

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Desenvolvimento de um sistema automatizado de análise em fluxo baseado
em multicomutação para pré-concentração de Cd, Ni e Pb
em resina de troca iônica com determinação por ICP-AES**

TESE DE DOUTORADO

Carlos Eduardo Saraiva Miranda

**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan
Co-orientador: Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis**

**Campinas - São Paulo
1998**



UNIDADE	I. Q.
N.º CHAMADA:	MIRANDA
	M. 672d
V.	Ex.
TOMBO BC/	38899
PROC.	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	05/10/99
N.º CPD	

CM-00126230-9

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

Miranda, Carlos Eduardo Saraiva
M672d Desenvolvimento de um sistema automatizado de análise em
fluxo baseado em multicomutação para pré-concentração de Cd,
Ni e Pb em resina de troca iônica com determinação por ICP-AES
/ Carlos Eduardo Saraiva Miranda – Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Nivaldo Baccan

Co-orientador: Boaventura Freire dos Reis.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Insti-
tuto de Química.

1. Automatização. 2. Fia. 3. Pré-concentração. 4. Metais pesados. I.
Baccan, Nivaldo. II. Reis, Boaventura Freire dos. III. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Agradeço a **Deus**, por cada dia,
cada momento e por todo o amor
que foi destinado a mim, nesta
longa caminhada que é a nossa
vida.

Agradecimentos

Ao Prof. Baccan, pela amizade, pela confiança no meu trabalho e apoio durante a realização deste.

Ao Prof. Boaventura, pela amizade, pelo exemplo não só profissional mas, sobretudo, de vida, por nos mostrar que a vontade tudo pode realizar e pelo apoio inestimável nestes anos.

Aos professores Marcos Eberlin, Roney Poppi, Solange Cadore, Ivo Raimundo Jr., Jarbas Rohwedder e Marco Aurélio Z. Arruda, pelas sugestões e discussões nas qualificações geral e de área.

Aos membros da banca examinadora, professores Elisabeth de Oliveira, Jarbas Rohwedder, Júlio César Rocha e Marco Aurélio Z. Arruda, pelas valiosas sugestões e críticas.

À professora Carol H. Collins, pela correção do inglês e cuidadosa revisão das referências bibliográficas.

À prof.^a Solange Cadore e à Aparecida Pereira dos Anjos (Cida), pelo carinho, amizade e força sempre.

Ao André e à Isabel, da secretaria de pós-graduação, pela simpatia e ajuda imprescindível nos assuntos burocráticos.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Aos pesquisadores do Laboratório de Química Analítica do CENA, Professores Maria Fernanda G. Giné, Francisco José Krug, Elias Aires G. Zagatto, Antônio Octávio Jacintho e José Roberto Ferreira, pela amizade e apoio, sempre presentes, ao longo destes anos.

Ao Prof. Bergamim (*in memoriam*), pelo legado científico e pelo exemplo de dedicação à pesquisa que nos deixou.

À professora Elisabete A. De Nadai Fernandes, do Laboratório de Radioisótopos do CENA, pela doação do material de referência certificado Tomato leaves (NIST).

Aos funcionários do Laboratório de Química Analítica do CENA, Aparecida de Fátima Patreze, Cláudia Correa, Iolanda Rufini, Sheila Perdigão e Valdemir Barros, pela amizade tão importante e ajuda tão desprendida.

Ao João Geraldo, do SERCO-CENA, por seu capricho nas artes gráficas e pelas divertidas conversas sobre cinema.

Às bibliotecárias do CENA, Marília, Elsie, Raquel e Cleide, por sua simpatia e ajuda nas consultas feitas ao material da biblioteca.

Aos funcionários do CENA, por sua simpatia e solicitude.

Ao Laboratório de Química Analítica do CENA, pela acolhida tão generosa e disponibilidade irrestrita.

Às Paulas, Gervasio e Packer, pela amizade, pelo carinho, por todos os momentos que partilhamos e pelos trabalhos que, juntos, realizamos.

Aos amigos do Laboratório de Química Analítica do CENA, Amauri, Ana Lúcia, Ana Paula Paim, Cristiane, Fábio, Gilmara, Jonas, Luís Fernando, Márcia, Marisa, Patrícia, Pedro, Ridvan, Zilvanir, demais pós-graduandos e estagiários, com afeto, pelos longos e divertidos anos de convivência e por tudo aquilo que aprendemos juntos.

Aos meus queridos amigos piracicabanos, Robinson, Rogério, Rosnei, Maurici, Nelma, Luciana, Fabiana e Gláucia por me fazerem sentir, em diferentes momentos, parte de suas vidas e de sua cidade e ao amigo gaúcho, Alaor, pelo humor perspicaz que traz o riso certo. Ao seu Luís e d. Inês, pela amizade e pela força.

Às minhas irmãs de coração, Luísa Cynobellina (Cynó) e Teresa Cristina (Tetê), pela amizade fraternal e sincera que cresceu conosco desde a infância, a qual, nem o tempo, nem a distância foram capazes de abalar.

À minha avó, Dalva, aos meus tios e primos maternos e paternos, pelo carinho e pelo incentivo com os quais sempre me presentearam.

Muito obrigado.

*Não chores, meu filho, não chores
Que a vida é luta renhida
Viver é lutar
A vida é combate
Que aos fracos, abate
Que aos fortes, aos bravos, só pode exaltar*

*Primeira estrofe da
Canção do Tamoio, de Gonçalves Dias*

Há, por trás desses versos, uma estória pitoresca. Estudei no Colégio Jesuíta de Teresina, o Diocesano, onde, como reza a tradição jesuíta, a disciplina era extremamente severa. Caso um aluno infringisse uma das normas, deveria recitar a Canção do Tamoio, diante de sua turma, como punição. O problema era que a Canção é imensa e o aluno poderia ser obrigado a declamar, sem erros, todo o poema ou apenas determinadas estrofes, o que atemorizava a todos.

Esta é uma homenagem ao inventor desse inusitado castigo, amigo e mestre querido, Pe. Fiorenzo Lecchi (Pe. Florêncio), sacerdote jesuíta e químico, por ter ensinado-me o sentido e o valor dessas palavras e por ter despertado em mim, o amor pela química.

Ao meu pai, Carlos, e aos meus irmãos, Robinson, Ana e Ricardo que me deram força para ir em frente e sempre tiveram uma palavra de carinho e de apoio.

OFEREÇO

As palavras serão sempre por demais vazias para expressar toda a minha gratidão e amor por aquela que me carregou em seu ventre durante nove meses, segurou as minhas mãos quando dei os primeiros passos, velou por mim nas longas noites de enfermidade, orientou-me e incentivou-me em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe, Jacira, que me alimentou com o amor incondicional, o qual, na Terra, só às mães é possível.

DEDICO

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
-------------------------------------	-----------

1.1 Proposta de trabalho e objetivos.....	05
---	----

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
--	-----------

2.1 Importância do estudo e determinação dos analitos	07
---	----

2.2 Métodos híbridos	09
----------------------------	----

2.2.1Automatização dos sistemas.....	09
--------------------------------------	----

2.2.2 Implicações e abordagens do acoplamento FIA-ICP-	
--	--

AES.....	10
----------	----

2.2.3 Métodos de pré-concentração	14
---	----

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	27
--	-----------

3.1 Material	27
--------------------	----

3.1.1 Instrumentos e acessórios.....	27
--------------------------------------	----

3.1.2 Colunas de acrílico: construção e dimensionamento	28
---	----

3.1.3 Estrutura física disponível para o preparo de soluções.....	29
---	----

3.1.4 Reagentes	29
-----------------------	----

3.1.4.1 Ácidos.....	29
---------------------	----

3.1.4.2 Sais	30
--------------------	----

3.1.4.3 Gases	30
3.1.5 Soluções	30
3.1.5.1 Soluções estoque	31
3.1.5.2 Soluções de referência	33
3.1.5.3 Soluções eluentes	33
3.1.5.4 Soluções dos íons potencialmente interferentes	33
3.1.6 Amostras certificadas.....	34
3.1.6.1 Preparo das amostras	34
3.1.7 Trocadores iônicos	35
3.1.7.1 Tipos	35
3.1.7.2 Preenchimento das colunas	36
3.2 Metodologia	37
3.2.1 Descrição do sistema de análise em fluxo.....	37
3.2.2 Estrutura física do sistema e programa de controle	39
3.2.2.1 Diagrama de tempo	39
3.2.2.2 Funcionamento do conjunto de válvulas	41
3.2.3 Definição das condições de trabalho: o acoplamento do sistema FIA ao espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma	45
3.2.4 Definição das condições operacionais do espectrômetro	46
3.2.5 Avaliação dos parâmetros do sistema FIA com pré- concentração.....	48
3.2.5.1 Estudo da concentração e do volume do eluente	48
3.2.5.2 Estudo da natureza do eluente	48

3.2.5.3 Estudo da vazão de eluição	49
3.2.5.4 Estudo da eficiência de eluição: a regeneração da resina	49
3.2.5.5 Estudo da granulometria da resina	50
3.2.5.6 Estudo da vazão da solução padrão durante a pré-concentração	50
3.2.5.7 Estudo das dimensões das colunas.....	51
3.2.5.8 Estudo do tempo de pré-concentração	51
3.2.5.9 Estudo do volume constante da solução padrão introduzido nas colunas	52
3.2.5.10 Estudo da seletividade dos íons potencialmente interferentes em relação à resina	53
3.2.6 Parâmetros para avaliação da eficiência do sistema de pré-concentração	54
3.2.6.1 Fator de enriquecimento	54
3.2.6.2 Eficiência de concentração	55
3.2.6.3 Índice de consumo	55
3.2.6.4 Eficiência de retenção	55
3.2.7 Características analíticas	56
3.2.7.1 Precisão	56
3.2.7.2 Exatidão.....	56
3.2.7.3 Limite de detecção e limite de determinação.....	56
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Preenchimento das colunas	58
4.2 Definição do trocador iônico	59

4.3 Definição das condições de trabalho	60
4.4 Cinética da reação na interface fase líquida/fase sólida	61
4.5 Efeito da concentração e do volume do eluente	64
4.6 Natureza do eluente	67
4.6.1 Formação dos cloro-complexos	70
4.7 Efeito da vazão de eluição	71
4.7.1 Sentido do fluxo de eluição	75
4.8 Eficiência de eluição: a regeneração da resina.....	77
4.9 Efeito da granulometria da resina	79
4.10 Efeito da vazão da solução padrão durante a pré- concentração	83
4.11 Eficiência de retenção	86
4.12 Dimensões e geometria das colunas	87
4.13 Tempo de pré-concentração	91
4.13.1 Diferentes reatividades dos sítios de troca iônica	95
4.14 Efeito do volume constante da solução padrão introduzido nas colunas	97
4.15 Efeito dos íons potencialmente interferentes.....	98
4.16 Parâmetros para avaliação da eficiência do sistema de pré- concentração	105
4.16.1 Fator de enriquecimento	105
4.16.2 Eficiência de concentração	106
4.16.3 Índice de consumo	107
4.16.4 Eficiência de retenção	107

4.17 Análise dos digeridos de materiais de referência certificados	108
4.18 Características Analíticas	109
4.18.1 Precisão	109
4.18.2 Exatidão	109
4.18.3 Limite de detecção e limite de determinação	110
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	111
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APÊNDICE.....	128

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Vista lateral da coluna com os respectivos componentes.....	28
Fig. 2 - Esquema da síntese da resina catiônica fortemente ácida com grupo funcional sulfônico	36
Fig. 3 - Diagrama esquemático do sistema	38
Fig 4 - Diagrama de tempo para acionamento das válvulas solenóides.....	40
Fig. 5a - Módulo de análise com as colunas de pré-concentração acoplado ao espectrômetro (todas as válvulas estão desligadas). A: solução padrão contendo os analitos; E: solução eluente; D: descarte; R: reciclagem; V ₁ -V ₁₁ : válvulas solenóides; C ₁ , C ₂ e C ₃ : colunas. O percurso azul indica a reciclagem das soluções das amostras e percurso vermelho indica o transportador fluindo em direção ao espectrômetro	42
Fig. 5b - Módulo de análise com as colunas de pré-concentração acoplado ao espectrômetro (válvulas acionadas). A coluna C ₁ encontra-se na etapa de eluição (percurso em vermelho) enquanto as colunas C ₂ e C ₃ encontram-se na etapa de pré-concentração (percurso em azul)	42
Fig. 6 - Esquema do transporte de massa (Etapas da troca iônica)	62

Fig. 7 - Efeito da concentração e volume do eluente sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	65
Fig. 8 - Estudos da natureza das soluções eluentes sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	68
Fig. 9 - Efeito da vazão de eluição sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c). C ₁ , C ₂ e C ₃ : colunas	72
Fig. 10 - Diagramas de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	74
Fig. 11 - Sentido dos fluxos das soluções padrão e eluente	76
Fig. 12 - Eluições sucessivas para avaliar a eficiência de regeneração da coluna empregando as resinas Dowex 50 (coluna C ₁) e AG50W-X8 (colunas C ₂ e C ₃)	79
Fig. 13 - Microfotos das partículas das resinas MSZ, AG50W-X8 e Dowex 50 ¹⁰⁴	81
Fig. 14 - Distribuição do tamanho das partículas das resinas AG50W-X8 e Dowex 50 ¹⁰⁴	82
Fig. 15 - Efeito da granulometria das resinas Dowex 50 e AG50W-X8 sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	83
Fig. 16 - Efeito da vazão de pré-concentração sobre as razões de intensidade de sinal para o níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	85

Fig. 17 - Efeito da vazão de pré-concentração e da granulometria das resinas sobre a quantidade de analitos detectados no efluente empregando as resinas AG50W-X8 de malha 200-400 (a) e Dowex 50 de malha 50-100 (b).....	86
Fig. 18 - Efeito do diâmetro da coluna sobre as razões de intensidade de sinal de chumbo, níquel e cádmio.....	89
Fig. 19 - Efeito do comprimento da coluna sobre as razões de intensidade de sinal de chumbo, níquel e cádmio.....	91
Fig. 20 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	92
Fig. 21 - Perfil da concentração das soluções numa coluna de troca iônica, destacando a zona de troca iônica na camada intermediária da coluna (a) e a zona de troca iônica no limite de deslocamento (b).....	94
Fig. 22 - Representação esquemática das regiões com diferentes números ligações cruzadas. As partes mais escuras representam as regiões com maior número de ligações cruzadas e as mais claras, as regiões com menor número de ligações cruzadas	96
Fig. 23 - Efeito do volume constante de solução padrão introduzido nas colunas sobre as razões de intensidade de sinal de cádmio, níquel e chumbo.....	98

Fig. 24 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (metais de transição) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	100
Fig. 25 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (alcalinos e alcalinos terrosos em alta concentração) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	102
Fig. 26 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (alcalinos e alcalinos terrosos em baixa concentração) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Condições de operação do espectrômetro	47
Tabela II - Coeficientes de difusão em solução aquosa ⁹⁹	63
Tabela III - Comparação entre os teores obtidos e os teores certificados dos materiais de referência com seus respectivos desvios padrão	109

RESUMO

Um sistema com pré-concentração em linha foi proposto para determinação de Cd, Pb e Ni, em nível de ng mL^{-1} , por Espectrometria de Emissão Atômica. Para implementação do sistema proposto desenvolveu-se um módulo com onze válvulas solenóides, o qual era controlado por um microcomputador equipado com uma placa PCL-711S Advantech. O conceito da multicomutação foi adotado, empregando-se as válvulas solenóides, as quais atuavam como comutadores independentes, de modo que foi possível realizar as etapas de eluição e pré-concentração simultaneamente, uma vez que três colunas de troca iônica foram incluídas no módulo de análise. Essa abordagem garantiu uma alta frequência analítica, pois, durante a eluição de uma coluna as outras permaneciam na etapa de pré-concentração. A utilização das válvulas solenóides também assegurou um controle preciso do tempo, o que permitiu uma excelente repetibilidade dos volumes inseridos no sistema e a reciclagem das soluções do eluente e da amostra quando não estavam sendo utilizadas. A avaliação e estudo do sistema proposto foram feitos contemplando tanto os parâmetros relacionados ao sistema FIA como os parâmetros relacionados ao ICP para definição das melhores condições de trabalho. A exatidão da metodologia proposta foi satisfatória, uma vez que os resultados obtidos foram concordantes com aqueles dos materiais de referência certificados num nível de confiança de 95%. O desvio padrão relativo obtido foi $< 4\%$, o que caracterizou uma boa precisão e alcançou-se uma frequência analítica de 90 determinações por hora.

ABSTRACT

An on-line preconcentration system for determination of Cd, Ni and Pb at ng mL^{-1} level by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry was studied. A manifold with eleven solenoid valves controlled by a computer furnished with a PCL-711 Advantech interface was developed to system implementation. The concept of multicommutation was adopted by employing solenoid valves which were independent commutators so that it was possible to carry out preconcentration and elution steps simultaneously, since three ion exchange columns were included in the manifold. This approach allowed to reaching high analytical throughput because, during the elution step of one of the columns, the two others remained in the preconcentration step. Precise time control permitted obtaining an excellent reproducibility of inserted volumes while sample and elution solution recycling was guaranteed by using solenoid valves. Evaluation of the system was done considering both FIA and ICP parameters to establish the best working conditions. The accuracy of the method was satisfactory since the obtained results presented agreement at the 95% confidence level with those of the certified reference materials. The relative standard deviation was $< 4\%$ and an analytical throughput of 90 h^{-1} was reached.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A partir dos anos 70, a crescente demanda por métodos rápidos e com baixo risco de contaminação para análises clínica, agro-industrial, farmacêutica propiciou a investigação e desenvolvimento de vários tipos de equipamentos automatizados. Estes apresentavam como vantagens o aumento da precisão e exatidão, além da diminuição do custo operacional. Muitos equipamentos foram produzidos e propostos, visando a análise de um grande número de soluções de amostras, e podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: os analisadores em batelada (*batch*) e em fluxo contínuo. Os primeiros apresentavam como desvantagens, a adição discreta de soluções de amostras e reagentes, a complexidade de seus componentes e o custo. Já os analisadores em fluxo contínuo apresentavam como desvantagem a contaminação inter-soluções de amostras. Esta deficiência foi superada quando Skeggs¹ propôs, em 1957, a análise em fluxo segmentado por bolhas de ar, tornando exequível a análise em fluxo. Em 1975, foi proposto um novo conceito de análise em fluxo², o qual foi denominado Flow Injection Analysis (FIA), sendo o termo traduzido para o português como Análise por Injeção em Fluxo. Desde o princípio, percebeu-se que eram grandes as potencialidades e a praticidade desse processo, uma vez que as amostras e os reagentes não eram mais manipulados diminuindo, portanto, os riscos de contaminação. O princípio do processo é muito simples e baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra no percurso analítico, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do mesmo, por uma solução carregadora, que pode ser o próprio reagente, até o detector. Logo iniciou-se uma série de alterações da proposta original, tais

como: adição de reagentes por confluência³ para melhorar a homogeneização entre amostra e reagente, economia de reagentes através dos processos de zonas coalescentes⁴ e fluxo intermitente⁵, ou ainda, diluição em linha da solução da amostra para que a concentração da mesma se situasse na faixa de operação ótima do instrumento através do processo de reamostragem⁶.

Embora a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) trouxesse, embutido em seu conceito, a automatização dos sistemas, esta não tinha o sentido que, hoje, lhe é atribuído. De acordo com a IUPAC^a, *Automação ou Automatização (Automation) é o uso de dispositivos instrumentais e mecânicos para substituir, refinar, estender ou complementar o esforço humano na execução de um dado processo, no qual, pelo menos uma operação principal é controlada sem a intervenção humana através de um sistema de realimentação*⁷. O termo automatização significava, até então, apenas a oposição em relação aos sistemas manuais, uma vez que, nos sistemas em fluxo, não havia manipulação das soluções de amostras e reagentes. Estes eram introduzidos nos sistemas através de tubos de bombeamento, ou seja, eram introduzidos em linha. Entretanto, a automatização de sistemas tornou-se um dos campos mais promissores e investigados na área de Análise por Injeção em Fluxo sendo que, atualmente, existem muitos sistemas automatizados que correspondem ao conceito estabelecido pela IUPAC.

Paralelamente ao desenvolvimento e automatização dos sistemas FIA, inicialmente associados à espectrofotometria, surgiram novos sistemas envolvendo a Análise em Fluxo e outras técnicas espectrométricas visando superar deficiências e/ou conjugar as vantagens das respectivas técnicas. O

^a Do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry

primeiro acoplamento FIA-FAAS^a foi proposto por Zagato *et al.*⁸, em 1979, para determinação de Ca, Mg e K em plantas. A associação FIA-ICP-AES^b foi proposta por Jacintho *et al.*⁹ dois anos depois. Nesse trabalho, foram avaliadas as implicações desse acoplamento e, como aplicação do sistema proposto, determinou-se Ca e Mg em plantas. Além dos métodos espectrométricos, a Análise por Injeção em Fluxo também foi associada aos métodos eletroquímicos, destacando-se a potenciometria¹⁰, amperometria¹¹, fluorimetria¹², entre outros.

Quando a deficiência de uma determinada técnica diz respeito à sensibilidade, tem-se utilizado, freqüentemente, os métodos de pré-concentração associados à análise em fluxo, seja com extração por solvente¹³ ou troca iônica^{14,15}. Esse acoplamento apresenta como grande vantagem, não somente a pré-concentração do analito, mas também, a minimização dos efeitos de matriz¹⁶. O primeiro trabalho envolvendo pré-concentração em linha foi proposto por Bergamin *et al.*¹⁷ para determinação de amônia, em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água com detecção espectrofotométrica. Com esse sistema obteve-se uma velocidade analítica de 40 amostras por hora e foi possível determinar amônia em concentrações inferiores a $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, foi somente a partir do trabalho de Olsen *et al.*¹⁸ que o interesse por métodos que envolviam pré-concentração e análise por injeção em fluxo aumentou consideravelmente. Nesse trabalho, os autores propuseram um sistema FIA-FAAS com pré-concentração em linha de metais pesados em amostras de água de mar. A partir de então, houve um crescente número de publicações nessa área. Em 1985, Hartenstein *et al.*¹⁹ propuseram o primeiro trabalho envolvendo

^a Do inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry

^b Do inglês: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

pré-concentração em linha com sistema FIA-ICP-AES. A associação do processo de pré-concentração em linha com GF-AAS^a 20-22 ocorreu mais tardiamente em relação às outras técnicas espectrométricas devido às dificuldades inerentes à própria concepção dessa técnica que opera com o modo discreto de amostragem¹⁶. Uma revisão sobre métodos espectrométricos associados à pré-concentração, recentemente publicada, revela a extensão, potencialidade e variedade das aplicações dessa associação²³.

Os módulos de análise do sistemas FIA evoluíram bastante desde o primeiro módulo proposto por Ruzicka e Hansen, no qual a amostra era inserida através de uma seringa hipodérmica¹. Reis e Bergamim²⁴ proposuseram um injetor manual de comutação solidária de múltiplas secções, o qual foi posteriormente automatizado, de modo que a comutação de uma posição para outra passou a ser feita por solenóides controlados eletronicamente através do microprocessador INTEL 8085 empregando um programa escrito em *assembler*¹⁷. Em 1991, Pasquini e Faria²⁵ propuseram um sistema que empregava válvulas solenóides de PTFE, as quais atuavam como dispositivos gerenciadores de soluções. Além das válvulas de PTFE, também foram utilizadas válvulas com ativadores pneumáticos ou controle via microcomputador, de três^{26,27}, quatro^{26,27,28} e seis²⁹ vias, nos sistemas propostos na literatura.

Em 1994, Reis *et al.*³⁰ introduziram o conceito de multicomutação empregando a amostragem binária. Nesse trabalho, o módulo de análise consistia de um conjunto de válvulas solenóides, as quais atuavam como injetores-comutadores independentes. Desse modo, foi possível inserir, no sistema, alíquotas de soluções de amostras e soluções dos reagentes

^a Do inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

alternadamente, isto é, a comutação deixava de ser solidária. Durante o transporte para o detector, as respectivas alíquotas sofriam mútua dispersão, de forma que uma mistura homogênea era rapidamente alcançada, facilitando o desenvolvimento da reação química.

1.1 Proposta de trabalho e objetivos

Neste trabalho, propôs-se um sistema automatizado de análise em fluxo para pré-concentração de Cd, Pb e Ni em resina de troca iônica com determinação por Espectrometria de Emissão Atômica. Empregou-se o conceito da multicomutação, ou seja, as válvulas solenóides utilizadas atuavam como comutadores independentes, o que permitiu que as etapas de eluição e pré-concentração ocorressem simultaneamente, uma vez que três colunas de troca iônica foram incluídas no módulo de análise. Essa abordagem garantiu uma alta frequência analítica, pois, durante a eluição de uma coluna as outras permaneciam na etapa de pré-concentração. Este trabalho teve, como objetivos, o desenvolvimento de um sistema automatizado de pré-concentração baseado em multicomutação e a determinação de Cd, Ni e Pb em baixas concentrações, em materiais de referência certificados, por ICP-AES.

Embora este trabalho não apresente o sistema de realimentação que consta no conceito de automatização definido pela IUPAC, o termo foi aqui adotado por entender-se que, no sistema proposto, o conjunto de dispositivos utilizados o qualificaria como, pelo menos, um sistema eletro-mecânico. Um outro termo, sugerido pela IUPAC, que poderia ser adequado, no caso do sistema proposto, seria: *Mecanização — que é definido como o uso de dispositivos para substituir, refinar, estender ou complementar o esforço*

*humano*³¹. Entretanto, o termo mecanizar, na língua portuguesa, tem um sentido muito restrito e o seu emprego daria margem a interpretações equivocadas, uma vez que o termo mecanizar é intrinsecamente relacionado com maquinaria e/ou mecanismos em geral.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do estudo e determinação dos analitos de interesse

Entre as muitas definições de *poluição*, tem-se: *é a mudança na qualidade física, química, radiológica ou biológica de uma fonte (água, solo ou ar) causada pelo homem ou decorrente das atividades humanas que prejudica o usufruto dessas fontes, sejam elas existentes, potenciais ou desconhecidas*³². Os metais são alguns dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e as fontes naturais desses metais, presentes nos solos e ambientes aquáticos, são os minérios metálicos. A erosão das rochas (processo natural) e/ou mineração e atividades industriais (processos antropogênicos) são os fenômenos responsáveis pela distribuição dos metais nos sistemas aquáticos, atmosféricos e terrestres³².

A tabela periódica apresenta mais de 90 elementos, do hidrogênio ao trans-urânicos, sendo que apenas 20 não são classificados como metais. Dentre os metais, 59 podem ser classificados como *metais pesados* e são potencialmente tóxicos. Todavia, apenas dezessete deles são tóxicos e, ao mesmo tempo, encontram-se, no ambiente, em concentrações superiores ao nível de toxidez estabelecido por agências de proteção ambiental como a EPA^a. Entre os dezessete, nove estão sendo introduzidos no ambiente a uma velocidade que excede enormemente os processos geológicos naturais^{33,34}. Na lista da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos estão incluídos como agentes poluentes principais, os seguintes metais: As, Be, Cd,

^a Do inglês: Environmental Protection Agency

Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Ag, Tl e Zn. Destes, o cádmio, o chumbo e o níquel foram escolhidos como analitos a serem estudados neste trabalho.

Na natureza, o Cd é obtido como um bi-produto com Zn a partir de minérios de Zn, Zn-Pb e Zn-Pb-Cu³⁵. Tanto o metal quanto os seus compostos inorgânicos são empregados em diversos processos industriais^{36,37}. As principais fontes de contaminação de cádmio são: produção e mineração de metais não ferrosos, fertilizantes fosfatados, madeira, produção metalúrgica e incineração de lixo^{36,38-40}. O cádmio é um elemento não essencial, altamente tóxico, que se acumula nos tecidos humanos e ataca preferencialmente os pulmões e os rins⁴¹⁻⁴³.

O chumbo é, geralmente, obtido a partir de minérios polimetálicos, os quais contêm Zn, Cu, Fe e outros elementos^{35,44}. Por ser um elemento utilizado há muito tempo pelo homem, o chumbo teve seu ciclo natural bastante alterado sendo que, atualmente, pode ser encontrado em áreas remotas em níveis de concentração bastante elevados⁴⁵. Essa larga utilização tornou o chumbo o metal pesado mais abundante no ambiente^{38,45}. As principais fontes de poluição atmosférica de chumbo são: produção de ferro e aço, aplicações industriais, combustão de madeira e incineração de lixo^{35,38,45}. A interação do chumbo com os grupos -SH é considerada a de maior significância toxicológica^{46,47}, enquanto que as partes do corpo mais seriamente atingidas pela exposição ao chumbo são o sistema nervoso central, a medula e os rins^{43,44,48}.

O níquel e seus compostos são utilizados na produção de ligas (com Fe, Cr, Cu, etc.), em baterias de Ni-Cd, na hidrogenação catalítica de óleos e outros compostos orgânicos, em pigmento de cerâmica e vidros, em componentes eletrônicos, etc.^{49,50}. Entre os efeitos tóxicos dos compostos de

níquel foram observados: hiperglicemia, hiperglucagonemia, problemas nefrológicos e diminuição da excreção de uréia⁵¹.

2.2 Métodos híbridos

2.2.1 Automatização dos sistemas

A redução da participação humana nos procedimentos analíticos é, atualmente, um dos objetivos primordiais da Química Analítica, sendo que essa é uma tendência geral, seja nas áreas científicas, técnicas ou sociais⁵². O processo analítico divide-se basicamente em três estágios: pré-tratamento das amostras, determinação dos analitos e processamento e análise dos dados. O primeiro estágio envolve etapas críticas, tais como: amostragem e preservação da amostra, dissolução, separação/pré-concentração, reações químicas e transporte até o detector, as quais irão definir a exatidão e precisão dos resultados. Apesar do interesse de minimizar a intervenção humana em atividades tediosas e repetitivas, as quais são a principal fonte de erros, a automatização dos sistemas não tem correspondido às expectativas⁵³.

A evolução das técnicas espectrométricas permitiu o surgimento de métodos sofisticados e elegantes para a detecção e determinação de elementos em níveis de traço e ultra-traço em amostras de interesse ambiental, clínico, industrial e agrônômico. Como já discutido anteriormente, observou-se uma crescente associação dessas técnicas com a Análise por Injeção em Fluxo (FIA)⁵⁴⁻⁵⁶ pelas razões amplamente citadas na literatura^{33,57,58}. Entre essas razões, a facilidade de automatização, inerente à própria concepção do processo, reforçou a versatilidade que é atribuída à Análise por Injeção em

Fluxo. De acordo com Luque de Castro e Valcárcel⁵⁹, um sistema automatizado é aquele, no qual: as soluções de amostras com concentrações diferentes dos analitos e soluções dos reagentes são introduzidas através de amostradores automáticos e/ou válvulas controladas eletricamente; o funcionamento automático das bombas peristálticas apresenta um controle preciso; a automação do sistema de reação/transporte é efetiva de forma a reduzir a intervenção humana, a aquisição de dados e controle do módulo de análise são feitos por computador, equipado com interfaces adequadas, através de um programa conveniente. Alguns consideraram que os sistemas FI-AS^a são sistemas parcialmente automatizados, especialmente, em relação às operações preliminares do procedimento analítico⁶⁰. Todavia, isso não é um consenso, uma vez que existem pesquisadores que discordam da idéia de *grau* de automatização.

2.2.2 Implicações e abordagens do acoplamento FIA-ICP-AES

Inicialmente, a associação FIA-ICP-AES concentrava-se na aplicação da injeção em fluxo como meio de introdução de amostras, o que proporcionava a esses sistemas vantagens analíticas, tais como: alta precisão, alta frequência analítica para micro-volumes, minimização de interferências espectrais através do emprego de procedimentos de calibração⁵⁶ e eliminação de problemas relacionados com obstrução dos nebulizadores devido às soluções de amostras com alto teor salino^{61, 62}. A baixa eficiência no transporte dos analitos associada à nebulização pneumática é a principal limitação do acoplamento FIA-ICP, de modo que algumas interfaces foram sugeridas

^a Do Inglês: Flow Injection Atomic Spectrometry

visando superar esse problema^{63,64}. Entretanto, os limites de detecção desses sistemas não eram melhores que aqueles obtidos com a forma de nebulização convencional. Assim, vários tipos de configurações foram propostas visando aumentar a sensibilidade dos sistemas FIA-ICP⁶⁵ incluindo extração líquido-líquido^{66,67}, troca iônica⁶⁸⁻⁷¹ e cromatografia líquida⁶³.

