $(35 \pm 5) \text{ mL min}^{-1}$ .

## **2.5.5 Amostras**

### **2.5.5.1 Amostras de Refrigerante**

Foram analisadas três amostras de refrigerante. Uma delas contendo açúcar (limão); uma segunda contendo o corante caramelo (guaraná) e uma terceira sem corante e sem açúcar (limão *diet*). As amostras foram colocadas em um béquer de 1 L, contendo um agitador magnético e deixadas agitando por 6 h, à

temperatura ambiente, para desgaseificar. Em seguida foi efetuada a determinação de Cu (II), Cd (II) e Zn (II) em amostras enriquecidas e não enriquecidas. Nas amostras enriquecidas utilizou-se um coquetel dos metais de forma a se obter soluções na faixa de concentração entre 30 e 75  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd (II) e Cu (II) e entre 30 e 45  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Zn (II). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1.

### **2.5.5.2 Amostras de Água de Mar**

As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno previamente lavados com solução de  $\text{HNO}_3$  1,6 mol  $\text{L}^{-1}$  e água desionizada. No local da amostragem os frascos foram lavados 2 vezes com a água a ser amostrada. As amostras foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado (1 mL por litro de água). As amostras foram inicialmente filtradas em funil de buchner utilizando-se papel de filtro (faixa preta). Em seguida foram filtradas em membranas de celulose de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida foi efetuada a determinação de Cu (II), Ni (II), Cd (II) e Zn (II) em amostras dopadas e não dopadas. Nas amostras dopadas utilizou-se um coquetel dos metais de forma a se obter soluções na faixa de concentração de 25 à 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd (II), Cu (II) e Ni (II) e 13 à 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Zn (II). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1. Para cobalto a concentração utilizada nos trabalhos foi de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### **2.5.5.3 Amostras de Água Mineral**

Foram analisadas quatro amostras de água mineral de quatro localidades diferentes [Mogi das Cruzes (SP), Lindóia (SP), Carmo (RJ) e Itabirito (MG)]. As amostras foram transferidas para frascos de polietileno e, em seguida, foram efetuadas as determinações de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) em

amostras dopadas e não dopadas. Nas amostras dopadas utilizou-se um coquetel dos metais de forma a se obter soluções na faixa de concentração de 10 à 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd (II) e Zn (II) e de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu (II), Ni (II) e Co (II). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1.

#### **2.5.5.4 Amostras de Vinagre**

Foi efetuada análise de amostras de vinagre de álcool. As amostras foram transferidas para frascos de polietileno e, em seguida, foram efetuadas as determinações de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) em amostras dopadas e não dopadas. Nas amostras dopadas utilizou-se um coquetel dos metais de forma a se obter soluções de concentração de 13  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd (II) e Zn (II) e 27  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu (II), Ni (II) e Co (II). Foi efetuado o procedimento padrão de extração como descrito no item 2.5.4.1.

#### **2.5.5.5 Material Certificado [Trace Elements in Water 1643c (NIST)]**

Uma massa de 265,0 g do material certificado foi pesada em béquer de 600 mL. O pH foi ajustado em 3,0 pela adição de solução de NaOH 12 mol  $\text{L}^{-1}$ . Foram adicionados 3,5 mL de solução padrão de FEN e 3,5 mL de solução padrão de SDS. Foi efetuado o procedimento de extração padrão como no item 2.5.4.1.

### **2.5.5.6 Material de Referência [Aço-Liga IPT-97]**

Em um béquer de 150 mL foram pesados 0,1071 g da amostra. Foi efetuada mineralização da amostra utilizando-se solução de HCl (37%)/HNO<sub>3</sub> (65%) na relação de 3:1(v/v). A mistura foi aquecida em placa de aquecimento até a solução tornar-se límpida. A solução foi evaporada quase à secura e retomada para 25 mL com solução de HCl 7 mol L<sup>-1</sup>. A solução obtida foi extraída com 25 mL de metil-isobutil cetona para separação de ferro sob a forma de clorocomplexos [47]. A fase aquosa resultante foi evaporada quase à secura. A solução obtida foi levada para um volume de 1 L sendo esta solução acidificada com 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Para o processo de extração foram pesadas três amostras com 300,1; 300,1 e 300,0 g. Foi efetuado então o procedimento padrão de extração descrito no item 2.5.4.1.

## **CAPÍTULO 3**

---

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Estudos Exploratórios Utilizando o Sistema FEN/SDS - XAD-2

Foram efetuados experimentos para testar o sistema escolhido para a método de pré - concentração. Para tal foi utilizado o íon Cu (II), que apresenta elevada constante de estabilidade para o complexo com FEN ( $\log \beta_3 = 21,35$ ) [67]. Nestes testes foram utilizadas condições experimentais baseadas nos dados existentes na literatura [49].

A partir dos resultados obtidos (Tabela 3 -1), pode-se observar que nas condições trabalhadas a extração só foi efetiva quando se utilizou simultaneamente o reagente orgânico (FEN) e o surfactante aniônico (SDS) ou seja, quando foi possível a formação de pares iônicos entre o complexo carregado positivamente  $[\text{Cu}(\text{FEN})]^{2+}$  e o surfactante aniônico SDS. Teoricamente estes resultados são coerentes pois a espécie extraída é neutra e volumosa (par iônico) e a fase extratora é de natureza hidrofóbica (XAD - 2).

**Tabela 3-1 : Testes exploratórios para a extração de Cu (II) com o sistema FEN/SDS - XAD - 2.**

Amostra	Cu (II) ( $\mu\text{g}$ )	pH	FEN (mL)	SDS (mL)	Extração (%)
1	100	5,5	1	—	7,0
2	100	5,5	—	1	2,5
3	100	5,5	1	1	99,5

Condições: "Resina não alcoólica"; operação com processo estático; XAD - 2 = 300 mg (peso seco); 1 mL tampão acetato; 21 mL de água; tempo de agitação de 15 min; Eluente = 10 mL de etanol; Testes efetuados em duplicata.

## **3.2 Processo de Extração Estático**

Foi efetuado um estudo sistemático para os íons metálicos Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) onde foi feita a avaliação dos seguintes parâmetros:

- ◆ Variação do pH;
- ◆ Variação da concentração do surfactante SDS;
- ◆ Variação da concentração do reagente orgânico FEN;
- ◆ Pré-concentração.

Foi feita também a avaliação da cinética do processo de extração sendo que em tal estudo foi utilizado como elemento de referência o metal Cu (II).

### **3.2.1 Estudo da Variação de pH**

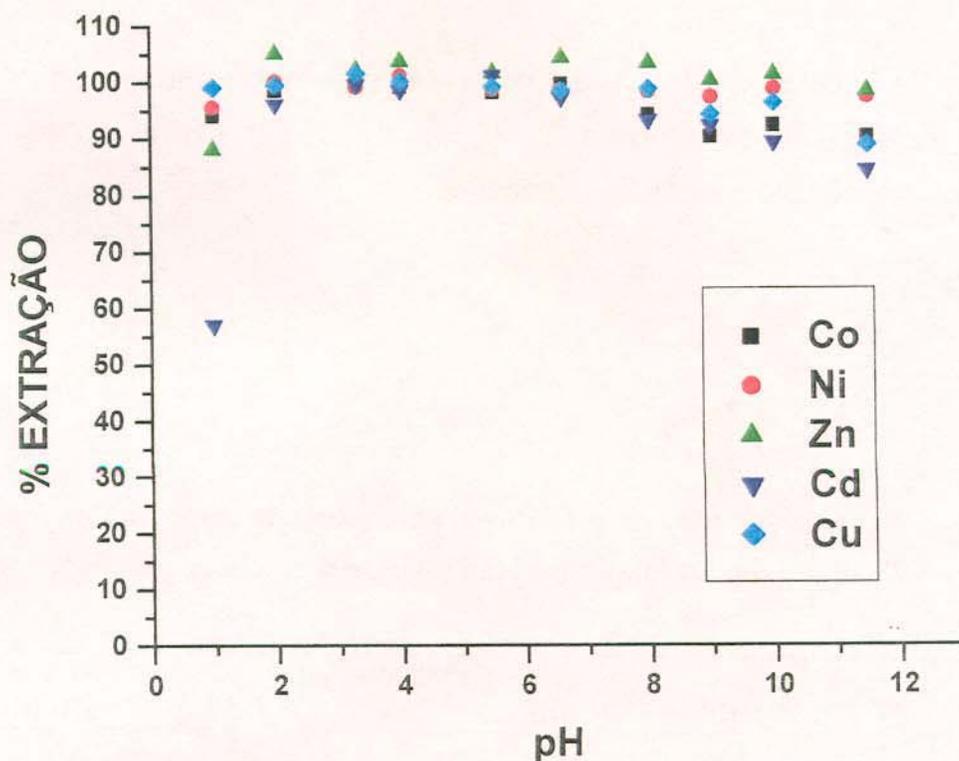
O pH da fase aquosa é um parâmetro relevante em procedimentos de extração. Como se pode observar na curva de distribuição das espécies existentes em uma solução aquosa contendo FEN e os metais estudados (Figura 1-12), tal distribuição é função do pH e, para alguns metais (Cd (II) e Zn (II)) existem valores de pH (< 3,0) onde estes não estão totalmente complexados com a FEN. Além disso, ligantes orgânicos como a FEN exibem um equilíbrio ácido - base onde existem valores de pH (< 3,0) em que parte do ligante encontra - se totalmente protonado (Figura 1 - 10).

Na Tabela 3-2 e Figura 3-1 pode -se observar o efeito da variação do pH sobre a eficiência da extração de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo estático utilizando "resina alcoólica".

**Tabela 3-2: Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo estático.**

pH	Extração (%)				
	Co (II)	Ni (II)	Zn (II)	Cd (II)	Cu (II)
1,0	94,0	95,5	88,0	57,0	99,0
2,0	98,5	100,0	105,0	96,0	99,5
3,3	100,0	99,0	102,0	99,5	101,5
4,0	99,0	101,0	103,5	98,4	100,0
5,5	98,0	98,5	101,5	101,0	99,0
6,6	99,5	98,5	104,0	97,0	98,3
8,0	94,0	98,0	103,0	93,0	98,5
9,0	90,0	97,0	100,0	92,0	94,0
10,0	92,0	98,5	101,0	89,0	96,0
11,5	90,0	97,0	98,0	84,0	88,7

Condições: "resina alcoólica"; Metais = 40 µg de cada metal em um coquetel; XAD - 2 = 320 mg (peso seco); 1 mL de tampão (variado de acordo com o valor de pH); 2 mL de FEN; 2 mL de SDS; 44 mL de água; tempo de agitação de 10 min; Eluente = 10 mL de etanol; Testes efetuados em duplicata.



**Figura 3-1:** Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo estático. Condições como na Tabela 3-2.

Ali *et al.* [49] testaram FEN para a extração de Cu (II), Co (II) e Cd (II) e citaram que a faixa ótima de pH foi entre 4 e 6 para Cu (II) e Co (II) e entre 5 e 6 para Cd (II). De uma forma geral as curvas de pH apresentam-se como gaussianas com máximo entre pH 5 e 6 que é a região de pH onde o percentual do ligante livre varia de (50 a 90) % (Figura 1-10) ou seja, nesta faixa de pH e trabalhando-se com excesso do ligante garante-se a presença de ligante livre suficiente para a extração de seus complexos com os metais. Em pH 3 (Figura 1-10) predomina a espécie monoprotonada do ligante que, pelo observado na literatura [49], não é capaz de formar um complexo com os diversos metais que apresente um percentual de extração de interesse analítico (> 95 %). A partir dos

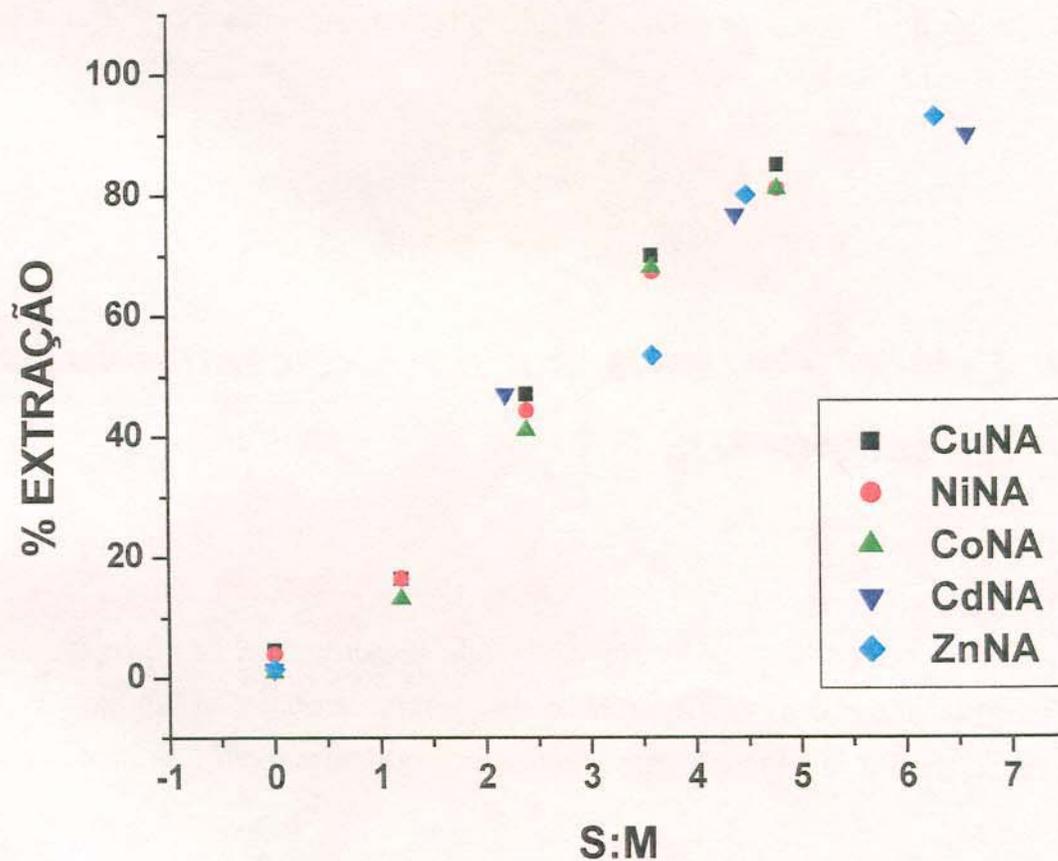
resultados obtidos neste trabalho observa-se que tal espécie quando associada a um surfactante aniônico é capaz de extrair eficientemente todos os metais estudados neste pH, de forma que o método desenvolvido estende a faixa útil de pH de trabalho.

Neste trabalho os resultados demonstraram que o maior percentual de extração foi obtido na faixa de pH de 3 a 6 . Os testes seguintes foram efetuados em pH 3,0; 5,0 e 5,5.

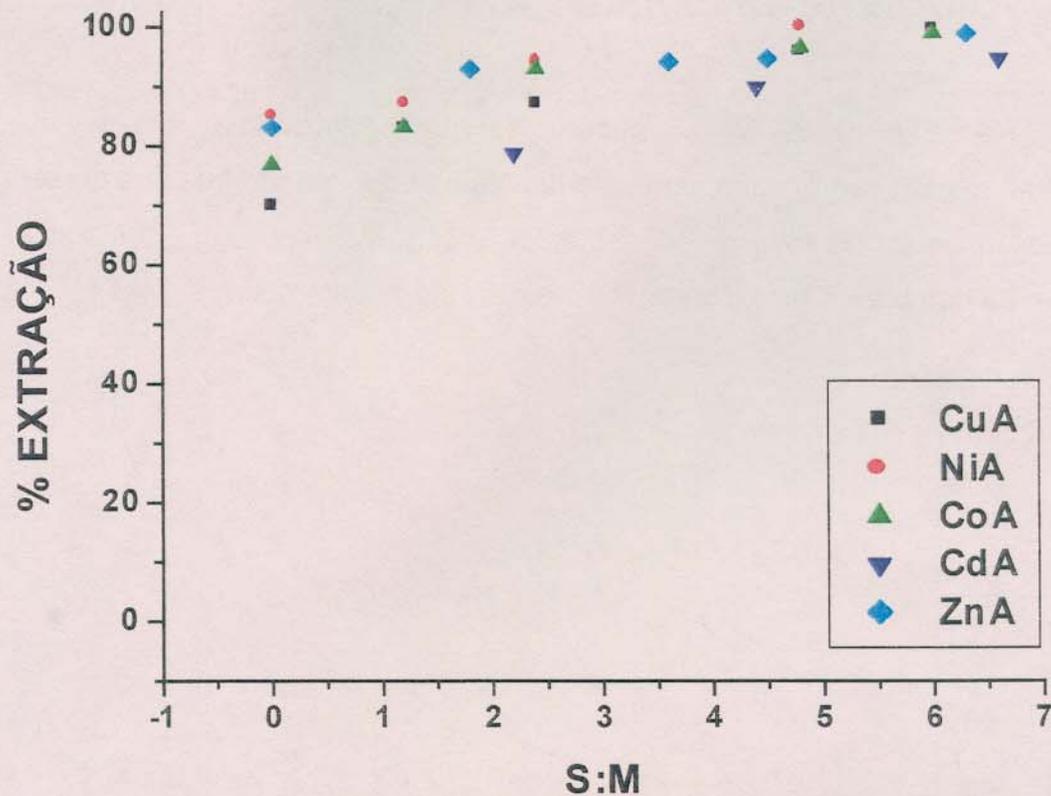
### **3.2.2 Estudo da Variação da Concentração do Surfactante SDS**

Pelo comportamento observado nas Figuras 3-2 e 3-3 pode-se claramente identificar o caráter hidrofílico da “resina alcoólica” e hidrofóbico da “resina não alcoólica” e é tão marcante a diferença que apresentam situações bem distintas.