Os primeiros estudos sobre as implicações da associação FIA-ICP foram feitos por Jacintho *et al.*⁹ em 1981. O estudo do efeito da vazão de amostragem mostrou que acima de 5,0 mL min⁻¹ observaram-se flutuações na potência incidente, a qual manifesta-se através da extinção do plasma em casos extremos. Assim, estabeleceu-se um compromisso entre estabilidade do plasma, sensibilidade e frequência analítica para definir a vazão mais adequada, a qual foi de 3,2 mL min⁻¹. No sistema FIA-ICP, o sinal integrado representa uma média das medidas num determinado intervalo de tempo, a qual é sempre menor que a medida máxima de sinal. Portanto, para sistemas FIA-ICP, a dispersão não possui a importância que tem nos sistemas FIA, nos quais a altura de pico é utilizada com propósitos analíticos. Também foi observado que as medidas obtidas com o sistema FIA-ICP tendiam a apresentar maior repetibilidade que aquelas obtidas pelo ICP com o modo de operação usual. Segundo os autores isso é explicado pela condição de quase *steady-state*, a qual é mantida na presença ou ausência da amostra. Na operação convencional, durante a troca de amostras, bolhas de ar entrariam no plasma e isso causaria a perda da situação de *steady-state*. Além disso, a vazão fornecida pela bomba peristáltica seria, provavelmente, mais estável que aquela produzida pela aspiração pneumática. Deve ser salientado que, no caso do sistema FIA-ICP, é necessário haver uma sincronização entre o tempo de introdução da amostra no ICP e o início de integração do sinal, já que a amostra não é introduzida

continuamente. A continuação desse trabalho foi publicada, em 1983, por Zagatto *et al.*⁷² e tratava do método das adições padrão em linha. Esse método seria moroso e repetitivo se executado manualmente em determinações elementares simultâneas, como no caso de ICP-AES. Assim, foi proposto o emprego de um sistema de análise em fluxo, o qual poderia não somente simplificar a implementação das adições padrão como também reduzir o tempo dessa operação e utilizar um volume bem menor de solução da amostra. A aplicação do sistema FIA, empregando zonas coalescentes (*merging zones*), foi demonstrada na determinação de Ni, Cu e Zn em amostras sintéticas e ligas. Entre as limitações do sistema proposto os autores citaram a baixa frequência analítica e a necessidade do preparo de um grande número de soluções padrão. Entretanto, de acordo com os mesmos, esta última poderia ser superada mediante a utilização do conceito de reamostragem (*zone-sampling*). Com essa abordagem, seria possível o controle da diluição da solução padrão antes que esta fosse introduzida no percurso analítico.

Ainda em 1983, Greenfield⁶² também publicou um trabalho, no qual abordava o acoplamento FIA-ICP. De acordo com o autor, ao serem introduzidas soluções com altos teores salinos no ICP através do sistema de análise em fluxo, os nebulizadores estariam menos susceptíveis a obstruções, as quais são comumente observadas no modo de injeção convencional. Isso seria atribuído a dois fatores relacionados com a injeção em fluxo, os quais seriam: o menor tempo de nebulização e a dispersão sofrida pela solução da amostra, antes de entrar no nebulizador, o que resulta numa diluição e, por consequência, na redução do efeito salino. A vazão de aspiração da solução da amostra é função da viscosidade da solução, ou seja, um aumento de viscosidade causa a queda de sinal. Portanto, o emprego de uma bomba

peristáltica solucionaria esse problema, uma vez que manteria constante a vazão de introdução da solução da amostra apesar da viscosidade. Como a solução carregadora flui continuamente através do nebulizador, lavando-o, isso reduz a possibilidade de obstruí-lo com o acúmulo de materiais sólidos. Paralelamente, a precisão é melhorada, uma vez que a nebulização contínua evita o ruído decorrente da interrupção da aspiração. Uma outra justificativa para o aumento da precisão é a reprodutibilidade da amostragem, uma vez que um volume constante é sempre introduzido do mesmo modo durante um intervalo de tempo constante no ICP. O autor também ressaltou que, devido ao fluxo continuamente introduzido no plasma, os problemas relacionados com a interface ar-água, os quais levam à extinção do plasma, simplesmente deixam de existir.

Um outro aspecto que torna interessante o acoplamento dos sistemas FIA ao ICP é a facilidade de automatização. Esta é bastante vantajosa, pois, durante o estudo dos parâmetros dos sistemas, as medidas sinal/ruído poderiam ser constantemente monitoradas e os dados resultantes desses experimentos poderiam ser armazenados na memória do computador.

Greenfield também discutiu sobre as amplas possibilidades das diluições em linha, tanto de soluções das amostras quanto de soluções padrão. Outros aspectos levantados pelo autor referem-se aos métodos de pré-concentração/separação em linha, como a extração por solvente e pré-concentração em resina de troca iônica, esta última será discutida oportunamente. Entre as vantagens do acoplamento FIA-ICP, foram destacadas: a alta frequência analítica, o menor consumo de solução de amostra, a possibilidade de automatização, separação e pré-concentração em linha, entre outras.

Deve-se salientar que os problemas relacionados com o acoplamento FIA-ICP, discutidos nessas revisões, já foram solucionados e, atualmente, essa associação pode ser implementada sem maiores dificuldades.

2.2.3 Métodos de pré-concentração

Em 1984, Fang *et al.*⁷³ propuseram um sistema que empregava uma válvula multifuncional, na qual duas colunas em paralelo foram acopladas para aumentar a eficiência do sistema, especialmente, nos casos de longos tempos de pré-concentração, exigidos quando se deseja altos fatores de enriquecimento. As duas colunas eram pré-concentradas e eluídas alternadamente, ou seja, enquanto a solução de uma amostra era pré-concentrada, a outra era eluída. Esse sistema tinha a etapa de amostragem baseada em volume. Uma alteração desse módulo permitiu que as soluções dos analitos fossem pré-concentradas simultaneamente e eluídas seqüencialmente, o que permitiu um incremento da eficiência de concentração (CE)^a. A etapa de amostragem passou a ser baseada em tempo e um preenchimento mais eficiente da coluna também foi obtido⁷⁴.

McLeod *et al.*⁷⁵ desenvolveram um sistema FIA-ICP, no qual uma coluna de alumina foi acoplada para reduzir os efeitos de matriz na determinação de fósforo em amostras de aço. Como a resina utilizada era aniônica, o analito era retido, enquanto os cátions interferentes passavam através da coluna em direção ao ICP. No trabalho proposto por Cox *et al.*⁷⁶, a alumina ativada também foi utilizada mas, para pré-concentração de sulfato em

^a Do inglês: Concentration Efficiency

amostras de água. No sistema FIA desenvolvido, uma válvula de injeção rotatória foi empregada para gerenciamento de soluções.

Um sistema FIA-ICP com pré-concentração em linha foi proposto por Hartenstein *et al.*¹⁹, visando o aumento de sensibilidade em medidas multi-elementares feitas por ICP-AES. A proposta de Fang *et al.*⁷³, do emprego de duas colunas como meio de compensar a perda de frequência analítica decorrente de longos tempos de pré-concentração, foi adotada nesse trabalho. A etapa de pré-concentração foi executada simultaneamente, uma vez que duas colunas foram acopladas ao injetor comutador solidário. As soluções da amostra e do tampão eram bombeadas através dessas colunas por uma bomba peristáltica. Um segundo injetor controlava a entrada da solução eluente no sistema, a qual era bombeada por uma segunda bomba peristáltica. Esse artifício permitia que as colunas fossem eluídas seqüencialmente, o que permitiu que a frequência analítica fosse dobrada. A resina quelante Chelex-100, a mesma empregada por Olsen *et al.*¹⁸ no acoplamento pioneiro FIA-FAAS, foi utilizada para retenção dos analitos nas colunas, as quais consistiam de tubos de Tygon com dimensões de 2,3 x 20 mm. As etapas de pré-concentração e eluição foram realizadas em sentidos contrários de modo a evitar a excessiva compactação da resina numa das extremidades das colunas. Foram determinados Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb em soluções padrão e obteve-se um r.s.d. < 6%. O emprego de duas colunas permitiu uma frequência analítica de 45 determinações por hora com um tempo de amostragem de 190 s. Embora seja uma frequência razoável, o sistema teve um alto consumo de solução de amostra (9,5 a 11,0 mL min⁻¹).

No trabalho proposto por Hirata *et al.*⁷⁷ no ano seguinte, o sistema FIA utilizado foi bastante simplificado com o emprego de uma válvula de seis

vias, apesar de também utilizar duas bombas peristálticas. Contudo, a frequência analítica foi de apenas 17 amostras por hora, uma vez que somente uma coluna foi acoplada ao sistema. A resina quelante Muromac A-1 foi escolhida pelos pesquisadores, pois, segundo estes, a resina não apresentava a desvantagem de sofrer problemas de expansão e contração ao mudar do meio, como a Chelex-100, embora também fosse dependente do pH. A coluna utilizada foi semelhante àquela empregada por Hartenstein *et al.*¹⁹ e apresentava as mesmas dimensões. Os pesquisadores avaliaram os parâmetros relacionados com o sistema FIA, o ICP e a resina com o objetivo de estabelecer um compromisso entre os mesmos e, assim, aumentar a sensibilidade do ICP. Foram determinados Cr(III), Ti, V, Fe(III) e Al em soluções padrão e obteve-se um r.s.d. < 5%. Como Cr(III), Ti, e Fe(III) são instáveis em pH neutro e alcalino, estes elementos foram concentrados em pH 3-4.

Um trabalho publicado por Fang *et al.*⁷⁸, em 1987, descreveu as considerações práticas e teóricas envolvidas na concepção de sistemas de análise em fluxo com pré-concentração em linha acoplados a detectores espectrométricos. Algumas definições teóricas sugeridas por Fang *et al.* foram aqui adotadas e serão discutidas posteriormente. Entre as considerações práticas foram discutidas as implicações das amostragens baseadas em tempo e em volume, os sistemas com uma ou duas colunas, o efeito das etapas intermediárias de lavagem das colunas, a otimização das vazões de amostragem e as dimensões das colunas. De acordo com os autores, a principal desvantagem dos sistemas de análise em fluxo com pré-concentração em linha acoplados a detectores espectrométricos em relação aos sistemas baseados em atomização eletrotérmica refere-se ao alto consumo de solução de amostra que

é de 10 a 20 mL por determinação. Esse alto consumo poderia ser reduzido a 1-2 mL, no sistema FIA-ICP, através do emprego dos nebulizadores de injeção direta (DIN)^a, os quais foram introduzidos por Lawence *et al.*⁶³ e LaFreniere *et al.*⁶⁴. A utilização do injetor de injeção direta permitiria o aumento da eficiência de concentração (CE) e a miniaturização dos sistemas FIA-ICP com pré-concentração em linha, uma vez que altos valores de CE poderiam ser alcançados com apenas 1-2 mL de solução de amostra.

Knapp *et al.*⁷⁹ desenvolveram um sistema de pré-concentração controlado por um microprocessador, o qual permitiu a pré-concentração de um grande número de soluções de amostras simultaneamente. Contudo, esse sistema não foi implementado em linha de forma que apresenta certas desvantagens, as quais já foram discutidas anteriormente. O sistema de pré-concentração controlado pelo microprocessador consistia de três bombas peristálticas, três válvulas magnéticas, dois carrosséis, sendo um amostrador e o outro para as amostras concentradas, dois reservatórios, um para a solução tampão e o outro para a solução eluente e uma coluna com uma resina quelante. No trabalho, foram avaliadas e comparadas quatro resinas quelantes: Chelex-100, celulose oxina, CPPI (Isocianato Carboximetilado de Polietilenimina-Polimetileno-polifenileno, a qual foi preparada e caracterizada por Horváth e Barnes⁸⁰) e celulose Hyphan. Segundo os autores, não foram observadas diferenças significativas entre as três primeiras, negligenciando-se as diferentes afinidades dos vários elementos considerados. Os elementos Al, Cu, Mn, Zn, foram pré-concentrados a partir de padrões certificados e, em seguida, determinados por ICP-AES, enquanto Cd e Ni foram determinados por GF-AAS.

^a Do inglês: Direct Injection Nebulizer

Um sistema automatizado de análise em fluxo foi proposto por Liu e Ingle²⁶ para pré-concentração de metais de transição na resina quelante Chelex-100. O sistema proposto utilizou um conjunto de válvulas solenóides de três e quatro vias, duas bombas peristálticas e duas colunas. As válvulas de quatro vias eram controladas através de *relays* acionados pelo sinais das linhas I/O de uma interface acoplada a um computador e as de três vias eram controladas através de um sistema pneumático. Nesse trabalho, introduziu-se o uso de válvulas solenóides como micro-injetores, isto é, serviam para selecionar o volume de solução introduzido nas alças de amostragem e dos reagentes, e para direcionar os fluxos no sistema. Embora o sistema apresentasse duas colunas, apenas uma servia para pré-concentração dos analitos, enquanto a outra servia para separação dos metais que poderiam estar presentes nos reagentes. A configuração do sistema permitia que fossem feitas múltiplas injeções de uma mesma solução de amostra antes da eluição da coluna de modo que houvesse um aumento dos limites de detecção, contudo, isso resultou na diminuição da frequência analítica. Para evitar os problemas de expansão/contração da Chelex-100, agentes complexantes como EDTA e L-Cisteína foram empregados como eluentes. A parada de fluxo (*stopped-flow*) foi adotada para que aqueles analitos que reagiam mais lentamente com os agentes complexantes, utilizados como eluentes, fossem quantitativamente eluídos. Como aplicação do sistema proposto, determinou-se Cu em material de referência certificado. Na continuação desse trabalho, foi feita uma alteração da configuração do sistema FIA com a inclusão de mais cinco válvulas solenóides, totalizando dez válvulas, e mais uma coluna, contendo a resina AG MP-1. Nesse trabalho, Liu e Ingle²⁷ estabeleceram como objetivo a especiação de metais, em níveis traços, em águas naturais. O sistema proposto separava a

solução da amostra em três frações. A coluna com a resina Chelex-100 retinha as espécies carregadas positivamente, as quais eram a primeira fração. Já a resina AG MP-1, que é um trocador aniônico fortemente básico, retinha os complexos metálicos que apresentavam cargas negativas e alguns íons metálicos associados à matéria orgânica carregada negativamente, como os materiais húmicos. Estas espécies eram a segunda fração. A terceira fração era composta pelas espécies que não eram retidas por nenhuma das duas resinas, como os metais fortemente ligados a partículas coloidais muito grandes ou os complexos metálicos estáveis neutros. Os analitos contidos nas duas primeiras frações foram determinados por FAAS e aqueles contidos terceira fração empregando-se o método da adição padrão. Nesse sistema, a grande desvantagem herdada da versão anterior não foi superada, ou seja, a frequência analítica permaneceu baixa, apenas 6 amostras por hora. Apesar disso, com essa configuração foi possível a pré-concentração de frações diferentes de uma mesma solução de amostra, especiação rápida e simples, determinação direta das duas maiores frações da solução da amostra e versatilidade para estudo das constantes de estabilidade e cinética dos complexos metálicos em águas naturais.

Apesar de apresentar limites de detecção muito baixos, a espectrometria de massas com fonte de plasma não é suficientemente sensível para determinar os metais pesados em amostras de águas naturais diretamente, assim como não é possível a análise direta de amostras com alto teor salino. Considerando isso, Beauchemin e Berman⁸¹ desenvolveram um sistema de análise em fluxo com pré-concentração/separação em linha acoplado a um espectrômetro de massas com fonte de plasma para determinação de Mn, Co, Ni, Cu, Pb e U. Os métodos da diluição isotópica e das adições padrão foram

empregados na análise de materiais de referência certificados. O sistema proposto era bastante simples, constituía-se de uma bomba peristáltica, equipada com os tubos de bombeamento, e de uma coluna contendo a resina 8-hidroxiquinolina. De acordo com os autores, o sistema em linha reduziu bastante o consumo de solução de amostra e permitiu um incremento nos limites de detecção, embora ainda fossem despendidos 45 min para analisar três soluções de amostras e seus respectivos brancos.

Muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de definir qual é a melhor resina ou trocador para determinado grupo de elementos. Nesse sentido, Wang e Barnes⁸² avaliaram o desempenho das resinas quelantes PDTC (Poliditiocarbamato) e CPPI, esta última caracterizada e avaliada por Horváth e Barnes⁸⁰, na pré-concentração de Cu e Zn em amostras de água utilizando um sistema FIA-ICP-AES. No sistema proposto, os sinais de fundo do ICP eram continuamente monitorados e quando a etapa de pré-concentração encerrava-se, um sinal analógico gerado pelo computador do FIAtron era aplicado a uma interface que acionava a bomba peristáltica para que a solução eluente fosse introduzida no sistema, de modo que os analitos eram eluídos e o sinal transiente gerado era, então, registrado. Foram obtidos bons valores de precisão, exatidão e recuperação na determinação de Cu e Zn em amostras de água empregando-se a resina PDTC. O desempenho das resinas revelou-se semelhante nos estudos com 22 elementos, embora para determinados elementos fosse possível utilizar apenas um dos dois tipos de resina. Estas observações concordam com aquelas de Knapp *et al.*⁷⁹ com respeito ao uso de diferentes tipos de resinas.

O sistema de análise em fluxo proposto por Moss e Salin²⁹ consistia de três bombas peristálticas e de duas válvulas de injeção de seis vias.

Nesse trabalho, foi adotada a abordagem descrita por Liu e Ingle²⁶, com respeito às colunas do sistema. Apenas uma das colunas era utilizada para pré-concentração, enquanto a outra servia para separação de íons potencialmente interferentes provenientes das soluções dos reagentes. Nesse trabalho, foi proposto um sistema FI-DSI^a-ICP-AES com o objetivo de aumentar a sensibilidade das medidas por ICP-AES em relação ao sistema convencional. O sistema desenvolvido era sofisticado, pois, tanto as bombas quanto as válvulas eram controladas por um computador, equipado com uma interface, através de um programa escrito em Turbo Pascal 5.0. O ciclo inteiro de pré-concentração durava 6 min, um tempo muito longo, o qual causou uma severa diminuição de frequência analítica. Segundo os autores, a automatização da interface FI-DSI seria o obstáculo a ser vencido que colocaria o sistema num nível de aceitabilidade.

Mantendo a linha de avaliação de resinas e automatização de sistemas, Caroli *et al.*⁸³ desenvolveram um sistema FIA-ICP para o estudo do emprego do ácido iminodiacético/etil-celulose (IDAEC)^b como resina quelante para pré-concentração em linha de elementos em níveis traço. O desempenho dessa resina foi comparado com o desempenho das resinas CPPI^{79,80,82} e Chelex-100^{18,26,79}. Foram definidos como analitos, elementos de interesse clínico e ambiental, Cd, Co, Cu e Pb, os quais foram analisados em matrizes de água, água de mar e urina como aplicação do sistema proposto. O sistema FIA era inteiramente controlado através de um computador e era composto de duas válvulas rotatórias de quatro vias, as quais estavam conectadas a uma bomba peristáltica. No sistema, a amostragem baseou-se em volume e apenas uma

^a Do inglês: Direct Sample Insertion

^b Do inglês: IminoDiacetic Acid/EthylCellulose

coluna foi incluída no módulo de análise. De acordo com os autores, a resina IDAEC apresentou resultados superiores àqueles das resinas CPPI e Chelex-100 tanto com respeito à separação dos interferentes quanto aos fatores de concentração. Apesar da melhoria dos limites de detecção de 2-4 vezes, e alcançar uma frequência analítica de 12 amostras por hora, a qual é superior àquelas obtidas por outros sistemas^{27,29,81}, ainda assim, o sistema caracterizou-se pela baixa frequência analítica.

Sperling *et al.*⁸⁴ propuseram um sistema de análise em fluxo com pré-concentração mas, associado a um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Foi possível estabelecer uma sincronização entre o ciclo de pré-concentração e o ciclo do forno de grafite, uma vez que não foi necessário empregar os longos programas que servem para separar os analitos de matrizes complexas. Segundo os autores, a automatização do sistema integrado permitiu o aumento da exatidão e precisão, além de evitar o desperdício de tempo, inerente aos sistemas manuais. A determinação de ultra-traço de Cd, Cu, Pb e Ni em águas naturais, incluindo água de mar, foi possível mediante o emprego do sistema fase reversa DDC^a-C₁₈, o qual garantiu a eliminação das interferências e o aumento da sensibilidade.

Um sistema FIA-ICP foi proposto por Porta *et al.*²⁸ para pré-concentração em linha de Cd, Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de água de rio e mar. Neste caso, foram empregadas as resinas quinolin-8-ol, a qual foi utilizada para realizar uma pré-complexação e Amberlite XAD-2, a qual serviu para retenção dos complexos formados. No módulo de análise, foram incluídas duas válvulas de PTFE (Rheodyne) de quatro vias para gerenciamento das soluções e uma coluna com 8 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro. O ciclo de pré-

^a Do inglês: Diethylammonium Diethyldithio Carbamate

concentração típico durava 5 min, entretanto, no caso da amostra de água de mar, o ciclo durou 10 min e consumiu 120 mL de amostra. Os autores destacaram que o sistema garantiu fatores de pré-concentração de 60 vezes para Zn e 100 vezes para Cd. Os limites de detecção alcançados, segundo os autores, parecem representar os limites práticos de um sistema FLA-ICP com pré-concentração. A redução desses limites iria exigir não a redução dos sinais da solução do branco, os quais eram baixos, mas um grande aumento do volume de amostra concentrada, o que concluiu-se ser inviável. Embora altos fatores de pré-concentração tenham sido alcançados, o longo tempo de pré-concentração e o alto consumo de solução da amostra, decididamente, impediram que o sistema pudesse ser qualificado como eficiente.

Os métodos de pré-concentração, em certos casos, não são suficientes para garantir o aumento da sensibilidade sendo, desse modo, associados a outros métodos. Reimer e Miyazaki⁸⁵ propuseram a combinação da geração de hidretos e a pré-concentração em resina quelante para determinação de Pb em água de mar por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido. Entretanto, somente a geração de hidretos foi implementada em linha. A associação dessas técnicas permitiu que se determinasse Pb na faixa de 40 a 50 ng mL⁻¹ com um limite de detecção de 6 ng mL⁻¹, o qual, de acordo com os autores, foi 100 vezes melhor que os resultados apresentados em métodos de pré-concentração com extração por solvente ou troca iônica. Deve-se salientar que a implementação da pré-concentração em linha não só tornaria o sistema mais elegante como garantiria as vantagens analíticas discutidas anteriormente.

Um método para pré-concentração de metais em linha, em níveis traço, foi proposto por Yang *et al.*⁸⁶. Estes seguiram o mesmo tipo de

abordagem de Porta *et al.*²⁸, embora tenham utilizado um complexante diferente, o butano-2,3-diona bis(N-piridinoacetil hidrazona), usaram o mesmo tipo de resina para a retenção subsequente dos complexos metálicos, a Amberlite XAD-4. Os pesquisadores não desenvolveram um sistema em laboratório, mas utilizaram o instrumento de pré-concentração comercial TraceCon (Knapp Logistik Automation) para pré-concentração dos analitos e separação da matriz. Entretanto, somente a eluição foi feita em linha. Para isso, um tubo de PTFE foi conectado diretamente ao nebulizador do ICP. A associação do método de pré-concentração com ICP-MS^a deve-se à mesma razão já discutida no trabalho de Beauchemin e Berman⁸¹, isto é, os analitos Cu, Cd, Co e Ni foram analisados em amostras de água em níveis de concentração abaixo de ng L⁻¹.

A questão da análise de amostras com alto teor salino foi explorada também por Ebdon *et al.*¹⁵. Estes desenvolveram um procedimento de pré-concentração em linha com eliminação dos efeitos de matriz para a análise de salmouras concentradas por ICP-MS. Nesse trabalho, os elementos de interesse eram os alcalinos terrosos e os metais de transição do primeiro período, os quais foram concentrados e isolados da matriz de cloreto de sódio. Para isso, foram utilizadas as resinas quelantes Metpac CC-1 e o Laranja de xilenol imobilizado na resina aniônica Dowex 1 X8 (preparada no laboratório), de forma individual, para efeito de comparação. Três válvulas para gerenciamento das soluções foram incluídas no sistema FIA e a amostragem baseou-se em volume. O consumo de solução de amostra foi de 10 mL por determinação, um valor alto mesmo considerando uma determinação simultânea, pois, foi necessário adotar um tempo de pré-concentração de 5 min.

^a Do inglês: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Esse tempo longo prejudicou sensivelmente a frequência analítica, diminuindo a eficiência do sistema. De acordo com os autores, a resina Metpac CC-1 apresentou um melhor desempenho, uma vez que reteve todos os analitos com ótima precisão, exceção feita ao Al e Ti.

Um sistema FIA-ICP foi proposto por Peng *et al.*⁸⁷, ao qual foi adicionado um dispositivo de dessolvatação. Este foi acoplado a uma micro-coluna contendo a resina 8-hidroxiquinolina imobilizada num substrato de sílica gel com carbono ativo. Determinaram-se Cu, Mn, Al, Fe e Cd, em nível de ng L⁻¹, os quais foram analisados em soro sanguíneo humano. Embora, os autores tenham destacado que a dessolvatação prévia associada à pré-concentração dos analitos garantiu um aumento da sensibilidade e seletividade, a frequência analítica foi bastante prejudicada, tendo sido alcançada uma frequência de apenas 4 amostras por hora.

Um sistema com um injetor de múltiplas secções com quatro colunas contendo a resina AG50W-X8 para pré-concentração de cádmio em alimentos foi proposto por Miranda *et al.*⁸⁸. O sistema era controlado por duas bobinas de solenóides através do processador INTEL 8085 e as quatro colunas foram incluídas com o objetivo de aumentar a frequência analítica, normalmente baixa, dos sistemas de pré-concentração. A pré-concentração do analito era feita em paralelo e a eluição de forma seqüencial, através de um segundo injetor, com subsequente detecção num espectrômetro de absorção atômica com chama. Mesmo tendo alcançado uma frequência analítica de 27 amostras por hora, a qual é superior ao que é relatado na literatura, o sistema apresentava duas desvantagens. A primeira é a linguagem *assembler*, utilizada para controlar o acionamento dos solenóides, que é uma linguagem de máquina de difícil aprendizado. A outra refere-se à configuração do sistema que permitiu

o aumento da frequência analítica porém, não impediu o desperdício de gases durante a etapa de pré-concentração.

Um sistema FIA-ICP-MS com pré-concentração em linha empregando a resina catiônica AG50W-X8 foi desenvolvido por Packer *et al.*⁸⁹ para determinações multi-elementares de elementos traço em amostras de água. Nesse trabalho, foram incluídas duas colunas no módulo de análise e uma abordagem diferente do emprego de duas colunas em sistemas de pré-concentração foi proposto. A etapa de pré-concentração ocorria de forma simultânea e independente, enquanto que a etapa de eluição era feita de forma intermitente e alternada, através de cada coluna, liberando frações contendo concentrações similares dos analitos. Isso permitiu a obtenção de um sinal transiente com duração de aproximadamente 20 s, o qual era suficiente para que fosse feita a varredura de várias massas para as determinações multi-elementares por ICP-MS. Foram obtidos, com esse sistema, fatores de pré-concentração de 30 vezes e frequência analítica de 20 amostras por hora.

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material

3.1.1 Instrumentos e acessórios

O sistema FIA utilizado foi constituído de uma bomba peristáltica ISMATEC, modelo mp-13R, equipada com tubos de Tygon de diferentes diâmetros, de um conjunto de 11 válvulas solenóides de três vias, de tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno, de confluências e colunas de acrílico. Um microcomputador foi utilizado para controle das válvulas solenóides

Como detector empregou-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado por indução Jarrel-Ash, modelo 975 Atom Comp, com 40 canais analíticos. Esse equipamento é controlado externamente por um computador 286 dedicado para controle, aquisição e processamento de dados através da interface AS80-11 ANACOM. Como os dados obtidos durante a análise não podiam ser armazenados na memória do computador do espectrômetro, os mesmos foram impressos. Um registrador Radiometer Copenhagen REC 61, com unidade de alta sensibilidade REA 112, foi acoplado ao espectrômetro para monitoramento dos sinais analíticos durante os estudos das vazões de eluição.

3.1.2 Colunas de acrílico: construção e dimensionamento

Foram construídas três colunas de acrílico com as mesmas dimensões, 10 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro. Cada coluna constava de três blocos de acrílico, sendo a coluna propriamente dita construída no bloco central, conforme mostra a Fig. 1. Os blocos de acrílico eram separados entre si por um pedaço de borracha puncionométrica de área idêntica à área de contato entre os blocos, a qual servia para melhorar a vedação e, assim, evitar possíveis vazamentos. Os blocos foram unidos entre si através de dois parafusos. Nas extremidades das colunas foram colocadas telas de poliéster (malha 200-400) para evitar o arraste da resina durante a passagem dos fluidos. A conexão entre os tubos de polietileno e a coluna era feita através de tubos de Tygon, os quais foram colados nas extremidades da coluna. Para alterar as dimensões da coluna bastava substituir o bloco central por outro com as dimensões desejadas.

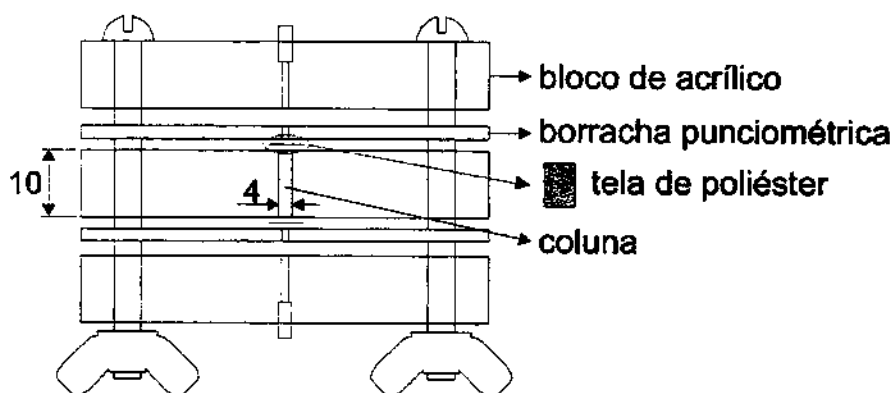


Fig. 1 - Vista lateral da coluna com os respectivos componentes

3.1.3 Estrutura física disponível para o preparo de soluções

As soluções utilizadas no decorrer do trabalho foram preparadas numa sala especial, onde há recirculação constante de ar, feita através de um sistema de filtração externo. A sala possui seis entradas de ar laminar vertical, localizadas no teto, pelas quais o ar passa através de filtros HEPA de 60 x 60 cm. A sala também possui uma capela com fluxo laminar horizontal, na qual era feita a secagem do material descontaminado. A sala dispõe ainda de uma capela VIDY com dois destiladores de quartzo KÜRNER, utilizados para a purificação dos ácidos nítrico e clorídrico. Há também, na sala, um sistema Milli-Q Plus, alimentado com água destilada e desionizada, o qual foi empregado para a purificação da água utilizada no preparo das soluções.

3.1.4 Reagentes

3.1.4.1 Ácidos

Ácido clorídrico *p.a.* : 36% m/v ($d=1,4 \text{ g mL}^{-1}$) utilizado no preparo da solução eluente.

Ácido nítrico *p.a.* : 68% ($d=1,42 \text{ g mL}^{-1}$) utilizado no preparo das soluções estoque, na acidificação das soluções padrão, no preparo de soluções eluentes e na digestão nítrico-perclórica.

Ácido perclórico *p.a.* : 70% ($d=1,67 \text{ g mL}^{-1}$) utilizado na digestão das amostras certificadas e na acidificação das soluções de referência.

3.1.4.2 Sais

Foram utilizados os seguintes sais *p.a.* no preparo das soluções estoque:

Ba - Nitrato de bário - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Ca - Carbonato de cálcio - CaCO_3

Cd - Nitrato de cádmio - $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fe - Nitrato de ferro - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

K - Cloreto de potássio - KCl

Na - Nitrato de sódio - NaNO_3

Mg - Cloreto de magnésio - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Mn - Sulfato de manganês - $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pb - Nitrato de chumbo - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Sr - Nitrato de estrôncio - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

3.1.4.3 Gases

O gás argônio com 99,99% de pureza foi utilizado para a formação e manutenção do plasma, como gás auxiliar e para a nebulização da amostra.

3.1.5 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada-desionizada.

3.1.5.1 Soluções estoque

Al - 1.000 mg mL⁻¹: transferiu-se o conteúdo de uma ampola Titrisol-Merck, contendo 1,0000 g de alumínio (AlCl₃·6H₂O), para um balão de 1000 mL e completou-se o volume com água.