Quando se varia a quantidade de surfactante (Figuras 3-2 e 3-3) ocorrem diferentes mecanismos de extração para as duas resinas. Na ausência de surfactante, apenas a “resina alcoólica” extrai a espécie metálica. Na ausência de surfactante e no pH trabalhado (pH=5,5) a espécie presente é o complexo entre o metal e a FEN carregado positivamente e solvatado pelas moléculas de água; tal espécie não tem afinidade pela “resina não alcoólica” (de caráter hidrofóbico) mas tem elevada afinidade pela “resina alcoólica” (de caráter hidrofílico).



**Figura 3-2:** Efeito da quantidade de SDS sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). NA = com “resina não alcoólica” (de caráter hidrofóbico). S=surfactante (SDS); M=metal; pH=5,5 (tampão acetato). Testes efetuados em duplicata.

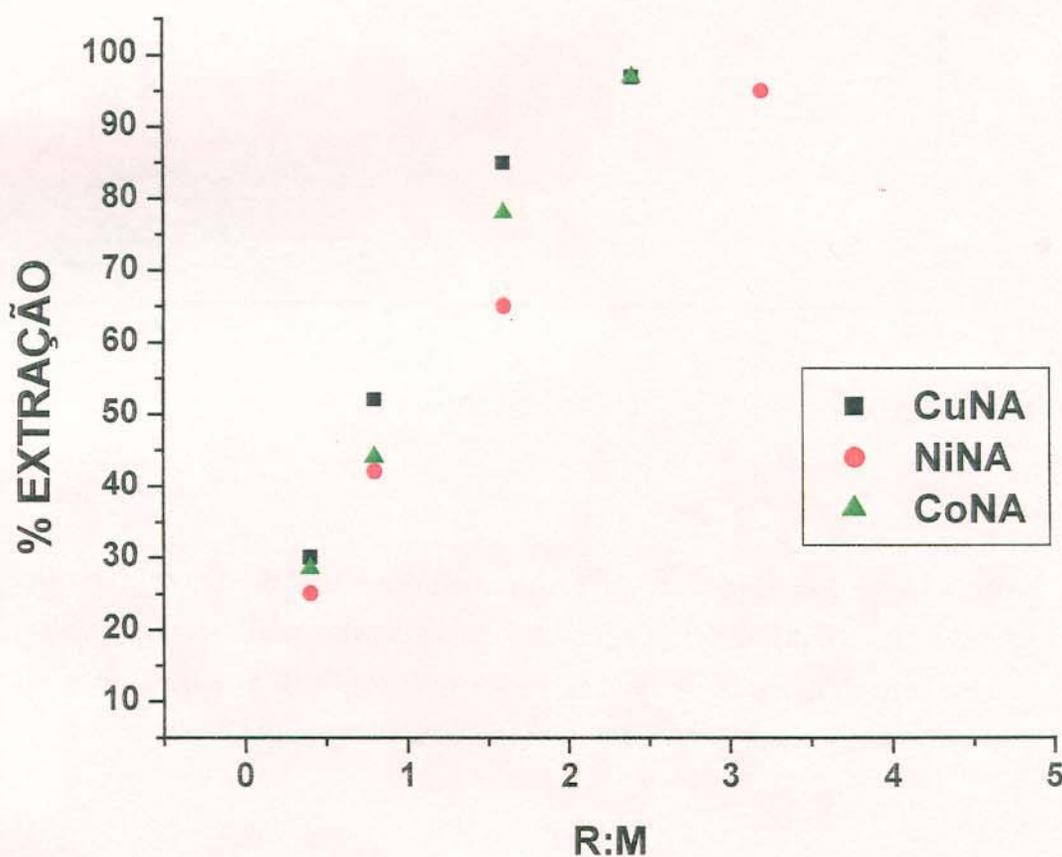


**Figura 3-3:** Efeito da quantidade de SDS sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). A = com “resina alcoólica”- 20% de fluido (de caráter hidrofílico). S=surfactante (SDS); M=metal; pH=5,5 (tampão acetato). Testes efetuados em duplicata.

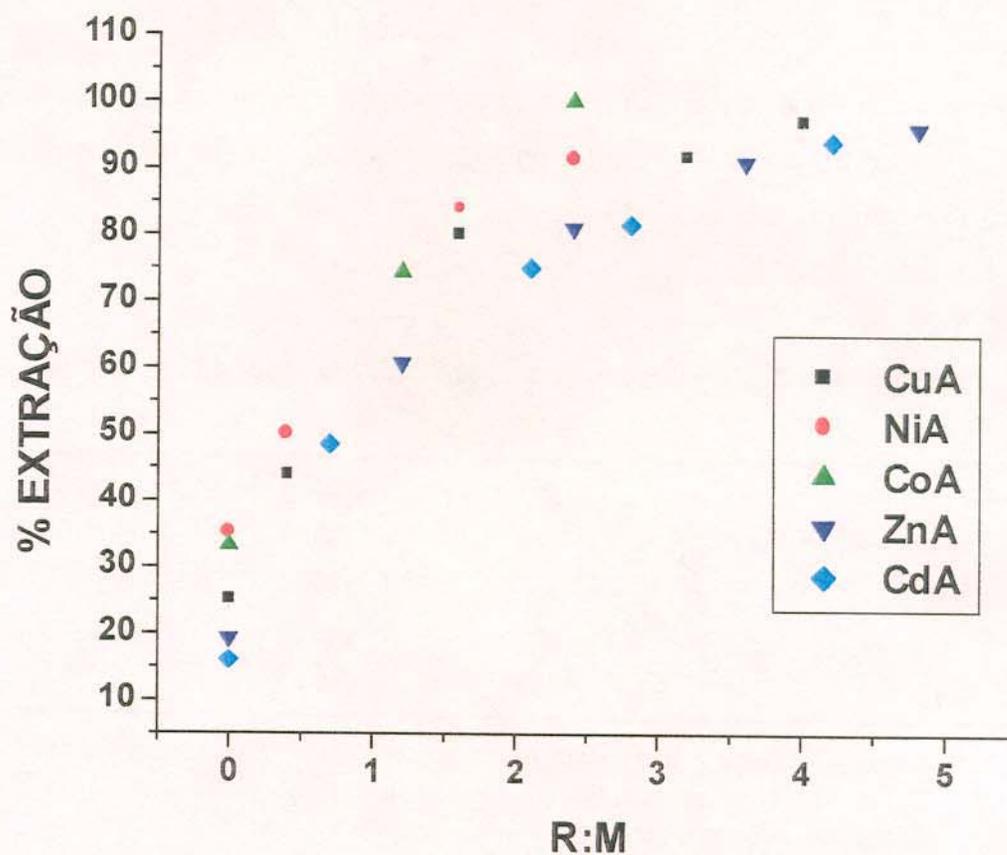
O surfactante tem um papel efetivo no processo, porém tal situação é melhor percebida em faixa de pH mais baixa (3-4). Na literatura [49], em pH (3-4) o processo utilizando apenas a FEN apresenta baixos percentuais de extração. Neste trabalho, nesta faixa de pH, o ligante monoprotonado forma um complexo com os metais estudados que só é efetivamente extraído na presença de surfactante, mesmo utilizando resina alcoólica (Figura 3-1).

### 3.2.3 Estudo da Variação da Concentração do Reagente Orgânico FEN

Nas Figuras 3-4 e 3-5 observa-se que na ausência de reagente o percentual de extração é baixo para as duas resinas, mostrando que sua presença no processo de extração é de fundamental importância ou seja, é essencial a formação de complexos da FEN com os metais para ambas resinas.



**Figura 3-4:** Efeito da quantidade de FEN sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). NA = com “resina não alcoólica” (de caráter hidrofóbico); R=Reagente (FEN); M=Metal; pH=5,5 (tampão acetato). Testes efetuados em duplicata.



**Figura 3-5:** Efeito da quantidade de FEN sobre o percentual de extração de Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) (individualmente). A = com “resina alcoólica” – 20% de fluido (de caráter hidrofílico). R=Reagente (FEN); M=Metal; pH=5,5 (tampão acetato). Testes efetuados em duplicata.

### 3.2.4 Cinética do Processo de Extração

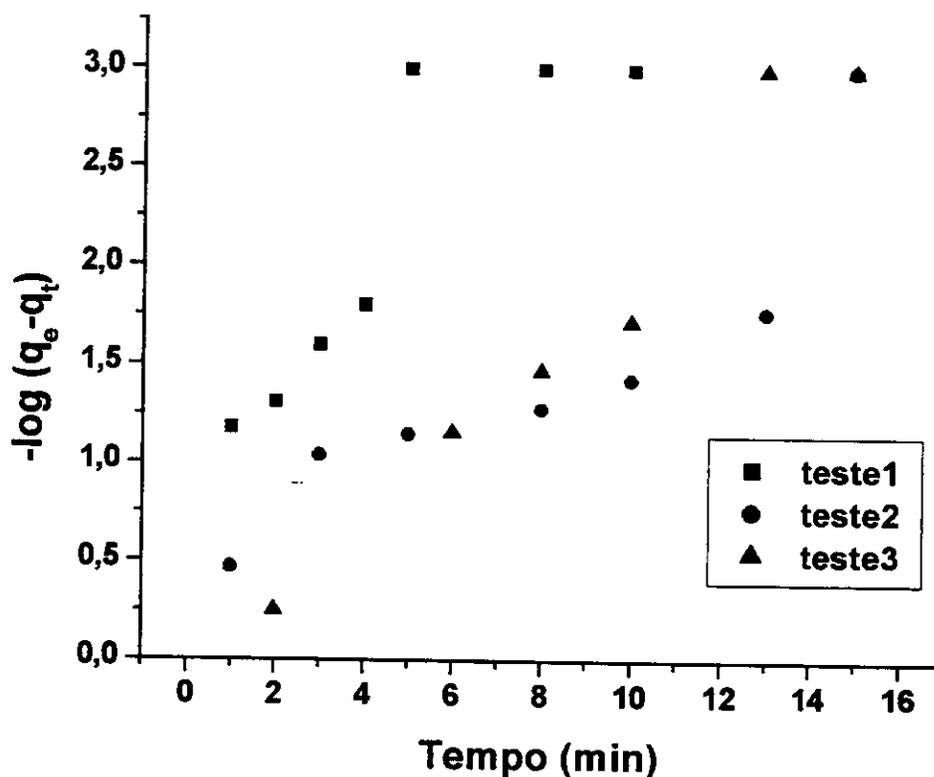
Para avaliar a cinética do processo de extração estático foi efetuado um estudo para o íon cobre onde os parâmetros avaliados foram razão de fase (v/m) e concentração do metal (Tabela 3-3 e Figura 3-4).

**Tabela 3-3: Programação dos testes cinéticos para Cu (II) e resultados obtidos.**

Teste	Massa Cu(II) ( $\mu\text{g}$ )	[Cu (II)] ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	v/m ( $\text{mL g}^{-1}$ )	Agitação (rpm)	$k_{ad}$ ( $10^{-2}$ ) ( $\text{min}^{-1}$ )
1	100	2	83	240	9,3
2	100	2	250	240	3,0
3	200	4	250	240	8,1

Condições: “resina alcoólica”; 1 mL de tampão acetato (pH = 5,5); 1 mL de FEN e 1 mL de SDS por 100  $\mu\text{g}$  de metal; volume total de 50 mL; Eluente = 10 mL de etanol; Testes efetuados em duplicata.

Na construção do gráfico (Figura 3-6), considerou-se  $q_e$  como a quantidade total adsorvida de forma que, para efeito comparativo, calculou-se a constante de velocidade de adsorção ( $k_{ad}$ ) sobre a primeira porção linear de cada curva.



**Figura 3-6:** Quantidade de Cu (II) adsorvida com o tempo, utilizando a Eq. (VIII) de Lagergren. Condições como na Tabela 3-3.

Como se pode observar na Figura 3-6 e Tabela 3-3, a velocidade de sorção foi mais elevada quando se utilizou menor razão de fase e para maior concentração do metal, sendo que tal situação é crítica com relação à velocidade.

Para a determinação dos metais de interesse em amostras onde estes estejam presentes ao nível de traço, será necessária a utilização de elevados volumes ( $\cong 0,5$  L) de forma a compatibilizar o limite de detecção almejado com o

utilizado na extração 1,5 g de resina isto representa uma razão de fase de  $\cong 333$  e para um sistema onde as concentrações podem ser da ordem de grandeza de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , tal situação indica que esta etapa poderá levar um tempo substancial e, além disso, só será efetiva se o sistema estudado possuir elevado coeficiente de distribuição como pode ser deduzido a partir do gráfico exibido na Figura 1-5.

Como a velocidade de extração é função da transferência de massa, a utilização de volumes substanciais 0,5 a 1 L de amostra será conseqüência de uma elevada eficiência nesta etapa. Como neste trabalho foi utilizada uma resina polimérica macroporosa, pode-se esperar para este processo de sorção um controle cinético por difusão de filme, de forma que, a utilização de agitação vigorosa deve favorecer a etapa de transferência de massa [61].

### **3.2.5 Teste de pré-Concentração**

Considerando-se as variáveis anteriormente estudadas, procederam-se aos testes para avaliar o potencial do sistema para pré-concentração. Os experimentos foram realizados com 30  $\mu\text{g}$  de cobalto, 20  $\mu\text{g}$  de cobre, 10  $\mu\text{g}$  de cádmio e de níquel e 5  $\mu\text{g}$  de zinco em um volume total de solução de 400 mL. Foram utilizados um total de 68  $\mu\text{moles}$  de SDS e 68  $\mu\text{moles}$  de FEN, de forma a garantir um excesso de reagente e surfactante em relação aos metais presentes na amostra. Foi utilizada agitação vigorosa [manual e intermitente (10/10min)].

Como se pode observar na Tabela 3-4 foram alcançadas recuperações quantitativas para amostras trabalhadas com razão de fase de 267 e 333 e concentrações dos analitos de (13-75)  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Tal fato dá indicação de que o sistema FEN/SDS – XAD-2 apresenta elevados coeficientes de distribuição (Figura 1-5) porém, tal situação não garante que a posição de equilíbrio seja

alcançada com rapidez. Nos experimentos cujos resultados estão mostrados na Tabela 3-6 foi utilizado tempo mínimo de 55 min. para alcançar extração quantitativa.

**Tabela 3-4: Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração utilizando processo estático.**

TESTES DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO			EXTRAÇÃO %				
TESTE	RESINA	TEMPO (min)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
1	NÃO ALCOÓLICA <sup>*1</sup>	70	98,9	98,7	— <sup>*3</sup>	100,5	97,5
2	ALCOÓLICA <sup>*2</sup>	55	98,5	98,9	100,0	103,0	110,1

Condições <sup>\*1</sup>1,5 g de XAD (peso seco); <sup>\*2</sup>1,2g de XAD (peso seco); 10 mL de tampão acetato (pH = 5,5); Eluente = 10 mL de etanol. Testes efetuados em duplicata.

<sup>\*3</sup>Não foi efetuada a medida.

### **3.3 Processo de Extração Dinâmico**

Com o intuito de se alcançar rapidez no procedimento de extração foi efetuada a avaliação dos parâmetros experimentais relacionados ao processo de extração dinâmico de forma a se ter opção para implementar o processo que se mostrar mais eficiente (estático ou dinâmico).

Foi efetuado um estudo sistemático para os metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) onde foi feita a avaliação dos seguintes parâmetros:

- ◆ Variação do pH;
- ◆ Volume de eluente;
- ◆ Capacidade da coluna (saturação e volume de fase aquosa);
- ◆ Principais interferentes.

Foi efetuada também a:

- ◆ Otimização multivariada do processo de extração (com avaliação dos parâmetros mais relevantes);
- ◆ Avaliação da cinética do processo de extração;
- ◆ Avaliação da quantidade do fluido residual presente na “resina alcoólica”.
- ◆ Reutilização da resina XAD - 2

Para estes quatro últimos itens o estudo foi efetuado utilizando-se como elemento de referência o metal Cu (II).

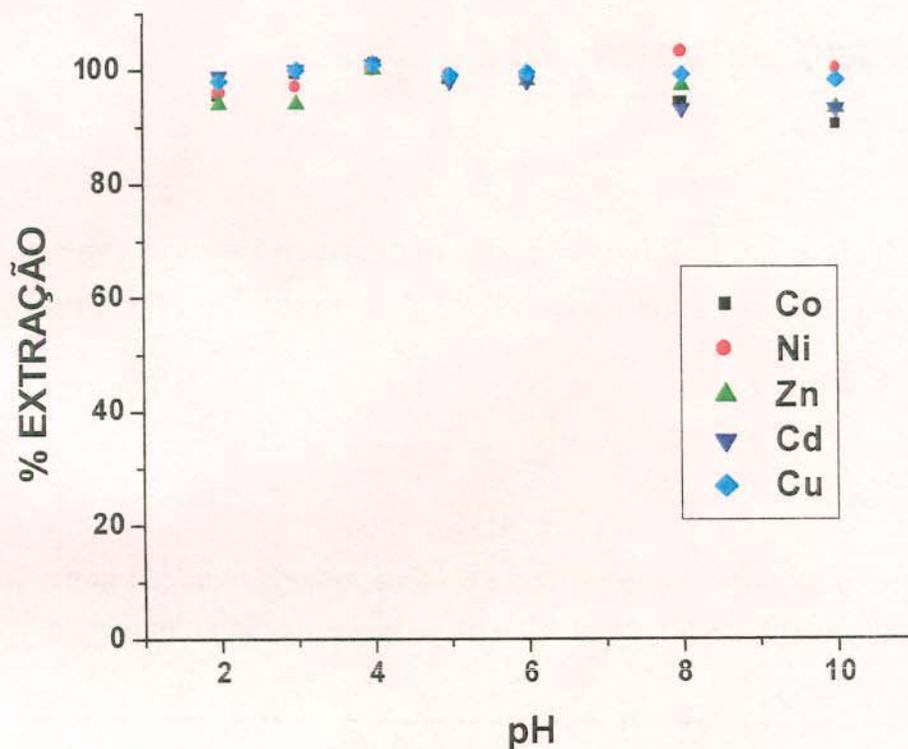
### 3.3.1 Estudo da Variação de pH

Na Tabela 3-5 e Figura 3-7 pode -se observar o efeito da variação do pH sobre a eficiência da extração de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo dinâmico.

**Tabela 3-5:** Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo dinâmico.

pH	Extração (%)				
	Co (II)	Ni (II)	Zn (II)	Cd (II)	Cu (II)
2,0	95,0	96,0	94,0	97,5	96,0
3,0	99,0	99,0	98,0	101,0	99,0
4,0	98,0	100,0	100,0	100,0	99,0
5,0	99,0	101,0	98,0	97,0	98,0
6,0	101,0	101,0	97,0	98,0	99,4
8,0	92,0	103,0	97,0	92,0	97,0
10,0	86,0	100,0	93,0	91,0	96,0

Condições: "resina alcoólica"; Metais = 40 µg de cada metal em um coquetel; XAD - 2 = 320 mg (peso seco); 2 mL de tampão (variado de acordo com o valor de pH); 2 mL de FEN ; 2 mL de SDS; 193 mL de água; vazão = 2,0 mL min<sup>-1</sup>. Testes efetuados em duplicata.



**Figura 3-7:** Efeito da variação do pH sobre o percentual de extração dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) para o processo dinâmico; Condições como na Tabela 3-5.

Como se pode observar, com relação ao pH, os dois processos (estático e dinâmico) têm comportamento semelhante com o maior percentual de extração sendo obtido na faixa de pH de 3 a 6. Os testes seguintes foram efetuados em pH 3,0; 5,0 e 5,5.

### 3.3.2 Estudo Relativo à Quantidade de Eluente

Considerando-se a natureza da espécie transferida para a fase sólida (par iônico neutro), desde o início dos trabalhos foi utilizado o solvente orgânico etanol para a sua eluição para a fase líquida.

Na Tabela 3-6 pode-se observar que 200 µg do conjunto de metais (40 µg em cada metal) retidos em 750 mg (peso seco) de resina XAD – 2 foram eluídos quantitativamente com 7 mL de etanol. Nos testes seguintes foram utilizados 10 mL de etanol na etapa de eluição.

**Tabela 3-6: Recuperação dos metais Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após eluição com etanol.**

Eluente (mL)	Extração (%)				
	Co (II)	Ni (II)	Zn (II)	Cd (II)	Cu (II)
4	96	92	98	99	95
5	98	96	100	100	97
6	98	98	99	101	100
7	99	100	102	100	99

Condições: “resina alcoólica” Metais = 40 µg de cada metal em um coquetel; XAD - 2 = 750 mg (peso seco); 2 mL de tampão acetato (pH=5,5); 2 mL de FEN; 2 mL de SDS; 193 mL de água; vazão de eluição = 0,7 mL min<sup>-1</sup>; Testes efetuados em duplicata.

### 3.3.3 Otimização do Processo de Extração

Métodos estatísticos tais como planejamento fatorial e análise de superfície de resposta têm sido utilizados para o planejamento e otimização de experimentos devido às suas capacidades para extrair informações relevantes relativas ao sistema estudado utilizando-se um número mínimo de experimentos [11; 12].

Para o processo de extração dinâmico havia interesse em se avaliar variáveis críticas como vazão de percolação da amostra, vazão do eluente, massa de sorvente e massa de metal percolado. A seleção de variáveis foi efetuada utilizando-se um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . A Tabela 3-7 apresenta as variáveis estudadas e os níveis trabalhados. A Tabela 3-8 apresenta os resultados obtidos para os 8 testes efetuados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .

**Tabela 3-7: Variáveis e níveis estudados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .**

Variáveis	(-) <sup>*4</sup>	(+) <sup>*5</sup>
1- Massa <sup>*1</sup> de XAD-2 <sup>*2</sup> (mg)	70	140
2- Massa <sup>*3</sup> de Cu <sup>2+</sup> (µg)	100	200
3- Vazão de percolação da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	1	4
4- Vazão de eluição (mL min <sup>-1</sup> )	0,7	1,5
*1 peso seco; *2 XAD-2 com 30% de fluido; *3 [Cu] = 1 µg mL <sup>-1</sup> ; *4 nível baixo; *5 nível alto.		

**Tabela 3-8: Resultados obtidos como percentual de extração para o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .**

TESTE*	VARIÁVEIS				RESPOSTA
	1	2	3	4	
1	-	-	-	-	81,0
2	+	-	-	+	101,5
3	-	+	-	+	79,5
4	+	+	-	-	100,0
5	-	-	+	+	60,0
6	+	-	+	-	73,0
7	-	+	+	-	58,5
8	+	-	+	+	75,5

\* Testes efetuados em duplicata

Para se avaliar a importância de cada variável e das possíveis interações entre estas, foram calculados os valores dos efeitos (Apêndice D) bem como a variância ( $s^2$ ) destes. Os resultados podem ser observados na Tabela 3-9.

**Tabela 3-9: Valores para efeito principal e de interação entre duas variáveis.**

Efeito Principal	Interação de duas variáveis
(1) = 17,8	(12) = 1,0
(2) = -0,5	(13) = -2,75
(3) = -23,7	(14) = 1,0
(4) = 1,0	(23) = 1,0
	(24) = -2,75
	(34) = 1,0

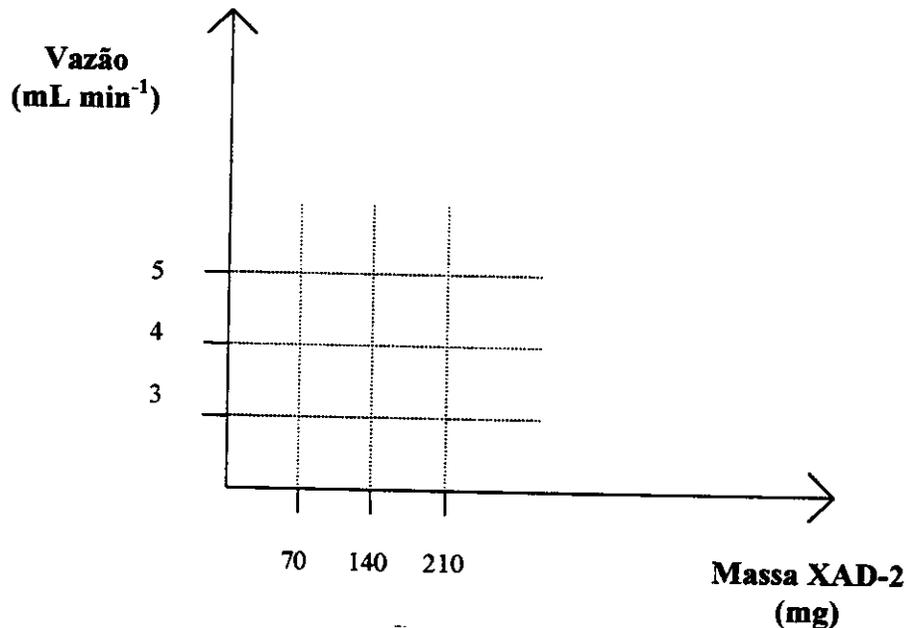
Variância =  $s^2 = 1,5$ ; erro padrão =  $\sqrt{s^2} = 1,225$ .

Efeito mínimo =  $t \cdot s$  onde  $t$  ( $t$  de Student) tem 8 graus de liberdade (8 experimentos em duplicata).

Obteve-se então: Efeito mínimo =  $2,306 \times 1,225 = 2,82$  (95% de confiança).

Considerou-se, portanto, que as variáveis que têm influência decisiva no processo são a massa de XAD-2 utilizada e a vazão de percolação da amostra. Não foi observado efeito relevante para as interações de duas variáveis. Tal resultado é coerente na medida em que a massa de sorvente e vazão de percolação estão relacionadas com o tempo de contato para processos dinâmicos (item 1.1.4.2 Cinética).

Pelos resultados exibidos na Tabela 3-8 observa-se que já se tinha uma região com percentual de extração máximo (100 %), porém, tal percentual foi obtido com vazões baixas ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ). Com o intuito de se alcançar rapidez de forma a poder percolar elevados volumes de amostra, procedeu-se à otimização do processo. As variáveis escolhidas para a otimização foram massa de sorvente e vazão de percolação da amostra. Na otimização do processo foi efetuado um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central de forma a correr 3 níveis de cada variável (Figura 3-8). A Tabela 3-10 mostra a matriz de planejamento e os resultados obtidos.



**Figura 3-8:** Planejamento Fatorial de 2 níveis com ponto central.

**Tabela 3-10:** Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central.

Teste	Massa XAD-2 (mg)	Vazão Amostra (mL min <sup>-1</sup> )	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Extração (%)
1	70	3	-1	-1	66
2	210	3	+1	-1	100
3	70	5	-1	+1	54
4	210	5	+1	+1	92
5	140	4	0	0	75
6	140	4	0	0	71
7	140	4	0	0	77
8	140	4	0	0	74

$X_1$  e  $X_2$  representam os valores das variáveis codificadas pelas as Eqs. (XII) e (XIII).

$$x_1 = \left( \frac{m - 140}{70} \right) \quad (\text{XII})$$

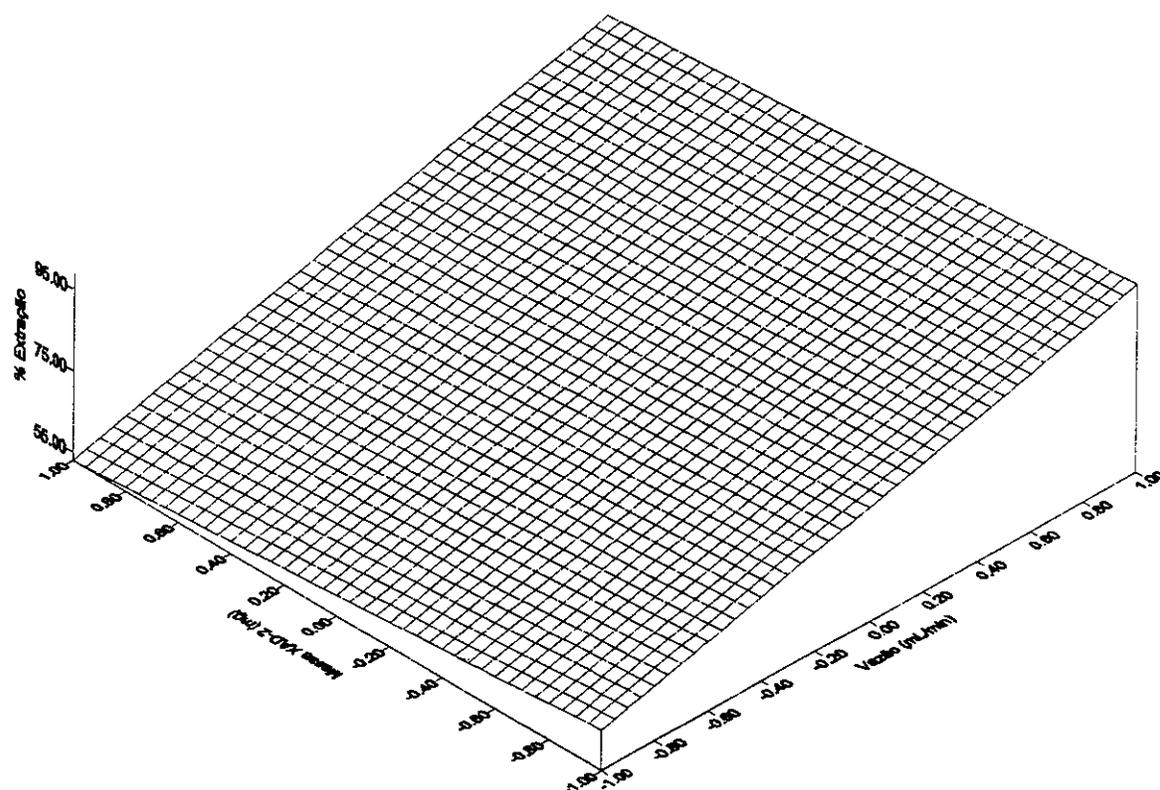
$$x_2 = \left( \frac{V - 4}{1} \right) \quad (\text{XIII})$$

Com os resultados obtidos e o emprego da modelagem matemática utilizando-se o programa MODREG [113] foi determinada a superfície de resposta para este sistema (Figura 3-9). A resposta mais adequada foi um ajuste de primeiro grau, como o plano descrito pela Eq. (XIV).

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (\text{XIV})$$

onde  $b_0 = 76,125$ ;  $b_1 = 18$ ;  $b_2 = -5$

A partir dos quatro ensaios repetidos no ponto central, calculou-se uma estimativa da variância das observações sendo possível então obter o valor da variância de cada parâmetro do vetor  $b$  e portanto seu erro padrão [APÊNDICE D], onde  $s_0 = 0,884$ ;  $s_1 = 1,25$  e  $s_2 = 1,25$ . O valor relativamente pequeno dos erros indica que o modelo linear é significativo e adequado.



**Figura 3-9: Superfície de Resposta.**

Utilizando-se a Eq. (XIV) foi calculada a massa de XAD-2 necessária para se alcançar extração quantitativa utilizando-se vazões de 4 e 40 mL min<sup>-1</sup>; os valores calculados foram 235 e 935 mg (peso seco) de XAD-2 respectivamente. Foram realizados testes para todos os metais de interesse [Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II) e Zn (II)] utilizando-se as condições obtidas a partir da otimização do processo feita para o metal Cu (II). A Tabela 3-11 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 3-11:** Teste de extração líquido-sólido com massa de XAD-2 calculada a partir da Eq. (XIV).

Teste	XAD-2 <sup>*1</sup> (mg)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Metal (µg)					pH	Extração (%)
			Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Cd(II)	Zn(II)		
1 <sup>*2</sup>	235 <sup>*4</sup>	3,7 ± 0,1	100	100	100	100	100	5	> 98
2 <sup>*3</sup>	935 <sup>*4</sup>	35 ± 5	20	20	20	10	10	3	> 98

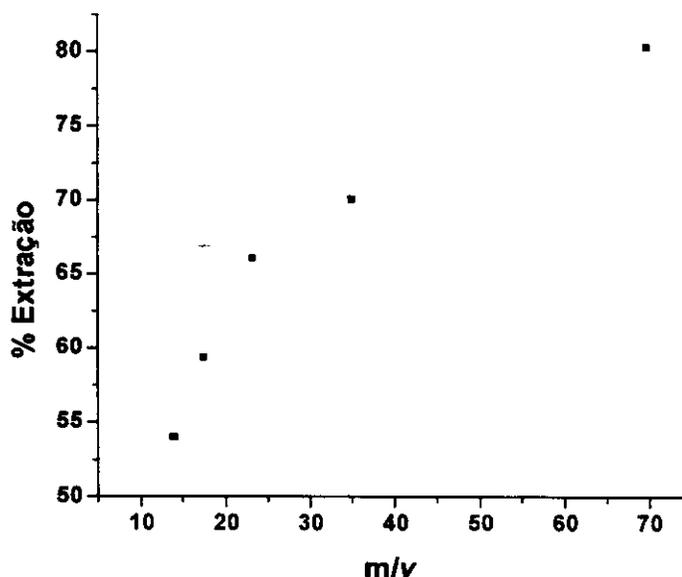
Condições: “resina alcoólica” <sup>\*1</sup> = XAD-2 30% de fluido; <sup>\*2</sup> = Metais estudados separadamente com concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> e, para cádmio, 0,4 mg L<sup>-1</sup>. (pH = 5,0 (Tampão acetato)); <sup>\*3</sup> = Metais estudados como um coquetel com concentração de 26,6 e 13,3 µg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0 (tampão KCl/HCl); <sup>\*4</sup> peso seco. Testes efetuados em duplicata.

A otimização do processo de extração líquido-sólido foi efetuada em pH 5, para o elemento cobre e com vazão de percolação máxima de 5 mL min<sup>-1</sup>. Para o teste 2 descrito na Tabela 3-10 foi utilizado pH 3, utilizando-se os elementos Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II) e Zn (II) e vazão de percolação de 35 mL min<sup>-1</sup> de forma que, a otimização mostrou-se robusta com relação a estes parâmetros.