Ba - 1.000 mg mL⁻¹: pesou-se 0,9510 g de nitrato de bário que foi dissolvido em 2 mL de ácido nítrico (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Ca - 10.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 12,4864 g de carbonato de cálcio que foram dissolvidos em 50 mL de ácido nítrico 1:1 (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Cd - 1.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 2,7444 g de nitrato de cádmio que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico. Transferiu-se o material para um balão de 1000 mL e completou-se o volume com água.

Cu - 1.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 1,0050 g de cobre metálico que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 1.000 mL e completou-se o volume com água.

Fe - 1000 mg mL⁻¹: pesaram-se 7,2360 g de nitrato de ferro que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 1.000 mL e completou-se o volume com água.

K - 10.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 9,5339 g de cloreto de potássio que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferido o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Na - 1.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 1,8485 g de nitrato de sódio que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Ni - 1000 mg mL⁻¹: pesou-se 0,5000 g de níquel metálico com 99,8% de pureza que foi dissolvido em 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Mg - 10.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 41,8230 g de cloreto de magnésio que foram dissolvidos em 100 mL de água e acrescentou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Mn - 1.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 1,5383 g de sulfato de magnésio que foram dissolvidos em 7 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Pb - 1.000 mg mL⁻¹: pesou-se 0,7992 g de nitrato de chumbo que foi dissolvido em 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Sr - 1.000 mg mL⁻¹: pesaram-se 1,2076 g de nitrato de estrôncio que foram dissolvidos em 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Transferiu-se o material para um balão de 500 mL e completou-se o volume com água.

Zn - 1.000 mg mL⁻¹ de zinco: pesou-se 1,000 g de zinco metálico com 99,9% de pureza que foi dissolvido em 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Transferiu-se o material para um balão de 1.000 mL e completou-se o volume com água.

3.1.5.2 Soluções de referência

As soluções de referência, definidas em 0, 10, 20, 30, 40 e 50 ng mL⁻¹, foram obtidas a partir de diluição adequada das soluções estoque de 1.000 mg L⁻¹ de cádmio, chumbo e níquel e mantidas em meio nítrico 0,014 mol L⁻¹. A partir das mesmas soluções estoque, foram também obtidas as soluções de trabalho utilizadas no estudo dos parâmetros envolvidos no sistema proposto.

3.1.5.3 Soluções eluentes

As soluções eluentes foram obtidas a partir de diluições adequadas dos ácidos concentrados. Utilizou-se soluções eluentes de composição unitária, ácido clorídrico com concentrações de 1,0; 2,0 e 3,0 mol L⁻¹ e ácido nítrico com concentração de 3,0 mol L⁻¹, e de composição binária ácido clorídrico (3,0 mol L⁻¹) + ácido nítrico (0,05 a 0,60 mol L⁻¹).

3.1.5.4 Soluções dos íons potencialmente interferentes

As soluções dos íons potencialmente interferentes foram obtidas a partir de diluições apropriadas das soluções estoque. Os íons potencialmente interferentes foram divididos em dois grupos de acordo com o nível de concentração. Foram reunidos em um grupo, os íons Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺, os quais, normalmente, apresentam níveis de concentração mais elevados, enquanto que os íons Al³⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Na⁺, Sr²⁺ e Zn²⁺, os quais apresentam níveis de concentração mais baixos foram reunidos em outro grupo. Para os primeiros foram preparadas soluções com concentrações no intervalo

de 500 a 2.500 mg L⁻¹, enquanto que para o segundo grupo o intervalo de concentração situou-se entre 10 e 100 mg L⁻¹.

3.1.6 Amostras certificadas

Foram utilizadas as seguintes amostras de referência certificadas: Rye grass (gramíneas) e Pig kidney (rim de porco) do Community Bureau of Reference - BCR (Bélgica); Tomato leaves (folhas de tomate) do National Institute of Standards and Technology - NIST (EUA), rice flour (farinha de arroz) do National Institute of Environmental Studies - NIES (Japão).

3.1.6.1 Preparo das amostras

As digestões das amostras foram feitas em triplicata. Pesou-se 0,5000 g de cada uma das amostras, sendo o material pesado transferido para tubos de digestão de vidro. Em seguida, adicionaram-se 5 mL de ácido nítrico e o material foi deixado à temperatura ambiente por uma noite. Os tubos de vidro foram, então, colocados num bloco digestor, mod. TE 040/25 (Tecnal), de alumínio fundido e caixa de aço escovado para digestão do material até uma temperatura de 160 °C. Quando a maior parte do ácido nítrico havia sido evaporada (cerca de 70%) e a solução estava transparente, os tubos foram retirados do bloco, deixados esfriar e acrescentaram-se 1,3 mL de ácido perclórico concentrado. Os tubos foram novamente colocados no bloco e a temperatura foi aumentada até 210 °C. Os materiais digeridos foram colocados em balões de 50 mL e o volume completado com água. Nessas condições, as soluções finais apresentavam, em média, uma concentração de 0,25 mol L⁻¹ de

ácido perclórico. A primeira aplicação da digestão nitro-perclórica foi feita por Krug *et al.*⁹⁰ para a digestão de plantas visando a determinação de sulfatos. Posteriormente, o procedimento foi adotado novamente para a digestão de plantas mas, desta vez, visando a determinação de cátions⁸.

3.1.7 Trocadores iônicos

3.1.7.1 Tipos

Os trocadores catiônicos utilizados foram as resinas AG50W-X8, com malha 200-400, na forma H^+ e Dowex 50W-X8, com malha 50-100, na forma H^+ . A diferença entre essas duas resinas reside no fato da primeira apresentar alta pureza e uniformidade no tamanho de suas partículas, o que não ocorre com a segunda. Entretanto, ambas as resinas caracterizam-se como trocadores fortemente ácidos, uma vez que apresentam o grupo funcional sulfônico. Este é ligado ao copolímero de estireno com divinil-benzeno que é o esqueleto estrutural orgânico da resina⁹¹.

A reação de polimerização que propicia a formação desse esqueleto é feita a partir de monômeros miscíveis, etenil-benzeno e divinil-benzeno, na presença de peróxido de benzoíla que atua como catalisador. A mistura dos monômeros, os quais são dispersos como gotículas esféricas numa suspensão aquosa, provoca uma reação exotérmica que resulta na formação das esferas discretas do copolímero. A distribuição uniforme do tamanho das partículas do copolímero é obtida mediante o controle das condições de reação e o emprego de estabilizadores de suspensão. Já o número de ligações cruzadas presente no copolímero depende da quantidade de divinil-benzeno (DVB) que é

utilizada na síntese e isso define o comportamento químico e mecânico dos trocadores. A introdução do grupo sulfônico no anel benzênico é feita através da sulfonação da matriz com ácido sulfúrico a quente, o que provoca a ativação do copolímero⁹². Os processos discutidos podem ser observados na Fig. 2.

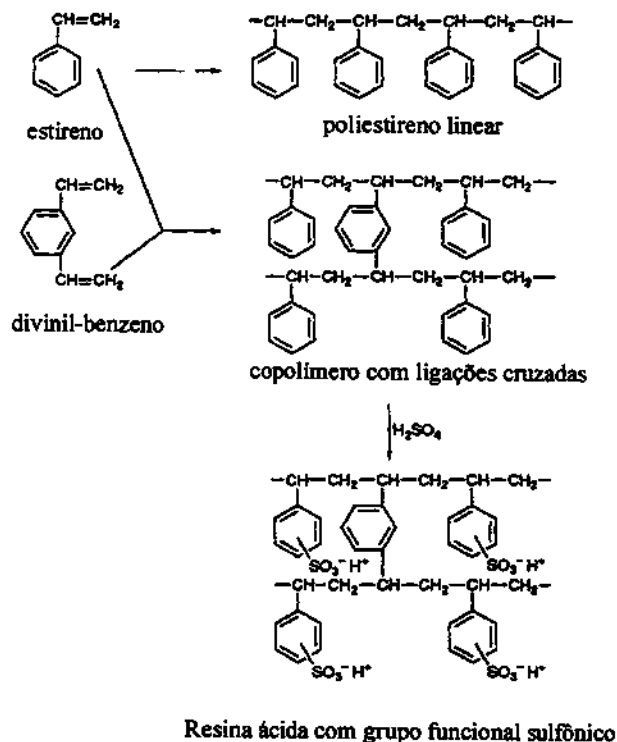


Fig. 2 - Esquema da síntese da resina catiônica fortemente ácida com o grupo funcional sulfônico

3.1.7.2 Preenchimento das colunas

Foram testados dois tipos de preenchimento, com a resina úmida e com a resina seca. Em ambos os casos, o objetivo era minimizar a presença de volumes mortos no interior da coluna, o que iria influir na

repetibilidade dos sinais e na sensibilidade, devido à diluição interna. No primeiro caso, a resina foi introduzida na coluna com a ajuda de uma seringa. Introduziu-se uma quantidade de resina suficiente para encher completamente a coluna, uma vez que a resina estudada não apresenta problemas de expansão. Depois de algum tempo de uso, as três colunas foram abertas e o conteúdo de cada uma delas foi pesado antes e depois de ser colocado em uma estufa durante 24 horas a 100°C. No segundo caso, a resina foi introduzida no interior das colunas com a ajuda de uma espátula. O procedimento já descrito foi repetido, isto é, após algum tempo de uso, o material foi retirado das colunas, pesado, seco em estufa durante 24 horas e novamente pesado. Utilizou-se, nesses testes, três colunas de dimensões idênticas, de 10 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro.

3.2 Metodologia

3.2.1 Descrição do sistema de análise em fluxo

Na Fig. 3, é apresentado um diagrama esquemático do sistema proposto. No módulo de análise, foram incluídas onze válvulas solenóides, as quais atuavam como micro-injetores e três colunas de acrílico. As soluções eram introduzidas no módulo de análise apenas por bombeamento empregando-se uma bomba peristáltica. As soluções eram distribuídas e direcionadas, no módulo, através de tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e confluências de acrílico.

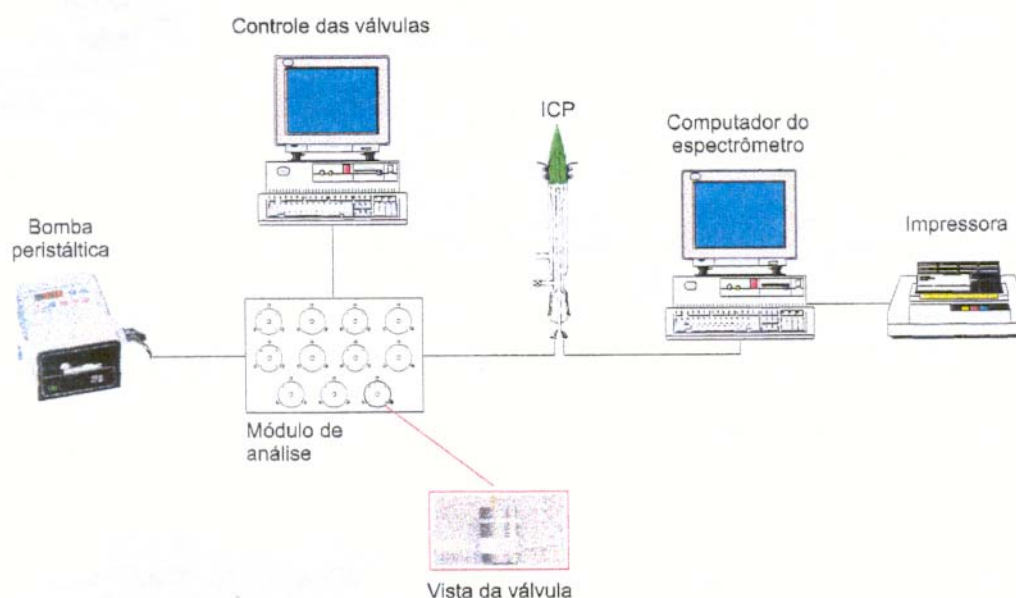


Fig. 3 - Diagrama esquemático do sistema

O tempo de acionamento das válvulas definia a quantidade de solução que penetrava nas colunas e o volume de solução eluente que era introduzido no percurso analítico. Os ciclos de pré-concentração eram independentes e a configuração do sistema permitiu que os mesmos ocorressem simultaneamente. O acionamento das válvulas solenóides do módulo de análise era controlado por um computador, enquanto o outro computador, presente no sistema, fazia parte do espectrômetro de emissão. Ambos os computadores eram acoplados a interfaces adequadas, as quais permitiam o desempenho de suas funções. Os detalhes sobre o funcionamento do sistema serão fornecidos nos itens seguintes.

3.2.2 Estrutura física do sistema e programa de controle

O conjunto de válvulas solenóides era controlado por um microcomputador equipado com uma placa de interface PCL-711 Advantech instalada na placa-mãe do computador. Essa interface fornece dezesseis linhas de entrada e dezesseis linhas de saída digital, um conversor analógico-digital (ADC) e um conversor digital-analógico (DAC), ambos com 12 bits de resolução. As válvulas solenóides necessitam de uma diferença de potencial de 12 V e de uma corrente de aproximadamente 400 mA para que sejam acionadas, os quais não podem ser fornecidos pela interface PCL-711, de modo que uma fonte externa foi incluída para alimentar o conjunto de válvulas. As válvulas solenóides utilizadas, modelo H-98300-62 (Cole-Parmer), apresentam um tempo de resposta de 20 ms e suportam uma pressão máxima de 100 psi.

O controle das válvulas solenóides era feito através de um programa, escrito em QuickBASIC 4.5, ao qual eram fornecidos, como dados de entrada, informações sobre o tempo de pré-concentração, o tempo de eluição, o tempo de entrada do eluente e o número de replicatas do ciclo de pré-concentração e, uma vez fornecidos, o ciclo analítico era iniciado.

3.2.2.1 Diagrama de tempo

A seqüência de acionamento das válvulas, o intervalo de tempo que estas deveriam permanecer acionadas e quando deveriam ser desligadas eram definidos a partir do programa de controle. Antes do programa ser iniciado, eram fornecidos os dados de controle, ou seja, os tempos de pré-

concentração, de entrada do eluente e de eluição, além do número de replicatas desejado.

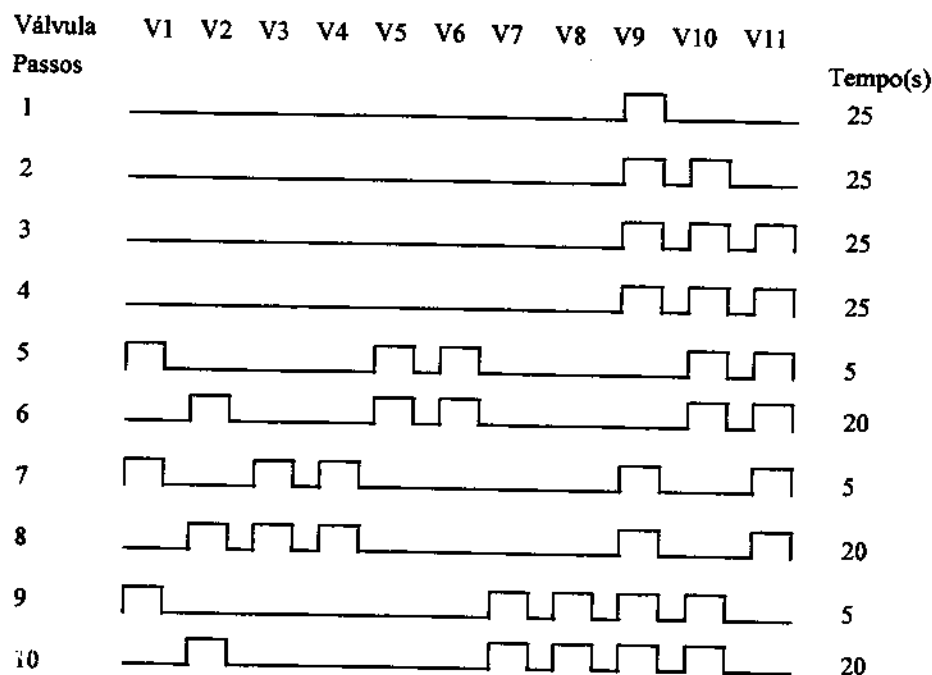


Fig. 4 - Diagrama de tempo para acionamento das válvulas solenóides

A lógica do programa estabelecia a relação entre essas variáveis e, assim, era possível definir o tempo e seqüência do acionamento das válvulas. Neste trabalho, foi proposto que as etapas de pré-concentração e eluição fossem executadas simultaneamente, dessa forma, foi necessário estabelecer um compromisso entre o funcionamento das válvulas que são responsáveis pela etapa de pré-concentração e aquelas responsáveis pela etapa de eluição. Para tornar isso mais claro, será utilizado um diagrama de tempo, o qual é apresentado na Fig. 4. No diagrama, os quadrados indicam que as válvulas estão acionadas e as linhas retas indicam que as mesmas encontram-se desligadas. Antes de iniciar o programa, todas as válvulas estão desligadas. No

primeiro passo, somente a válvula V_9 é acionada e isso é demonstrado pelo quadrado situado abaixo da respectiva válvula, enquanto as demais permanecem desligadas, o que é indicado pela linha reta situada abaixo das mesmas. Observa-se, no diagrama, que a partir do quinto passo, as válvulas que direcionam os fluxos (V_3 , V_4 , V_5 , V_6 , V_7 e V_8) ou as que liberam a solução eluente (V_1) são acionadas em conjunto com aquelas que permitem a entrada das soluções padrão contendo os analitos (V_9 , V_{10} e V_{11}). Como os tempos durante os quais as mesmas deverão estar acionadas são bastante diferentes, recorreu-se a uma lógica, a qual será explicada no próximo item.

3.2.2.2 Funcionamento do conjunto de válvulas

De acordo com a Fig. 5a, observa-se que as válvulas V_9 , V_{10} e V_{11} estão desligadas e as soluções padrão contendo os analitos estão sendo recicladas, enquanto a água flui até o nebulizador do espectrômetro. Na Fig. 5b, o ciclo analítico já foi iniciado, a válvula V_9 está desligada e a solução padrão sendo reciclada. Isso indica que a coluna C_1 encontra-se na etapa de eluição. Através da válvula V_1 , introduziu-se uma alíquota da solução eluente no percurso analítico, a qual está sendo conduzido pelo transportador (água) até a coluna C_1 para eluição dos analitos. As válvulas V_{10} e V_{11} estão acionadas e as soluções contendo os analitos fluem através das colunas C_2 e C_3 , sendo o efluente descartado, ou seja, as colunas C_2 e C_3 encontram-se na etapa de pré-concentração. Nesse sistema, sempre haverá uma coluna na etapa de eluição, enquanto as outras duas estarão na etapa de pré-concentração.

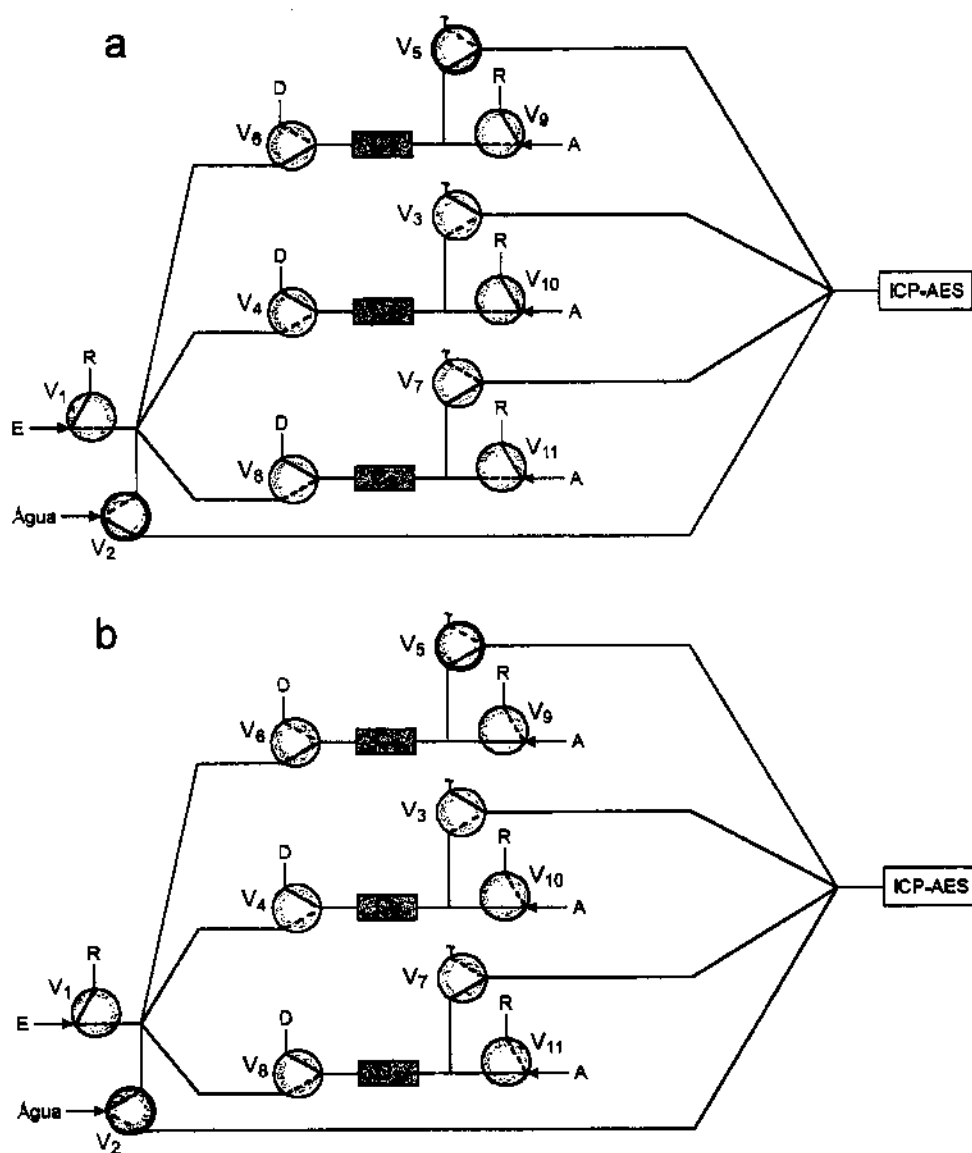


Fig. 5a - Módulo de análise com as colunas de pré-concentração acoplado ao espectrômetro (todas as válvulas estão desligadas). A: solução padrão contendo os analitos; E: solução eluente; D: descarte; R: reciclagem; V₁-V₁₁: válvulas solenóides; C₁, C₂ e C₃: colunas. O percurso azul indica a reciclagem das soluções das amostras e percurso vermelho indica o transportador fluindo em direção ao espectrômetro

Fig. 5b - Módulo de análise com as colunas de pré-concentração acoplado ao espectrômetro (válvulas acionadas). A coluna C₁ encontra-se na etapa de eluição (percurso em vermelho) enquanto as colunas C₂ e C₃ encontram-se na etapa de pré-concentração (percurso em azul)

A seguir, será descrito a forma pela qual esse procedimento é possível. No início do programa, os dados de controle são fornecidos e, a partir dos mesmos, a lógica do programa estabelece o tempo de acionamento de cada válvula, conforme o diagrama de tempo da Fig. 4. Desse modo, uma vez definido um tempo de pré-concentração de 100 s, o programa estabelecia que o tempo de acionamento da válvula do eluente somado ao tempo de eluição deveria resultar num tempo total de 25 s, ou seja, 1/4 do tempo de pré-concentração. Portanto, se for estabelecido que o tempo de acionamento da válvula de eluição é 5 s, conclui-se que o tempo de acionamento da válvula do transportador para que ocorra a eluição é de 20 s. O primeiro passo do ciclo de pré-concentração ocorre quando a válvula V_9 é acionada e a solução contendo os analitos passa através da coluna C_1 . No segundo passo, a válvula V_{10} é acionada 25 s depois que a válvula V_9 foi acionada, passando a coluna C_2 a receber os analitos. A válvula V_{11} é acionada 25 s depois que a válvula V_{10} foi acionada e 50 s depois que a válvula V_9 foi acionada, dando início ao terceiro passo do ciclo. O quarto passo é uma repetição do terceiro para que se complete o tempo total de 100 s de pré-concentração. No quinto passo, a válvula V_1 é acionada durante 5 s, quando uma alíquota de eluente é introduzido no sistema. Também são acionadas as válvulas V_5 e V_6 para permitir que os analitos possam chegar ao ICP. No sexto passo, a válvula V_2 é acionada durante 20 s, promovendo a eluição da coluna C_1 , de maneira que o transportador conduz os analitos até o detector. No quinto e sexto passos, as válvulas V_{10} e V_{11} permanecem acionadas. No sétimo e oitavo passos, é feita a eluição da coluna C_2 , sendo a válvula V_1 acionada durante 5 s para o transporte da alíquota de eluente e a válvula V_2 acionada durante 20 s para permitir a eluição dos analitos, respectivamente. No sétimo passo, as válvulas V_3 e V_4 são

acionadas para permitir a passagem dos analitos, provenientes da coluna C_2 , até a câmara de nebulização do ICP e a válvula V_9 é novamente acionada, reiniciando a etapa de pré-concentração da coluna C_1 . A válvula V_{11} permanece acionada nos passos sétimo e oitavo, indicando que a coluna C_3 continua na etapa de pré-concentração. No nono passo, a válvula V_1 é acionada e uma alíquota de solução eluente é introduzido no percurso analítico. Nesse passo, as válvulas V_7 e V_8 são acionadas, a válvula V_9 permanece acionada e a válvula V_{10} volta a ser acionada reiniciando a etapa de pré-concentração da coluna C_2 . A válvula V_{11} é desligada, indicando que a coluna C_3 encontra-se na etapa de eluição. No décimo passo, a válvula V_2 é acionada e o transportador conduz a alíquota de ácido até a coluna C_3 para eluição dos analitos que são transportados através das válvulas V_7 e V_8 até o ICP. De acordo com o diagrama de tempo, retorna-se ao terceiro passo para continuar o ciclo de pré-concentração. Na última repetição do ciclo de pré-concentração, à medida que o eluente passa pelas colunas permitindo a eluição dos analitos de suas respectivas colunas, as válvulas de amostragem V_9 , V_{10} e V_{11} não são mais acionadas.

Como as colunas são independentes, para cada uma delas foi preparado um conjunto de soluções padrão. Estas soluções foram passadas antes e depois das soluções das amostras. As respectivas replicatas das soluções das amostras foram sempre passadas pela mesma coluna. Isso foi feito porque existe uma ligeira diferença de magnitude de sinal entre as colunas devido à dificuldade prática de introduzir em cada uma delas quantidades idênticas de resina.

Os comprimentos dos tubos de polietileno que fazem as conexões entre as válvulas e as colunas no módulo de análise foram

estabelecidos de modo que apresentassem dimensões que não causassem uma dispersão severa, seja das soluções padrão, das soluções das amostras ou da solução eluente. A distância entre as colunas e o nebulizador do espectrômetro, a qual é especialmente crítica, era de aproximadamente 25 cm. Esta foi a menor distância que pôde ser estabelecida considerando-se a estrutura física do sistema. Distâncias maiores poderiam causar um aumento significativo da dispersão que implicaria em perda de sensibilidade. Quanto à dispersão sofrida pela solução eluente, esta não foi suficiente para impedir que a etapa de eluição/regeneração fosse implementada de forma eficiente.

3.2.3 Definição das condições de trabalho: o acoplamento do sistema FIA ao espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma

Os primeiros testes foram feitos com o objetivo de verificar o comportamento do sistema com relação à sensibilidade alcançada a partir do tempo de pré-concentração e demais parâmetros estabelecidos. Além disso, também foram verificadas as implicações do acoplamento FIA-ICP, principalmente, no que diz respeito à estabilidade do plasma diante das vazões de eluição empregadas.

Inicialmente, os testes não foram feitos com análise simultânea dos analitos mas, com análise individual mediante a seleção do respectivo canal do elemento. Nesses testes, foi utilizado um registrador potenciométrico para monitoramento dos sinais analíticos.

Para todos os experimentos descritos a seguir utilizou-se uma solução padrão contendo 100 ng mL^{-1} de cada um dos analitos. Foi estabelecido um tempo de pré-concentração de 100 s para cada coluna e como

já foi explicado anteriormente, o tempo de acionamento da válvula do eluente somado ao tempo de eluição representa 1/4 do tempo de pré-concentração, ou seja, 25 s. Assim, definiu-se que o tempo de acionamento da válvula do eluente seria de 5 s, enquanto que o tempo de eluição seria de 20 s. A vazão de pré-concentração foi estabelecida em $3,9 \text{ mL min}^{-1}$, enquanto as vazões do eluente e de eluição (transportador) foram de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$.

No sistema FIA-ICP, é necessário estabelecer uma sincronização entre o tempo de eluição da amostra e o início da integração do sinal. Por isso, estudou-se tempos numa faixa de 17 a 23 s para dar início à integração do sinal no ICP-AES após a eluição dos analitos de modo que fosse possível conciliar a chegada dos analitos à tocha e a integração no máximo do pico. Também estudou-se a duração do tempo de integração, variando-o de 3 a 10 s. Durante os estudos feitos com análise individual dos analitos, mediante seleção de um único canal analítico, utilizou-se um tempo de integração de 10 s. Com a análise simultânea, foram empregados tempos de integração de 3 s. Os demais parâmetros permaneceram inalterados.

3.2.4 Definição das condições operacionais do espectrômetro

O equipamento foi calibrado de acordo com as instruções do fabricante, ajustando os seguintes parâmetros: potência incidente, altura de observação em relação à espiral, tempo de integração, vazão dos gases refrigerador e transportador da amostra. Esses parâmetros estão inter-relacionados e influem na magnitude do sinal analítico gerado pelo espectrômetro. A vazão do gás refrigerador, embora tenha um efeito mínimo no

desempenho analítico do plasma, é de extrema importância no que se refere à prevenção de danos à tocha, e deve situar-se entre 15 e 20 L min⁻¹.

Tabela I - Condições de operação do espectrômetro

Potência incidente	1,1 kW
Potência refletida	10 W
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Altura de observação	16 mm
Tempo de integração	3 s
Linhas de emissão	Cd: 228,8 nm
	Ni: 350,9 nm
	Pb: 220,3 nm

Os dados das condições operacionais do espectrômetro utilizados durante os estudos são apresentados na Tabela I.

Os ajustes desses parâmetros foram feitos utilizando uma solução de 1,0 mg L⁻¹ de cádmio de modo a garantir a maior magnitude de sinal analítico para o maior número de elementos. O cádmio apresenta uma alta razão sinal/ruído, por isso foi escolhido para ser utilizado na otimização dos parâmetros. Também poderiam ser utilizados: zinco, cobalto, níquel ou molibdênio. O alinhamento óptico lateral do espectrômetro foi feito utilizando-se uma lâmpada de mercúrio e um micrômetro de 1200 divisões. A largura da fenda de entrada do sistema óptico do equipamento é de 25 µm.

3.2.5 Avaliação dos parâmetros do sistema FIA com pré-concentração

3.2.5.1 Estudo da concentração e do volume do eluente

O ácido clorídrico foi escolhido como o ácido mais adequado para o preparo da solução eluente. As razões e as vantagens dessa escolha serão discutidas oportunamente.

Neste estudo, verificou-se não somente o efeito da concentração de ácido clorídrico mas também o efeito do volume de ácido introduzido na coluna. Foram utilizadas concentrações de 1,0 a 3,0 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e foram empregados volumes de 100 a 334 µL. Nesse experimento, a solução padrão dos analitos foi introduzida na coluna com uma vazão de 3,9 mL min⁻¹ durante 100 s. A vazão do transportador (água) foi estabelecida em 2,0 mL min⁻¹ e a válvula do eluente permaneceu acionada durante 5 s.

3.2.5.2 Estudo da natureza do eluente

Embora o ácido clorídrico apresente grandes vantagens como eluente, fez-se um teste para verificar a possibilidade de empregar, como eluentes, o ácido nítrico e uma mistura binária de ácido clorídrico e ácido nítrico. A concentração utilizada de ácido nítrico foi a mesma estabelecida como concentração ótima para o ácido clorídrico, ou seja, 3,0 mol L⁻¹. Quando empregou-se a mistura binária, fixou-se a concentração de ácido clorídrico em 3,0 mol L⁻¹ e variou-se a concentração de ácido nítrico de 0,05 a 0,60 mol L⁻¹.

Os demais parâmetros foram mantidos idênticos àqueles descritos no item anterior.

3.2.5.3 Estudo da vazão de eluição

Ao fazer este estudo, levou-se em consideração o grau de afinidade dos analitos com relação à resina e o volume de eluente requerido para dessorver quantitativamente os analitos. Para verificar o efeito da vazão de eluição, fixou-se a concentração do eluente em $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, empregando-se um volume de $167 \text{ }\mu\text{L}$, e variou-se a vazão de $0,8$ a $2,5 \text{ mL min}^{-1}$. Os demais parâmetros foram mantidos como descrito no experimento anterior. Na etapa de eluição, adotou-se um fluxo com o sentido contrário ao fluxo de pré-concentração. Como a vazão de eluição estava sendo continuamente alterada, o momento da chegada analitos ao plasma também era proporcionalmente alterado. Desse modo, esse teste foi feito utilizando-se um registrador potenciométrico para monitoramento dos sinais analíticos.

3.2.5.4 Estudo da eficiência de eluição: a regeneração da resina

Para verificar se a resina estava sendo completamente regenerada e os analitos quantitativamente dessorvidos, após vários ciclos de pré-concentração, substituiu-se a solução padrão que continha os analitos pela solução do branco. A seguir, esta solução passou pelas etapas de pré-concentração e eluição repetidas vezes a fim de verificar se a razão de intensidade de sinal obtida seria ou não correspondente à razão de intensidade

de sinal da solução do branco. Utilizou-se, neste estudo, as resinas AG50W-X8 e Dowex 50. Os demais parâmetros são os mesmos descritos no item anterior.

3.2.5.5 Estudo da granulometria da resina

Para avaliar a influência do tamanho das partículas na capacidade de troca da resina, empregou-se trocadores de diferentes granulometrias, as resinas Dowex 50 e AG50W-X8 com malhas 50-100 e 200-400, respectivamente. Além de granulometrias diferentes, as resinas também não apresentam a mesma uniformidade com relação ao tamanho das partículas. Enquanto a primeira apresenta uma maior heterogeneidade com respeito ao tamanho das partículas, a segunda apresenta uma uniformidade em torno de 99%. Nesse experimento, o tempo de pré-concentração foi estabelecido em 100 s e a vazão com a qual, introduziu-se a solução padrão dos analitos na coluna foi de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$. O volume da solução eluente, $\text{HCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado na eluição dos analitos foi de $167 \text{ }\mu\text{L}$. A alíquota de ácido foi conduzida até a coluna pelo transportador com uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.

3.2.5.6 Estudo da vazão da solução padrão durante a pré-concentração

A introdução da solução padrão dos analitos no sistema foi baseada em tempo, ou seja, foi introduzido um volume de solução padrão definido pelo tempo de pré-concentração, estabelecido no início do programa como dado de controle, e pela vazão de bombeamento da solução. Durante o estudo para verificar o efeito da vazão da solução da amostra, o tempo de pré-

concentração permaneceu fixo, enquanto variou-se a vazão de bombeamento da solução da amostra de 2 até 10 mL min⁻¹. O tempo de pré-concentração foi fixado em 100 s, utilizou-se uma solução eluente com concentração de 3,0 mol L⁻¹ introduzida no sistema com uma vazão de 2 mL min⁻¹ durante 5 s. A alíquota de eluente foi conduzida até a coluna pelo transportador (água) com uma vazão de 2,5 mL min⁻¹ para a eluição dos analitos. Durante o experimento, foram coletados os efluentes obtidos a partir das diferentes vazões de bombeamento para posterior análise no espectrômetro de massas com fonte de plasma.

3.2.5.7 Estudo das dimensões das colunas

Para este estudo, fixou-se, inicialmente, o comprimento da coluna em 10 mm e variou-se o diâmetro da coluna em 2, 4 e 6 mm. Após analisar os resultados obtidos, fixou-se o diâmetro da coluna em 6 mm e variou-se o comprimento da coluna em 5, 10 e 15 mm. A solução contendo os analitos foi introduzida nas colunas com uma vazão de 3,9 mL min⁻¹ durante 100 s. A coluna foi regenerada com uma vazão de 2,5 mL min⁻¹ utilizando 167 µL de ácido clorídrico 3,0 mol L⁻¹.

3.2.5.8 Estudo do tempo de pré-concentração

Neste estudo, a lógica do programa explicada no item 3.2.2.2 foi alterada de modo a permitir o estudo da influência do tempo de pré-concentração sobre a magnitude dos sinais analíticos. Como os tempos de introdução da solução eluente no sistema e o tempo de eluição representavam

$\frac{1}{4}$ do tempo de pré-concentração, sempre que este era modificado, os dois primeiros também o eram. Assim, uma sub-rotina foi acrescentada ao programa, a qual seria ativada, para evitar alterações nos tempos subordinados ao tempo de pré-concentração, sempre que este fosse superior a 60 s. Esse estudo foi feito fixando-se a vazão de pré-concentração e variando-se o tempo de pré-concentração. Essa é uma outra forma de aumentar a sensibilidade do sistema, uma vez que o incremento do tempo de pré-concentração significa que um maior volume de solução é introduzido na coluna. Definiu-se a vazão de pré-concentração em $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ e variou-se o tempo de pré-concentração de 80 a 200 s. Empregou-se $167 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução eluente com concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e os analitos foram eluídos com uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.

3.2.5.9 Estudo do volume constante da solução padrão introduzido nas colunas

Nos itens 3.2.5.6 e 3.2.5.8, descreveu-se como foram realizados os estudos para verificar o efeito da vazão e tempo de pré-concentração sobre a razão de intensidade de sinal. No primeiro estudo, fixou-se o tempo de pré-concentração e variou-se a vazão e, no segundo, fez-se o contrário. Em ambos os casos, variou-se o volume de amostra introduzido nas colunas. Neste estudo, o volume de amostra introduzido nas colunas foi mantido constante e, para isso, variou-se simultaneamente a vazão e o tempo de pré-concentração. O volume de amostra foi fixado em 5 mL, sendo as vazões de pré-concentração variadas em 2, 4 e 6 mL min^{-1} e os tempos de pré-concentração fixados em 150, 75 e 50 s, respectivamente. Os demais parâmetros não foram alterados.

3.2.5.10 Estudo da seletividade dos íons potencialmente interferentes em relação à resina

Neste estudo, foram empregadas soluções de referência de 100 ng mL^{-1} de cádmio, níquel e chumbo em $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico. As soluções dos interferentes foram preparadas de acordo com o que foi descrito no item 3.1.5.4. Para cada uma das concentrações das soluções dos íons potencialmente interferentes adicionou-se os três analitos. As concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} foram até 25.000 vezes superiores às concentrações dos analitos, enquanto que as concentrações dos interferentes do segundo grupo (Al, alcalinos e alcalinos terrosos de baixas concentrações e metais de transição) foram até 1.000 vezes maiores. As concentrações estabelecidas para os íons potencialmente interferentes foram extrapoladas e, portanto, não expressam as relações reais existentes entre os analitos e os íons potencialmente interferentes nas amostras consideradas. Isso foi feito dessa forma considerando-se que se o nível de interferência não fosse significativo, diante das concentrações extrapoladas, então não haveria problemas de interferência nas amostras, nas quais a relação de concentração entre analitos e íons potencialmente interferentes é bem menor.

A vazão de pré-concentração foi fixada em $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ e o tempo de pré-concentração em 100 s. Empregou-se $167 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução eluente de ácido clorídrico com concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e os analitos foram eluídos com uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.

3.2.6 Parâmetros para avaliação da eficiência do sistema de pré-concentração

A seguir serão definidos alguns parâmetros que servem para avaliar a eficiência de métodos de pré-concentração, os quais devem permitir um aumento de sensibilidade e/ou minimização de interferências. Esses parâmetros foram adotados para avaliar a eficiência do sistema de pré-concentração proposto neste trabalho.

3.2.6.1 Fator de enriquecimento

Segundo Fang¹⁶, o fator de enriquecimento (EF)^a, embora seja um dos critérios mais utilizados para avaliar os sistemas que empregam a pré-concentração, não tem o seu significado preciso bem definido. Teoricamente, o fator de enriquecimento seria a razão entre a concentração do analito no pré-concentrado (Ce) e a concentração original do analito (Cs):

$$EF = C_e / C_s$$

Entretanto, de acordo com o autor o conceito correto seria aquele, no qual se estabelece o EF como sendo a razão entre os coeficientes angulares das curvas analíticas antes e depois da pré-concentração. Como o próprio autor admite, esse conceito tem como desvantagem o fato de, normalmente, não ser possível detectar os analitos antes da pré-concentração devido à sua baixa concentração.

^a Do inglês: Enrichment Factor

3.2.6.2 Eficiência de concentração

Um outro parâmetro, proposto por Fang *et al.*⁷³, é a eficiência de concentração (CE)^a, a qual é definida como o produto do fator de enriquecimento (EF) pela frequência analítica (f/60), expressa em amostras analisadas por hora, de acordo com a equação:

$$CE = EF \cdot (f / 60)$$

3.2.6.3 Índice de consumo

Esse parâmetro expressa um outro aspecto da eficiência dos métodos de pré-concentração, o qual avalia a eficiência de utilização da amostra. O índice de consumo (CI)^b foi proposto por Fang⁹³ e é definido como a razão do volume de amostra (V_s) consumido pelo valor do fator de enriquecimento (EF) alcançado:

$$CI = V_s / EF$$

3.2.6.4 Eficiência de retenção

A eficiência de retenção foi definida por Hartenstein *et al.*¹⁹ como:

$$\%E = (C_s - C_w / C_s) \cdot 100$$

^a Do inglês: Concentration Efficiency

^b Do inglês: Consumptive Index

Nessa equação, C_s é a concentração do analito na solução da amostra que é pré-concentrada e C_w é a concentração do analito no efluente. Esse fator foi também utilizado como parâmetro para avaliação do desempenho do sistema de pré-concentração, pois, mostra se as condições estabelecidas para o sistema estão permitindo ou não a retenção quantitativa dos analitos.

3.2.7 Características analíticas

3.2.7.1 Precisão

A repetibilidade das medidas foi calculada tomando-se 10 medidas consecutivas de soluções padrão contendo 50 ng mL^{-1} de Cd, Ni e Pb. Os parâmetros do sistema utilizados foram aqueles definidos após o estudo dos parâmetros e análise dos resultados.

3.2.7.2 Exatidão

A exatidão da metodologia proposta foi verificada empregando-se os materiais de referência certificados descritos no item 3.1.5.

3.2.7.3 Limite de detecção e limite de determinação

O limite de detecção foi calculado de acordo com as normas da IUPAC⁹⁴, a qual estabeleceu que limite de detecção, expresso em termos de concentração (c_L) ou quantidade (q_L), deve ser a menor medida x_L capaz de ser

detectada com uma razoável segurança, para um determinado procedimento analítico. Tem-se, então que:

$$x_L = \bar{x}_B + ks_B$$

Sendo $\bar{x}_B$ a média das medidas da prova em branco, s_B é o desvio padrão das medidas da solução do branco e k é um fator numérico definido de acordo com o nível de confiança desejado. A IUPAC sugere um valor 3 para esse fator. Assim, o limite de detecção é definido como:

$$c_L \text{ (ou } q_L) = ks_B / S$$

Nessa equação, S é o coeficiente angular da curva analítica.

Para calcular o limite de determinação⁹⁵ foi utilizada a mesma equação acima mas, com um valor de $k = 10$.

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Preenchimento das colunas

A etapa de preenchimento da coluna é uma etapa crítica, uma vez que definirá a quantidade de resina necessária para garantir a sorção quantitativa dos analitos. Além disso, o preenchimento deve ser feito de forma a evitar volumes mortos, os quais causam perda da repetibilidade dos sinais e, conseqüentemente, diminuição da precisão. Assim, dois procedimentos de preenchimento das colunas foram testados para definir qual seria o mais conveniente. Inicialmente, a resina foi colocada num recipiente contendo água e introduzida nas colunas com a ajuda de uma seringa. Os devidos cuidados foram tomados para garantir a compactação adequada do material. Após alguns experimentos, as três colunas foram abertas e o seu conteúdo foi pesado, antes e depois de ser colocado em uma estufa durante 24 horas a 100 °C. A massa final pesada teve como média, 48 mg, pois, existe uma dificuldade prática de introduzir exatamente a mesma quantidade de resina em cada uma das colunas. No segundo caso, a resina foi introduzida no interior das colunas com a ajuda de uma espátula tomando-se o cuidado de compactar o material no interior da coluna à medida que o material era depositado. O procedimento de pesagem, já descrito, foi repetido. Desta vez, a massa final teve como média, 68 mg, ou seja, com a massa seca foi possível introduzir uma maior quantidade de resina na coluna. Quando imersas em água, as resina absorvem uma quantidade considerável de água e, como conseqüência, sofrem expansão. O grau de expansão depende de fatores como o grau de ligações cruzadas ou a quantidade

de grupos funcionais introduzidos na matriz. Embora a AG50W-X8 sofra uma expansão desprezível, a água absorvida pela resina atua da mesma forma que numa solução de eletrólitos, sendo os contra-íons da resina sulfonada de estireno distribuídos por todo o volume da resina⁹⁶. Possivelmente, a quantidade de água absorvida pela resina, no caso do preenchimento via úmida, causou um aumento no tamanho dos grânulos da resina, conseqüentemente, uma menor massa pôde ser introduzida na coluna. Em ambos os casos, não foram observados volumes mortos, e a precisão e a magnitude dos sinais analíticos foram semelhantes. Contudo, como uma quantidade maior de resina seca pôde ser introduzida na coluna com a ajuda da espátula, adotou-se esse procedimento. Esse pequeno excesso de resina pode ser necessário para garantir a sorção quantitativa dos analitos. Utilizou-se, nesses testes, três colunas de dimensões idênticas, de 10 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno.

4.2 Definição do trocador iônico

A resina catiônica AG50W-X8 foi escolhida como trocador adequado para este trabalho devido a algumas características, as quais serão discutidas a seguir. A AG50W-X8 tem uma rede de poliestirenos sulfonados, a qual é particularmente estável e resiste à temperaturas de até 120° C, tanto na forma ácida como na forma salina. Como a resina apresenta a função sulfônica ácida como grupo funcional, não é hidrolisada por bases concentradas. Na prática, os únicos reagentes que podem alterar esse tipo de resina são agentes oxidantes como o cloro ou hipocloritos. Os trocadores dessa família são monoácidos fortes com capacidade de troca para todo o intervalo de pH, pois, seu grau de

ionização é sempre muito alto⁹⁷. Isso é bastante vantajoso, considerando que muitas das resinas utilizadas nos métodos de pré-concentração dependem da acidez do meio^{15,18,28,77}. Como as soluções das amostras, normalmente, apresentam um valor de pH muito baixo, é sempre necessário haver uma etapa de condicionamento da resina e, em certos casos, ajuste da acidez das soluções das amostras. A inclusão de mais uma etapa é desvantajosa, pois, além de significar perda de frequência analítica, também pode ser uma fonte de contaminação devido aos reagentes utilizados no condicionamento da resina ou no ajuste da acidez das soluções das amostras.

4.3 Definição das condições de trabalho

No sistema FIA-ICP é imprescindível estabelecer um compromisso entre o tempo de eluição e o início do tempo de integração do sinal, pois, nos sistemas de Análise em Fluxo, ao contrário do sistema de aspiração convencional, o sinal é transiente. Sendo assim, os tempos de 17, 20 e 23 s foram selecionados após testes preliminares no ICP, a partir dos quais foi possível estabelecer o intervalo que corresponderia à região de máximo do pico. Desse modo, foi estabelecido um intervalo de tempo de integração de 6 s e selecionou-se os tempos de 17, 20 e 23 s após o acionamento da válvula do transportador para dar início à integração dos sinais analíticos. Os tempos de 17 e 20 s apresentaram razões de intensidade de sinal semelhantes, ao passo que o tempo de 23 s apresentou declínio de sinal. Provavelmente, a integração, com um tempo de 23 s, começou quando o sinal já havia alcançado o seu máximo. Estabeleceu-se ainda um tempo de integração de 3 s e os mesmos 17, 20 e 23 s do experimento anterior. O resultado foi semelhante àquele obtido no

teste precedente. O aumento do intervalo de tempo de 17 para 20 s causou um pequeno incremento do sinal, mas os sinais obtidos foram maiores que aqueles alcançados com o tempo de integração de 6 s. Ao aumentar-se o tempo para 23 s, ocorreu perda de sinal, provavelmente, pela razão já discutida. Um registrador potenciométrico foi acoplado ao espectrômetro para monitoramento dos sinais analíticos para comprovar os resultados obtidos. Ao utilizar esse recurso, confirmou-se o tempo de integração de 3 s e selecionou-se o tempo de 20 s após a abertura da válvula do transportador para dar início à integração do sinal. O tempo de integração de 3 s era fornecido ao computador do espectrômetro como dado de entrada e o tempo de 20 s, para dar início à integração do sinal, era estabelecido pelo relógio instalado no programa que controlava cada uma das etapas do ciclo analítico. Após a alteração de qualquer parâmetro, esse experimento foi repetido para confirmar que a integração do sinal estava ocorrendo na região de máximo do pico.

4.4 Cinética da reação na interface fase líquida/fase sólida

Segundo Boyd *et al.*⁹⁸, o transporte de massa abrange três etapas, as quais são representadas esquematicamente na Fig. 6.:

1. Transferência de massa da solução externa para a superfície da fase sólida (difusão do filme)
2. Difusão no interior da fase sólida (difusão das partículas)
3. Troca iônica nos grupos vicinais

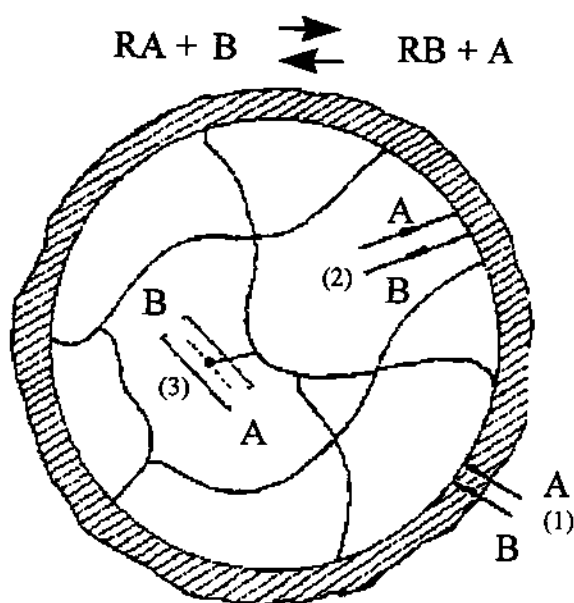


Fig. 6 - Esquema do transporte de massa (Etapas da troca iônica)

Nas duas primeiras etapas, são trocadas quantidades equivalentes de íons que se movem em sentidos opostos. Na terceira etapa, ocorrem as reações de troca iônica, as quais são bastante rápidas e podem, normalmente, alcançar o equilíbrio de forma quase instantânea. Portanto, a etapa limitante de velocidade pode ser tanto a primeira quanto a segunda, ou ainda, uma combinação das duas.

Em baixas concentrações, a troca iônica entre a fase sólida e a fase líquida é controlada pela difusão do filme. Quando ocorre um aumento da concentração, mantidos constantes os demais parâmetros, a velocidade de troca aumenta linearmente com a concentração. Todavia, o aumento contínuo da concentração causa a perda dessa linearidade até que a velocidade alcance um limite. Nesse momento, a difusão no interior da fase sólida passa a ser o fator determinante da velocidade de troca⁹⁹. Somente em baixas concentrações da solução aquosa, o coeficiente de difusão no filme influi na velocidade de troca

iônica. Os valores de alguns desses coeficientes de difusão são apresentados na tabela II. O efeito do raio iônico hidratado é menor no filme que na difusão no interior da fase sólida. Já a valência tem uma menor influência na velocidade de troca iônica⁹⁹.

Tabela II - Coeficientes de difusão em solução aquosa⁹⁹

Cátion	D x 10 ⁶
H ⁺	93.4
Cs ⁺	21.1
Tl ⁺	20.0
K ⁺	19.8
Na ⁺	13.5
Li ⁺	10.4
Pb ²⁺	9.8
Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	7.2
Ni ²⁺	6.9

Os dados apresentados na tabela II podem ser utilizados para explicar os fatores que determinam a seletividade das resinas. Como a troca iônica envolve interações eletrostáticas, a seletividade é, primordialmente, função da carga e do raio iônico hidratado dos íons que competem por um mesmo sítio de troca. Ao considerar-se dois íons de mesma valência, os mesmos terão afinidades inversamente proporcionais aos seus raios iônicos hidratados, enquanto que os íons de maior carga terão maior afinidade pela resina que aqueles de menor carga⁹⁹.

4.5 Efeito da concentração e do volume da solução eluente

A fim de evitar problemas relacionados à hidrólise de certos íons, as resinas mais comumente empregadas apresentam-se, geralmente, na forma H^+ , de forma que a eluição/regeneração é feita com um ácido⁹⁶. O ácido clorídrico tem sido freqüentemente utilizado como eluente por várias razões, dentre essas: é um ácido forte, de baixo custo (mesmo em alta pureza), de fácil evaporação e não causa oxidação da resina⁹⁶. Além disso, o emprego de ácido clorídrico apresenta um efeito duplo no equilíbrio de troca iônica. O primeiro efeito é proporcionado pela presença dos íons H^+ , os quais, devido ao efeito de massa, permitem a liberação quantitativa dos cátions retidos. Simultaneamente, ocorre uma diminuição da disponibilidade efetiva dos cátions na fase aquosa devido à presença de íons Cl^- através da formação de cloro-complexos¹⁰⁰. Com base nessas considerações, definiu-se como eluente, o ácido clorídrico.

Quando a eluição é feita em linha, as características cinéticas do processo são muito mais importantes que nos procedimentos em batelada. Como o equilíbrio é dinâmico é necessário escolher um tipo de eluente que, numa concentração adequada, garanta a eluição quantitativa dos analitos para que não existam perdas nos fatores de enriquecimento e/ou na eficiência de pré-concentração. Os resultados obtidos, neste estudo, demonstraram que o aumento da concentração da solução de ácido clorídrico não causou uma alteração significativa de sinal para o cádmio (Fig. 7b), ao passo que ocorreu aumento do sinal analítico para níquel e para chumbo (Fig. 7a e 7c, respectivamente).

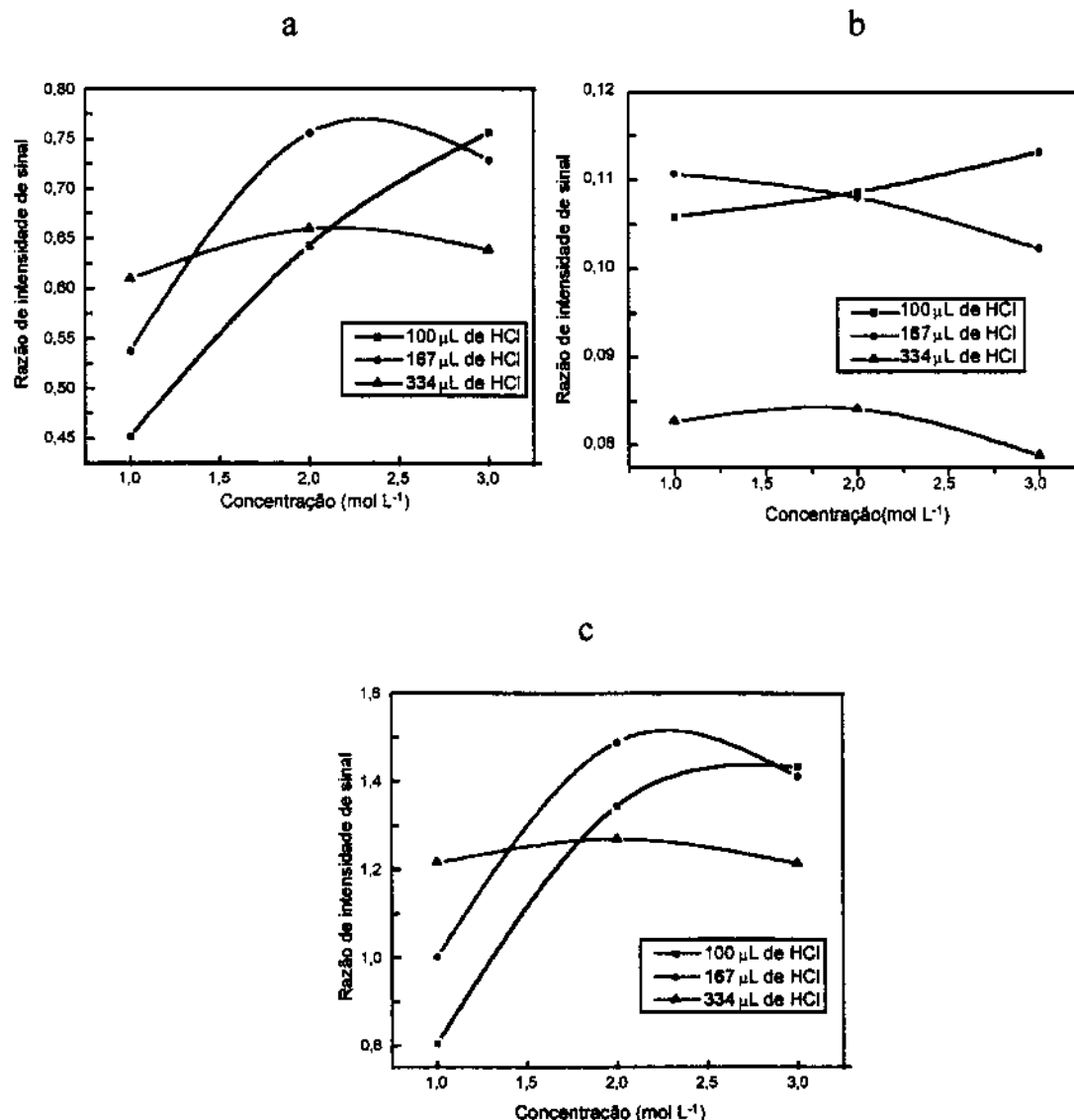


Fig. 7 - Efeito da concentração e volume do eluente nas razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

Durante o processo de eluição dos analitos o aumento da concentração ácida aumenta a velocidade de eluição devido ao deslocamento do equilíbrio de troca iônica, proporcionado pelo efeito de massa⁹⁶. Além disso, há que se considerar a ação do íon cloreto pela diminuição da concentração efetiva dos cátions na solução através da formação de cloro-complexos¹⁰⁰. A conjugação desses dois

efeitos permite que haja uma eluição bastante eficiente. Entretanto, deve-se salientar que em concentrações ácidas muito altas, a resina sofre uma certa contração, causando uma diminuição da velocidade de difusão iônica através da estrutura e, conseqüentemente, da velocidade de eluição. O aumento da concentração ácida também causa um aumento da viscosidade que tem efeitos semelhantes ao que já foi descrito⁹⁶. A concentração de ácido apropriada para garantir uma eluição quantitativa é função da natureza dos cátions e, normalmente, aumenta com o aumento da valência dos cátions⁹⁶. Assim, optou-se pela concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, pois, essa concentração garantiu a eluição quantitativa dos íons Pb^{2+} , os quais apresentam maior seletividade pela resina.

O volume de ácido necessário para permitir uma boa eluição depende da natureza dos cátions, de sua valência e de sua afinidade pela resina. Observou-se que utilizando-se concentrações mais altas, um menor volume de ácido foi requerido. Isso está de acordo com o que já foi discutido, pois, um volume menor com uma concentração mais alta não iria causar problemas com o processo de difusão. Também tem sido observado que o volume de ácido necessário para permitir uma eluição quantitativa aumenta significativamente com o aumento da granulometria da resina. Empregando-se uma resina de granulometria mais fina diminui-se tanto o tempo de eluição como o volume de ácido requerido⁹⁶. Para o cádmio, obtiveram-se os melhores resultados com $100 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de 3 mol L^{-1} (Fig. 7b). Já para o níquel e para o chumbo (Fig. 7a e Fig. 7c, respectivamente), o emprego de $167 \text{ }\mu\text{L}$ da solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico permitiu que se obtivessem razões de intensidade de sinal maiores. A partir desses resultados, definiu-se para a solução, a concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com volume de $167 \text{ }\mu\text{L}$. Entretanto, conforme observa-se nas Fig. 7a e Fig. 7c, para o níquel e para o chumbo,

respectivamente, os volumes de 100 e 167 μL com concentração ácida de 3,0 mol L^{-1} e o volume de 167 μL com concentração ácidas de 2,0 mol L^{-1} apresentaram razões de intensidade de sinais muito próximas. Sendo assim, empregou-se 167 μL da solução de 3,0 mol L^{-1} na eluição dos analitos, pois, verificou-se, posteriormente, que o chumbo não estava sendo quantitativamente eluído devido à sua alta seletividade com relação à resina. Isso foi comprovado pela redução observada na repetibilidade dos sinais. A concentração ácida de 3,0 mol L^{-1} estabelecida está de acordo com o intervalo de concentração sugerido para o ácido clorídrico na literatura, que é de 3-4 mol L^{-1} , para garantir a dessorção completa dos analitos⁹⁶. Utilizou-se como critério para definir a concentração e o volume adequados não somente a razão de intensidade de sinal, mas também a repetibilidade dos sinais e a capacidade de regeneração da coluna.

4.6 Natureza do eluente

De acordo com a Fig. 8a, é possível verificar que o emprego do ácido nítrico como solução eluente alternativa ao ácido clorídrico apresentou resultados mais eficientes apenas para o níquel. O estudo das soluções eluentes dos ácidos nítrico e clorídrico foi acompanhada da utilização de colunas de diferentes comprimentos. As razões de intensidade de sinal obtidas para o níquel, quando utilizou-se ácido nítrico como solução eluente, foram ligeiramente superiores às aquelas obtidas com o ácido clorídrico. Entretanto, deve-se salientar que, além da diferença de sinais não ser significativa, ocorreu um aumento de cerca de duas vezes do desvio padrão relativo das medidas que era $< 3\%$. As razões de intensidade de sinal para os outros dois analitos,

cádmio e chumbo, foram de maior magnitude quando empregou-se o ácido clorídrico como solução eluente, conforme observa-se nas Fig. 8b e Fig. 8c, respectivamente.

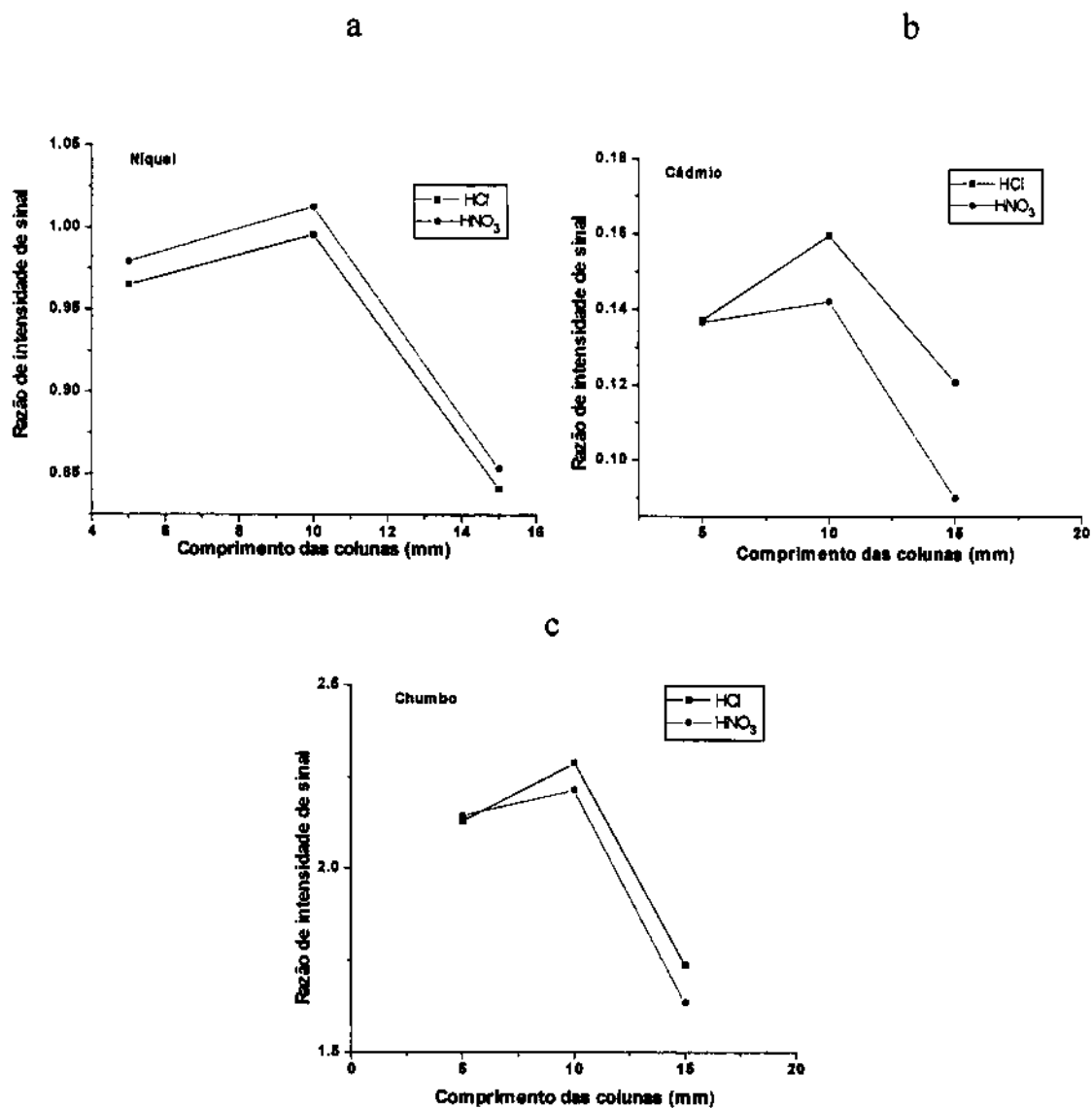


Fig. 8 - Estudos da natureza das soluções eluentes sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

Nesse caso também, o emprego do ácido clorídrico não provocou um aumento significativo dos sinais mas, ao contrário do ácido nítrico, garantiu uma excelente repetibilidade dos sinais. O desvio padrão relativo foi $< 3\%$ para Cd e $< 2\%$ para Pb, ao passo que os desvios padrão relativos obtidos empregando-se ácido nítrico como eluente foram até quatro vezes maiores.