Com relação à vazão em especial é interessante ressaltar que trabalhos publicados na literatura [7, 19], efetuando extração líquido-sólido fora de linha, com o reagente orgânico suportado sobre a fase sólida, utilizam vazões da ordem de até 2,5 mL min<sup>-1</sup>. A utilização de vazões tão elevadas quanto 30 a 35 mL min<sup>-1</sup> no trabalho aqui descrito, indica que existe forte interação da espécie extraída (par iônico) com o sorvente, além de um maior grau de liberdade para a sorção. A sorção de metais por complexação com um reagente suportado sobre uma fase sólida requer orientação adequada e tempo de contato suficiente para ocorrer a formação do complexo.

### 3.3.4 Cinética do Processo de Extração

A partir dos experimentos, para a otimização do processo de extração dinâmico, efetuados no item 3.3.3 construiu-se o gráfico de percentual de extração com relação ao fator tempo ( $m/v$ ) (Figura 3-10) de forma a se poder observar o efeito desta variável sobre a cinética para o processo dinâmico.



**Figura 3-10:** Variação do percentual de extração com relação ao fator tempo ( $m/v$ ) para massa de XAD-2 de 70 mg (peso seco).

Na Figura 3-10 pode-se observar que o percentual de extração cresce para maiores valores de  $m/v$  e a velocidade de sorção instantânea (item 1.1.4.2 Cinética), dada pela tangente à curva, é maior quando são utilizadas vazões mais elevadas (menores valores de  $m/v$ ). Os resultados são coerentes; valores elevados de  $m/v$  correspondem a maior tempo de contato levando como conseqüência a maiores percentuais de extração. Para vazões mais elevadas (menores valores de  $m/v$ ) tem-se maior velocidade de sorção o que era de se

esperar já que está sendo utilizada uma resina macroporosa onde espera-se velocidade de sorção controlada por difusão de filme. Vazões elevadas diminuem o filme líquido que envolve a partícula e, como consequência, elevam a velocidade de sorção [33, 59].

### 3.3.4 1 Avaliação da Altura do Leito de Material Sorvente

Na utilização de colunas com diferentes diâmetros internos tem-se como consequência leitos de diferentes alturas para a mesma massa de sorvente. Tal situação tem influência no fluxo [53] de amostra (vazão por unidade de área).

Na Tabela 3-12 pode-se observar o efeito de diferentes alturas do leito de sorvente sobre a sorção de Cu (II).

**Tabela 3-12:** Percentual de extração de Cu (II) com diferentes alturas do leito do sorvente.

Altura (mm)	Extração Cu (II) (%)
25 <sup>*1</sup>	93
50 <sup>*2</sup>	100

Condições: "resina alcoólica", XAD - 2 = 230 mg (peso seco), 250 µg Cu (II) (1mg L<sup>-1</sup>), pH = 5,0 (tampão acetato), 2,5 mL FEN, 2,5 mL SDS; vazão = 3,8 ± 0,1 mL min<sup>-1</sup>, <sup>\*1</sup> diâmetro interno da coluna de 4 mm; <sup>\*2</sup> diâmetro interno da coluna de 5,5 mm. Testes efetuados em duplicata.

Como podemos observar ocorre uma queda no percentual de sorção quando a altura do leito diminui o que é coerente pois é reflexo de um menor número de sítios ativos expostos, com relação à mesma carga de amostra.

### 3.3.5 Estudo Relativo à Quantidade de Fluido Residual na “Resina Alcoólica”

Após o pré-tratamento dado à resina XAD – 2 (item 2.5.1) foi obtido um material denominado “resina alcoólica”, o qual retém em sua estrutura, após secagem em estufa, um fluido líquido. O percentual de tal fluido na resina é variável e é função do tempo em que esta permanece na estufa na etapa de secagem. Com a resina Amberlite XAD – 2, contendo diferentes percentuais de fluido, foram efetuados testes relativos à sorção dos pares iônicos, utilizando-se as condições de trabalho otimizadas. Desta forma, foi possível avaliar a influência deste fluido residual com relação à eficiência da resina.

Na Tabela 3 – 13 pode-se observar o efeito da variação da quantidade de fluido residual na resina XAD – 2 com relação à sorção de Cu (II).

**Tabela 3-13: Percentual de extração de Cu (II) com a resina XAD – 2 contendo diferentes percentuais de fluido.**

XAD – 2 /Fluido (%)	Extração (%) /Cu (II)
15	61,0
20	98,5
26	99,8
31	99,0

Condições: “resina alcoólica”, XAD – 2 = 240 mg (peso seco), 250 µg Cu (II) (1mg L<sup>-1</sup>), pH = 5,0 (tampão acetato), 2,5 mL FEN, 2,5 mL SDS, vazão = 3,8 mL min<sup>-1</sup> Testes efetuados em duplicata.

Como pode ser observado na Tabela 3 -13, uma quantidade percentual de fluido residual menor que 20 % (m/m) não é capaz de imprimir à resina um caráter hidrofílico suficiente para se alcançar extrações quantitativas nas condições trabalhadas.

### **3.3.6 Capacidade da Coluna**

Na avaliação da capacidade da coluna (para uma massa fixa de sorvente) dois critérios são de extrema importância:

- ◆ Volume da fase aquosa passível de percolação;
- ◆ Quantidade de soluto que é possível ser retido.

#### **3.3.6 1 Estudo do Efeito do Volume de Fase Aquosa**

O volume de solução utilizado apresenta-se como uma variável crítica para processos dinâmicos. Tal fato é consequência do arraste dos íons metálicos pela própria solução (lixiviação) onde a interação física entre a espécie sorvida e a fase aquosa se contrapõe à interação desta espécie com o sítio ativo da fase sólida.

Como o fator de pré-concentração está relacionado com o volume inicial da solução a ser analisada e o volume final da solução de trabalho, a lixiviação pode ser um fator limitante com relação ao fator de enriquecimento alcançado.

Soluções de até 750 mL de água contendo 100 µg de Cu (II) e Cd (II) (testes efetuados separadamente) e de até 500 mL de água contendo 100 µg de Ni (II), Co (II) e Zn (II) (testes efetuados separadamente) foram utilizadas neste estudo, e em todos os testes realizados comprovou-se a não existência de lixiviação, de forma que para o sistema estudado FEN/SDS – XAD – 2 o volume de fase aquosa percolado nas colunas não é um parâmetro crítico. Como

consequência este sistema pode levar à obtenção de elevados fatores de pré-concentração já que, como visto na etapa de otimização do processo (item 3.3.3), o sistema permite a utilização de vazões elevadas.

Na Tabela 3 – 14 pode-se observar o efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Cu (II) e de Cd (II). Na Tabela 3 – 15 pode-se observar o efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Co (II), Ni (II) e Zn (II).

**Tabela 3-14: Efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Cu (II) e Cd (II).**

Volume da fase aquosa (mL)	Cu (II) $\mu\text{g mL}^{-1}$	Extração Cu(II) (%)	Cd (II) $\mu\text{g mL}^{-1}$	Extração Cd(II) (%)
100	1,00	> 98	1,00	92*
250	0,40	> 98	0,40	> 98
500	0,20	> 98	0,20	> 98
750	0,13	> 98	0,13	> 98

Condições: "resina alcoólica", XAD-2 = 230 mg (peso seco); diâmetro interno da coluna de 3mm; altura do leito de 55 mm.; vazão de percolação de  $(3,7 \pm 0,1)$  mL  $\text{min}^{-1}$ ; metais estudados separadamente (100  $\mu\text{g}$ ); pH = 5,0 (tampão acetato); testes efetuados em duplicata, \* teste efetuado em quadruplicata.

**Tabela 3-15: Efeito da variação do volume da fase aquosa com relação à extração de Co (II), Ni (II) e Zn (II).**

Volume da fase aquosa (mL)	Co (II) $\mu\text{g mL}^{-1}$	Extração Co(II) (%)	Ni (II) $\mu\text{g mL}^{-1}$	Extração Ni(II) (%)	Zn (II) $\mu\text{g mL}^{-1}$	Extração Zn(II) (%)
100	1,00	> 98	1,00	> 98	1,00	> 98
250	0,40	> 98	0,40	> 98	0,40	> 98
500	0,20	> 98	0,20	> 98	0,20	> 98

Condições: "resina alcoólica", XAD-2 = 230 mg (peso seco); diâmetro interno da coluna de 3mm; altura do leito de 55 mm.; vazão de percolação de  $(3,7 \pm 0,1)$  mL  $\text{min}^{-1}$ ; metais estudados separadamente (100  $\mu\text{g}$ ); pH = 5,0 (tampão acetato); testes efetuados em duplicata.

O fato de não ocorrer lixiviação para nenhum dos elementos estudados mesmo com volumes tão elevados como 750 mL reflete a forte interação existente entre as espécies sorvidas (pares iônicos neutros) e o sorvente utilizado (uma resina não iônica de PST/DVB).

O cádmio apesar de, como os demais metais, não sofrer lixiviação, apresenta um comportamento distinto desses. Para esse metal a retenção só é quantitativa quando o mesmo encontra-se em concentração menor que  $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Uma possibilidade para tal comportamento seria a formação de micelas induzida pela presença de um contra-íon [Cd (II)] semelhante em tamanho ao pertencente ao surfactante [Na (I)]. Como pode ser observado na Tabela 3 -16 [114], Cd (II) e Na (I) apresentam raios iônicos semelhantes e bem distintos dos demais metais estudados [Cu (II), Ni (II), Co (II) e Zn (II)]. Ainda é citado na literatura [74] que operações de extração envolvendo pares iônicos ocorrem na região pré-micelar (quando o íon associado é o de um surfactante). De qualquer forma, nas condições trabalhadas, tal fato não é relevante pois nas amostras não sintéticas estudadas, o cádmio encontra-se em baixas concentrações.

**Tabela 3-16: Raio Iônico em Angstrons [114].**

ION	Raio Iônico ( $\text{Å}$ )
Na (I)	0,98
Cd(II)	1,03
Ni (II)	0,68
Zn (II)	0,69
Cu (II)	0,72
Co (II)	0,82

### 3.3.6 2 Determinação da Capacidade da Coluna

A capacidade de saturação (*breakthrough*) também é uma variável crítica para processos dinâmicos e está relacionada com a cinética envolvida na sorção do analito de forma que condições utilizadas no trabalho, como por exemplo a vazão, podem alterar significativamente tal capacidade.

Soluções contendo os íons metálicos Cu (II), Ni (II), Co (II) e Zn (II), na concentração de  $1\mu\text{g mL}^{-1}$  e Cd (II) na concentração de  $0,4\mu\text{g mL}^{-1}$  (testes efetuados separadamente) foram utilizadas neste estudo. Foi determinada então a capacidade da coluna para tais metais nas condições de trabalho pré-determinadas (item 2.5.4.1).

**Tabela 3-17:** Capacidade da coluna com relação à extração de Cu (II) Ni (II); Co (II) e Zn (II).

Volume da fase aquosa (mL)	Cu (II) retido (%)	Ni (II) retido (%)	Co (II) retido (%)	Zn (II) retido (%)
100	> 98	> 98	> 98	> 98
150	> 98	> 98	> 98	> 98
200	> 98	> 98	> 98	> 98
250	> 98	> 98	> 98	97
270	96	93	95	91
300	91	— *	— *	— *

Condições: "resina alcoólica", XAD-2 = 230 mg (peso seco); diâmetro interno da coluna de 3 mm; altura do leito de 55 mm.; vazão de percolação de  $(3,7 \pm 0,1)\text{ mL min}^{-1}$ ;  $[\text{Cu}] = [\text{Ni}] = [\text{Co}] = [\text{Zn}] = 1\mu\text{g mL}^{-1}$ ; metais estudados separadamente; pH = 5,0 (tampão acetato); testes efetuados em duplicata.

\* Não foi efetuada a medida .

Na Tabela 3 – 17 pode-se observar o efeito da variação da quantidade de metal retido na coluna com relação à extração de Cu (II), Ni (II); Co (II) e Zn (II). Na Tabela 3 – 18 pode-se observar o efeito da variação da quantidade de metal retido na coluna com relação à extração de Cd (II).

**Tabela 3-18: Capacidade da coluna com relação à extração de Cd (II).**

Volume da fase aquosa (mL)	Cd (II) retido (%)
250	> 98
500	> 98
550	96

Condições: "resina alcoólica", XAD-2 = 230 mg (peso seco); diâmetro interno da coluna de 3mm; altura do leito de 55 mm.; vazão de percolação de  $(3,7 \pm 0,1)$  mL min<sup>-1</sup>; [Cd] = 0,4 µg mL<sup>-1</sup>; pH = 5,0 (tampão acetato). Testes efetuados em duplicata.

Os resultados obtidos apresentados nas Tabelas 3-17 e 3-18 demonstram que nas condições de trabalho utilizadas, a coluna apresentou capacidade máxima de retenção de aproximadamente 1,1 mg de metal por grama de sorvente para os elementos Cu (II); Co (II); Ni (II) e Zn (II) e de aproximadamente 0,87 mg por grama de sorvente para o elemento Cd (II).

### **3.3.7 Re-utilização da Resina**

A possibilidade de reutilização de materiais poliméricos como as resinas de PST/DVB constitui-se numa vantagem do ponto de vista do custo de análise. Dessa forma foram efetuados testes de reutilização com a resina XAD -2. Para tal este material após sua utilização recebia um tratamento semelhante ao dado à resina virgem (item 2.5.2) antes de ser novamente usado.

Os experimentos para testar a viabilidade de reutilização da resina foram efetuados em condições experimentais definidas no transcórrer deste trabalho (item 2.5.4.1). Os resultados obtidos, trabalhando-se com 100 µg de Cu (II) demonstraram a possibilidade de recuperar e reutilizar tal material por pelo menos 6 vezes sem perda na eficiência de sorção do polímero para o elemento Cu (II) (> 98% de extração) estando este sob a forma de par iônico de seu complexo com a FEN e SDS.

Os resultados obtidos trabalhando-se com 80 µg de um coquetel dos metais estudados [20 µg de Cu (II), Ni (II), Co (II) e 10 µg de Cd (II) e Zn (II)] demonstraram a possibilidade de recuperar e reutilizar tal resina por pelo menos 3 vezes sem perda na eficiência de sorção do polímero para tais elementos (> 98 % de extração) estando estes sob a forma de seus pares iônicos de seus complexos com a FEN e SDS.

Foram feitas medidas por fluorescência de raios X de energia dispersiva (Apêndice E) das resinas Amberlite XAD - 2 recuperada e virgem e, para ambas não foi detectado sinal para os metais estudados, evidenciando a eficiência do tratamento de recuperação dado à resina (item 2.5.2).

### 3.3.8 Teste de pré-Concentração

Considerando-se as variáveis anteriormente estudadas para o sistema, procederam-se aos testes para avaliar o potencial desses para pré-concentração. Foram preparadas amostras sintéticas dos metais de interesse. Para os testes 1 e 2 utilizou-se água desionizada como solvente. No teste 3 utilizou-se água salina de forma a se poder avaliar o comportamento do sistema na presença de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos em concentrações com ordem de grandeza de  $10^3$  vezes maior que a dos metais estudados [Cu (II), Ni (II), Co (II) Cd (II) e Zn (II)]. Os testes 1 e 2 foram realizados com 30  $\mu\text{g}$  de cobalto [ $75 \mu\text{g L}^{-1}$ ]; 20  $\mu\text{g}$  de cobre [ $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ]; 10  $\mu\text{g}$  de cádmio e de níquel [ $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ] e 5  $\mu\text{g}$  de zinco [ $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ] em um volume total de 400 mL. O teste 3 foi realizado com 5  $\mu\text{g}$  de cobre, cobalto e zinco [ $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ], 7,5  $\mu\text{g}$  de níquel, [ $30 \mu\text{g L}^{-1}$ ] e 2,5  $\mu\text{g}$  de cádmio [ $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ] em 250 mL de água contendo 7,5 mg de cálcio, 2,3 mg de magnésio, 3 mg de sódio, 4,5 mg de cloreto e 18 mg de nitrato.

**Tabela 3-19: Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração utilizando processo dinâmico.**

Teste	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Extração (%)				
		Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
1	$2,0 \pm 0,1$	99,5	99	99,2	99	101
2	$4,5 \pm 0,1$	100,0	98,5	97	97,5	99,9
3	$3,8 \pm 0,1$	102	105	108	103	105

Condições: "resina alcoólica", XAD – 2 = 1,2 g (peso seco); 10 mL de tampão acetato (pH = 5,5); Eluente = 10 mL de etanol. Testes efetuados em duplicata.

Como pode ser observado na Tabela 3 – 19, utilizando-se processo de extração dinâmico, foi possível extrair quantitativamente os metais estudados em

Como pode ser observado na Tabela 3 – 19, utilizando-se processo de extração dinâmico, foi possível extrair quantitativamente os metais estudados em concentrações tão baixas quanto  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  mesmo em amostras contendo sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos (teste 3).

### **3.3.9 Principais Interferentes**

A técnica instrumental utilizada (FAAS) para a quantificação dos metais estudados é pouco sensível à interferência interelementar, de forma que a influência dos potenciais elementos interferentes existentes nas amostras alvo para as determinações é restrita à etapa de extração. A ação de tais elementos seria principalmente relativo ao consumo do reagente (FEN) e à diminuição da capacidade de retenção da coluna já que poderia haver uma competição pelos sítios ativos do sorvente (XAD – 2), entre os pares iônicos dos metais estudados e os pares iônicos relativos aos interferentes.