Na Fig. 8a, observa-se que as maiores razões de intensidade de sinal foram obtidas quando empregou-se uma solução de ácido nítrico como eluente para o níquel. Além disso, verificou-se também um aumento na razão de intensidade dos sinais que acompanhou o aumento do comprimento das colunas de 5 para 10 mm, seguido de um declínio da razão de intensidade de sinal quando empregou-se a coluna de 15 mm. As Fig. 8b e Fig. 8c mostram que o cádmio e o chumbo apresentaram o mesmo comportamento com respeito às dimensões das colunas mas, ao contrário do níquel, apresentaram as maiores razões de intensidade de sinal quando utilizou-se a solução de ácido clorídrico como eluente. Duas questões devem ser abordadas com respeito a isso, a primeira refere-se ao efeito causado pela presença dos íons Cl^- . No caso do cádmio e chumbo, a presença dos cloro-complexos, os quais apresentam as maiores constantes de formação para o cádmio, explica a maior magnitude dos sinais e a melhor repetibilidade dos mesmos. Isso ocorre porque há uma menor concentração de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} na fase líquida devido à presença dos íons Cl^- , como já discutido no item 4.5. O níquel não sofre esse efeito, uma vez não forma cloro-complexos. O outro aspecto a ser considerado refere-se às dimensões da coluna. Numa coluna de menores dimensões, o equilíbrio fase líquida-fase sólida ocorre mais rapidamente, considerando-se que o equilíbrio é sempre pontual, o que evita a dispersão. Isso explicaria as maiores razões de intensidade de sinal obtidas com as colunas menores. Por outro lado, quando

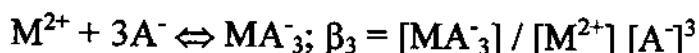
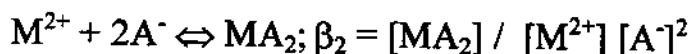
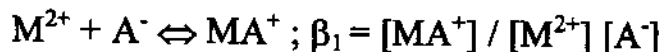
empregou-se a coluna de 15 mm, as razões de intensidade de sinal obtidas foram menores para os três analitos. Isso indica que, nesse caso, o fator preponderante é a dispersão causada pelo maior volume da coluna. Mesmo para o cádmio e para o chumbo, os quais formam cloro-complexos, o efeito da presença dos íons Cl^- torna-se menos significativo e não foi suficiente para compensar a perda da razão de sinal causada pela dispersão.

A mistura binária ácido clorídrico/ácido nítrico não apresentou resultados satisfatórios. Quando utiliza-se um ácido como solução eluente, a mesma é introduzida na coluna com o objetivo de deslocar os analitos tanto pelo efeito de massa quanto pelo deslocamento do equilíbrio da reação de troca iônica para a direita, uma vez que a concentração de íons H^+ na fase líquida é bem maior que na fase sólida. Como a concentração do ácido clorídrico, fixada em $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, seria a concentração máxima, na qual os íons H^+ estariam disponíveis, a maneira de aumentar a concentração de íons na fase líquida seria através da adição de outro ácido, no caso, o nítrico, cuja concentração foi variada de 0,05 até $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, não houve variação do sinal analítico quando empregou-se a mistura de ácidos, o que indica que a concentração de ácido clorídrico ou ácido nítrico, no caso do níquel, de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ seria a mais adequada para garantir uma dessorção quantitativa dos analitos.

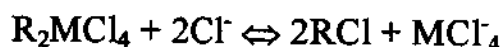
4.6.1 Formação dos cloro-complexos

Como já discutido no item 4.5, a presença dos íons Cl^- causa uma diminuição da concentração dos íons metálicos Pb^{2+} e Cd^{2+} devido à formação de cloro-complexos. A reação entre um cátion di- ou tri-valente e um ânion

monovalente é um tipo comum de associação, na qual o equilíbrio é assim estabelecido:



Em altas concentrações do íon Cl^- , os valores dos coeficientes de distribuição diminuem novamente devido à reação entre o íon metal-cloreto e o íon Cl^- disponível em solução⁹⁹:



De fato, a predominância de complexos aniônicos só é esperada em concentrações superiores a 1 mol L⁻¹ de íons cloreto¹⁰¹.

4.7 Efeito da vazão de eluição

A vazão de eluição é um fator muito importante para os sistemas que empregam a pré-concentração em linha, uma vez que a vazão de eluição é a mesma com a qual os analitos são inseridos nos detectores¹⁶. Deve-se salientar que a vazão de eluição é também aquela que definirá o tempo de contato necessário entre o eluente e os sítios ativos da resina para que ocorra uma dessorção quantitativa dos analitos. Desse modo, percebe-se a conveniência de se estabelecer um compromisso entre a velocidade que controla a eluição dos

analitos e a velocidade, com a qual os analitos são introduzidos no detector de modo a garantir uma ótima resposta do equipamento.

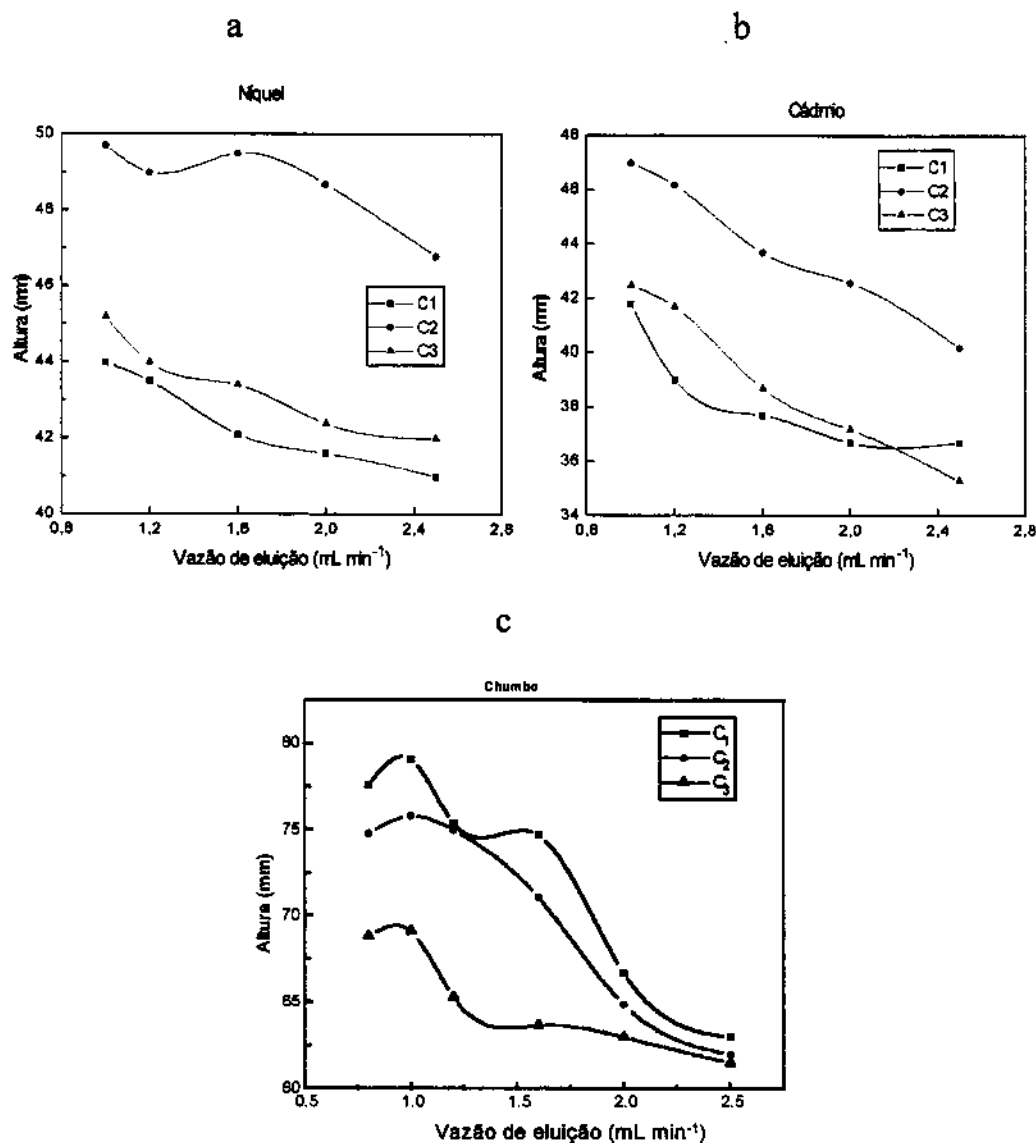


Fig. 9 - Efeito da vazão de eluição sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c). C₁, C₂ e C₃: colunas

De acordo com os resultados obtidos, à medida que as vazões de eluição foram aumentadas, ocorreu um declínio das razões de intensidade de sinal para os 3

analitos, conforme observa-se na Fig. 9 (a,b,c). O tempo de contato entre a solução eluente e os sítios ativos é um fator determinante na eficiência de eluição⁹⁶, portanto, ao aumentar-se a vazão de eluição, um maior volume de eluente seria requerido para permitir uma eluição quantitativa dos íons. Isso, entretanto, não garantiria um processo de difusão iônica eficiente pelas razões já discutidas no item 4.5. Embora as vazões mais baixas tenham assegurado razões de intensidade de sinal mais elevadas, essas vazões causaram uma diminuição na frequência analítica, o que é indesejável. Para níquel e cádmio (Fig. 9a e Fig. 9b, respectivamente), a diminuição de sinal não foi tão drástica, enquanto que para o chumbo (Fig. 9c) representou uma perda de sinal de aproximadamente 15 %, já que este último apresenta maior afinidade em relação à resina. Definiu-se, então, uma vazão de 2,5 mL min⁻¹, a qual não causou uma perda significativa de sinal e, ao mesmo tempo, garantiu uma boa frequência analítica.

Na Fig. 10, são apresentados os sinais analíticos obtidos para o níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c), uma vez que esse estudo foi feito empregando-se um registrador potenciométrico, conforme descrito no item 3.2.5.3. Observa-se que os sinais são diferentes entre si porque, como já explicado no item 4.1, não é possível introduzir em cada uma das colunas exatamente a mesma quantidade de resina. Assim, cada coluna apresenta uma quantidade diferente de sítios ativos disponíveis e, por isso, apresenta sinais de diferentes magnitudes. Entretanto, percebe-se que a repetibilidade dos sinais é excelente considerando-se cada coluna individualmente. Nas Fig. 10a (níquel) e Fig. 10b (cádmio), além dos picos correspondentes a uma solução de 100 ng mL⁻¹ de cada um dos analitos, pré-concentrada durante 100 s, há um pico individual na

extrema esquerda, o qual corresponde à leitura direta de 1000 ng mL^{-1} dos respectivos elementos.

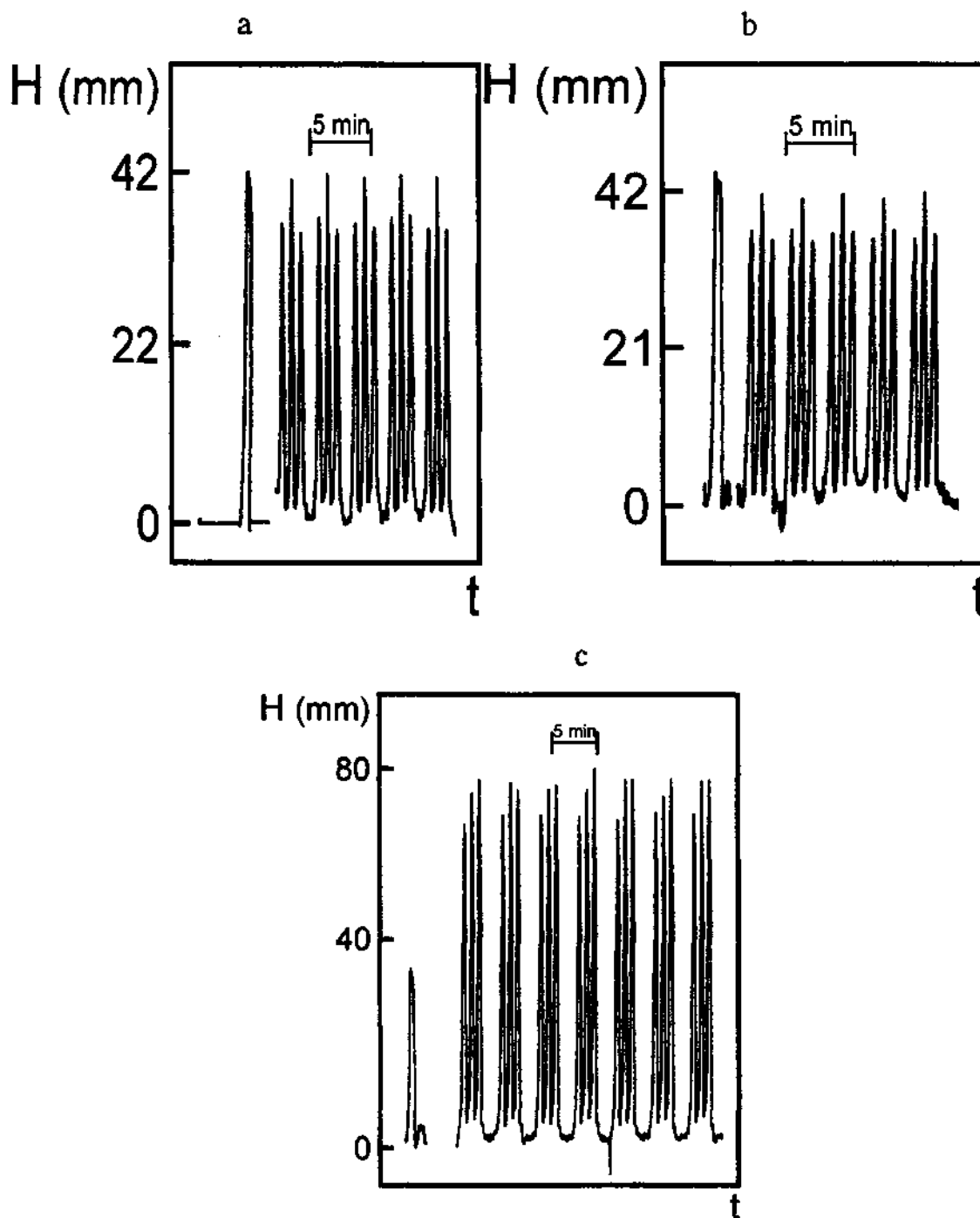


Fig. 10 - Diagramas de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

Na Fig. 10c, são apresentados os sinais analíticos correspondentes a uma solução de 100 ng mL^{-1} de chumbo, a qual foi pré-concentrada durante 200 s. O maior e o menor pico, na extrema esquerda, correspondem à leitura direta de uma solução de 1000 ng mL^{-1} e 100 ng mL^{-1} , respectivamente.

4.7.1 Sentido do fluxo de eluição

O sentido do fluxo responsável pela etapa de eluição tem sido objeto de estudo dos trabalhos que tratam de pré-concentração desde os seus primórdios^{19,74}. A eluição com sentido contrário ao fluxo de pré-concentração tem sido adotada com o objetivo de evitar uma excessiva compactação da resina numa das extremidades da coluna. Isso poderia causar o aumento da pressão interna e, conseqüentemente, alteração dos fluxos que passam através da coluna, além de vazamentos nas conexões do sistema. Também deve ser considerado que o fluxo contrário de eluição evita uma dispersão indesejada dos analitos no interior da coluna que seria particularmente crítica no caso dos íons com alta afinidade em relação à resina¹⁶. Na Fig. 11, são representadas, esquematicamente, as etapas de pré-concentração e eluição e o sentidos dos fluxos. Na primeira etapa, todos os sítios ativos estão ocupados pelos íons H^+ quando a solução contendo os analitos aproxima-se da coluna. A seguir, inicia-se a etapa de sorção dos analitos. Os íons têm uma tendência natural a permanecerem na extremidade da coluna pela qual são introduzidos. Assim, os íons que apresentam uma maior afinidade com relação à resina, tão logo penetram na coluna, são imediatamente retidos. A solução continua avançando através da coluna e os íons que possuem menor seletividade vão sendo, então, retidos.

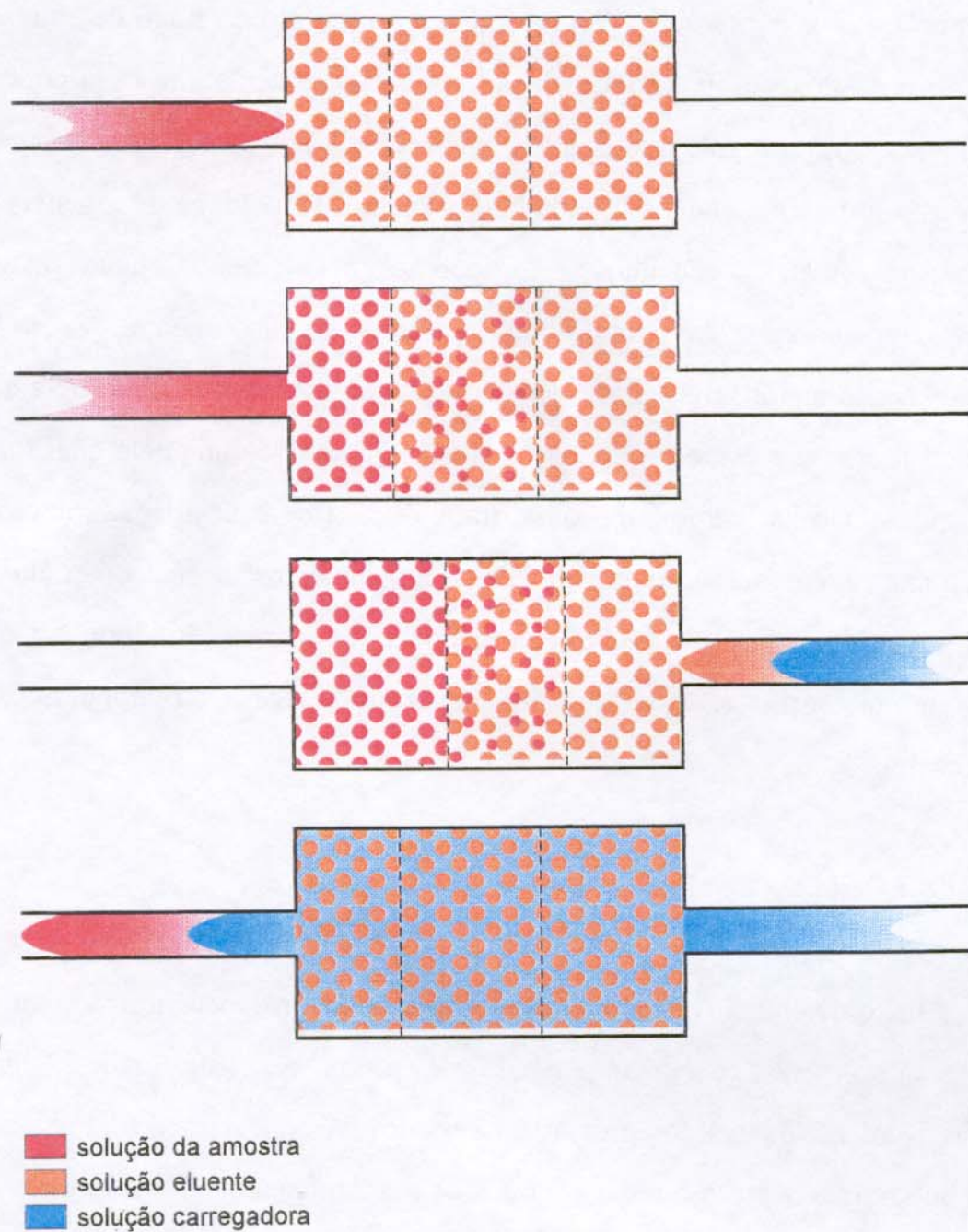


Fig. 11 - Sentido dos fluxos das soluções padrão e eluente

Na terceira etapa, uma alíquota da solução eluente é conduzida pela transportador (água) até a coluna para dar início à liberação dos analitos retidos. Ao mesmo tempo que ocorre a eluição, a coluna é regenerada, ou seja, volta a ter como contra-íons, os íons H^+ . Como o sentido do fluxo de eluição é o contrário do fluxo de pré-concentração, a solução eluente entra em contato, inicialmente, com a região da coluna que é ocupada por último, ou seja, pelos íons que apresentam menor seletividade. Portanto, a velocidade de regeneração e o grau de conversão são altos. À proporção que a solução eluente avança através da coluna entra em contato com aqueles sítios, nos quais estão os íons que apresentam maior seletividade. Como esses íons são deslocados sob a ação do efeito de massa e estão próximos da extremidade da coluna pela qual foram introduzidos, não há tempo hábil para que voltem a realizar a troca iônica, de forma que a regeneração é completa. Entre as vantagens de realizar a eluição em sentido reverso, estão: aumento da eficiência de regeneração, diminuição do efeito de memória e, por consequência, diminuição da contaminação interamostras⁹².

4.8 Eficiência de eluição: a regeneração da resina

O fluxo de eluição com sentido contrário ao da pré-concentração também permite que a resina seja regenerada de forma eficiente, isto é, libere quantitativamente os analitos previamente retidos. A concentração do eluente é muito importante nesse processo e os ácidos moderadamente concentrados têm sido indicados como eluentes efetivos, os quais propiciam uma alta velocidade de regeneração. Entretanto, deve-se considerar que, embora os ácidos com concentrações muito baixas tornem a velocidade de regeneração mais lenta, as

concentrações muito altas dos ácidos podem até mesmo inviabilizar a regeneração quantitativa em determinados casos.

No estudo da eficiência de eluição, empregaram-se a resina Dowex 50 (malha 50-100) na coluna C_1 e a resina AG50W-X8 (malha 200-400) nas colunas C_2 e C_3 . De acordo com a Fig. 12, observa-se que, ao substituir a solução contendo os analitos pela solução do branco, houve um decréscimo contínuo na razão de intensidade de sinal para o níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c) a partir da segunda replicata. Entretanto, verifica-se que a eluição dos três analitos foi feita de forma mais eficiente nas colunas C_2 e C_3 , as quais foram preenchidas com a resina de malha 200-400. Isso é demonstrado pelas razões de intensidade de sinal alcançadas pelos três analitos já na segunda replicata, as quais correspondem à razão de intensidade de sinal da solução do branco, o que comprova a eluição completa dos analitos. Já a coluna C_1 , a qual foi preenchida com a resina de malha 50-100, não apresentou uma eluição quantitativa dos analitos, pois, as razões de intensidade de sinal permaneceram maiores que a razão de intensidade da solução do branco mesmo após as cinco replicatas previamente definidas. Portanto, mesmo adotando o fluxo de eluição com o sentido contrário ao da pré-concentração e utilizando uma concentração adequada da solução eluente, a resina com malha 50-100, ao contrário da resina com malha 200-400, não foi capaz de garantir uma eluição quantitativa dos analitos. Tal fato demonstrou a extensão da influência da granulometria da resina sobre a eficiência de eluição.

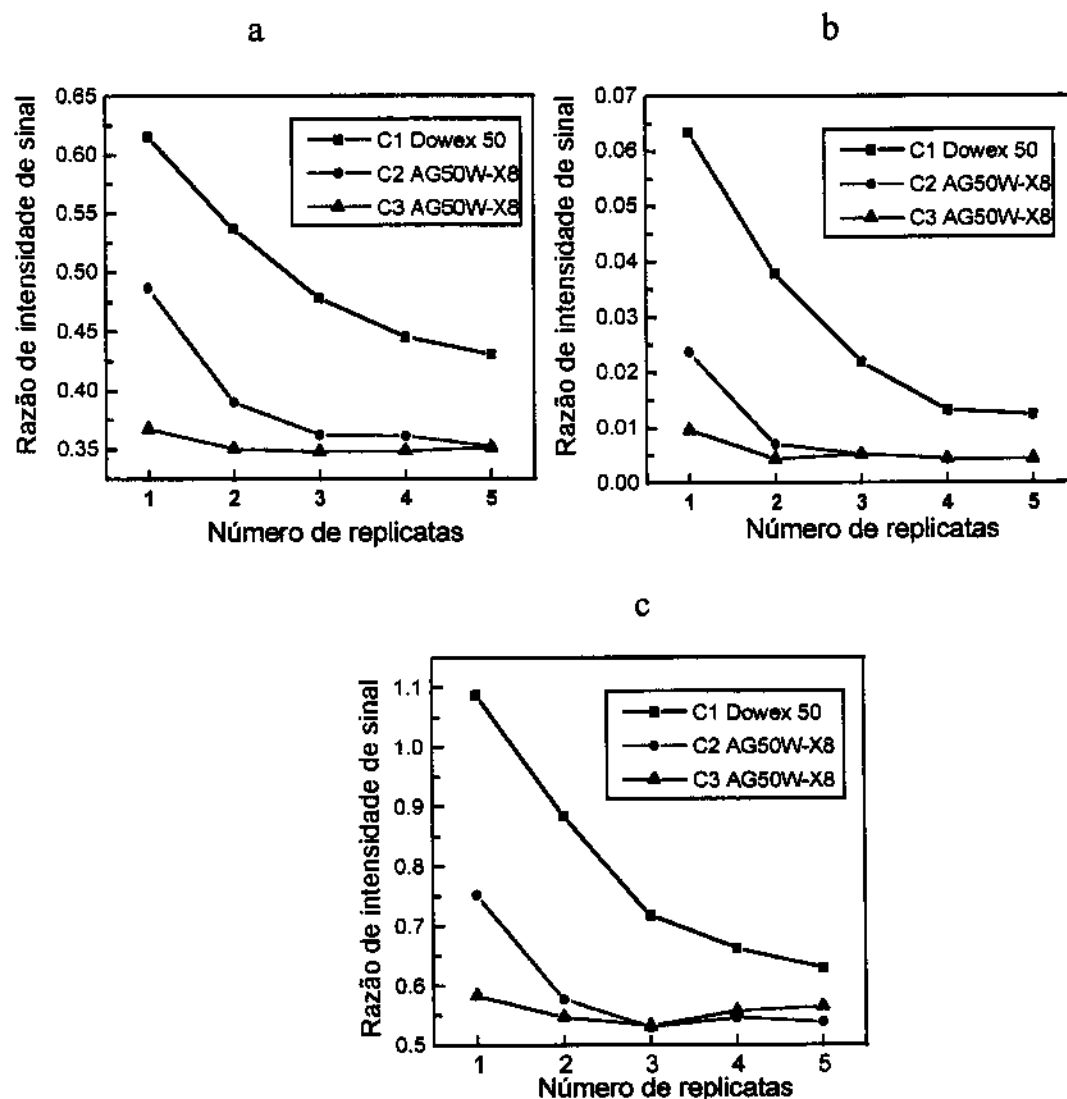


Fig. 12 - Eluições sucessivas para avaliar a eficiência de regeneração da coluna empregando as resinas Dowex 50 (coluna C₁) e AG50W-X8 (colunas C₂ e C₃)

4.9 Efeito da granulometria da resina

O tamanho das partículas do trocador tem uma grande influência na capacidade de troca da coluna — *break-through* — o qual é definido como a quantidade de íons que podem ser quantitativamente retidos pelo trocador nas

condições em questão⁹⁶. O estudo com as resinas Dowex 50 e AG50W-X8 com malhas 50-100 e 200-400, respectivamente, mostrou que o uso de uma resina de granulometria mais fina permitiu aumento da razão de intensidade de sinal para os três analitos. Quando tem-se uma resina com menor granulometria os seguintes efeitos são observados: o tempo para estabelecer o equilíbrio com a solução externa é reduzido, a pressão diferencial através da coluna aumenta, o volume de resina necessário para promover as operações específicas na coluna diminui, a estabilização da resina é mais rápida¹⁰². A diminuição da granulometria da resina reduz a distância que deve ser percorrida por um íon entre as fases aquosa e sólida para fazer uma troca ou transferência, aumentando a velocidade com a qual o equilíbrio entre as duas fases é alcançado¹⁰⁰. A transferência de massa da solução externa para a fase sólida depende das condições da solução externa e da granulometria da resina. Assim, com o decréscimo da granulometria, o equilíbrio no interior da coluna num dado instante é alcançado mais rapidamente, favorecendo o processo de difusão iônica¹⁰².

A capacidade máxima de retenção (*break-through*) aumenta quando se utiliza resina de granulometria mais fina, devido à maior superfície de contato entre os analitos e os sítios ativos. Como consequência disso tem-se uma menor perda de analito no efluente, mesmo em vazões mais elevadas, conforme discutiu-se no item anterior. Outro fator responsável pela difusão iônica é a porcentagem de ligações cruzadas que, no caso das duas resinas estudadas, é de 8%. A estrutura física do trocador tem um efeito significativo sobre a velocidade de difusão e, conseqüentemente sobre a velocidade de troca¹⁰³. Embora 8% não seja uma porcentagem baixa de ligações cruzadas, isso parece não ter influído na eficiência de troca iônica de forma significativa. O fato da

resina AG50W-X8 ter partículas com uniformidade de tamanho de pelo menos 99%, lhe garantiu um melhor desempenho que a Dowex, pois, essa uniformidade favorece a capacidade e a cinética de troca¹⁰⁴.

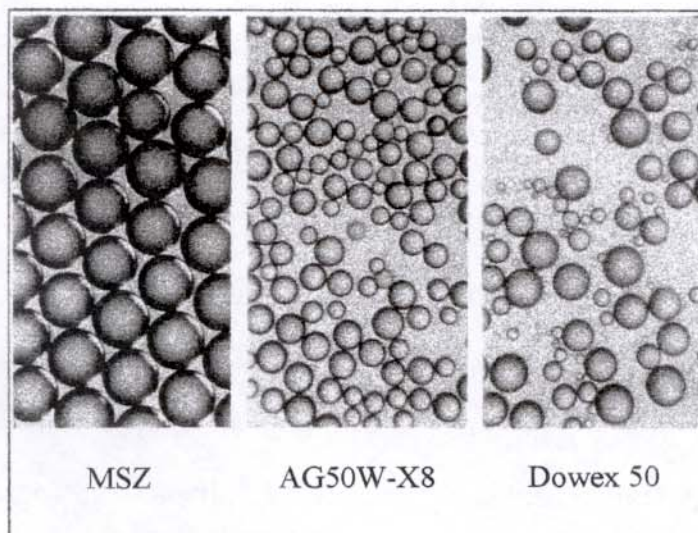


Fig. 13 - Microfotos das partículas das resinas MSZ, AG50W-X8 e Dowex 50

Na Fig. 13, são apresentadas as microfotos das resinas MSZ, AG50W-X8 e Dowex 50, nas quais é mostrada a uniformidade das partículas de cada uma das resinas. A distribuição dos tamanhos das partículas das resinas estudadas pode ser observada na Fig. 14.

Diante do que foi discutido não há dúvida sobre qual das duas resinas estudadas apresenta maiores vantagens. Contudo, deve-se considerar que a granulometria mais fina provoca o aumento da pressão interna do sistema, fato que é agravado pelo emprego das válvulas solenóides. Como já discutido no item 3.2.2, estas válvulas suportam uma pressão de até 100 psi. O emprego de altas vazões intensificaria esse efeito aumentando consideravelmente a pressão

interna e isso poderia causar ruptura das conexões do sistema. Portanto, ao utilizar uma resina de granulometria fina, deve haver um compromisso desta com a vazão dos fluxos.

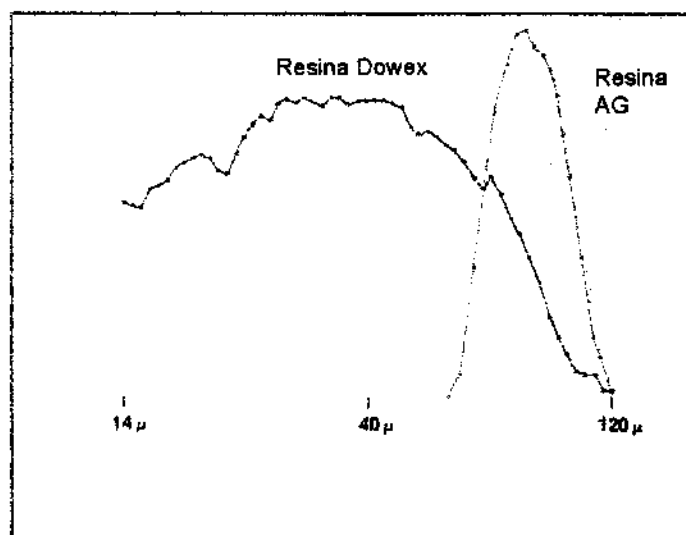


Fig. 14 - Distribuição do tamanho das partículas das resinas AG50W-X8 e Dowex 50¹⁰⁴

Por outro lado, à proporção que aumentou-se a vazão de pré-concentração, ocorreu um aumento da diferença das razões de intensidade de sinal obtidas com a Dowex e a AG50W-X8 para o níquel (Fig. 15a), cádmio (Fig. 15b) e para o chumbo (Fig. 15c). Para o cádmio (Fig. 15b), houve um aumento de aproximadamente 40% da razão de intensidade de sinal ao empregar-se a AG50W-X8 com uma vazão de 10 mL min⁻¹. Os três analitos apresentaram a máxima diferença de razão de sinal na vazão de 10 mL min⁻¹. Isso significa que, nas altas vazões, torna-se mais visível a maior eficiência retenção da AG50W-X8 devido às razões já discutidas.

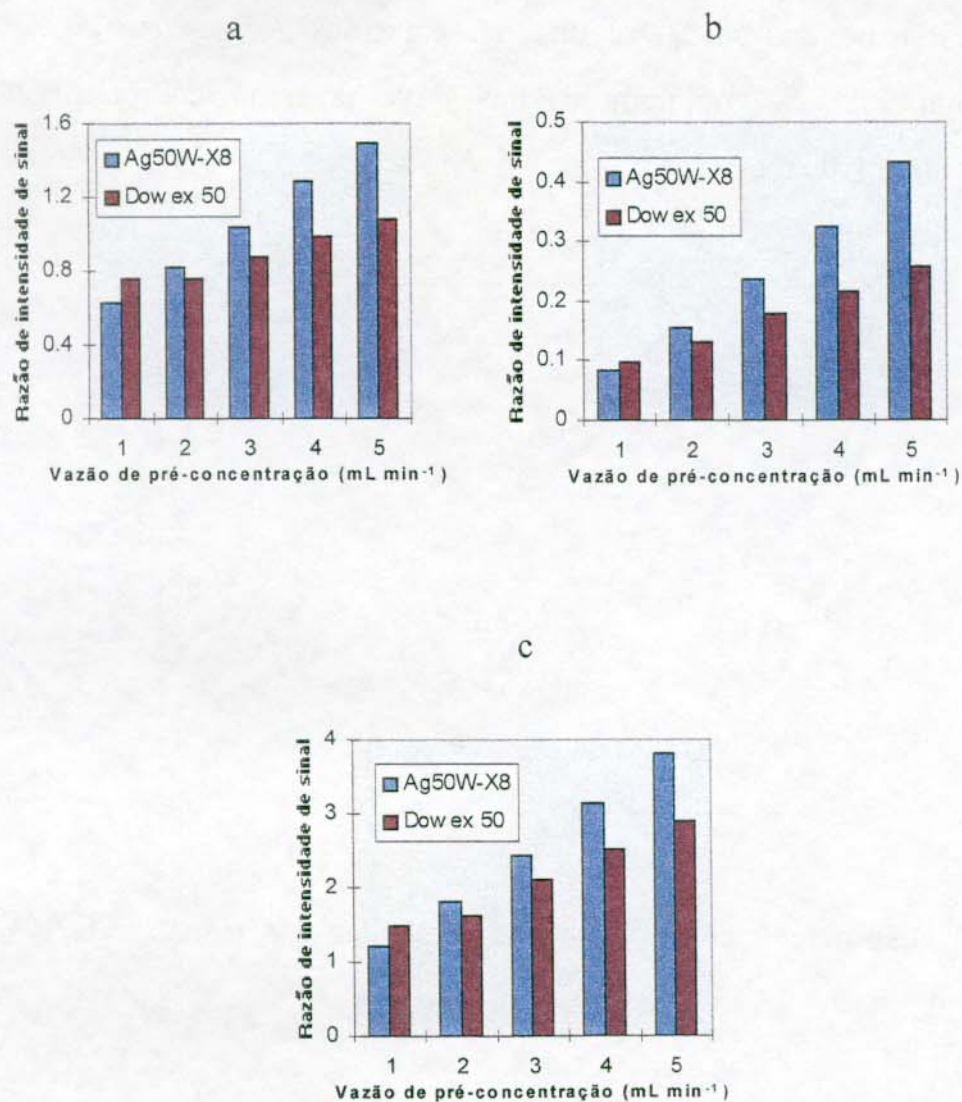


Fig. 15 - Efeito da granulometria das resinas Dower 50 e AG50W-X8 sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

4.10 Efeito da vazão da solução padrão durante a pré-concentração

Embora as vazões de pré-concentração mais altas produzam valores de EF e CE mais elevados, não há como aumentá-las indefinidamente. É preciso considerar que existe uma dependência tanto da cinética de troca como da capacidade do sistema de suportar as altas vazões sem que ocorra um excesso

de pressão, o qual poderia causar ruptura das conexões¹⁶. De acordo com a Fig. 16, percebe-se que, para os três analitos, níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c), obtiveram-se as maiores razões de intensidade de sinal à medida que aumentou-se a vazão de pré-concentração. Entretanto, as altas vazões, inevitavelmente, causam retenção incompleta dos analitos, pois, não há tempo de contato suficiente entre os analitos e os sítios ativos da resina para que se realize a troca iônica¹⁶. Desse modo, eles podem ser detectados no efluente antes mesmo que tenha sido alcançada a capacidade máxima de retenção. Esta é função da vazão de pré-concentração, isto é, a capacidade de retenção é maior quando se utiliza vazões mais baixas⁹⁶. Quando a troca iônica é feita numa coluna, a posição do equilíbrio é continuamente alterada devido a vários fatores, como a vazão de pré-concentração e a cinética que controla a velocidade de troca, os quais influem na velocidade com a qual é alcançado o equilíbrio local no interior da coluna⁹². Portanto, o ganho, em sensibilidade, proporcionado pelo aumento da vazão de pré-concentração é parcialmente comprometido devido à redução da eficiência de retenção. Isso ocorre porque, nas altas vazões, não há tempo suficiente para que ocorra a transferência dos íons da fase líquida para a fase sólida. Embora a retenção total dos analitos não seja indispensável nos sistemas em fluxo, estes estariam mais suscetíveis aos interferentes, devido à perda na eficiência de retenção¹⁶.

Desse modo, ao definir uma vazão de pré-concentração que possa garantir altos valores de EF, é preciso estabelecer um compromisso entre sensibilidade e seletividade. Optou-se, então, pela vazão de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$, tanto pelas razões acima discutidas, como pelo fato de que as altas vazões significam um alto consumo de solução de amostra e aumento da pressão interna do sistema. Esse teste foi feito com resinas de diferentes granulometrias,

considerando que o efeito da vazão de pré-concentração é bastante dependente do tipo de trocador e da granulometria da resina. As implicações e conseqüências disso serão discutidas no próximo item.

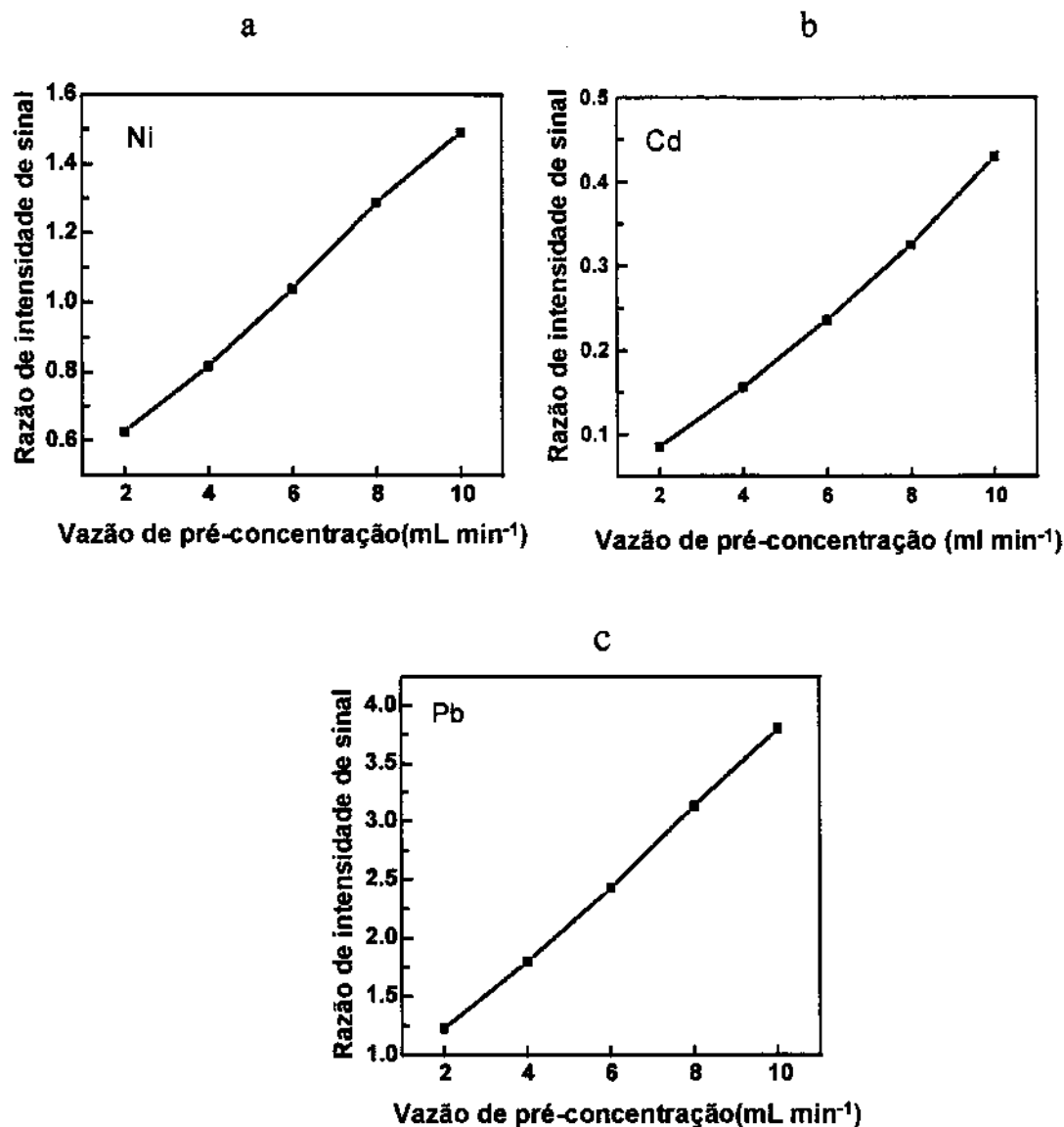


Fig. 16 - Efeito da vazão de pré-concentração sobre as razões de intensidade de sinal para o níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

4.11 Eficiência de retenção

Durante o experimento anterior foram coletados os efluentes de cada ciclo que tinha a vazão de pré-concentração alterada. O aumento da vazão de pré-concentração permite que haja um incremento na sensibilidade, entretanto, como discutido no item anterior, esse aumento é limitado pelas implicações cinéticas da troca iônica⁹².

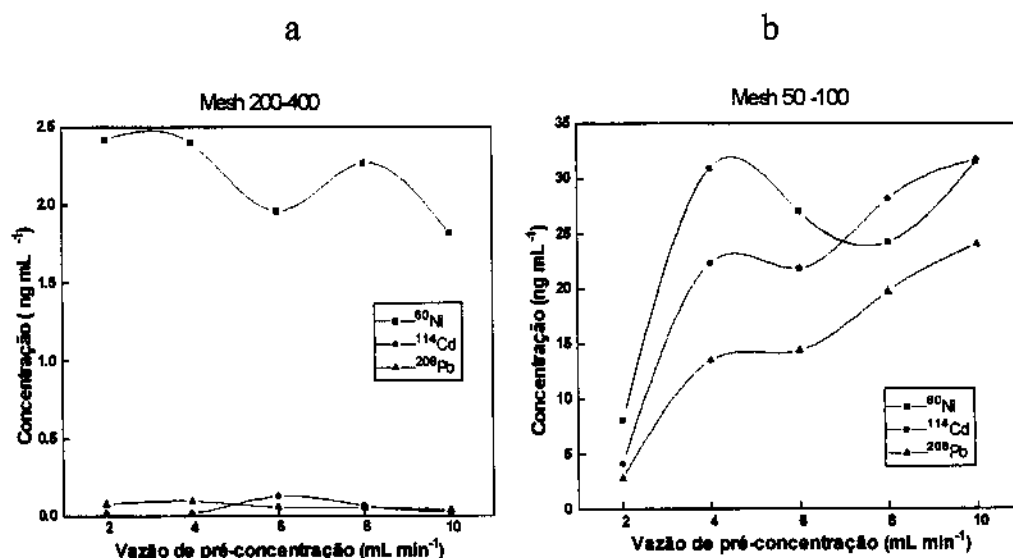


Fig. 17 - Efeito da vazão de pré-concentração e da granulometria das resinas sobre a quantidade de analitos detectados no efluente empregando as resinas AG50W-X8 de malha 200-400 (a) e Dowex 50 de malha 50-100 (b)

A análise dos efluentes por ICP-MS mostrou que, à proporção que elevou-se a vazão de pré-concentração, uma maior quantidade de analitos foi encontrada no efluente quando utilizou-se a resina Dowex 50. O efeito da vazão de pré-concentração sobre a velocidade de troca é fortemente

dependente do número de ligações cruzadas e da granulometria do trocador⁹⁶. Embora as duas resinas tenham o mesmo número de ligações cruzadas, apresentam granulometrias diferentes. Por isso, ao utilizar a resina AG50W-X8 (malha 200-400), detectou-se uma quantidade de analitos no efluente situada abaixo do limite de detecção do equipamento para o cádmio e para o chumbo, como pode ser observado na Fig. 17a. Com a Dowex 50 (malha 50-100), por outro lado, à proporção que aumentaram-se as vazões de pré-concentração uma maior quantidade de analitos foi detectada no efluente, conforme mostra a Fig. 17b. Esses resultados confirmam o que foi discutido nos itens 3.8 e 3.9.

4.12 Dimensões e geometria das colunas

Embora o volume interno das colunas utilizadas nos sistemas de pré-concentração em fluxo variem de 15 a 400 μL , ainda são bem menores que aquelas utilizadas nos procedimentos em batelada. As dimensões das colunas têm uma grande influência no desempenho dos sistemas em fluxo e são relacionadas com outros parâmetros, tais como: vazão de amostragem, limite de deslocamento do trocador em relação ao analito, especificidade e granulometria do trocador e extensão da interferência de outros íons¹⁶. Para verificar o efeito do diâmetro da coluna sobre as razões de intensidade de sinal dos analitos, este foi variado em 2, 4 e 6 mm. Após esse teste, executou-se o mesmo procedimento descrito no item 3.1.7.2. para determinar a quantidade de resina em cada coluna. As massas de resina contidas nas colunas de 2x10, 4x10 e 6x10 mm, cujos volumes internos eram 31, 126 e 283 μL , apresentaram uma média de 21, 68 e 100 mg, respectivamente.

Conforme a Fig. 18, o estudo do diâmetro das colunas mostrou que, para os três analitos, o emprego da coluna de 6 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento garantiu razões de intensidade de sinal mais elevadas. Segundo Fang¹⁶, quanto maior a razão L/d , definida por Marshall e Mottola¹⁰⁵ como a razão do comprimento L pelo diâmetro d da coluna, maior a tolerância aos interferentes e maiores os valores de EF alcançados pelo sistema. Entretanto, a utilização de colunas com alta razão L/d pode limitar os valores máximos de EF devido ao aumento da pressão no interior da coluna, principalmente, em altas vazões. Na Fig. 18, verifica-se que os sinais obtidos com as colunas de 10 mm de comprimento por 4 e 6 mm, embora não apresentem uma alta razão L/d , são maiores que aqueles obtidos pela coluna de 2 mm de d.i., a qual apresenta a maior razão L/d . Esse comportamento foi comum para os três analitos. Para os sistemas com pré-concentração em linha, colunas com diâmetro na faixa de 2 a 6 mm são os mais utilizados. Entretanto, deve haver um compromisso entre o tamanho das partículas da resina e o diâmetro da coluna, e este, segundo Samuelson⁹⁶, deve ser vinte vezes maior que o diâmetro das partículas da resina. Deve-se tomar cuidado quando trabalha-se com colunas de diâmetro interno muito pequeno, pois, estas podem sofrer o efeito das paredes da coluna e o efeito de tunelamento ou fluxo irregular^{96,99}. Portanto, ao utilizar colunas com diâmetros menores, é aconselhável também que se utilize resinas com granulometria mais fina. Isso está de acordo com o que obteve-se nesse estudo. A coluna de menor diâmetro apresentou a razão de intensidade de sinal mais baixa, provavelmente, devido aos efeitos acima discutidos e também ao efeito da vazão, a qual deve ser baixa para colunas de menor diâmetro. O diâmetro da coluna foi, então, fixado em 6 mm. Os resultados obtidos, neste estudo, são opostos àqueles obtidos por Kumamaru *et al.*¹⁰⁶, os quais observaram que a

proporção que aumentava-se o diâmetro da coluna, o sinal tornava-se mais largo e de menor intensidade. No citado trabalho, a coluna de 1,6 mm de diâmetro utilizada apresentou a maior razão de intensidade de sinal, apesar de ter sido empregada uma vazão de $4,7 \text{ mL min}^{-1}$.

Por outro lado, é preciso considerar que diâmetros maiores que 6 mm poderiam comprometer a eficiência do sistema devido à excessiva pressão interna. É possível observar, na Fig. 18, que o aumento de sinal de 4 para 6 mm é pequeno, especialmente, no caso do níquel. Isso indica que deve ser nesse intervalo que situa-se o diâmetro mais adequado, já que não houve um aumento significativo da razão de intensidade de sinal ao alterar-se o diâmetro de 4 para 6 mm. Assim, este último foi definido como o diâmetro mais adequado para as colunas.

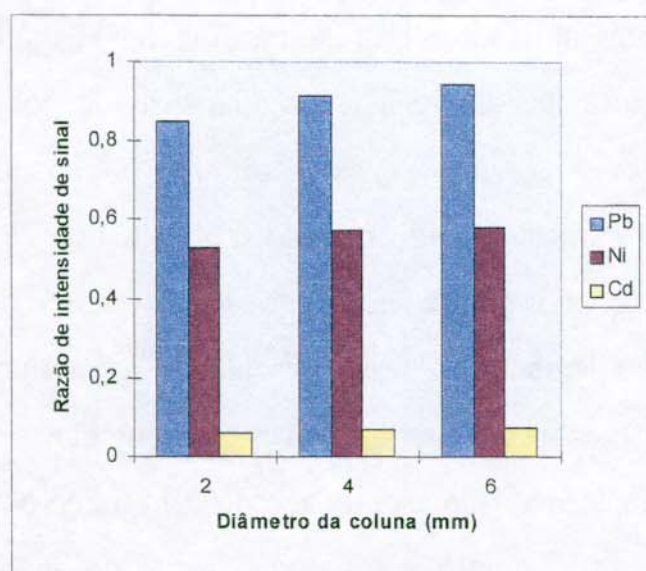


Fig. 18 - Efeito do diâmetro da coluna sobre as razões de intensidade de sinal de chumbo, níquel e cádmio

Embora o limite de deslocamento (*break-through*) seja função do comprimento da coluna⁹⁶, o resultado do estudo referente a este parâmetro, demonstrou que a coluna de 10 mm apresentou maior razão de intensidade de sinal em relação à coluna de 15 mm. De acordo com a Fig. 19, observa-se que, para os três analitos, as colunas de 5 e 10 mm de comprimento apresentaram razão de intensidade de sinal bastante próximas. A coluna de 15 mm, entretanto, apresentou razões de intensidade de sinal bem menores, especialmente, para o níquel e para o chumbo. Esses resultados, referentes ao comprimento da coluna, são concordantes com aqueles obtidos por Kumamaru *et al.*¹⁰⁶, isto é, as colunas com os comprimentos menores e maiores que 10 mm apresentaram valores de intensidade de sinal inferiores. À medida que aumenta-se o comprimento da coluna, diminui-se o excesso de resina necessário para realizar uma conversão quantitativa, ou seja, a diferença, em porcentagem, entre a capacidade total e a capacidade máxima de retenção decresce⁹⁶. Assim, pode-se inferir que as colunas de 6x5 e 6x10 mm apresentaram o excesso de resina necessário para promover a troca iônica sem que fosse alcançado o limite de deslocamento. A diminuição da magnitude da razão de intensidade de sinal observada quando utilizou-se a coluna de 6x15 mm deve-se, possivelmente, à dispersão ocorrida no interior da coluna, considerando-se que o seu volume é maior que o das outras duas.

Segundo Fang¹⁶, colunas com geometria cônica são propícias para evitar dispersão e melhorar a eficiência de eluição. Nesse estudo, utilizou-se apenas colunas com geometria cilíndrica e, como já discutido nos itens 4.7 e 4.8, não observaram-se problemas referentes à eluição dos analitos. De acordo com os resultados obtidos nesse estudo, a dispersão parece ser mais dependente do volume da coluna que de sua geometria.

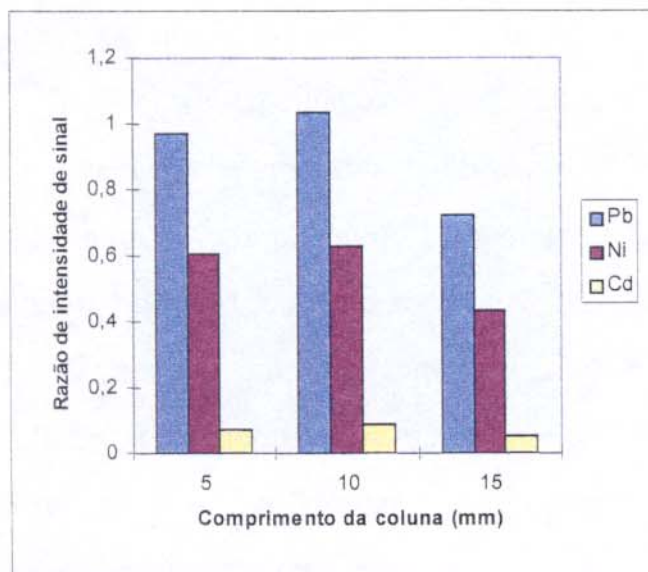


Fig. 19 - Efeito do comprimento da coluna sobre as razões de intensidade de sinal de chumbo, níquel e cádmio

4.13 Tempo de Pré-concentração

Os longos tempos de pré-concentração permitem que sejam obtidos altos valores de EF, entretanto, um volume considerável de solução é utilizado. Isso não é interessante, especialmente, quando não se dispõe de grandes volumes de amostra, como no caso de fluidos biológicos ou amostras forensicas. Portanto, para definir um tempo de pré-concentração adequado é preciso considerar também o volume disponível de solução da amostra. Outra consequência indesejável de utilizar-se longos tempos de pré-concentração é a diminuição da frequência analítica, que é uma das principais desvantagens dos sistemas que empregam a pré-concentração. De acordo com a Fig. 20, à medida que aumentou-se o tempo de pré-concentração, ocorreu um aumento das razões de intensidade de sinal. Esse comportamento foi observado para os três analitos,

níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c) e para as três colunas com diferentes comprimentos (5, 10 e 15 mm) e com o mesmo diâmetro (6 mm).

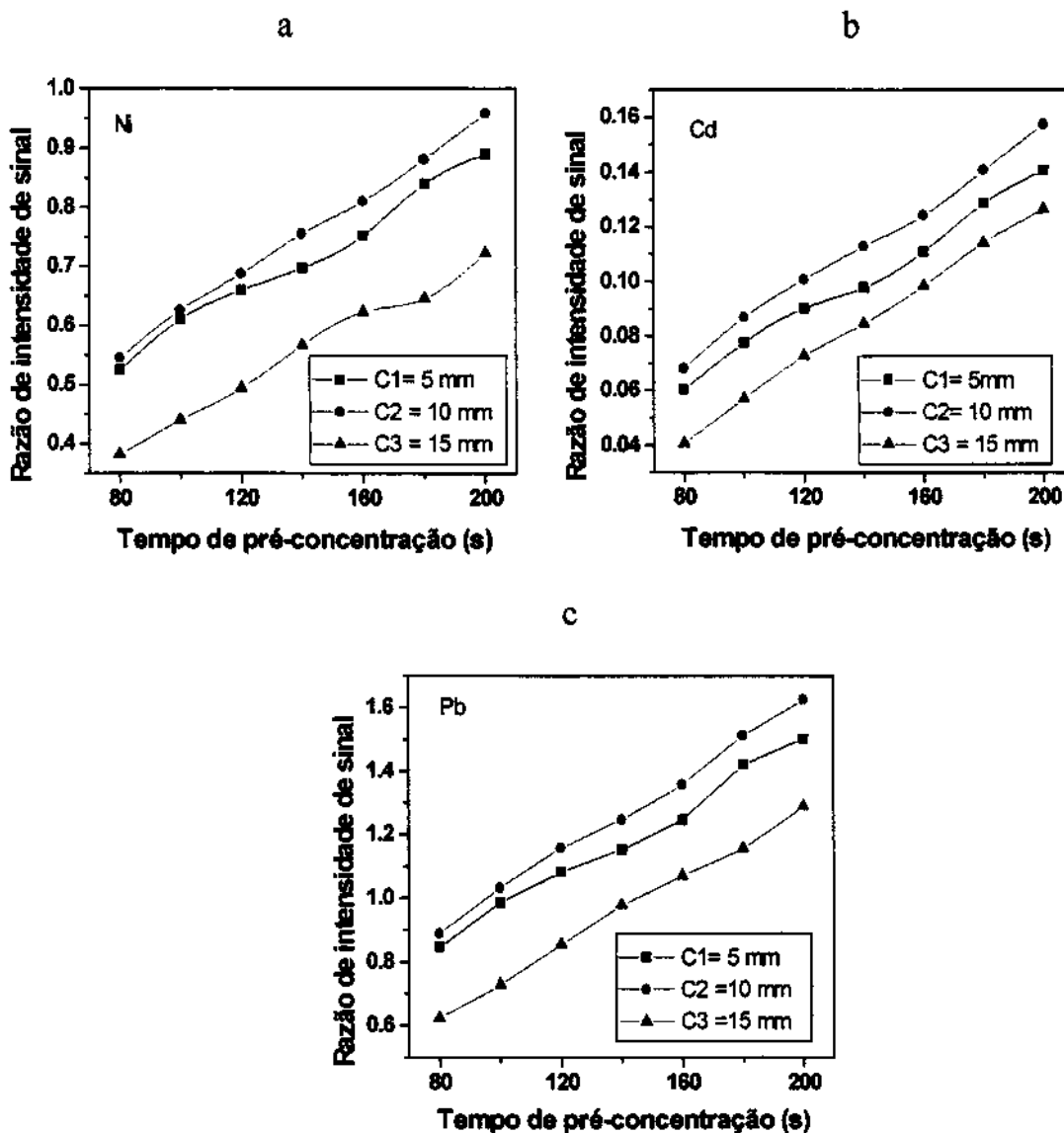


Fig. 20 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c). C1, C2 e C3: colunas com d.i. = 6 mm

Em todas as colunas, utilizou-se a resina AG50W-X8. Com o aumento da vazão de pré-concentração, um maior volume de solução contendo os analitos é introduzido na coluna, levando a um incremento do sinal analítico. Esse aumento, entretanto, é limitado pela cinética de troca, pois, vazões muito altas impedem que haja um tempo de contato suficiente para que ocorra a troca iônica, conforme já foi discutido no item 4.10. O aumento do tempo de pré-concentração também permite que ocorra um incremento na sensibilidade e, ao mesmo tempo, não apresenta as perdas impostas pela cinética de troca. No entanto, o aumento excessivo do tempo de pré-concentração, embora garanta altos valores de EF, leva a uma perda de frequência analítica do sistema e, conseqüentemente, a baixos valores de CE, o que não é vantajoso do ponto de vista analítico.

O aumento do sinal analítico é explicado pelo tipo de equilíbrio estabelecido na coluna quando a solução externa, contendo os analitos, entra em contato com a primeira camada de resina. Nesse momento, inicia-se o processo de troca iônica, ou seja, uma quantidade de analitos é retida e uma quantidade de íons H^+ equivalente, em termos de carga, é, então, liberada. Ao serem introduzidos na coluna, os íons de maior seletividade tendem a ficar retidos na extremidade da coluna pela qual são introduzidos. Nessa parte da coluna, de acordo com a Fig. 21a, observa-se que os íons metálicos M^{2+} retidos coexistem com os íons M^{2+} ainda livres em solução. Depois de um certo de tempo, o volume de solução externa introduzido leva essa zona à saturação. À medida que a solução externa vai penetrando na coluna, entra em contato com o que é chamado zona de troca. Nessa região intermediária da coluna, a concentração de íons H^+ , na fase sólida, diminui continuamente à proporção que os íons M^{2+} são retidos. Na solução externa, ocorre o processo inverso, a

concentração dos íons M^{2+} diminui, ao passo que a concentração dos íons H^+ aumenta.

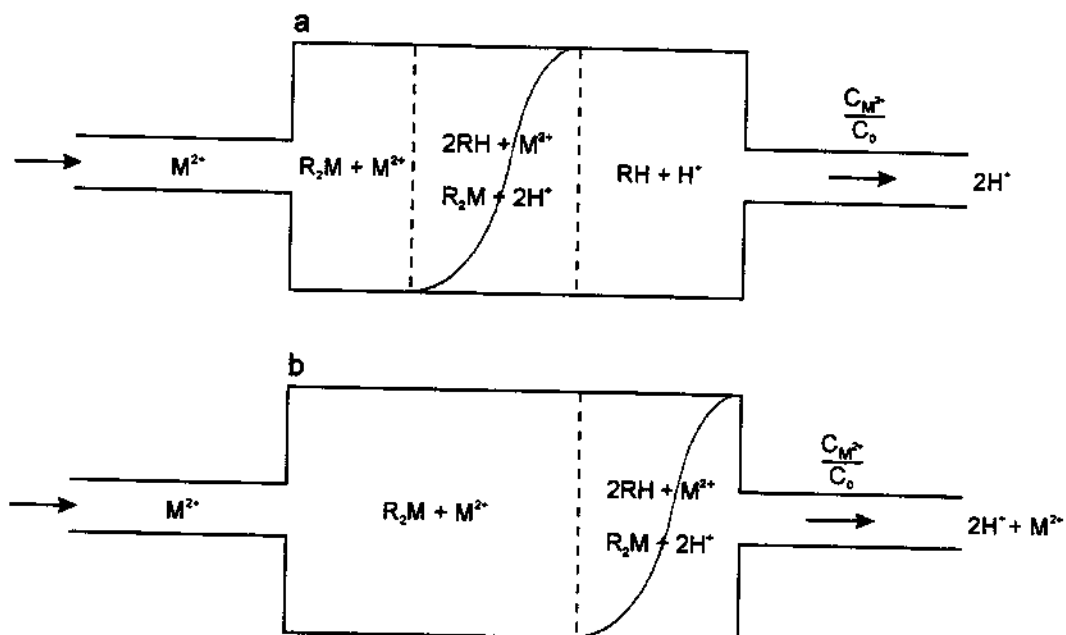


Fig. 21 - Perfil da concentração das soluções numa coluna de troca iônica, destacando a zona de troca iônica na camada intermediária da coluna (a) e a zona de troca iônica no limite de deslocamento (b)

Essa zona move-se continuamente através da coluna até alcançar o limite de deslocamento (*break-through point*). Na terceira zona da coluna, os sítios ainda estão, idealmente, na forma H^+ e em equilíbrio com os íons H^+ em solução que se dirigem ao descarte. Eventualmente, a zona de troca poderia se deslocar até o final da coluna, de forma que, depois de algum tempo, os íons M^{2+} poderiam ser detectados no efluente (Fig. 21b). Caso isso tivesse ocorrido,

a curva tempo vs. razão de intensidade de sinal apresentaria um comportamento assintótico, o qual expressaria que razão de intensidade máxima havia sido alcançada. A partir desse ponto, nenhum incremento no tempo de pré-concentração causaria aumento da razão de intensidade de sinal, ou seja, os íons passariam pela coluna sem que houvesse a troca iônica. Através da Fig. 20, é possível observar que a zona de troca não alcançou o final da coluna, pois, as curvas de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c) ainda apresentam um comportamento linear até 200 s que foi o tempo de pré-concentração máximo estudado.