Foram selecionados como principais interferentes os elementos ferro, manganês e alumínio, os quais formam complexos com a FEN [64] e são ao mesmo tempo elementos encontrados em abundância na natureza. O método desenvolvido foi aplicado em amostras de águas naturais, vinagre e refrigerantes. A literatura [115] registra a presença de cobre, zinco, manganês e ferro em vinagres comerciais brasileiros. Para o vinagre de vinho branco a proporção máxima de ferro relativo a cobre e zinco é de 4:1 e 5:1, respectivamente, e a proporção máxima de manganês relativo a cobre e zinco é de 9:1 e 13:1, respectivamente. Em água de mar [116], pode-se ter presente os elementos ferro e manganês nas concentrações de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ . A proporção de ferro relativo a cobre, níquel, cobalto, cádmio e zinco é de 4:1; 1,6:1; 80:1; 80:1 e 1,6:1, respectivamente, e a de manganês é de 2:1; 1:1; 40:1; 40:1 e 1:1, respectivamente.

Os testes para interferência foram efetuados utilizando-se 20 µg do metal de interesse (Cu (II); Ni (II); Co (II); Cd (II) e Zn (II) – estudados separadamente) e foi acrescentado à solução os elementos Fe (II); Mn (II) e Al (III) individualmente, nas proporções de 1:1, 1:3 e 1:4 (m/m).

Nas Tabelas 3 – 20; 3 – 21 e 3 -22 pode-se observar o efeito que a variação da quantidade dos potenciais interferentes (ferro, manganês e alumínio) tem sobre a retenção dos metais de interesse na coluna contendo o sorvente XAD - 2.

**Tabela 3-20: Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Fe (II).**

Massa de Fe (II) (µg)	Extração (%)				
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
20	>98	>98	>98	>98	>98
60	>98	>98	96	>98	>98
80	>98	>98	>98	>98	>98

Condições: XAD-2 = 230 mg (peso seco), metais estudados separadamente com concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup> [pH = 5,0 (Tampão acetato)], 1 mL FEN, 1 mL SDS. Testes efetuados em duplicata.

**Tabela 3-21: Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Mn (II).**

Massa de Mn (II) (µg)	Extração (%)				
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
20	>98	>98	>98	>98	>98
40	>98	>98	>98	>98	>98
80	>98	>98	>98	96	97

Condições: XAD-2 = 230 mg (peso seco), metais estudados separadamente com concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup> [pH = 5,0 (Tampão acetato)], 1 mL FEN, 1 mL SDS. Testes efetuados em duplicata.

**Tabela 3-22:** Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) após pré-concentração na presença de Al (III).

Massa de Al (III) ( $\mu\text{g}$ )	Extração (%)				
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
20	>98	>98	>98	>98	>98
40	>98	>98	>98	>98	>98
80	>98	>98	>98	96	96

Condições: XAD-2 = 230 mg (peso seco), metais estudados separadamente com concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  [pH = 5,0 (Tampão acetato)], 1 mL FEN, 1 mL SDS. Testes efetuados em duplicata.

Os resultados obtidos apresentados nas Tabelas 3 -20; 3 -21 e 3 -22, indicam que na presença de excesso de reagente e surfactante e, utilizando-se sorvente capaz de reter todos os pares iônicos formados, não ocorre interferência por parte de ferro, manganês e alumínio na relação em massa de até 1:4.

Foi efetuado também um teste para interferência utilizando-se um coquetel dos metais (10  $\mu\text{g}$  de cada metal), [Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)], na presença de ferro, manganês e alumínio (individualmente, 500  $\mu\text{g}$  de cada metal), na relação em massa de 1:50. Esta proporção se aproxima das relações máximas esperadas destes interferentes para as amostras estudadas. Os resultados obtidos são exibidos na Tabela 3 -23 e observa-se que os elementos que têm as menores constantes de estabilidade com FEN [Cd (II) e Zn (II)] são os mais afetados pela presença dos interferentes, tendo seu percentual de extração apresentado uma queda substancial [23 % para Cd (II) e 30 % para Zn (II)].

**Tabela 3-23:** Recuperação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) (como um coquetel) após pré-concentração na presença de Fe (II), Mn (II) e Al (III) individualmente. Relação de 1:50 (m/m)

Interferente	Extração (%)				
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
Ferro	93	>98	>98	23	30
Manganês	>98	>98	>98	97	98
Alumínio	>98	>98	>98	95	94

Condições: XAD-2 = 460 mg (peso seco), metais estudados como um coquetel com concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  (pH = 5,0 (Tampão acetato)), 1 mL FEN, 1 mL SDS. Testes efetuados em duplicata.

Pelo observado não é esperado neste método ter-se problemas com interferentes na medida em que se utilizar um excesso de reagente e de surfactante. Para matrizes ricas em ferro, por exemplo, recomenda-se separar tal elemento [46] antes da determinação dos metais de interesse pelo método proposto (item 3.4.6).

### 3.3.10 – Limites de Detecção e de Quantificação do Método.

Os limites de detecção e de quantificação do método (Tabela 3 -24) foram obtidos fazendo-se 20 medidas dos ensaios em branco, utilizando-se 600 mL de amostra e efetuando os cálculos segundo a recomendação da IUPAC [117].

Tabela 3 -24: Valores de limites de detecção<sup>\*1</sup> e de quantificação<sup>\*2</sup> obtidos após procedimento utilizando o método proposto.

Metal	LD <sup>*3</sup> µg L <sup>-1</sup>	LD <sup>*4</sup> µg L <sup>-1</sup>	LQ <sup>*3</sup> µg L <sup>-1</sup>	LQ <sup>*4</sup> µg L <sup>-1</sup>
Cobre	9,8	3,9	32,0	12,8
Níquel	16,8	6,7	56,0	22,4
Cobalto	13,0	5,2	43,3	17,4
Cádmio	4,0	1,6	13,3	5,3
Zinco	2,1	0,8	7,0	2,8

\*1 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração e pelo fator de enriquecimento. \*2 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração e pelo fator de enriquecimento. \*3 Fator de enriquecimento de 40 vezes; \*4 Fator de enriquecimento de 100 vezes.

**Tabela 3 -25: Valores de limites de detecção <sup>\*1</sup> e de quantificação <sup>\*2</sup> obtidos após procedimento utilizando o método proposto e vazões de aspiração otimizadas (Apêndice C).**

<b>Metal</b>	<b>LD µg L<sup>-1</sup></b>	<b>LQ µg L<sup>-1</sup></b>
Cobre	7,4	24,3
Níquel	10,6	35,4
Cobalto	11,6	38,6
Cádmio	4,0	13,3
Zinco	2,1	7,0

<sup>\*1</sup> 3 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração e pelo fator de enriquecimento. <sup>\*2</sup> 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração e pelo fator de enriquecimento. Fator de Enriquecimento de 40 vezes.

## 3.4 APLICAÇÕES

O método desenvolvido foi avaliado efetuando-se a determinação dos metais de interesse [Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II)] em amostras de água de mar, refrigerantes, água mineral e vinagre. Em tais amostras esses metais encontram-se presentes em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e, nesse nível de concentração, torna-se difícil a determinação direta por FAAS.

Em todas as amostras foi efetuada a dopagem dos elementos de interesse de forma a podermos avaliar possíveis interferências relacionadas às diferentes matrizes estudadas com relação ao método desenvolvido.

### **3.4.1 Determinação de Cu (II), Cd (II) e Zn (II) em Refrigerantes**

Refrigerantes carbonatados são consumidos regularmente pela população brasileira, de forma que a determinação do teor de metais nessas bebidas torna-se relevante pois, mesmo quando essenciais, tais metais devem respeitar limites baixos de concentração. Na falta de uma norma que estabeleça valores para refrigerantes usou-se, para efeito de comparação, os mesmos recomendados para água potável ( $< 3 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cd);  $< 1000 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cu) e  $< 5 \text{mg L}^{-1}$  (Zn)) [81]. Amostras de refrigerante de diferentes sabores foram submetidas ao método de pré-concentração desenvolvido. Foi feita a adição de padrões (dopagem) e foi efetuada a determinação de Cu (II), Cd (II) e Zn (II). Os valores recuperados estão apresentados na Tabela 3-26. Observa-se nesses resultados uma recuperação quantitativa dos padrões adicionados.

Tabela 3-26: Determinação de Cu (II); Zn (II) e Cd (II) em Refrigerantes

Amostra	Massa Metal Adicionado ( $\mu\text{g}$ ) (concentração)			Massa de Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )			Recuperação (%)		
	Cu (II)	Zn (II)	Cd(II)	Cu (II)	Zn (II)	Cd(II)	Cu (II)	Zn (II)	Cd(II)
1	0	0	0	$2,7 \pm 0,1^*$	$1,3 \pm 0,1^*$	ND	-	-	-
	30 ( $75 \mu\text{g L}^{-1}$ )	18 ( $45 \mu\text{g L}^{-1}$ )	30 ( $75 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$32,6 \pm 0,9$	$19,6 \pm 0,7$	$31,0 \pm 0,7$	99	109	103
2	0	0	0	$2,1 \pm 0,2^*$	$1,9 \pm 0,1^*$	ND	-	-	-
	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$13,9 \pm 0,6$	$14,7 \pm 0,8$	$13,0 \pm 0,6$	98	106	108
3	0	0	0	$2,4 \pm 0,2^*$	$7,2 \pm 0,4^*$	ND	-	-	-
	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	12 ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$15,1 \pm 0,5$	$20,5 \pm 0,7$	$13,2 \pm 0,2$	106	110	106

Amostra 1 – Limão Diet; Amostra 2 – Guaraná Diet; Amostra 3 - Limão. Determinações feitas em triplicata. Volume de trabalho de 400 mL para amostra dopada e 600 mL para amostra não dopada. pH = 5,5 (tampão acetato). Vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ . \* resultados reportados para 400 mL. ND = Não detectado

### 3.4.2 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II) e Ni (II) em Água de Mar

Amostras de água de mar costeira, coletadas a aproximadamente (7-10) m da orla, em São Paulo (Martim de Sá) e Rio de Janeiro (Flamengo; Copacabana; Leme; Pitangueiras e Ribeira) foram submetidas ao método de pré-concentração proposto. As amostras foram filtradas, acidificadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado ( $1 \text{ mL L}^{-1}$ ) e estocadas sob refrigeração. Foi feita a adição de padrões (dopagem) e foi efetuada a determinação de Cu (II), Ni (II); Cd (II) e Zn (II). Os valores recuperados são apresentados na Tabela 3 -27 e 3 -28. Observam-se nesses resultados uma recuperação quantitativa dos padrões adicionados.

Tabela 3-27: Determinação de Cu (II) e Ni (II) em água de mar

Amostras	Massa Metal Adicionado ( $\mu\text{g}$ ) (concentração)		Massa Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )		Recuperação (%)	
	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)
		0	0	ND	ND	
Flamengo <sup>*1</sup>	20	10			102	98
	(50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(25 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	20,4 $\pm$ 0,6	9,8 $\pm$ 0,5		
Copacabana <sup>*1</sup>	0	0	ND	ND	105	99
	20	10	21,0 $\pm$ 0,1	9,9 $\pm$ 0,4		
Martim de Sá <sup>*1</sup>	0	0	ND	ND	104	108
	20	10	20,8 $\pm$ 0,3	10,8 $\pm$ 0,7		
Pitangueiras <sup>*2</sup>	0	0	ND	ND	104	98
	20	20	20,8 $\pm$ 0,8	19,6 $\pm$ 0,9		
Ribeira <sup>*2</sup>	0	0	ND	ND	108	100
	20	20	21,5 $\pm$ 1	20,0 $\pm$ 0,8		
	(50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )				

Determinações feitas em triplicata. Volume de 400 mL para amostra dopada e 600 mL para amostra não dopada. <sup>\*1</sup> pH = 5,5 (tampão acetato); <sup>\*2</sup> pH = 3,0 (ajuste com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>. ND = Não detectado.

Tabela 3-28: Determinação de Cd (II) e Zn (II) em água de mar

Amostras	Massa Metal Adicionado		Massa Metal Recuperado		Recuperação	
	(µg)		(µg)		(%)	
	Cd(II)	Zn (II)	Cd(II)	Zn (II)	Cd(II)	Zn(II)
Flamengo <sup>*1</sup>	0	0	ND	ND		
	10	5	9,9 ± 0,4	5,1 ± 0,3	99	102
	(25 µg L <sup>-1</sup> )	(12,5 µg L <sup>-1</sup> )				
Copacabana <sup>*1</sup>	0	0	ND	ND		
	10	5	9,9 ± 0,3	5,3 ± 0,4	99	106
	(25 µg L <sup>-1</sup> )	(12,5 µg L <sup>-1</sup> )				
Martim de Sá <sup>*1</sup>	0	0	ND	3,8 ± 0,4		
	10	5	10,0 ± 0,3	8,7 ± 0,4	100	98
	(25 µg L <sup>-1</sup> )	(12,5 µg L <sup>-1</sup> )				
Pitangueiras <sup>*2</sup>	0	0	ND	4,1 ± 0,5		
	20	10	20,3 ± 0,2	14 ± 0,4	102	99
	(50 µg L <sup>-1</sup> )	(25 µg L <sup>-1</sup> )				
Ribeira <sup>*2</sup>	0	0	ND	4,7 ± 0,4		
	20	10	20,0 ± 0,2	14,5 ± 0,4	100	98
	(50 µg L <sup>-1</sup> )	(25 µg L <sup>-1</sup> )				

Determinações feitas em triplicata. Volume de 400 mL para amostra dopada e 600 mL para amostra não dopada (Valores registrados referentes a 400 mL). <sup>\*1</sup>pH = 5,5 (tampão acetato). <sup>\*2</sup> pH = 3,0 (ajuste com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>. ND = Não detectado.

### 3.4.2.1 Determinação de Co (II) em água de mar

O elemento cobalto apresentou um comportamento distinto dos demais metais. Sua recuperação nas amostras de água de mar das praias de Pitangueiras, Ribeira e Leme (Rio de Janeiro) não foi quantitativa (Tabela 3 -29).

Considerou-se inicialmente que tal elemento poderia estar complexando com alguma substância orgânica presente na água de mar que pudesse interferir no processo. Como o método desenvolvido suporta a utilização de pH tão baixo quanto pH 3,0 e, como a maioria dos ligantes são sensíveis à mudanças de pH,

efetuamos as medidas para cobalto, nestas águas, neste pH. Não foi observada nenhuma melhoria com relação à recuperação do cobalto em pH 3,0.

Considerou-se, então, a possibilidade da presença de Co (III) nesta matriz pois, na presença de FEN, a oxidação de Co (II) por oxidantes como por exemplo Fe (III) é favorável [118]. Foram efetuados testes de forma a garantir a presença do elemento cobalto, sob a forma da espécie de número de oxidação mais baixo (Co (II)). Para tal utilizou-se ácido ascórbico como substância redutora já que, há indicação na literatura de sua utilização como redutor para a conversão de Fe (III) à Fe (II) [119], que é similar à conversão de Co (III) para Co(II). Existem fortes evidências de que nestas amostras de água de mar, na presença de FEN, possa estar ocorrendo equilíbrio entre as espécies Co (II) e Co (III) na medida em que ao se efetuar o método de pré-concentração proposto na presença de ácido ascórbico, a recuperação deste elemento passou a ser quantitativa [Tabela 3-29].

**Tabela 3-29: Determinação de Co (II) em água de mar**

Amostras	Massa Cobalto Adicionado ( $\mu\text{g}$ ) (concentração)	Massa Cobalto Recuperado ( $\mu\text{g}$ )	Recuperação (%)
Leme	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	15,5 $\pm$ 0,8 <sup>*1</sup>	78
	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	21,3 $\pm$ 0,5 <sup>*2</sup>	107
Pitangueiras	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16,3 $\pm$ 0,7 <sup>*1</sup>	82
	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	21,0 $\pm$ 0,4 <sup>*2</sup>	105
Ribeira	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16,8 $\pm$ 0,7 <sup>*1</sup>	84
	20 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	21,8 $\pm$ 0,5 <sup>*2</sup>	109

Determinações feitas em triplicata. Volume de 400 mL (amostra dopada) pH = 3,0 (ajuste com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>. <sup>\*1</sup> sem ácido ascórbico (pH = 5,0 – tampão acetato); <sup>\*2</sup> com ácido ascórbico (pH = 3,0 – ajuste com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>)

Supôs-se, então, que o complexo de Co (III) com a FEN poderia ter dificuldades ou com relação à sorção sobre o XAD - 2 ou com relação à dessorção.

Como o Co (III) possui maior carga que o Co (II), seu complexo com a FEN poderia estar formando um par iônico com SDS, mais volumoso. Tal espécie poderia ter uma interação mais forte com o sorvente de forma a ter sua dessorção dificultada com relação aos pares iônicos normalmente formados, com os outros metais estudados de número de oxidação (II).

Uma segunda alternativa seria dificuldades relativas à sorção do par iônico do complexo formado entre a FEN e Co (III) com SDS. Tal possibilidade é viável pois os complexos formados entre Co (II) e o ligante são do tipo  $[\text{CoL}_3]^{2+}$  (pode-se ter também complexos com apenas um ou dois ligantes). Os complexos de Co (III) são do tipo  $[\text{CoL}_2\text{X}_2]^+$  onde X pode ser cloreto, nitrito, brometo e hidróxido; ou da forma  $[\text{CoL}_2\text{Y}]^+$  onde Y pode ser carbonato, malonato e oxalato e  $[\text{CoL}_2\text{Z}_2]^{3+}$  onde Z pode ser água ou amônia [120]. No caso da água de mar onde se tem elevado teor de anions como por exemplo cloreto, pode estar presente a espécie  $[\text{CoL}_2\text{X}_2]^+$ . Os cloretos com elevado número de elétrons em seus orbitais e carga líquida negativa, podem impedir a aproximação da parte polar (sulfato) do surfactante aniônico e impedir a formação do par iônico. Dessa forma a sorção deste elemento estaria prejudicada relativa aos demais elementos estudados, de número de oxidação (II).