Assim, definiu-se que o tempo de concentração adequado seria de 120 s, o qual permitiu que se alcançasse uma boa sensibilidade e, ao mesmo tempo, uma alta frequência analítica.

4.13.1 Diferentes reatividades dos sítios de troca iônica

Deve-se considerar, contudo, que existe uma outra possibilidade da curva tempo vs. sinal analítico assumir um comportamento assintótico, antes mesmo que o limite de deslocamento fosse alcançado. Na literatura, tem sido sugerido que os sítios ativos apresentam diferentes reatividades. Reichenberg e McCauley¹⁰⁷ sugeriram que uma certa porção dos sítios ativos situa-se em uma região de alto número de ligações cruzadas, o que dificultaria o acesso dos íons a essas regiões, fato este que seria acentuado pelo aumento da granulometria da resina. Isso significa que mesmo havendo a disponibilidade dos sítios, estes dificilmente seriam ocupados por situarem-se em locais onde o processo de difusão não seria eficiente. Na Fig. 22, é apresentada uma representação esquemática dessas regiões com diferentes graus de ligações cruzadas. Rieman

e Walton⁹⁹, por sua vez, sugeriram que a sulfonação poderia ocorrer nas posições orto, meta ou para de um anel benzênico originando, assim, grupos de diferentes reatividades. Esses pesquisadores também sugeriram que a não uniformidade da distribuição das ligações cruzadas influenciaria a reatividade dos sítios, uma vez que a reatividade aumenta a medida que o número de ligações cruzadas diminui. Segundo os autores esta última seria uma explicação mais consistente⁹⁹. De acordo com Marhol⁹⁷, o processo de sulfonação dos anéis benzênicos não origina grupos funcionais estruturalmente equivalentes.

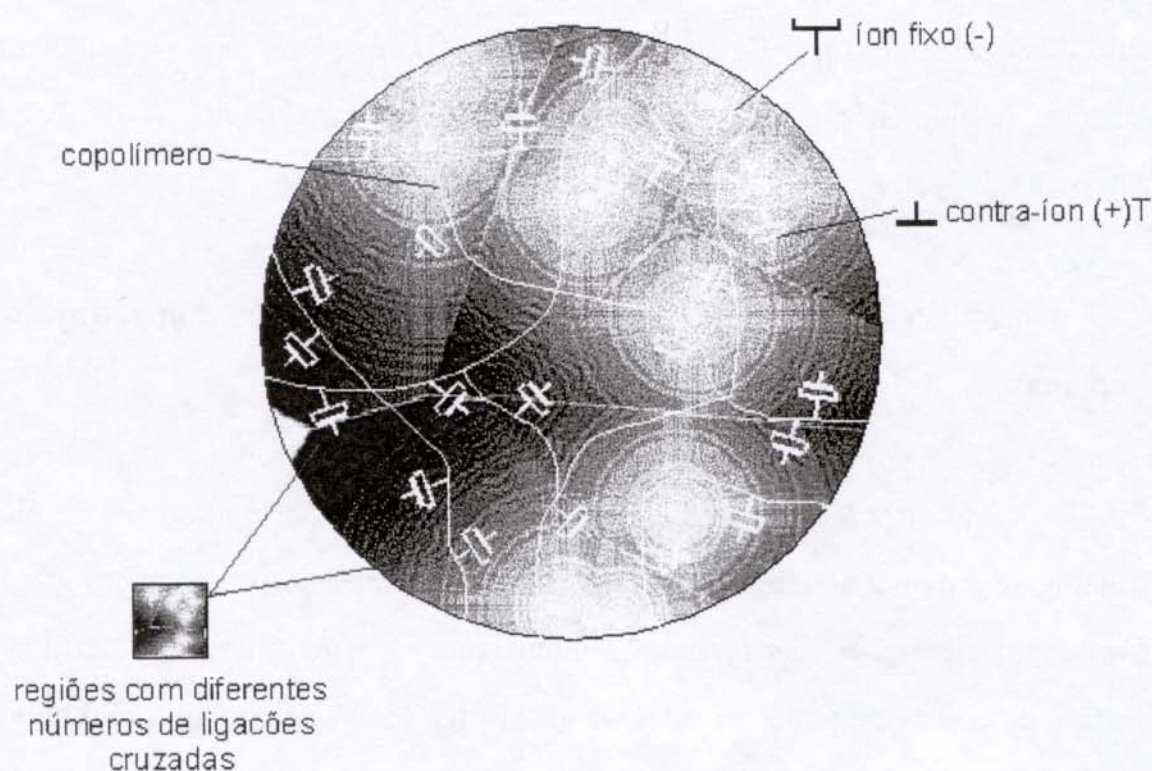


Fig. 22 - Representação esquemática das regiões com diferentes números ligações cruzadas. As partes mais escuras representam as regiões com maior número de ligações cruzadas e as mais claras, as regiões com menor número de ligações cruzadas

Segundo o autor, do ponto de vista prático, isso não traz grandes conseqüências, embora essa diferença possa ter algum efeito sobre certos fenômenos. Essa diferença de reatividade explicaria a razão pela qual o comportamento assintótico tenha sido observado em algumas curvas tempo vs. sinal analítico antes mesmo que o limite de deslocamento fosse atingido. A perda de linearidade também poderia ainda ser atribuída à faixa de leitura linear do equipamento. Nesse estudo, não observou-se o comportamento assintótico seja porque o equipamento apresenta ampla faixa linear, ou porque o tempo de pré-concentração não foi suficientemente longo para que se alcançasse o limite de deslocamento (*break-through*), ou ainda porque empregou-se uma resina com granulometria muito fina, o que aumentou a capacidade de retenção máxima da resina.

4.14 Efeito do volume constante da solução padrão introduzido nas colunas

A introdução de um volume fixo da solução padrão nas colunas, mediante a alteração simultânea da vazão e do tempo de pré-concentração, não produziu alterações nas razões de intensidade de sinal para nenhum dos três analitos, conforme pode ser observado na Fig. 23. Verificou-se que uma vazão mais baixa (2 mL min^{-1}) e um tempo de pré-concentração mais longo (150 s) ou com uma vazão mais alta (6 mL min^{-1}) e um tempo de pré-concentração mais curto (50 s) geraram sinais de mesma magnitude. Os testes foram feitos dentro dessa estreita faixa devido às limitações impostas pela lógica do programa. Como explicado anteriormente no item 3.2.2.2, o tempo de pré-concentração apresenta uma relação intrínseca com o tempo de introdução do eluente no

sistema e o tempo de eluição, de modo que o menor tempo de pré-concentração que poderia ser utilizado era de 50 s. A vazão de 6 mL min^{-1} não é alta o suficiente para causar prejuízo à eficiência de troca iônica, uma vez que a cinética ainda é favorecida, o que justifica a manutenção do sinal. Provavelmente, aumentando-se mais a vazão e diminuindo-se o tempo de pré-concentração, deveria ocorrer uma perda gradual da razão de intensidade de sinal, levando-se em conta o que já foi discutido.

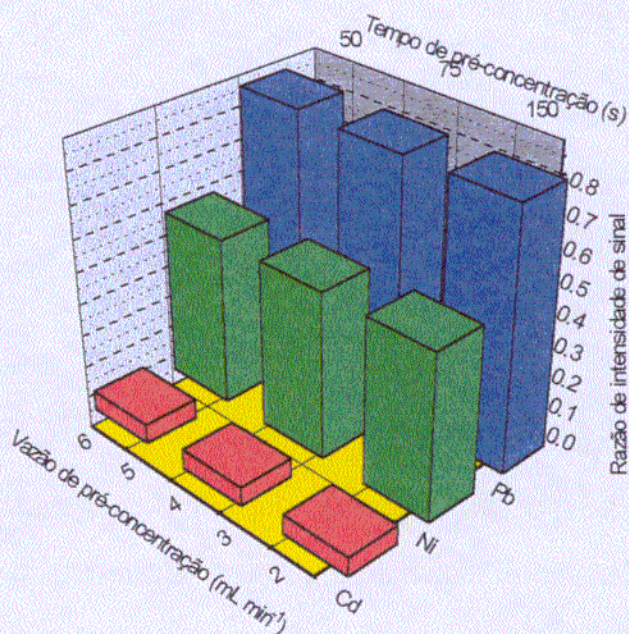


Fig. 23 - Efeito do volume constante de solução padrão introduzido nas colunas sobre as razões de intensidade de sinal de cádmio, níquel e chumbo

4.15 Efeito dos íons potencialmente interferentes

Para facilitar o estudo dos íons potencialmente interferentes, estes foram divididos em três grupos: metais de transição (Cu, Fe, Mn e Zn), alcalinos e alcalinos terrosos com alta (Ca, K e Mg) e com baixa concentração (Ba, Na,

Sr). Neste último grupo também foi incluído o Al, elemento do grupo IIIA. Deve-se salientar que, nesse estudo, as concentrações dos íons potencialmente interferentes foram extrapoladas, conforme explicado no item 3.2.5.10, portanto, não expressam a relação real entre as concentrações dos íons presentes nas amostras descritas no item 3.1.6. Isso foi feito considerando-se que as mobilidades dos íons são alteradas quando ocorre um aumento do gradiente de potencial elétrico. Isso significa que a velocidade de difusão de um dado contra-íon é influenciada pela presença de outros íons⁹⁶. Portanto, uma solução com uma alta concentração de eletrólitos pode alterar a sorção dos analitos, principalmente, se estes estiverem em concentrações bem menores que as dos íons potencialmente interferentes, o que é o caso. Desse modo, se as concentrações extrapoladas não causassem interferências significativas nas razões de intensidade de sinal dos analitos, seria muito improvável que houvesse interferências nas amostras reais.

As interferências dos metais de transição em relação ao sensor $\lambda = 350,9$ nm correspondente ao Ni é apresentada na Fig. 24a. As espécies de Zn causaram uma alteração desprezível na razão de intensidade de sinal do Ni, ao passo que os outros três elementos causaram uma interferência positiva, a qual foi linear com o aumento de suas concentrações que são muito superiores àquela do analito. Os íons desse grupo causaram pouca alteração nas razões de intensidade de sinal do Cd, medidas em 228,802 nm, como pode ser observado na Fig. 24b. Embora as espécies químicas de Fe, Mn e Zn tenham provocado uma interferência negativa, a maior queda na magnitude de sinal foi provocada pelas espécies de Mn que foi de aproximadamente 6%. Essa perda não é significativa, principalmente, considerando-se que os íons Mn^{2+} , em solução, estão numa concentração 100 vezes maior que a do analito. Portanto, é mais

provável que a interferência tenha sido causada pelo processos ocorridos no interior da coluna que pelos processos que ocorrem no plasma.

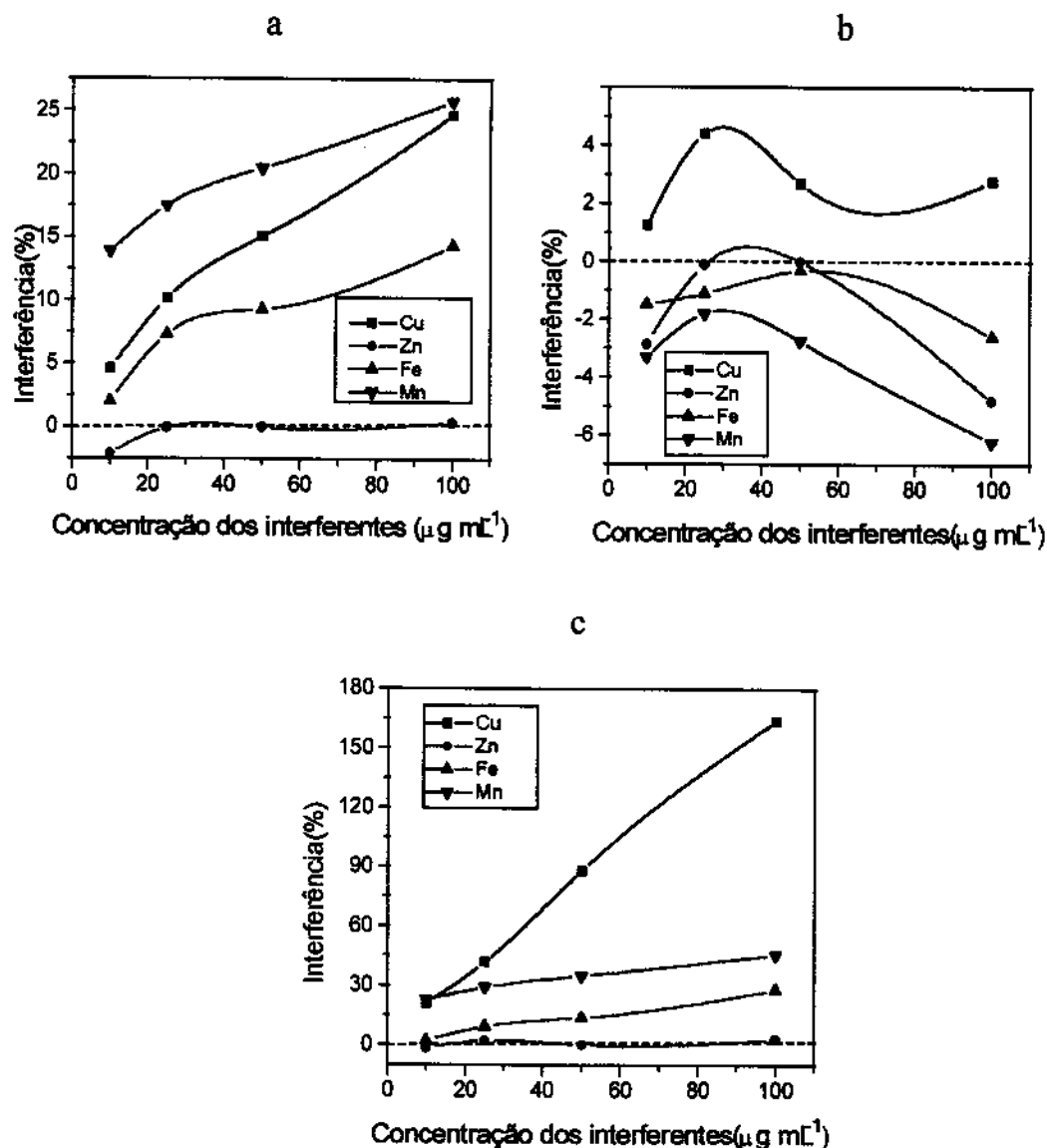


Fig. 24 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (metais de transição) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

Essa alta concentração seria suficiente para impedir a sorção do analito, não por questão de seletividade, a qual é inferior à do analito mas, por efeito de massa. Somente o Cu apresentou uma interferência positiva mas, do mesmo modo, desprezível. Na Fig. 24c, verifica-se que, desse grupo, somente o Zn apresentou uma interferência praticamente nula sobre a razão de intensidade de sinal do Pb medida em $\lambda = 220,353$ nm. Por outro lado, o Cu causou uma interferência positiva bastante severa. Essa interferência deve-se, possivelmente, ao alargamento da linha de emissão de Cu I em 219,958 nm em função da alta concentração desse elemento¹⁰⁸.

Do grupo dos alcalinos e alcalinos terrosos com alta concentração, as espécies de Ca e Mg provocaram uma interferência negativa bastante significativa nas razões de intensidade do Ni. O potássio apresentou um comportamento irregular, a menor e a maior concentração utilizada causaram uma pequena alteração do sinal, enquanto que a concentração intermediária provocou uma interferência positiva de aproximadamente 20 %, de acordo com a Fig. 25a. Isso talvez possa ser atribuído a uma flutuação do sistema de transporte, provocada pela alta concentração dos íons K^+ em solução. Já os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de serem íons divalentes, estavam numa concentração muito superior àquela dos íons Ni^{2+} nas soluções utilizadas. Portanto, a queda de sinal deve-se, provavelmente, aos processos intra-coluna que não foram favoráveis à sorção dos íons Ni^{2+} . Além disso, deve-se considerar que a concentração desses íons em relação à concentração do Ni^{2+} , em solução, é até 25.000 vezes maior, o que pode ter causado também queda na eficiência de transporte do sistema devido ao aumento da viscosidade. O comportamento das espécies de Ca, Mg e K com relação às razões de intensidade de sinal do Cd,

de acordo com a Fig.25b, foi semelhante àquele observado para o Ni e, portanto, cabem aqui as mesmas justificativas para as alterações dos sinais.

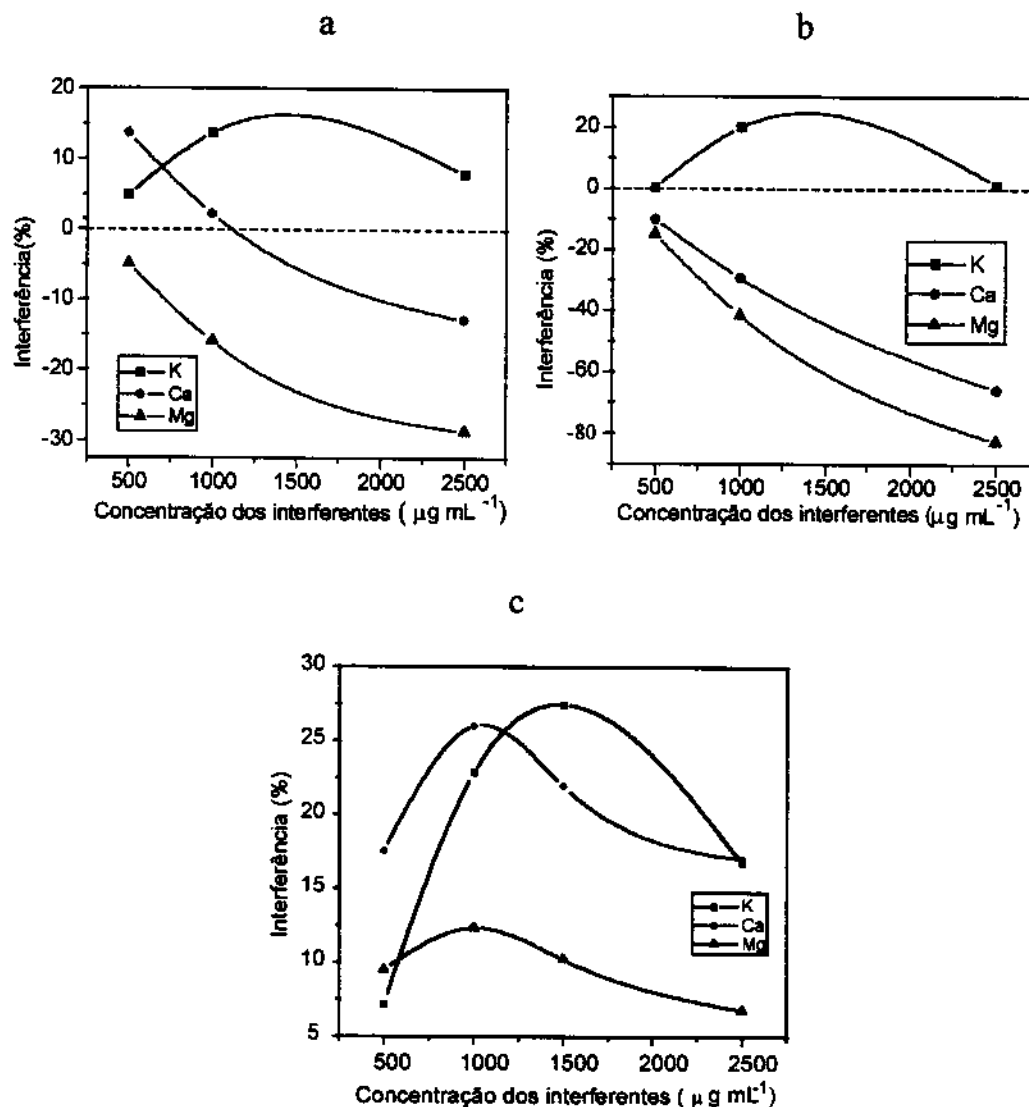


Fig. 25 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (alcalinos e alcalinos terrosos em alta concentração) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

As interferências causadas por esses elementos sobre a razão de intensidade de sinal do Pb foram, a princípio, positivas. Entretanto, percebe-se claramente que há uma tendência de queda da magnitude dos sinais, acusando um comportamento semelhante àquele dos outros dois analitos, conforme pode-se observar na Fig. 25c.

A interferência do grupo dos alcalinos e alcalinos terrosos com baixa concentração sobre as razões de intensidade do Ni não foi significativa, especialmente, ao considerar-se o nível de concentração dos íons potencialmente interferentes, de acordo com o que pode ser observado na Fig. 26a. Desse grupo, as espécies de Al e Sr afetaram as razões de intensidade de sinal do Cd, tendendo à interferência negativa à proporção que aumentaram-se as suas concentrações. As espécies de Ba, por sua vez, apresentaram interferência negativa em todas as concentrações utilizadas. Esse comportamento era esperado, uma vez que este íon apresenta a maior seletividade entre os íons considerados em relação à resina, além de ser um íon divalente. O íon Al^{3+} é um íon trivalente e, portanto, devido à sua carga, apresenta uma alta seletividade em relação à resina. Embora o íon Sr^{2+} não apresente uma seletividade tão alta quanto a do íon Ba^{2+} , sua seletividade é maior que a do Cd^{2+} . Isso justificaria a tendência de queda de sinal analítico provocada por esses dois íons, já que suas concentrações são muito mais altas que aquela do íon Cd^{2+} . O íon Na^+ apresentou um comportamento diferenciado e irregular, provavelmente, causado pela deficiência provocada no sistema de transporte devido ao aumento de viscosidade, como pode ser verificado na Fig. 26b.

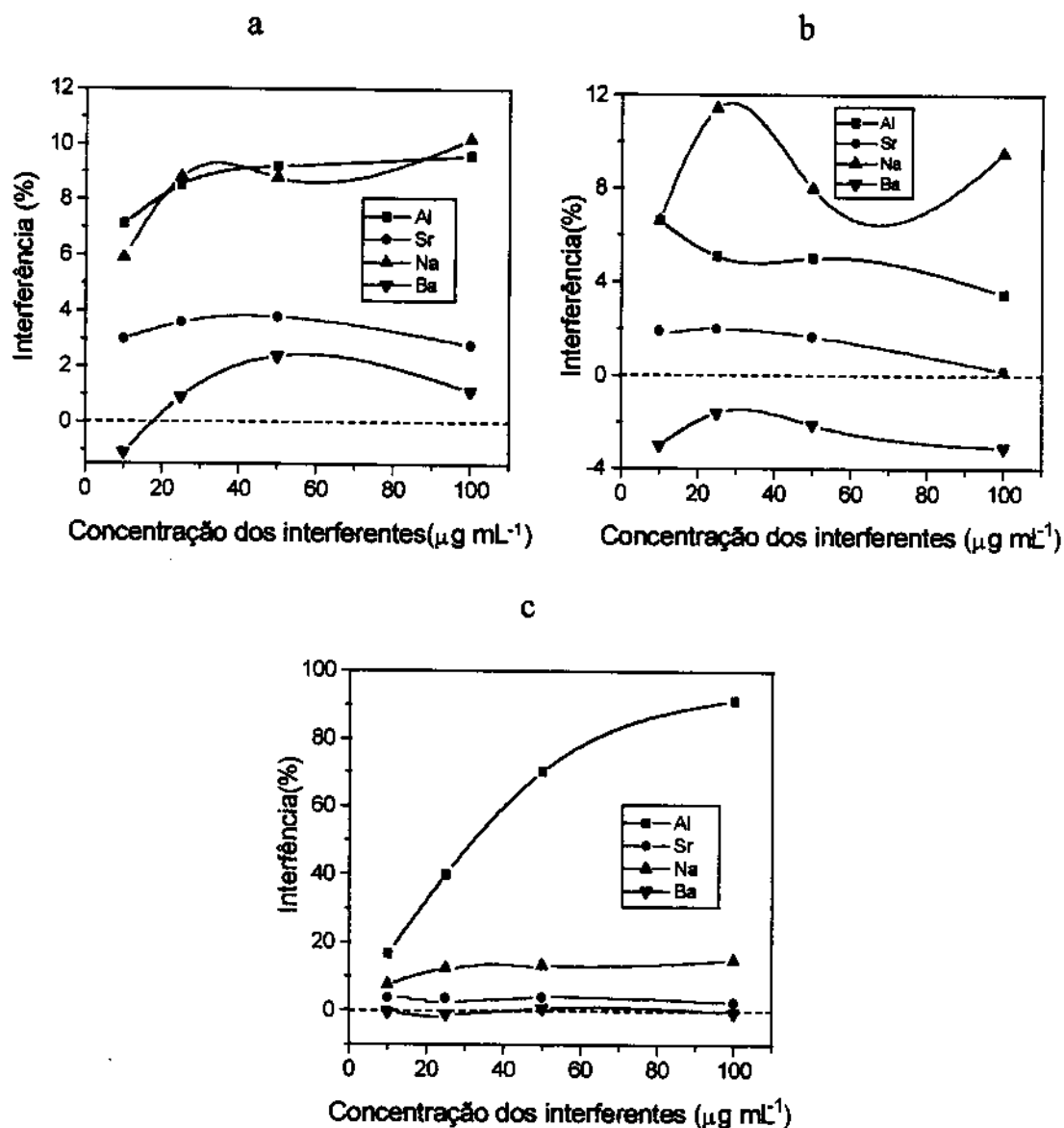


Fig. 26 - Efeito dos íons potencialmente interferentes (alcalinos e alcalinos terrosos em baixa concentração) sobre as razões de intensidade de sinal de níquel (a), cádmio (b) e chumbo (c)

De acordo com a Fig. 26c, observa-se que ocorreu uma interferência mais severa do Al com relação ao Pb, para o qual utilizou-se a linha 220,353 nm do Pb II. Essa interferência deve-se, provavelmente, ao alargamento da

linha de emissão de Al I em 221,006 nm em função da alta concentração desse elemento¹⁰⁸. A interferência do íon Na^+ sobre a razão de intensidade de sinal do Pb não foi significativa considerando-se a sua concentração. Quanto aos processos intra-coluna, as interferências dos íons Ba^{2+} e Sr^{2+} também não foram intensas, pois, o Pb^{2+} é um íon com alta seletividade e pôde competir com esses íons pelos sítios ativos disponíveis, mesmo em concentração bem menor que aquela dos íons potencialmente interferentes.

4.16 Parâmetros para avaliação da eficiência do sistema de pré-concentração

4.16.1 Fator de enriquecimento

Fang¹⁶ considera inadequado o conceito de EF baseado na razão de concentração do analito antes e depois da pré-concentração, pois, argumenta que dificilmente os instrumentos têm sensibilidade para detectar os analitos em suas concentrações originais. Entretanto, esse conceito foi assim utilizado devido à facilidade de comparação entre os valores das razões de intensidade de sinal antes e depois da pré-concentração. Como o ICP não tem, de fato, sensibilidade para detectar os analitos numa concentração de 100 ng mL^{-1} , empregou-se uma solução contendo 1000 ng mL^{-1} de cada um dos analitos. Esta solução foi analisada diretamente por aspiração pneumática e por bombeamento, empregando-se a mesma vazão estabelecida para introduzir os analitos no ICP durante a etapa de eluição. As razões de intensidade de sinal obtidas, em ambos os casos, foram de mesma magnitude. A seguir, uma solução contendo 100 ng mL^{-1} de cada um dos analitos foi pré-concentrada

durante 100 s. A razão de intensidade de sinal obtida após a pré-concentração dessa solução foi semelhante à razão obtida com a leitura direta da solução que continha 1000 ng mL^{-1} de cada um dos analitos. Considerou-se, então, para fazer o cálculo de EF, 1000 ng mL^{-1} , como sendo a concentração após a pré-concentração e 100 ng mL^{-1} , a concentração original. Portanto, obteve-se um fator de enriquecimento de dez vezes, de acordo com a equação abaixo:

$$EF = C_e/C_s = 1000/100 = 10$$

Quando se deseja altos fatores de enriquecimento (EF), as vazões de eluição mais baixas e os tempos de pré-concentração mais longos são recomendados¹⁶.

4.16.2 Eficiência de concentração

O uso exclusivo de EF não fornece informação adequada sobre a eficiência dos sistemas, pois, um alto fator de enriquecimento poderia ser alcançado gastando-se litros de amostras, o que, definitivamente, não qualificaria um sistema como eficiente. Desse modo, Fang *et al.*⁷³ recomendam que o fator de enriquecimento deve ser associado à eficiência de pré-concentração, a qual é definida como sendo o produto do fator de enriquecimento pela frequência analítica.

Entretanto, quando se deseja um valor ótimo de CE, deve haver um compromisso entre o fator de enriquecimento e a frequência analítica, de forma que é necessário optar por vazões mais altas¹⁶. Obteve-se um excelente

fator de CE devido à alta frequência analítica do sistema que foi de 90 determinações por hora com um tempo de pré-concentração de 120 s.

$$CE = EF \cdot (f / 60) = (1000/100)^* \cdot 30 = 300$$

*Concentração expressa em ng mL⁻¹

4.16.3 Índice de Consumo

O valor desse parâmetro foi calculado de acordo com a equação apresentada no item 3.2.6.3. Foram consumidos apenas 7,8 mL de solução de amostra por determinação, o qual é um volume pequeno considerando-se que este é um método de pré-concentração e obteve-se um fator de enriquecimento de 10 vezes.

$$CI = V_s / EF = 7,8/10 = 0,78$$

Esse é um parâmetro importante a ser considerado quando existem limitações com respeito ao volume da amostra como no caso dos fluidos biológicos¹⁶.

4.16.4 Eficiência de retenção

A eficiência de retenção foi calculada de acordo com a proposta de Hartenstein *et al.*¹⁹:

$$\%E = (C_s - C_w / C_s) \cdot 100$$

$$\%E (\text{Cd}) = (100 - 0,5/100) = 99,5$$

$$\%E (\text{Pb}) = (100 - 0,5/100) = 99,5$$

$$\%E (\text{Ni}) = (100 - 2,5/100) = 97,5$$

As concentrações de cádmio e chumbo estavam muito abaixo do limite de detecção do ICP-MS, por isso, utilizou-se o valor de 0,5 ppb, o qual é o menor expresso no gráfico da Fig. 15. Estes resultados demonstram que a eficiência de retenção da resina de malha 200-400 foi bastante satisfatória, garantindo a retenção quase completa dos analitos.

4.17 Análise dos digeridos de materiais de referência certificados

Como as colunas são independentes, para cada uma delas foi utilizado um conjunto de soluções de referência, as quais foram pré-concentradas antes e depois da pré-concentração das soluções das amostras. Como explicado no item 3.1.6.1, as digestões das amostras foram feitas em triplicata e as soluções das amostras foram pré-concentradas em triplicata, sempre numa mesma coluna. Isso foi feito para que se utilizasse o mesmo conjunto de soluções de referência para cada uma das soluções das amostras e, desse modo, simplificar os cálculos para obtenção das concentrações desconhecidas dos analitos. Na tabela III, são apresentados os resultados da análise dos materiais de referência certificados descritos no item 3.1.6 visando a determinação de cádmio, chumbo e níquel. Como pode ser observado, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os teores certificados.