Para testar tais hipóteses, o procedimento proposto foi aplicado à amostra de água de mar da praia da Ribeira (RJ) dopada com 100 µg de cobalto, sem a utilização de ácido ascórbico. Após a eluição da resina com etanol, o sorvente foi seco em estufa (95 °C). Dessa forma foi possível determinar cobalto no eluato por FAAS, no sorvente por FRX (Apêndice E) e na água mãe por GFAAS (Apêndice F). Os resultados são apresentados na Tabela 3-30.

**Tabela 3-30: Determinação de Cobalto em água de mar**

Amostra	Massa Cobalto Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Massa Cobalto Eluído ( $\mu\text{g}$ )	Massa Cobalto no sorvente ( $\mu\text{g}$ )	Massa Cobalto na Água Mãe ( $\mu\text{g}$ )
Ribeira	100	85	ND	10

Determinações feitas em triplicata para um volume de 800 mL. pH=3,0 (ajustado com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>); vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>. LD para cobalto por GFAAS (matriz água de mar) = 3  $\mu\text{g L}^{-1}$ . LD para cobalto por XRF (matriz XAD -2) = 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ . ND=não detectado

Os resultados obtidos demonstram que a hipótese de problemas relativos à dessorção dos pares iônicos não procede pois não foi observada a presença do metal no sorvente. Dessa forma, as dificuldades encontradas nesta matriz não estão relacionadas à etapa de eluição e sim à etapa de sorção.

### **3.4.3 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) e Ni (II) em Água Mineral**

Água mineral é consumida regularmente pela população brasileira e, como nos refrigerantes, a determinação do teor de metais torna-se relevante. Encontram-se na literatura trabalhos dedicados exclusivamente a esta matriz [121] na determinação de Cu (II) em águas minerais da Galícia, tendo o teor deste elemento em tais amostras variado de (8,0 a 25)  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Neste trabalho amostras de água mineral de diferentes procedências foram submetidas ao método de pré-concentração desenvolvido. Foram simuladas águas com adição de 20  $\mu\text{g}$  de cobre, de forma a se ter um teor de cobre semelhante ao encontrado nas águas minerais da Galícia. Tal quantidade foi estendida aos demais metais [(Cd (II),

Zn (II), Co (II) e Ni (II)]. Foi feita a adição de padrões (dopagem) e foi efetuada a determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II). Os resultados de valores recuperados são apresentados na Tabela 3-31 e 3 -32. Observa-se nesses resultados uma completa recuperação dos padrões adicionados. Observa-se também que nestas amostras, ao contrário das águas minerais da Galícia, não foi detectada a presença de Cu (II) o que pode ser função do tipo de solo existente em cada localidade.

Tabela 3-31: Determinação de Cu (II) e Ni (II) em Água Mineral

Amostras	Massa Metal Adicionado ( $\mu\text{g}$ ) (concentração)		Massa Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )		Recuperação (%)	
	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)
1 (cristal)	0	0	ND	ND		
	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$19,5 \pm 0,6$	$20,5 \pm 0,5$	98	103
2 (genuína)	0	0	ND	ND		
	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$19,1 \pm 0,4$	$20,0 \pm 0,8$	96	100
3 (Rio)	0	0	ND	ND		
	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$19,1 \pm 0,4$	$19,5 \pm 0,6$	96	98
4 (MG)	0	0	ND	ND		
	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	20 ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ )	$21,8 \pm 0,3$	$19,4 \pm 0,7$	109	98

Determinações feitas em triplicata para um volume de 1L; pH = 5,0 (ajuste com HCl  $4 \text{ mol L}^{-1}$ ); vazão de  $(35 \pm 5) \text{ mL min}^{-1}$ . ND = Não detectado

Tabela 3-32: Determinação de Co (II); Cd (II) e Zn (II) em Água Mineral

Amostra	Massa Metal adicionado			Massa de Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )			Recuperação (%)		
	( $\mu\text{g}$ )			Co (II)	Zn (II)	Cd(II)	Co (II)	Zn (II)	Cd(II)
	(concentração)								
1	0	0	0	ND	41,5 $\pm$ 0,8	ND	98	110	100
	20	10	10	19,5 $\pm$ 0,2	52,5 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,1			
	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
2	0	0	0	ND	1,5 $\pm$ 0,2	ND	102	110	98
	20	10	10	20,3 $\pm$ 0,1	12,5 $\pm$ 0,4	9,8 $\pm$ 0,1			
	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
3	0	0	0	ND	1,0 $\pm$ 0,3	ND	97	113	101
	20	10	20	19,3 $\pm$ 0,4	12,3 $\pm$ 0,2	20,2 $\pm$ 0,1			
	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
4	0	0	0	ND	ND	ND	96	105	101
	20	10	20	19,2 $\pm$ 0,3	10,5 $\pm$ 0,2	20,2 $\pm$ 0,1			
	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(10 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(20 $\mu\text{g L}^{-1}$ )						

Condições como na Tabela 3-30

### 3.4.4 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) e Ni (II) em Vinagre

Vinagre é consumido regularmente pela população brasileira. No Brasil o vinagre é elaborado principalmente a partir do álcool de cana de açúcar e do vinho [115]. A legislação brasileira estabelece parâmetros apenas para os teores de acidez, extrato seco reduzido, álcool, cinzas, cloretos e sulfatos [115]. Amostras de vinagre de álcool foram submetidas ao método de pré-concentração desenvolvido de forma a podermos avaliar o potencial do método para tal matriz já que esta é constituída de um meio acético o qual é propício para o método proposto. Foi feita a adição de padrões (dopagem) e foi efetuada a determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II). Os resultados de valores recuperados são apresentados nas Tabelas 3-33 e 3-34. Observam-se nestes resultados uma completa recuperação dos padrões adicionados.

Tabela 3-33: Determinação de Cu (II) e Ni (II) em Vinagre

Amostras	Massa Metal Adicionado ( $\mu\text{g}$ ) (concentração)		Massa Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )		Recuperação (%)	
	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)	Cu(II)	Ni (II)
	Vinagre de álcool	0 20 (27 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0 20 (27 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ND 19,8 $\pm$ 0,3	ND 21,7 $\pm$ 1,3	99

Determinações feitas em triplicata. Volume de 750 mL para amostra dopada e não dopada. pH = 3,0 (adição de NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 35 mL min<sup>-1</sup>. ND = Não detectado.

Tabela 3-34: Determinação de Co (II); Cd (II) e Zn (II) em Vinagre

Amostra	Massa Metal adicionado ( $\mu\text{g}$ )			Massa de Metal Recuperado ( $\mu\text{g}$ )			Recuperação (%)		
	Co (II)	Zn (II)	Cd(II)	Co (II)	Zn (II)	Cd(II)	Co (II)	Zn (II)	Cd(II)
Vinagre de álcool	0 20 (27 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0 10 (13,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0 10 (13,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ND 19,4 $\pm$ 0,1	23,1 $\pm$ 0,6 32,6 $\pm$ 0,4	ND 9,6 $\pm$ 0,1	97	95	96

Determinações feitas em triplicata. Volume de 750 mL para amostra dopada e não dopada. pH = 3,0 (adição de NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 35 mL min<sup>-1</sup>. ND = Não detectado.

### 3.4.5 Determinação de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II) e Ni (II) na Amostra Certificada Trace Elements in Water 1643c (NIST)

O método desenvolvido neste trabalho foi utilizado na determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) na amostra certificada Trace Elements in Water 1643c (NIST), nas condições experimentais descritas no item 2.5.5.5 Na Tabela 3-35 pode-se observar os resultados obtidos. Os resultados estão concordantes com os valores certificados para Ni (II), Cd (II) e Zn (II); ligeiramente discrepante para Cu (II) e significativamente diferente para Co (II).

**Tabela 3-35: Determinação de Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II) na amostra certificada Trace Elements in Water 1643c (NIST)**

Amostra	Cu (II) ( $\mu\text{g}^{*1}$ )	Ni (II) ( $\mu\text{g}^{*1}$ )	Co (II) ( $\mu\text{g}^{*1}$ )	Cd (II) ( $\mu\text{g}^{*1}$ )	Zn (II) ( $\mu\text{g}^{*1}$ )
Valor certificado	(5,9 ± 0,8)	(16,1 ± 1,9)	(6,2 ± 0,3)	(3,2 ± 0,3)	(19,6 ± 0,3)
Valor obtido	(4,3 ± 0,3)	(15,0 ± 0,8)	(3,5 ± 0,3)	(3,2 ± 0,1)	(20,4 ± 0,5)
Concentrações	(22 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(61 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(24 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(12 $\mu\text{g L}^{-1}$ )	(74 $\mu\text{g L}^{-1}$ )

\*1 No volume de 265,8 mL; Determinações feitas em duplicata. pH = 3,0 (ajustado com NaOH 12 mol L<sup>-1</sup>). Vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>.

Com relação ao cobalto é provável estar ocorrendo o mesmo fenômeno observado na determinação de cobalto em água de mar (item 3.4.2.1) na medida em que neste meio (item 2.2), pode também estar ocorrendo equilíbrio entre Co (II) e Co (III) sendo esta última espécie de difícil recuperação pela metodologia desenvolvida. No caso do cobre está ocorrendo um desvio, porém para ter-se informações mais conclusivas há necessidade de se efetuar mais medidas de forma à se investigar as causas deste desvio.

### 3.4.6 Determinação de Cu (II), Co (II) e Ni (II) na Amostra de Referência Aço-Liga IPT-97.

O método desenvolvido neste trabalho foi utilizado na determinação de Cu (II), Ni (II) e Co (II) na amostra de referência Aço-Liga IPT-97, nas condições experimentais descritas no item 2.5.5.6. Tal amostra depois de solubilizada e levada à um volume de 1 L, simula uma amostra aquosa contendo Cu (II), Ni (II) e Co (II) na concentração de  $140 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $245 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $13 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. Na Tabela 3-36 pode-se observar os resultados obtidos. Os resultados estão concordantes com os valores indicados para Ni (II), Cu (II) e Co (II).

**Tabela 3-36: Determinação de Cu (II), Ni (II) e Co (II) na amostra de referência Aço-Liga IPT-97.**

Amostra	Cu (II)		Ni(II)		Co(II)	
	$\mu\text{g}$	(%)	$\mu\text{g}$	(%)	$\mu\text{g}$	(%)
Valor indicado	41,7		73,4		3,88	
Valor obtido	$40,7 \pm 0,7$	97,6	$69,7 \pm 1,1$	95,0	$3,50 \pm 0,35$	90,2
Concentração	$139 \mu\text{g L}^{-1}$		$245 \mu\text{g L}^{-1}$		$13 \mu\text{g L}^{-1}$	

Determinações feitas em triplicata. pH = 3,0 (ajustado com NaOH  $12 \text{ mol L}^{-1}$ ); vazão de  $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ . Volume da amostra de 300,2 mL.

Para esta amostra em especial é interessante ressaltar que ela é constituída principalmente por ferro, que em elevadas concentrações constitui-se num interferente (item 3.3.9). Desta forma tem-se indicação que o procedimento efetuado para a separação do ferro antes da determinação de Cu (II), Ni (II) e Co (II) é adequado e que o método desenvolvido pode ser aplicado em matrizes ricas neste elemento.

## **CAPÍTULO 4**

---

## **4. Conclusões e Trabalhos Futuros**

### **4.1 Conclusões**

O método proposto explorou a formação de pares iônicos do complexo FEN-Metals carregado positivamente com o surfactante aniônico SDS. Tal associação gerou uma espécie que apresentou elevada afinidade pela resina XAD – 2, de caráter apolar.

O sistema FEN/SDS-XAD - 2 mostrou-se operacional em ampla faixa de pH (3,0-5,5) para todos os metais estudados.

O pré-tratamento feito na resina influenciou de forma decisiva o processo de pré-concentração; quando a resina retém um pequeno percentual de fluido em sua estrutura adquire um caráter suficientemente hidrofílico para favorecer a transferência de massa em meio aquoso sem elevar a afinidade desta pelas substâncias altamente polares como os açúcares presentes nos refrigerantes.

Os parâmetros quantidade de FEN, quantidade de SDS, capacidade da coluna e tolerância com relação a espécies interferentes estão intimamente relacionados. Na presença de FEN e SDS em quantidade suficiente para interagir com todas as espécies passíveis de extração presentes no meio estudado e, com massa de sorvente capaz de reter todos os pares iônicos formados, não ocorre interferência. Tal situação não é crítica pois nas amostras alvo, tanto os analitos de interesse quanto os interferentes encontram-se presentes em baixas concentrações.

Na otimização do processo de extração dinâmico ficou evidenciado que as variáveis relevantes para o processo são: a massa de sorvente utilizado (XAD – 2) e vazão de percolação da amostra. Não foi observado efeito relevante para as interações de duas variáveis. A superfície de resposta modelada, representada pela equação de um plano, permite calcular a massa de sorvente necessária para

extração quantitativa como função da vazão de trabalho desejada. O procedimento final mostra robustez com relação ao pH utilizado e ao elemento trabalhado.

Não foi observada lixiviação para nenhum dos elementos estudados. Esse fato aliado à possibilidade de se utilizar elevadas vazões, pode levar à obtenção de elevados fatores de pré-concentração.

O método de pré-concentração proposto foi rápido (sob pressão é possível percolar 1 L de amostra em cerca de 30 min.) e econômico. Foram alcançados fatores de enriquecimento de até 100 vezes. O limite de detecção para a metodologia foi de 3,9; 6,7; 5,2; 1,6 e 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) e Zn (II), respectivamente, para o fator de enriquecimento de 100 vezes.

O método foi aplicado para determinações dos íons metálicos estudados em águas naturais, refrigerantes e vinagre. Foi feita a adição de padrões e as recuperações obtidas foram maiores que 96 % para todos os metais estudados. Foi obtida uma boa correlação com os valores reportados para as amostras certificadas, com exceção dos elementos cobalto e cobre na amostra *Trace Elements in Water*.

Os sais inorgânicos e a matéria orgânica presentes na água de mar não interferem no procedimento de separação, porém, para o elemento cobalto há necessidade de se efetuar o procedimento na presença de ácido ascórbico de forma a garantir sua permanência sob a forma da espécie de número de oxidação (II).

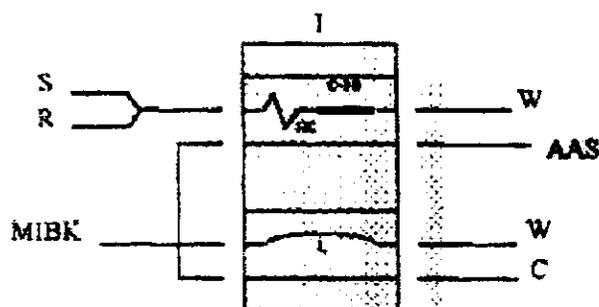
A matéria orgânica presente nos refrigerantes (sem nenhum tratamento prévio), em especial açúcar, não interfere no processo de separação. Tal substância apresenta elevada afinidade pela água e não compete pelos sítios ativos da resina apolar XAD - 2. O procedimento proposto possibilita a determinação de metais em refrigerantes sem a necessidade de destruição da matéria orgânica presente.

## 4.2 Trabalhos Futuros

Diante dos promissores resultados obtidos no trabalho aqui desenvolvido, duas linhas de estudo podem ser implementadas:

1 – Pré-concentração utilizando-se o sistema proposto com procedimentos de injeção em fluxo.

Em 1980 Bergamin *et al.* [123] propuseram o primeiro sistema FIA para pré-concentração em linha e, desde então, é crescente sua utilização. A década de 90 caracteriza-se por uma predominância de trabalhos envolvendo EFS em sistemas FIA automatizados [8]. Dessa forma, uma implementação deste tipo pode gerar inúmeras vantagens como a possibilidade de se trabalhar com pequenas quantidades de reagentes e também de amostras, diminuição da contaminação por fatores externos e maior frequência analítica. Para essa implementação, um sistema como o utilizado por Lima *et al.* [38] pode ser adequado (Figura 4-1).



**Figura 4-1** : Sistema em Fluxo para pré-concentração e determinação de metais;  
S=Amostra; R=(reagente); L=loop de MIBK; C=Carregador;  
RC=bobina; C-18=minicoluna; W=descarte.

2 – Determinação de espécies aniônicas como Cr (VI); Mo (VI) e V (V).

Na determinação de espécies aniônicas como Cr (VI) [27]; Mo (VI) [124] e V (V) em amostras como águas naturais onde estas espécies podem estar presentes em baixas concentrações, pode ser necessário efetuar-se uma etapa de pré-concentração. Dessa forma pode-se estudar um método de pré-concentração similar ao desenvolvido neste trabalho ou seja, sorção dos pares iônicos formados entre espécies aniônicas e surfactantes catiônicos como cloreto de cetil piridínio ou brometo de alquil-trimetil amônio, sobre sorventes não iônicos como sílica gel C<sub>18</sub> e resinas não iônicas.

## **CAPÍTULO 5**

---

## 5 Referências Bibliográficas

1. Underwood, E.J. "Trace Elements in Human and Animal Nutrition"; 4<sup>th</sup> ed.; Academic Press, Inc.; New York - 1977; caps.1, 3, 5, 6, 8 e 9.
2. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; 5<sup>th</sup> ed.; VCH; Weinheim - 1986; V. B5; p.18.
3. Smart L. and Moore E. "Solid State Chemistry An Introduction"; 2<sup>nd</sup> ed.; Chapman & Hall; Londres - 1995; p. 288.
4. Strobel, H.A.; Heineman, W.R. "Chemical Instrumentation: A Systematic Approach"; 3<sup>rd</sup> ed. ;John Wiley & Sons; New York – 1989; caps. 10 e 11.
5. Skoog, D. A.; Leary, J. L. "Principles of Instrumental Analysis"; 4<sup>th</sup> ed.; Harcourt Brace College Publishers; New York - 1992; p. 218.
6. Christian, G.D. in "Analytical Chemistry"; 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons; New York - 1986; p.414.
7. Ferreira, S.L.C.; Brito, C.F.; Dantas, A.F.; Araujo, N.M.L.; Costa, A.C.S.; "Nickel Determination in Saline Matrices by ICP-AES after Sorption on Amberlite XAD-2 Loaded with PAN" *Talanta* **1999**, *48* (5), 1173 – 1177.
8. Valcarcel M. Luque C.M.D. "Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques"; The Royal Society of Chemistry; Cambridge - 1991; cap. 1.
9. Hoenig, M.; Kersabiec, A-M.; "Sample Preparation Steps for Analysis by Atomic Spectroscopy Methods: Present Status"; *Spectrochim. Acta* **1996**; *51B* (11); 1297-1307.
10. Leyden, D.E.; Wegscheider, W.; "Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples"; *Anal. Chem.* **1981**, *53* (9), 1059A – 1065A.

11. Dorfner, K. "Ion Exchangers"; Walter de Gruyter & Co; Berlin – 1990, cap.1.
12. Berrueta, L.A ; Gallo, B.; Vicente, F. "A Review of Solid Phase Extraction: Basic Principles and New Developments"; *Chromatographia* **1995**; *40* (7/8), 474 - 483.
13. Watanabe, H.; Goto, K.; Taguvhi, S.; Mc Laren, J.W.; Berman, S.S.; Russell, D.S.; "Preconcentration of Trace Elements in Sea Water by Complexation with 8-Hydroxyquinoline and Adsorption on C<sub>18</sub> Bonded Silica Gel"; *Anal. Chem.* **1981**, *53* (4), 738 - 739.
14. Torre, M.; Marina, M.L.; "The State of the Art of Ligand-Loaded Complexing Resins. Characteristics and Applications"; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1994**; *24* (5,6 ); 327 - 361.
15. Teixeira, L.S.G.; Rocha, F.R.P.; Korn, M.; Reis; B.F.; Ferreira, S.L.C.; Costa, A.C.S.; "Nickel and Zinc Determination by Flow-Injection Solid-Phase Spectrophotometry Exploiting Different Sorption Rates"; *Talanta* **2000**, *51* (5), 1027 – 1033.
16. Bueno, M.I.M.S.; do Amaral, L.C.; "X-Ray Fluorescence Determination of Adsorbed Copper on Activated Charcoal after Glycerin Complexation"; *Química Nova* **1998**, *21* (4), 434 – 436.
17. Tewari, P.K.; Singh, A.K.; "Thiosalicylic Acid-Immobilized Amberlite XAD-2: Metal Sorption Behaviour and Applications in Estimation of Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry"; *Analyst* **2000**; *125*(12); 2350-2355.
18. Jones, J.W.; Capar, S.G.; O'Haver, T.C.; "Critical Evaluation of a Multi-Element Scheme Using Plasma Emission and Hydride Evolution Atomic-Absorption Spectrometry for the Analysis of Plant and Animal Tissues"; *Analyst* **1998**, *107* (1273), 353 – 377.
19. Kumar, M.; Rathore, D.P.S.; Singh, A.K.; "Metal Ion Enrichment with Amberlite XAD-2 Functionalized with Tiron: Analytical Applications"; *Analyst* **2000**, *125* (6), 1221 – 1226.

20. Folin, O.; Bell, R.; "Analysis of Ammonia in Urine"; *J. Biol. Chem.* **1917**, *29*, 329, *apud* Dorfner, K. "Ion Exchangers"; Walter de Gruyter & Co; Berlin – 1990, cap. 1.
21. Queiroz, S.C.N.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; "Métodos de Extração e/ou Concentração de Compostos Encontrados em Fluidos Biológicos para Posterior Determinação Cromatográfica"; *Quim. Nova* **2001**, *24* (1), 68 – 76.
22. Lingeman, H.; Hoekstra-Oussoren, S.J.F.; "Particle-Loaded Membranes for Sample Concentration and/or Clean Up in Bioanalysis"; *J. Chromatogr.B* **1997**, *689* (1), 221 – 237.
23. dos Reis, B.F.; Miranda, C.E.S.; Baccan, N.; "Preconcentration by Liquid Phase-Solid Phase Extraction in Flow Analysis Systems with Spectrometric Detection"; *Quim. Nova* **1996**; *19* (6); 623-635.
24. Cesur, H.; Macit, M.; Bati, B.; "Determination of Copper, Nickel and Cadmium by FAAS after Preconcentration with Zinc-piperazinedithio carbamate Loaded on Activated Carbon by Solid-Phase Extraction"; *Anal. Lett.* **2000**; *33* (10); 1991 - 2004.
25. Ferreira, S.L.C.; dos Santos, H.C.; de Jesus, D.S.; "Molybdenum Determination in Iron Matrices by ICP-AES after Separation and Preconcentration Using Polyurethane Foam"; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *369* (2), 187 – 190.
26. Lemos, V.A.; Santelli, R.E.; de Carvalho, M.S.; Ferreira, S.L.C.; "Application of Polyurethane Foam Loaded with BTAC in an On-Line Preconcentration System: Cadmium Determination by FAAS"; *Spectrochim. Acta* **2000**; *55B* (9); 1497 - 1502.
27. Sperling, M.; Xu, S.; Welz, B.; "Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Water Using Flow Injection On – Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection"; *Anal. Chem.* **1992**, *64* (24), 3101 – 3108.

28. Ferreira, S.L.C.; Ferreira, J.R.; Dantas A.F.; Lemos, V.A.; Araujo, N.M.L.; Costa, A.C.S.; "Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS after Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite"; *Talanta* **2000**, 50 (6), 1253 – 1259.
29. Kumar, M.; Rathore, D.P.S.; Singh, A.K.; "Quinalizarin Anchored on Amberlite XAD-2. A New Matriz for Solid-Phase Extraction of Metal Ions for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination"; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**; 370 (4); 377-382.
30. Hennion, M.C.; "Solid - Phase Extraction: Method Development, Sorbents, and Coupling with Liquid Chromatography"; *J. Chromatogr. A* **1999**; 856 (1 + 2), 3 – 54.
31. Pai, S. C.; Whung, P. Y.; Lai, R. L.; "Pre-Concentration Efficiency of Chelex-100 Resin for Heavy Metals in Sea Water. Part. 1: Effects of pH and Salts on the Distribution Ratios of Heavy Metals"; *Anal. Chim. Acta* **1988**, 211 (1/2), 257 – 270.
32. Sung, Y. H.; Liu, Z. S.; Huang, S. D.; "Use of Muromac A-1 Chelating Resin for Determination of Copper and Molybdenum in Sea Water by Atomic Absorption with On-line Preconcentration"; *Spectrochim. Acta Part B*, **1997**, 52 (6), 755 – 764.
33. Walton, H.F.; Rocklin, R.D. "Ion Exchange in Analytical Chemistry"; CRC Press – Boca Raton – Flórida- 1990; cap.2.
34. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. "Basic Inorganic Chemistry"; 3<sup>rd</sup> ed.; John Wiley & Sons; New York – 1976; caps. 9, 10, 11, 18 e 25.
35. Packer, A. P.; Giné, M. F.; Miranda, C.E.S.; Reis, B. F.; "Automated On-Line Preconcentration for Trace Metals Determination in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**; 12 (5), 563 – 566.
36. Reis, B.F.; Krug, F.J.; Miranda, C.E.S.; "A Flow Injection System with Four Ion Exchange Resin Columns for Cadmium Pre-Concentration and Determination by Flame AAS"; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**; 6 (4); 387 - 392.

37. Ferreira, S.L.C.; Santos, H.C.; Ferreira, J.R.; Araujo, N.M.L.; Costa, A.C.S.; de Jesus, D.S.; "Preconcentration and Determination of Copper and Zinc in Natural Water Samples by ICP-AES after Complexation and Sorption on Amberlite XAD-2"; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (6), 525 – 530.
38. Lima, R.; Leandro, K.C.; Santelli, R.E.; "Lead Preconcentration onto C-18 Minicolumn in Continous Flow and its Determination in Biological and Vegetable Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry"; *Talanta* **1996**; *43* (6); 977 - 983.
39. Lan, C-H.; Yang, M-H.; "Synthesis, Properties and Applications of Silica -Immobilized 8 - Quinolinol; Part 1. Characterization of Silica - Immobilized 8 - Quinolinol Synthesized via a Mannich Reaction"; *Anal. Chim. Acta* **1994**; *287* (1-2); 101 -109.
40. Lan, C-H.; Yang, M-H.; "Synthesis, Properties and Applications of Silica -Immobilized 8 - Quinolinol; Part 2. On - Line Column Preconcentration of Copper, Nickel and Cadmium from Sea Water and Determination by Inductively - Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry"; *Anal. Chim. Acta* **1994**; *287* (1-2); 111 -117.
41. Pyrzyńska, K.; Trojanowicz, M.; "Functionalized Cellulose Sorbents for Preconcentration of Trace Metals in Environmental Analysis"; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**; *29* (4); 313 - 321.
42. Jarvis, K.E.; Williams, J.G.; Alcantara, E.; Wills, J.D.; "Determination of Trace and Ultra-Trace Elements in Saline Waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Off-Line Chromatographic Separation and Preconcentration"; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**; *11* (10); 917 - 922.
43. Singh, A.K.; Dhingra, S.K.; "Application of Dowex – 2 Loaded with Sulfonephthalein Dyes to the Preconcentration of Copper (II) and Cadmium (II)"; *Analyst* **1992**; *117* (5); 889 - 891.

44. Melo, M.H.A.; Ferreira, S.L.C.; Santelli, R.E.; "Determination of Cadmium by FAAS after On-Line Enrichment Using a Mini Column Packed with Amberlite XAD-2 Loaded with TAM"; *Microchem. J.* **2000**; *65* (1); 59 -65.
45. Kumar, M.; Rathore, D.P.S.; Singh, A.K.; "Amberlite XAD-2 Functionalized with o-aminophenol: Synthesis and Applications as extractant for Copper (II), Cobalt (II), Cadmium (II), Nickel (II), Zinc (II) and Lead (II)"; *Talanta* **2000**; *51* (6); 1187-1196.
46. Jaeger, H.V.; "Determinação de Metais em Matrizes com Alto Teor em Ferro por ICP-OES"; *Tese de Doutorado - UFBA*; **2001**.
47. Vilarinho, A.L.; "Estudos Analíticos da Separação e Pré-concentração de Cobre e Níquel de Amostras Ambientais Usando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama após Adsorção do Complexo com Salicilaldoxima em Naftaleno Microcristalino"; *Tese de Mestrado - UNICAMP*; **1999**.
48. Puri, B.K.; Balani, S.; "Preconcentration of Iron (III), Cobalt (II) and Copper (II) Nitroso - R Complexes on Tetradecyldimethylbenzyl ammonium Iodide - Naphthalene Adsorbent"; *Talanta* **1995**; *42* (3); 337 - 344.
49. Ali, A.; Yin, X.; Shen, H.; Ye, Y.; Gu, X.; "1,10-Phenanthroline as a Complexing Agent for On-Line Sorbent Extraction/Preconcentration for Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry"; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *392* (2-3); 283 - 289.
50. Uzun, A.; Soylak, M.; Elci, L.; "Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry"; *Talanta* **2001**; *54* (1); 197 - 202.
51. Dos Santos Filho, P.F. "Estrutura Atômica e Ligação Química"; Campinas - 1999; cap. 2.
52. Ciola, R. "Fundamentos da Catálise"; Editora Moderna; São Paulo - 1981; caps. 4, 6 e 7.

53. Macedo, H. "Dicionário de Física"; Editora Nova Fronteira; Rio de Janeiro - 1976; p. 136.
54. Saeed, M.M.; Hasany, S.M.; Ahmed, M.; "Adsorption and Thermodynamic Characteristics of Hg (II)-SCN Complex onto Polyurethane Foam"; *Talanta* **1999**; 50 (3); 625 -634.
55. Wirguin, C.H.; Urbach, V.; "Kinetics of Ion Exchange in the Phosphonic Resin Bio - Rex 63"; *J. Phys. Chem.* **1965**; 69 (10); 3400 -3404.
56. Giddings, J.C.; "Future Pathways for Analytical Separations"; *Anal. Chem.* **1981**; 53 (8); 945A - 952A.
57. Connors, K.A. "Chemical Kinetics"; VCH Publishers; New-York - 1990; p. 133.
58. Atkins, P.W.; Tradução Macedo, H.; "Físico - Química"; 6 ed.; Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro - 1999; V. 3; cap. 1.
59. Dorfner, K. "Ion Exchangers"; Walter de Gruyter & Co; Berlin - 1990, caps.1 e 6.
60. Marcus, Y.; Kertes, A.S. "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes"; John Wiley and Sons; Londres - 1969; p. 254.
61. Helfferich, F. "Ion Exchange"; McGraw-Hill Book Company, Inc.; New York - 1962; cap.6.
62. Namasivayam, C.; Ranganathan, K.; "Removal of Cd (II) from Wastewater by Adsorption on Waste Fe (III)/Cr (III) Hydroxide"; *Wat. Res.* **1995**; 29 (7); 1737 - 1744.
63. Cheng, K.L.; Ueno, K.; Imamura, T. "Handbook of Organic Analytical Reagents"; CRC Press; Boca Raton; Flórida - 1982; p. 307.
64. Schilt, A.A.; "Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related compounds"; Pergamon Press; Londres - 1969; caps. 1, 2 e 7.
65. Budavari, S.; O'Neil, M.J.; Smith, A.; Heckelman, P.E.; Kinneary, J.F.; "The Merck Index"; 12 ed.; Merck & Co., Inc.; Whitehouse Station, NJ - 1996; p. 1241.

66. Rao, T.P.; Reddy, M.L.P.; Pillai, A.R.; "Application of Ternary and Multicomponent Complexes to Spectrophotometric and Spectrofluorimetric Analysis of Inorganics"; *Talanta* **1998**; *56* (5); 765 - 813.
67. Martell, A.E. "Stability Constants of Metal - Ion Complexes"; Lewis Reprints LTD; Londres - 1964; Special Publication No. 17; p.664.
68. Hill, A.G.; Bishop, E.; Coles, L.E.; McLauchlan, E.J.; Meddle, D.W.; Pater, M.J.; Watson, C.A.; Whalley, C.; "Standardized General Method for the Determination of Iron with 1,10 - Phenantroline"; *Analyst* **1978**; *103* (1225); 391 - 396.
69. El - Gramry, M.T.; Frei, R.W.; Higgs, G.W.; "Determination of Submicrogram Amounts of Silver (I) by Quenching of Fluorescence"; *Anal. Chim. Acta* **1969**; *47* (1); 41-48.
70. Zaporozhets, O.; Gawer, O.; Sukhan, V.; "The Interaction of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) Ions and their Complexes with 1,10 - Phenantroline adsorbed on Silica Gel"; *Colloids and Surfaces A* **1999**; *147* (3); 273 - 281.
71. Casas, M.V.; Rodriguez, M.S. "Theoria y Practica de la Extraccion Líquido - Líquido"; Editorial Alhambra S. A.; Madrid - 1984; cap. 7.
72. Mizuike A. "Enrichment Techniques for Organic Trace Analysis"; CRC:Boca Raton; New York - 1983.
73. Peters, D.G.; Hayes, J.M.; Hiejtje, G.M. "Chemical Separations and Measurements"; W.B. Saunders; Philadelphia - 1974.
74. Sommer, L.; Ackermann, G.; Burns, D.T.; "Present and Future Status of Organic Analytical Reagents - Part II; Inorganic Chemical Analysis: Classical Methods, Molecular Spectroscopy (Absorption and Emission) and Solvent Extraction"; *Pure Appl. Chem.* **1990**; *62* (12); 2324-2328.
75. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"; John Wiley & Sons; New York; 1979; V. 22; p. 332..
76. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; 5<sup>th</sup> ed.; VCHVerlags gesellschaft mbH, D6940; Weinheim - 1986; v. A25; p.747.

77. Taylor, C.G.; Fryer, B.; "The Determination of Anionic Detergents with Iron (II) Chelates: Application to Sewage and Sewage Effluents"; *Analyst* **1969**; *94*; 1106 – 1116.
78. Koh, T.; Sugimoto, T.; "Extractive Spectrometric Determination of Silver (I) at the  $10^{-7}$  M Level Using 1,10 - Phenanthroline and Tetrabromophenolphthalein ethyl ester"; *Anal. Chim. Acta* **1996**; *333* (1-2); 167 - 173.
79. Luoma, S.N.; "Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms - A Review"; *Sci. Total Environ.* **1983**; *28*; 1-22.
80. <http://www.mma.gov.br/part/CONAMA/res/resol86/re2086.htm>; Resolução CONAMA N° 20 de 18 de Junho de **1986**.
81. [http://www.anvisa.gov.br/legis/resolv/54\\_oordc.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resolv/54_oordc.htm); Ministério da Saúde; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução n° 310 de 16 de Junho de **1999**.
82. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"; John Wiley & Sons; New York; 1979; Vs. 4; 6; 15 e 24.
83. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; 5<sup>th</sup> ed.; VCH Verlagsgesellschaft mbH, D6940; Weinheim - 1986; Vs. A4; A7; A17 e A28.
84. Marti, F.B.; Conde, F.L.; Jimeno, S.A.; Méndez, J.H. "Química Analítica Cualitativa"; Editora Paraninfo; 12 ed.; Madrid-1985; vol. II.
85. Baes, C.F.Jr.; Mesmer, R.E.; "The Hydrolysis of Cations"; John Wiley & Sons; New York - 1976; caps. 10; 12 e 13.
86. Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K.; "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice"; 2<sup>nd</sup> ed.; CRC Press, Inc.; Boca Raton, Florida - 1984; V.1; cap.2.
87. Lauwerys, R.; Lison, D.; "Health Risks Associated with Cobalt Exposure - an Overview"; *Sci. Total Environ.* **1994**; *150* (1-3); 1-6.
88. Walsh, A.; "The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis"; *Spectrochim. Acta* **1955**; *7*; 108-117.
89. Welz, B.; Sperling, M. "Atomic Absorption Spectrometry"; 3<sup>rd</sup> ed.; Wiley - VCH; Weinheim - 1999; cap. 2.

90. Welz, B.; "Atomic Absorption Spectrometry – Pregnant Again after 45 Years"; *Spectrochim. Acta* **1999**; *54B (14)*; 2081 – 2094.
91. Donat, J.R.; Bruland, K.W. "Trace Elements in Natural Waters"; Editado por Brit Salbu e Eiliv Steinnes; CRC Press; Boca Raton; Florida - 1995. cap. 11.
92. Dean, J.R.; Butler, O.; Fisher, A.; Garden, L.M.; Cresser, M.S.; Watkins, P.; Cave, M.; "Atomic Spectrometry Update - Environmental Analysis"; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**; *13 (2)*; 1R - 56R.
93. Dean, J.R.; Butler, O.; Fisher, A.; Garden, L.M.; Cresser, M.S.; Watkins, P.; Cave, M.; "Atomic Spectrometry Update - Environmental Analysis"; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**; *16 (2)*; 194 - 235.
94. Salonia, J.A.; Wuilloud, R.G.; Gasquez, J.A.; Olsina, R.A.; Martinez, L.D.; "On-Line Complexation of Zinc with 5-Br-PADAP and Preconcentration Using a Knotted Reactor for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination in River Water Samples"; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**; *367 (7)*; 653-657.
95. Vraná, A.; Komárek, J.; "Determination of Cadmium and Copper with ET - AAS after Electrochemical Deposition on Graphite Electrode"; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**; *355 (3-4)*; 321 - 323.
96. Hiraide, M.; Chen, Z.S.; Kawaguchi, H.; "Coprecipitation with Disulfide for the Determination of Traces of Cobalt in Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry"; *Talanta* **1996**; *43 (7)*; 1131 – 1136.
97. Cundeva, K.; Stafilov, T.; Atanasov, S.; "Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Manganese after a Preconcentration by Precipitate Flotation"; *Analisis* **1996**; *24 (9-10)*; 371 – 374.
98. Hwang, T-J.; Jiang, S-J.; "Determination of Trace Amounts of Zinc in Water Samples by Flow Injection Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"; *Analyst* **1997**; *122 (3)*; 233 – 237.

99. Ferreira, S.L.C.; Lemos, V.A.; Moreira, B.C.; Costa, A.C.S.; Santelli, R.E.; "An On – Line Continuous Flow System for Copper Enrichment and Determination by Flame Atomic Absorption Spectroscopy"; *Anal. Chim. Acta* **2000**; 403 (1-2 ); 259 – 264.
100. Igarashi, S.; Takahashi, A.; Ueki, Y.; Yamaguchi, H.; "Homogeneous Liquid- Liquid Extraction Followed by X-Ray Fluorescence Spectrometry of a Microdroplet on Filter-Paper for the Simultaneous Determination of Small Amounts of Metals"; *Analyst* **2000**; 125 (5); 797-798.
101. Benkhedda, K.; Infante, H.G.; Ivanova, E.; Adams, F.; "Ultratrace Determination of Cobalt in Natural Waters by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Flow-Injection On-Line Sorption Preconcentration in a Knotted Reactor Precoated with 1-Phenyl-3-Methyl-Benzoylpyrazol-5-one"; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**; 15 (4); 429-434.
102. Cesur, H.; Macit, M.; Bati, B.; "Determination of Copper, Nickel and Cadmium by FAAS after Preconcentration with Zinc-Piperazinedithiocarbamate Loaded on Activated Carbon by Solid-Phase Extraction"; *Anal. Lett.* **2000**; 33 (10); 1991-2004.
103. Bag, H.A.; Türker, A.R.; Lale, M.; "Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by *Escherichia Coli* Immobilized on Sepiolite"; *Talanta* **2000**, 51 (5); 1035-1043.
104. Refera, T.; Chandravanshi, B.S.; Alemu, H.; "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cobalt (II) with N-p-Chlorophenylcinnamohydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrode"; *Electroanal.* **1998**; 10 (15); 1038 - 1042.
105. Zahir, K.O.; Keshtkar, H.; "A Colorimetric Method for Trace Level Determination of Cobalt in Natural and Waste Water Samples"; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1998**; 72 (2); 151 -162.

- 106 Vinas, P.; Pardo-Martinez, M.; Hernandez-Cordoba, M.; "Rapid Determination of Selenium, Lead and Cadmium in Baby Food Samples Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Slurry Atomization"; *Anal. Chim. Acta* **2000**; *412* (1-2); 121 - 130.
- 107 Amin, A.S.; "Spectrophotometric Determination of Cadmium Using Thiazolylazo Chromogenic Reagents in the Presence of Triton X-100: Application in Environmental Samples"; *Anal. Lett.* **2001**; *34* (1); 163 - 176.
- 108 Bermejo Barrera, P.; Moreda Pineiro, J.; Moreda Pineiro, A.; Bermejo Barrera, A.; "Comparative Study of Chemical Modifiers for the Direct Determination of Chromium and Nickel in Polluted Sea Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry"; *Quim. Anal.*; **1996**; *15* (3); 249 - 254.
- 109 Anzano, J.M.; Gonzalez, P.; "Determination of Iron and Copper in Peanuts by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Acid Digestion"; *Microchem. J.* **2000**; *64* (2); 141 - 145.
- 110 Oliveros, M.C.C.; de Blas, O.J.; Pavón, J.L.P.; Cordero, B.M.; "Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometry: Application to the Determination of Nickel and Zinc"; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**; *13* (6); 547 - 550.
- 111 Montgomery, D.C. "Design and Analysis of Experiments"; 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons; Singapore - 1984 , p. 346.
- 112 Neto, B.B.; Scarmino, I.S; Bruns, R.E. "Planejamento e otimização de experimentos"; 2<sup>a</sup> ed.; editora da Universidade Estadual de Campinas; Campinas - 1996, p. 130.
- 113 Bruns, R.E.; Scarminio, I.S.; Neto, B.B.; MODREG – Modelagem por Mínimos Quadrados – **1995** ; <http://minmei.iqm.unicamp.br/chemkeys/matdidat/programas/bruns1.htm>.
- 114 Cotton, F.A.; Wilkinson, G. "Basic Inorganic Chemistry"; 3<sup>rd</sup> ed.; John Wiley & Sons; New York – 1976; p. 52.

- 115 Rizzon, L.A.; Miele, A.; "Características Analíticas de Vinagres Comerciais de Vinhos Brasileiros"; *Braz.J.Food Technol.* **1998**; *1* (12); 25-31.
- 116 International Union of Pure and Applied Chemistry – Analytical Chemistry Division "The Determination of Trace Metals in Natural Waters"; Blackwell Scientific Publications; Londres – 1988.
- 117 Thompson, M.; Bee, H.M; Cheeseman, R.V.; Evans, W.H.; Lord, D.W.; Ripley, B.D.; Wood, R.; "Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit"; *Analyst* **1987**; *112* (2); 199-204.
- 118 Schilt, A.A.; "Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related compounds"; Pergamon Press; Londres - 1969; p.167.
- 119 Ferreira, S.L.C.; Bandeira, M.L.S.F.; Lemos, V.A.; dos Santos, H.C.; Costa, A.C.S.; de Jesus, D.S.;" Sensitive Spectrophotometric Determination of Ascorbic Acid in Fruit Juices and Pharmaceutical Formulations Using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP)"; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**; *357* (8); 1174 – 1178.
- 120 Schilt, A.A.; "Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds"; Pergamon Press; Londres - 1969; p.24.
- 121 Perez Cid, B.; Rio Segade, S.; Bendicho, C.; "Determination of Copper in Mineral Waters from Galicia, Spain, by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Preconcentration with Diethyldithiocarbamate Loaded on Silica Gel"; *Microchem. J.* **1997**; *55*; 319-325.
- 122 Paniago, E.B.; Filho, F.F.C.; Duarte, H.A.; "SCECS 3.0 – Sistema para Cálculo e Exibição Gráfica de Concentrações de Complexos em Solução"; UFMG (ICE) – **1993**.
- 123 Bergamin F., H.; Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; "Ion Exchange in Flow Injection Analysis"; *Anal. Chim. Acta.* **1980**, *117*, 81-89.

- 124 Santos, H.C.; Korn, M.G.A.; Ferreira, S.L.C.; "Enrichment and Determination of Molybdenum in Geological Samples and Seawater by ICP-AES Using Calmagite and Activated Carbon"; *Anal. Chim. Acta.* **2001**, *426 (1)*, 79-84.

# APÊNDICES

---

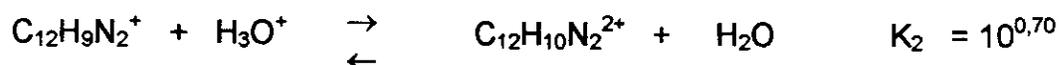
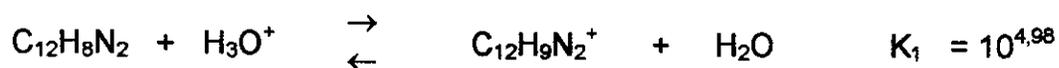
## Apêndices

### Apêndice A

Condições utilizadas na construção da curva de distribuição das espécies de 1,10-Fenantrolina como função do pH.

PROGRAMA: SCECS 3.0 [122]

Interação do Ligante com Prótons [63]:



$$\text{Log } K_1 = \text{pKa}_2 = 4,98$$

$$\text{Log } K_2 = \text{pKa}_1 = 0,70$$

$$\text{Log } \beta_1 = \text{pKa}_2 = 4,98$$

$$\text{Log } \beta_2 = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 = 5,68$$

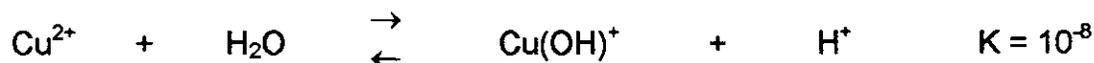
**Tabela A-1** : Definição do Sistema para o SCES - FEN.

Número de Espécies	Ligante	OH	Log $\beta$
1	1	-1	4,98
2	1	-1	5,68

Concentração de 1,10-Fenantrolina igual a  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



Interação do Cu (II) com a água [85]:



**Tabela B-1 : Definição do Sistema para o SCECS – FEN/Cu (II).**

Número de Espécies	Ligante	OH	Log $\beta$
1	1	-1	4,98
2	1	-1	5,68
3	1	0	9,25
4	2	0	16,00
5	3	0	21,35
6	0	1	-8,00

Concentração de 1,10-Fenantrolina igual à  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Concentração de Cu (II) igual à  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

O procedimento descrito nas folhas 131 e 132 foi utilizado para os outros metais estudados. As constantes utilizadas foram [67, 85]:

Interação do ligante com Ni (II):  $\log K_1 = 8,80$ ;  $\log K_2 = 8,30$ ;  $\log K_3 = 7,70$ ;

Interação do ligante com Co (II):  $\log K_1 = 7,25$ ;  $\log K_2 = 6,70$ ;  $\log K_3 = 5,95$ ;

Interação do ligante com Cd (II):  $\log K_1 = 5,78$ ;  $\log K_2 = 5,04$ ;  $\log K_3 = 4,10$ ;

Interação do ligante com Zn (II):  $\log K_1 = 6,55$ ;  $\log K_2 = 5,80$ ;  $\log K_3 = 5,20$ ;

Interação do Ni (II) com a água:  $\log K = -10,5$  ;

Interação do Co (II) com a água:  $\log K = -10,2$  ;

Interação do Cd (II) com a água:  $\log K = -10,0$  ;

Interação do Zn (II) com a água:  $\log K = -9,60$  ;

## Apêndice C

Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica.

**Tabela C-1: Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer 5100.**

Parâmetros	Elemento				
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Zn (II)
Corrente da lâmpada (mA)	15	25	30	4	15
Largura da Fenda (nm)	0,7	0,2	0,2	0,7	0,7
Comprimento de onda (nm)	324,8	232,0	240,7	228,8	213,9
Vazão de Aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	10	12	8	5	4,5

Chama: ar/acetileno; vazão de ar: 10 L min<sup>-1</sup>; vazão de acetileno: 2 L min<sup>-1</sup>; tempo de integração: 3 s; replicatas: 3.

## Apêndice D

Condições utilizadas na etapa de otimização do processo de extração.

**Tabela D-1: Matriz expandida para 4 variáveis do planejamento fracionário  $2^{4-1}$**

Teste	I	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	$\bar{y}$	$s_i^2$
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	81,0	2,0
2	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	101,5	0,5
3	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	79,5	0,5
4	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	100,0	2
5	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	60,0	2
6	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	73,0	8
7	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	58,5	4,5
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	75,5	4,5

Os valores dos efeitos foram calculados utilizando-se a Eq. (XV).

$$Ef = \frac{[(\bar{y}+) - (\bar{y}-)]}{4} \quad (XV)$$

A variância dos efeitos foi calculada utilizando-se a Eq. (XVI).

$$V(Ef) = \frac{S^2}{2} \quad (XVI)$$

Onde  $S^2$  representa a variância total.

A variância  $S^2$  foi calculada utilizando-se a Eq (XVII).

$$S^2 = \frac{\sum(v_i s_i^2)}{\sum v_i} \quad (XVII)$$

Onde  $v_i$  representa o número de graus de liberdade para cada ensaio e  $s_i^2$  representa a variância de cada ensaio.

A otimização do processo de extração foi efetuada a partir de um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central, utilizando-se o programa MODREG para os cálculos necessários.[113].

**Tabela D-2: Definição do sistema para o MODREG**

Resposta	Matriz de Planejamento X	
66	-1	-1
100	1	-1
54	-1	1
92	1	1
75	0	0
71	0	0
77	0	0
74	0	0

Cálculo da variância das observações com base nos 4 ensaios repetidos no ponto central.

$$s^2 = 1/3 (75,00 - 74,25)^2 + 1/3 (71,00 - 74,25)^2 + 1/3 (77,00 - 74,25)^2 + 1/3 (74,00 - 74,25)^2 ;$$

$$s^2 = 6,25$$

O cálculo da variância de cada parâmetro do vetor b (item 3.3.3; Eq. (XIV)) foi efetuado utilizando-se a Eq (XV).

$$\hat{V} = (\mathbf{x}^t\mathbf{X})^{-1} \cdot s^2 \tag{XV}$$

Onde  $\hat{V}$  é a variância associada aos parâmetros do vetor b;  $\mathbf{X}$  é a matriz de planejamento e  $s^2$  a variância das observações.

$$\hat{V}(b) = \begin{vmatrix} 1/8 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 \end{vmatrix} \times 6,25 = \begin{vmatrix} 0,7813 & 0 & 0 \\ 0 & 1,563 & 0 \\ 0 & 0 & 1,563 \end{vmatrix}$$

Cálculo do erro padrão dos parâmetros do vetor b.

$$s_0 = \sqrt{0,7813} = 0,884$$

$$s_1 = \sqrt{1,563} = 1,25$$

$$s_2 = \sqrt{1,563} = 1,25$$

## Apêndice E

Condições de operação do espectrômetro de fluorescência de raios X.

**Tabela E-1: Condições de operação do espectrômetro de fluorescência de raios X.**

Parâmetros	Condições
Tensão	50 kV
Corrente	37 $\mu$ A
Colimador	10 mm
Tempo de Aquisição	100 s
Atmosfera	ar

Tubo de Ródio

## Apêndice F

Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (AAAnalyst 600).

**Tabela F-1: Condições de operação do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.**

Parâmetros	Elemento
	Cobalto
Largura da Fenda (nm)	0,2
Comprimento de onda (nm)	242,5
Modificador Químico <sup>*1</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0,15 % m/v)

Tubo de Grafite com Plataforma integrada (C pirolítico)

<sup>\*1</sup> 10 µL de modificador químico / 20 µL amostra

**Tabela F-2: Programa de Temperatura e tempo empregado para determinação de cobalto**

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de Rampa (s)	Tempo de Permanência (s)	Argônio (mL min <sup>-1</sup> )
1	110	5	30	250
2	130	15	30	250
3	1300	10	20	250
4	2400	0	5	0
5	2450	1	3	250

Replicatas:4