Tabela III - Comparação entre os teores obtidos e os teores certificados dos materiais de referência com seus respectivos desvios padrão

Material certificado	Elementos	Teor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)
pig kidney	Cd	$27,10 \pm 1,50^*$	$28,11 \pm 1,46^{**}$
rye grass	Ni	$3,00 \pm 0,17$	$3,07 \pm 0,20$
	Pb	$2,38 \pm 0,11$	$2,46 \pm 0,19$
rice flour	Cd	$1,82 \pm 0,06$	$1,76 \pm 0,02$
tomato leaves	Cd	$1,52 \pm 0,04$	$1,48 \pm 0,01$
	Ni	$1,59 \pm 0,07$	$1,58 \pm 0,02$

* (n=3) ** (n=9)

4.18 Características Analíticas

4.18.1 Precisão

Os desvios padrão relativos obtido para as soluções de referência contendo 50 ng mL^{-1} de Cd, Ni e Pb (n=10) foram 2,5; 2,6 e 4,0 %, respectivamente, confirmando que a metodologia proposta apresenta uma boa repetibilidade.

4.18.2 Exatidão

Na tabela III, são apresentados os teores obtidos dos analitos e os teores certificados das amostras descritas no item 3.1.6. Como observa-se os resultados são bastante concordantes, uma vez que os teores obtidos

encontram-se no intervalo de confiança dos valores certificados. Foi realizado o teste-t entre os dois conjuntos de valores sendo verificado que os mesmos são concordantes num nível de confiança de 95%. Portanto, pode-se inferir que a metodologia proposta apresentou uma boa exatidão.

4.18.3 Limite de detecção e limite de determinação

Os valores dos limites de detecção para o cádmio, níquel e chumbo, calculados de acordo com as instruções da IUPAC⁹⁴, foram de 1, 4 e 2 ng mL⁻¹, respectivamente. Já os valores dos limites de determinação⁹⁵ para o cádmio, níquel e chumbo, calculados com $k=10$, foram de 2, 12 e 7 ng mL⁻¹, respectivamente. Nos métodos de pré-concentração, os valores dos limites de determinação podem ser melhorados caso sejam utilizados tempos de pré-concentração mais longos. Entretanto, deve-se salientar que isso significaria perda de frequência analítica. Portanto, um compromisso entre sensibilidade e frequência analítica deve ser estabelecido.

CAPÍTULO V - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmaram as potencialidades dos sistemas automatizados baseados em multicomutação, com enfoque no acoplamento FIA-ICP, equipados com múltiplas colunas para aumentar a frequência analítica, uma vez que as baixas frequências são a principal desvantagem dos métodos de pré-concentração.

Embora, neste trabalho, tenham sido incorporadas apenas três colunas ao sistema proposto, a idéia é que sejam utilizadas tantas colunas quanto possível. Deve-se considerar, entretanto, que existem certas limitações com respeito ao número de colunas. No caso do sistema desenvolvido, foram utilizadas onze válvulas e três colunas, a inclusão de outras colunas teria como fator limitante o aumento do número de válvulas solenóides. Isso tornaria o sistema mais complexo e, conseqüentemente, mais difícil de operar. Deve-se salientar que somente a inclusão de várias colunas ao sistema não seria suficiente para garantir altas frequências analíticas quando considera-se os sistemas que têm etapas de pré-concentração simultâneas e etapas de eluição seqüenciais. Nesses sistemas, a frequência ainda é prejudicada, no caso dos longos tempos de pré-concentração. Essa limitação foi superada com o emprego das válvulas solenóides de três vias, as quais ratificaram a sua robustez e eficácia como dispositivos gerenciadores de soluções nos sistemas de análise em fluxo. Uma vez que as válvulas solenóides atuam como micro-comutadores independentes, foi possível implementar as etapas do ciclo de pré-concentração simultaneamente, empregando o conceito de multicomutação, o que garantiu uma frequência analítica da ordem de 90 determinações por hora. Esses dispositivos garantiram não só a precisão dos volumes inseridos no sistema, o

que conferiu ao mesmo uma excelente repetibilidade dos sinais, como também permitiram a reciclagem das soluções quando estas não eram utilizadas. Embora o programa de controle das válvulas tenha funcionado de forma satisfatória durante os estudos dos parâmetros do sistema e análise das soluções das amostras, a lógica do programa poderia ser melhorada, no sentido de torná-lo mais versátil.

A resina AG50W-X8, escolhida como trocador iônico neste estudo de caso, demonstrou ser um trocador versátil, pois, além de apresentar um baixo coeficiente de expansão, pode ser utilizada num intervalo de pH de 1 a 14, de forma que o emprego de solução condicionadora é desnecessário. O emprego da AG50W-X8 com malha 200-400 garantiu a sorção de uma maior quantidade de analitos e permitiu que equilíbrio iônico fosse alcançado num menor intervalo de tempo devido à sua maior superfície de contato, com conseqüente aumento das razões de intensidade de sinal. O emprego de ácido clorídrico, como eluente, assegurou uma eluição quantitativa dos analitos devido à conjugação dos efeitos de massa e formação de cloro-complexos, proporcionados por esse ácido. O volume de apenas 167 μL de ácido clorídrico mostrou-se adequado por garantir a eluição quantitativa dos analitos, além de evitar problemas relacionados com a perda da velocidade de difusão no interior da coluna devido à viscosidade do ácido. Os estudos dos parâmetros inerentes aos sistemas de pré-concentração em linha e ao ICP permitiram que se estabelecesse as condições que garantiram a determinação dos analitos em nível de ng mL^{-1} com repetibilidade e exatidão bastante satisfatórias. Os limites de determinação alcançados de 2, 12 e 7 ng mL^{-1} , para o cádmio, o níquel e o chumbo, respectivamente, foram muito bons, principalmente, considerando-se que empregou-se um volume de apenas 7,8 mL de amostra por determinação.

A interface FIA-ICP permaneceu como uma fonte de dispersão da solução da amostra, uma vez que há um alargamento da zona amostral durante o percurso entre a saída da coluna e a câmara de nebulização do ICP, o que causa diminuição da magnitude da razão de intensidade de sinal devido ao alargamento do pico. O desenvolvimento de uma interface que minimizasse a dispersão durante o transporte dos analitos tornaria o sistema bem mais sensível. Por outro lado, o emprego do ICP como detector é extremamente vantajoso do ponto de vista analítico devido à sua capacidade de detecção multi-elementar, fato que foi somado à alta frequência analítica obtida com o sistema proposto.

O custo do sistema proposto foi de aproximadamente US\$ 1,000.00, no que se refere às válvulas e demais componentes eletrônicos. Esse não é um valor alto, especialmente, quando considera-se que o sistema funcionou ininterruptamente durante quase três anos sem apresentar quaisquer problemas. Os gastos com a resina e eluente também não foram altos, pois, utilizou-se quantidades de resina em nível de microgramas e o volume de ácido em nível de microlitros.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O sistema proposto funcionou de maneira bastante satisfatória considerando-se os objetivos do trabalho, especialmente, no que diz respeito à alta frequência analítica alcançada. Além disso, o sistema garantiu baixos limites de determinação com precisão e exatidão excelentes.

Entretanto, um aperfeiçoamento da estrutura física do sistema e do programa de controle associado ao estudo de novos tipos de resina seria interessante como continuação do trabalho. Com respeito ao módulo de análise, seria interessante incluir um sistema de realimentação de forma que o próprio sistema definisse se seria necessário ou não a repetição de uma determinada etapa do ciclo analítico. Na configuração atual, empregando-se um sistema FIA-ICP, no qual o sinal é transiente, a decisão de quando iniciar a integração do sinal era feita pelo operador mediante o controle de tempo. Numa análise de rotina, isso seria muito desgastante de forma que seria necessário automatizar essa etapa. Com relação aos novos tipos de resina a serem investigados, seria interessante contemplar as resinas naturais, as quais têm como vantagens as potencialidades naturais como trocadores iônicos e o baixo custo, uma vez que não necessitam passar por processos industriais. As investigações acerca de novas resinas devem ser conduzidos visando as aplicações dos métodos de pré-concentração/separação em matrizes complexas, como água de mar ou ligas de aço, pois, é justamente em matrizes complexas que a pré-concentração dos analitos e separação dos interferentes é mais difícil e laboriosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Skeggs, L. T., An automatic method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol.*, 28 (1957) 311.
2. Ruzicka, J. & Hansen, E., Flow Injection Analysis: Part I. A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis. *Anal. Chim. Acta* 78 (1975) 145.
3. Bergamin Filho, H.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G., A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 97 (1978) 427.
4. Bergamin Filho, H.; Zagatto E. A. G.; Krug, F. J.; Reis, B. F. Merging zones in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 101 (1978) 17.
5. Zagatto, E. A. G.; Jacintho, A. O.; Mortatti, J.; Bergamin Filho, H., An improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flows. *Anal. Chim. Acta*, 120 (1980) 399.
6. Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Mortatti, J.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Bergamin Filho, H.; Pessenda, L. C. R., Zone-sampling processes in flow-injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 123 (1981) 221.
7. IUPAC - Nomenclature in laboratory robotics and automation, *J. Autom. Chem.* 16 (1994) 43.
8. Zagatto, E. A. G.; Krug, F. J.; Bergamin Filho, H.; Jorgensen, S. S.; Reis, B. F., Merging Zones in Flow Injection Analysis: Part 2. Determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by Continuous Flow Injection Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 104 (1979) 279.
9. Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G.; Bergamin Filho, H.; Krug, F. J.; Reis, B.F.; Bruns, R. E.; Kowalski, B. R. Flow Injection Systems with Inductively

- Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part 1. Fundamental considerations. *Anal. Chim. Acta* 130(1981) 243.
10. Montenegro, M. C. B. S.; Lima, J. L. F. C.; Matos, I. L.; Oliveira Neto, G.; Gomes Neto, J. A.; Zagatto, E. A. G., Development of a tubular periodate electrode for flow-injection determination of glycerol. *Talanta* 40 (1993) 1563.
11. Nóbrega, J. A.; Capelato, M. D.; Gama, R., Flow Injection Amperometric Determination of Acid-Available Cyanide. A Study of Sulfide and Thiocyanate Interferences. *J. Braz. Chem. Soc.* 5(1994)91.
12. Laasis, B.; Aaron, J. J.; Mahedero, M. C., Fluorimetric determination of phenothiazine derivatives by photooxidation in a Flow Injection system. *Talanta* 41 (1993), 1985.
13. Bergamin Filho, H.; Medeiros, J. X.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G. Solvent-extraction in continuous flow injection analysis determination of molybdenum in plant material. *Anal. Chim. Acta* 101 (1978), 9.
14. Porta, V.; Sarzanini, C.; Abollino, O.; Mentasti, E.; Carlini, E., Preconcentration and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric determination of metal ions with on-line chelating ion exchange. *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 19.
15. Ebdon, L.; Fisher, A.; Handley, H.; Jones, P. J., Determination of trace metals in concentrated brines using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with on-line preconcentration and matrix elimination with Flow Injection. *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 979.
16. Fang Z. Flow Injection Separation and Preconcentration. 1st ed. Weinheim, VHC, 1993.
17. Bergamin Filho, H.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G., Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the mg/l

- level in natural waters with pulsed Nessler reagent. *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 81.
18. Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H., Combination of Flow Injection Analysis with Flame Atomic Absorption Spectrometry: Determination of Trace Amounts of Heavy Metals in Polluted Seawater. *Analyst* 108 (1983) 905.
19. Hartenstein, S. D.; Ruzicka, J.; Christian, G. D., Sensitivity enhancements for Flow Injection Analysis-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column. *Anal. Chem.* 57 (1985) 21.
20. Fang, Z.; Sperling, M.; Welz, B., Flow-injection online sorbent extraction pre-concentration for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 639.
21. Porta, V.; Abollino, O.; Mentasti, E.; Sarzanini, C., Determination of ultra-trace levels of metal ions in sea-water with online pre-concentration and electrothermal atomic-absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 119.
22. Silva, M. M.; Arruda, M. A. Z.; Krug, F. J.; Oliveira, P. V.; Queiroz, Z. F.; Gallego, M.; Valcárcel, M., On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C₆₀) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 18875 (1998) 1.
23. Reis, B. F.; Miranda, C. E. S.; Baccan, N., Pré-concentração empregando extração fase líquida-fase sólida em sistema de análise em fluxo com detecção espectrométrica. *Química Nova* 19 (1996) 623.

24. Reis, B. F. & Bergamin Filho, H., Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. *Química Nova*, 16 (1993) 570.
25. Pasquini, C.; Faria, L. C., Operator-free flow injection analyser. *J. Autom. Chem.*, 13 (1991) 143.
26. Liu Y. & Ingle Jr, J. D. Automated on-line ion-exchange trace enrichment system with flame atomic absorption detection, *Anal. Chem.* 61 (1989) 520.
27. Liu Y. & Ingle Jr, J. D. Automated two-column ion exchange system for determination of the speciation of trace metals in natural waters. *Anal. Chem.* 61 (1989) 525.
28. Porta, V.; Sarzanini, C.; Mentasti, E., Abollino, O., On-line preconcentration system for inductively coupled atomic emission spectrometry with Quinolin-8-ol and Amberlite XAD-2 resin. *Anal. Chim. Acta*, 258 (1992) 237.
29. Moss, P. and Salin, E. D., Flow Injection preconcentration coupled with Direct Sample Insertion for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 45 (1991) 1581.
30. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; Lapa, R. A., Muticommuation in Flow Analysis. Part 1. Binary sampling: Concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 129.
31. IUPAC - Nomenclature for automated and mechanised analysis. *Pure and Appl. Chem.*, 61 (1989) 1657.
32. Salomons, W.; Forstner, U.; Mader, P., Heavy metals: problems and solutions. Springer, Heidelberg, 1995.

33. Weiss, H.; Bertine, K.; Kolse, M.; Goldberg, F. D., The chemical compositions of a Greenland glacier. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29 (1975), 1.
34. Chapman, G., Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, Oregon State University, WRI, Corvallis, 1978.
35. Piotrowski, J. K. and Coleman, D. O., Environmental Hazards of Heavy Metals: Summary Evaluation of Pb, Cd and Hg, MARC Rep. N°20, Chelsea College, University of London, 1980.
36. Van Enk, R. H., The pathway of Cd in the European community. *Eur. Appl. Res. Rep. Environ. Nat. Res. Sect.*, 1 (1980) 1.
37. Stubbs, R. L., Cadmium: markets and trends, 3rd. Int. Cd Conf., Miami, 1981.
38. Benett, B. G., Exposure Commitment Assessments of Environmental Pollutants, MARC Tech. Rep. N° 23, Chelsea College, University of London, 1981.
39. Wixson, B. G., Cadmium in the environment: sources, pathways, levels. 3rd. Int. Cd Conf., Miami, 1981.
40. Schulte-Schrepping, K. H., Emission of Cd from Refuse Incineration Plants, 3rd. Int. Cd Conf. Miami, 1981.
41. Vuori, E.; Huunan-Seppälä, A.; Kilpiö, J. O.; Salmela, S. S., Biologically active metals in human tissues. II. The effect of age on the concentration of cadmium in aorta, heart, kidney, liver, lung, pancreas and skeletal muscle. *Scand. J. Work Environ. Health*, 5 (1979) 16.
42. Kjellström, T., Accumulation and renal effects of Cd in man - A dose-response study, Thesis. Karolinska Institute, Stockholm, 1977.

43. Nordberg, G. F., Effects and dose-response relationships of toxic metals. Elsevier, Amsterdam, 1976.
44. Tsuchiya, K., Lead, in Handbook of the toxicology of metals, Friberg, L.; Nordberg, G.; Vouk V., eds. Elsevier/North Holland, Amsterdam, 1979.
45. Progress Reports in Environmentl Monitoring and Assessment. I. Lead, MARC Rep. 16 to 18, Monitoring and Assessment Research Centre, Chelsea College, University of London, 1980.
46. Zielhuis, R. L., Dose-response relationships for inorganic Pb. I. Biochemical and Hematological Responses, Int. Arch. Occup. Health, 35 (1975) 1.
47. Hammond, P. B., Metabolism and metabolic action of lead and other heavy metals. Clin. Toxicol., 6 (1973) 353.
48. WHO recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals, Report of a WHO Study Group, Tech. Rep. N° 647, Geneva, 1980.
49. Berman, E., Toxic Metals and Their Analysis. Heyden & Son, London, 1980.
50. Levina, E. N., Nickel and its compounds, in Harmful Substances in Industry. Vol. 3, Lazarev, N. V. and Gadaskina, I. D., Eds., Khimija, Leningrad, 1977.
51. Brune, D.; Nordberg, G.; Wester P. O., Distribution of 23 elements in the kidney, liver and lung of workers from a smeltery and refinery of North Sweden exposed to a number of elements and of a control group. Sci. Total Environ. 16 (1980) 13.
52. Valcárcel, M. & Luque de Castro, M. D., Automatic Methods Of Analysis. Elsevier, Amsterdam, 1988.
53. Valcárcel, M., Analytical chemistry today. Quím. Anal. 9 (1990), 215.

-
54. Valcárcel, M. and Luque de Castro, M. D., Flow Injection Analysis, Principles and Applications. Ellis Horwood, Chichester, 1987.
 55. Ruzicka, J and Hansen, E. H., Flow Injection Analysis. Wiley, New York, 2nd ed., 1988.
 56. Karlberg, B. and Pacey, G. F., Flow Injection Analysis: A Practical Guide. Elsevier, Amsterdam, 1989.
 57. Tyson, J. F., Putting the chemistry back into analytical chemistry. Microchem. J., 45 (1992), 143.
 58. Burguera, J. L. and Burguera, M., Liquid sample introduction devices in flow-injection atomic spectroscopy. J. Anal. At. Spectrom., 10 (1995), 473.
 59. Luque de Castro, M. D. and Valcárcel, M., Automation in the laboratory, VCH, New York, 1995.
 60. Zhi, Z. L.; Ríos, A.; Valcárcel M., Direct determination of ammonium in solid samples by automatic flow procedures. Anal. Chim. Acta 293 (1994) 163.
 61. Alexander, P. W.; Finlayson, R. J.; Smythe, L. E; Thalib, A., Rapid Flow Analysis with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy using a micro-injection technique. Analyst, 107 (1982) 1335.
 62. Greenfield, S., Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with Flow Injection Analysis (FIA). Spectrochim. Acta, 38B (1-2) (1983) 93.
 63. Lawrence, K. E.; Rice, G. W.; Fassel, V. A., Direct Liquid Sample introduction for Flow Injection Analysis and Liquid Chromatography with Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometric detection. Anal. Chem., 56 (1984) 289.
 64. LaFreniere, K. E.; Rice, G. W.; Fassel, V. A., Flow Injection Analysis with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: critical

- comparison of conventional pneumatic, ultrasonic and Direct Injection Nebulization. *Spectrochim. Acta, Part B*, 40 (1985) 1495.
65. Tyson, J. F., Atomic spectrometric detectors for Flow Injection Analysis. *Anal. Chim. Acta*, 234 (1990) 3.
66. Cañada Rudner, P.; García de Torres, A.; Cano Pavón, J. M., On-line preconcentration and determination of mercury by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 705.
67. Siles Cordero, M. T.; Vereda Alonso, E. I.; García de Torres, A.; Cano Pavón, J. M., On-line separation and sequential determination of trace amounts of heavy metals in biological materials by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 11 (1996) 107.
68. Cresser, M. S.; Ebdon, L. C.; McLeod, C. W.; Burridge, J. C., Atomic Spectrometry update environmental analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1 (1986) 1R.
69. Pereiro García, M. R.; Díaz, M. E.; Sanz Medel, A., Flow Injection ion-exchange pre-concentration for the determination of aluminum by Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 699.
70. Cox, A.; McLeod, C.; Miles, D. L.; Cook, J. M., Trace enrichment and determination of sulphate by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 553.
71. Ebdon, L.; Fisher, A. S.; Worsfold, P. J., Determination of arsenic, chromium, selenium and vanadium in biological samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using on-line elimination of interference and preconcentration by Flow Injection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 611.

72. Zagatto, E. A. G.; Jacintho, A. O.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Bruns, R. E.; Araújo, M.C.U., Flow Injection systems with Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part 2. The generalized standard addition method. *Anal. Chim. Acta*, 145 (1983) 169.
73. Fang, Z-L.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H., An efficient Flow Injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984) 23.
74. Fang, Z-L.; Xu, S-K.; Zhang, S-C., The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a Flow-Injection system including ion-exchange preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984) 41.
75. McLeod, C. W.; Cook, J. G.; Worsfold, P. J.; Davies, J. E.; Queay, Analyte enrichment and matrix removal in Flow Injection Analysis - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: determination of phosphorus in steels. *J. Spectrochim. Acta, Part B* 40B (1985) 57.
76. Cox, A. G.; Cook, J. G.; McLeod, C. W., Rapid sequential determination of chromium (III) - chromium (VI) by Flow Injection Analysis - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, 110 (1985) 331.
77. Hirata, S.; Umezaki, Y.; Ikeda, M. Determination of Cr(III), Ti, V, Fe(III) and Al by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with on-line preconcentration ion-exchange. *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2602.
78. Fang, Z.; Shukun, X.; Suchun, Z., Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for Flow Injection Atomic Spectrometric systems. *Anal. Chim. Acta*, 200 (1987) 35.

-
79. Knapp, G.; Müller, K.; Strunz, M.; Wegscheider, W., Automation in element pre-concentration with chelating ion exchangers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 611.
80. Horváth, Zs. and Barnes, R., Carboxymethylated Polyethylenimine-Polymethylenepolyphenylene Isocyanate chelating ion exchange resin preconcentration for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1352.
81. Beauchemin, D. and Berman, S. S. Determination of trace metals in reference water standards by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with on-line preconcentration. *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1857.
82. Wang, X. and Barnes, R. M., Chelating resins for on-line Flow Injection pre-concentration with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, (4) (1989) 509.
83. Caroli, S.; Alimonti, A.; Petrucci, F., Horváth, Zs. On-line preconcentration and determination of trace elements by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal Chim. Acta*, 248 (1991) 241.
84. Sperling, M.; Yin, X.; Welz, B., Flow Injection on-line separation for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 1. Determination of ultratrace amounts of Cd, Cu, Pb and Ni in water samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 6 (1991) 295.
85. Reimer, R. A. and Miyazaki, A. Determination of lead in Sea-water by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry combined with chelating resin preconcentration and hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 1239.
86. Yang, H. J.; Huang, K. S.; Jiang, S.J.; Wu, C. C.; Chou, C. H., Determination of trace metal ions in water samples by on-line preconcentration

- and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 282 (1993) 437.
87. Peng, X.; Jiang, Z.; Zen, Y., On-line microcolumn preconcentration with desolvation and determination of trace elements by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal Chim. Acta*, 283 (1993) 887.
88. Miranda, C. E. S.; Reis, B. F.; Krug, F. J., A Flow Injection system with four ion exchange resin columns for cadmium preconcentration and determination by Flame AAS. *J. Braz. Chem. Soc.*, 6(4) (1995) 387.
89. Packer, A. P., Giné M.F., Miranda, C. E. S.; Reis, B. F., Automated on-line preconcentration for trace metal determination in water samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 563.
90. Krug, F. J.; Bergamin F^o, H.; Zagatto, E. A. G.; Jorgensen, S. S., Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by Continuous Flow Injection turbidimetry. *Analyst*, 102 (1977) 503.
91. AG50W, AG MP-50 and Bio-Rex MSZ 50 Cation exchange resin instruction manual, BIO-RAD laboratories, Richmond - CA, EUA.
92. C. E. Harland, Ion Exchange: theory and practice, 2nd ed., Bath Press, Bath, 1994.
93. Fang, Z., Flow-injection on-line column pre-concentration in Atomic Spectrometry. *Spectrochim. Acta Rev.*, 14 (1991), 235.
94. Analytical Methods Committee. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, 112 (1987) 199.
95. Massart, D. L.; Vandeginste, B. M. G.; Demig, S. N.; Michotte, Y.; Kaufman, L., Chemometrics: a text book. Elsevier Science Publishers, 1988.

-
96. Samuelson, O., Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1988.
 97. Marhol, M. Ion exchangers in Analytical Chemistry, Their properties and use in Inorganic Chemistry, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982.
 98. Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S. Jr., J. Am. Chem., 69 (1947) 2836.
 99. Rieman III, W. and Walton, H. F., Ion exchange in Analytical Chemistry, Pergamon, Oxford, 1970.
 100. Strelow, F. W., An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients. Anal. Chem., 32(9) (1960) 1185.
 101. Kotrlý, S. and Sucha, L., Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 1985.
 102. Khym, J. X., Analytical ion-exchange procedures in chemistry and biology, Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
 103. Kunin, R. & Myers, R. J., Ion Exchange Resins, New York, John Wiley & Sons, 1950.
 104. Chromatography, electrophoresis, immunochemistry, molecular biology and HPLC, BIORAD, catalogue M 1987.
 105. Marshall, M. A. and Mottola, H. A., Performance studies under flow conditions of silica-immobilized quinolin-8-ol and its application as a pre-concentration tool in Flow Injection - Atomic Absorption determinations. Anal. Chem., 57 (1985), 729.
 106. Kumamaru, T.; Matsuo, H.; Okamoto, Y.; Ikeda, M., Sensitivity enhancement for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry of Cd by suction-flow on-line ion-exchange preconcentration, Anal. Chim. Acta, 181 (1986), 271.

107. Reichenberg, D. e McCauley, D. J., J. Chem. Soc. (1955) 2741.
108. Boss, C. B. and Fredeen, K. J., Concepts, instrumentation and techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Perkin Elmer, U.S.A., 1989.

APÊNDICE

Programa

```

DECLARE SUB abrir ( )
DECLARE SUB acionav0 ( )
DECLARE SUB acionavB ( )
DECLARE SUB Eluifinal ( )
DECLARE SUB iniciopre ( )
DECLARE SUB Eluicao ( )
DECLARE SUB Lavavalvulas ( )
DECLARE SUB Delay ( )
DECLARE SUB valvula (valv AS INTEGER)
DECLARE SUB SINCRONISMO (EXECUTA AS INTEGER)
CONST TRUE = -1, FALSE = 0
DIM SINC AS INTEGER
DIM SHARED tamostragem, teluente, telui, tlval, replicata, txtl, Dl
DIM SHARED v0, v1, v2, v3, v4, v5, v6, v7, v8
DIM SHARED vB, v9, v10, v11, v12
DIM SHARED pb, pa, pe1, pe2, da1, da2, Mp, Tg, Ga
DIM SHARED cont
v1 = &H1
v2 = &H2
v3 = &H4
v4 = &H8
v5 = &H10
v6 = &H20
v7 = &H40
v8 = &H80
v9 = &H1
v10 = &H2
v11 = &H4
v12 = &H8
port% = &H220
pb = port% + 14
pa = port% + 13
pe1 = port% + 6
pe2 = port% + 7
da1 = port% + 4
da2 = port% + 5
Mp = port% + 10
Tg = port% + 12
Ga = port% + 9
SCREEN 12
CLS

```

```

LINE (2, 2)-(650, 470), 9, BF
LOCATE 5, 4
INPUT "Deseja lavar as valvulas, S/N?", s$
IF UCASE$(s$) = "S" THEN Lavavalvulas
variaveis:
LINE (2, 2)-(650, 470), 3, BF
LOCATE 4, 4
INPUT " tempo de amostragem ="; tamostragem
LOCATE 6, 4
INPUT " Tempo de adicao do eluente ="; teluente
LOCATE 8, 4
INPUT " Tempo de eluicao ="; telui
LOCATE 10, 4
INPUT " Contador de replicatas = "; replicata

Inicio:
iniciopre
  cont = 0

  DO UNTIL cont = replicata - 1
  CLS
  LINE (2, 2)-(650, 470), 8, BF
  LOCATE 23, 23
  PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1

CLS
  LINE (2, 2)-(650, 470), 1, BF
  IF tamostragem > 60 THEN abrir
  Eluicao
  cont = cont + 1
  LOOP
  Eluifinal
  'CLS
  LINE (2, 2)-(650, 470), 11, BF
  LOCATE 2, 4
  PRINT " 1, para continuar, 2, para trocar as variaveis, 3, para encerrar"
  INPUT escolha
  IF escolha = 1 THEN GOTO Inicio
  IF escolha = 2 THEN GOTO variaveis
  IF escolha = 3 THEN END
  SOUND 700, 4
  SOUND 600, 5
  END

```

```

SUB abrir
  LOCATE 23, 23
  PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1
  LOCATE 3, 2: PRINT "v9 + v10 + v11"
  OUT pb, v9 + v10 + v11
  txtl = tamostragem - 60
  acionav0
END SUB

```

```

SUB acionav0
  gtr = TIMER
  WHILE (TIMER - gtr) <= txtl
    LOCATE 20, 40
    PRINT TIMER - gtr; txtl
  WEND
END SUB

```

```

SUB acionavB
  gtr = TIMER
  WHILE (TIMER - gtr) <= txtl
    LOCATE 20, 40
    PRINT TIMER - gtr; txtl
  WEND
END SUB

```

```

SUB Eluicao
  LOCATE 23, 23
  PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1
  CLS
  LINE (2, 2)-(650, 470), 5, BF

```

'Elui a primeira coluna

```

LOCATE 23, 23
PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1

LOCATE 3, 2: PRINT "v12 + v5 + v6"
OUT pa, v5 + v6 ' Elui a primeira coluna
OUT pb, v12
txtl = teluente
acionav0
LOCATE 4, 2: PRINT "v1 + v5 + v6 + v10"
OUT pa, v1 + v5 + v6

```

```
OUT pb, v10
txtl = telui - 20
acionav0
```

```
LOCATE 5, 2: PRINT "v1 + v5 + v6 + v10 + v11"
OUT pa, v1 + v5 + v6
OUT pb, v10 + v11
txtl = telui - 20
acionav0
```

```
' Elui a segunda coluna
```

```
LOCATE 6, 2: PRINT "v12 + v3 + v4"
OUT pa, v3 + v4 ' Elui a segunda coluna e inicia a
OUT pb, v12
txtl = teluente ' preconcentracao da terceira
acionav0
```

```
LOCATE 7, 2: PRINT "v1 + v3 + v4 + v11"
OUT pa, v1 + v3 + v4
OUT pb, v11
txtl = telui - 20
acionav0
```

```
LOCATE 8, 2: PRINT "v1 + v3 + v4 + v9 + v11"
OUT pa, v1 + v3 + v4
OUT pb, v9 + v11
txtl = telui - 20
acionav0
```

```
' Elui a terceira coluna
```

```
LOCATE 9, 2: PRINT "v12 + v7 + v8"
OUT pa, v7 + v8 ' Elui a terceira e inicia a
OUT pb, v12
txtl = teluente ' preconcentracao da segunda
acionav0
```

```
LOCATE 10, 2: PRINT "v1 + v7 + v8 + v9 "
OUT pa, v1 + v7 + v8
OUT pb, v9
txtl = telui - 20
acionav0
```

```
OUT pa, 0  
OUT pb, 0  
  
LOCATE 11, 2: PRINT "v1 + v7 + v8 + v9 + v10 "  
OUT pa, v1 + v7 + v8  
OUT pb, v9 + v10  
txtl = telui - 20  
acionav0  
OUT pa, 0  
OUT pb, 0  
txtl = Dl  
acionav0  
END SUB  
  
SUB Eluifinal  
LOCATE 23, 23  
PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1  
CLS  
LINE (2, 2)-(650, 470), 4, BF  
  
'Elui a primeira coluna  
  
LOCATE 23, 23  
PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1  
  
LOCATE 3, 2: PRINT "v12 + v5 + v6"  
OUT pa, v5 + v6 ' Elui a primeira coluna  
OUT pb, v12  
txtl = teluente  
acionav0  
  
LOCATE 4, 2: PRINT "v1 + v5 + v6 + v10"  
OUT pa, v1 + v5 + v6  
OUT pb, v10  
txtl = telui - 20  
acionav0  
  
LOCATE 5, 2: PRINT "v1 + v5 + v6 + v10 + v11"  
OUT pa, v1 + v5 + v6  
OUT pb, v10 + v11  
txtl = telui - 20  
acionav0
```

```

      ' Elui a segunda coluna
    ,
LOCATE 6, 2: PRINT "v12 + v3 + v4"
  OUT pa, v3 + v4 ' Elui a segunda coluna e inicia a
  OUT pb, v12
  txtl = teluente          ' preconcentracao da terceira
  acionav0

LOCATE 7, 2: PRINT "v1 + v3 + v4 + v11"
  OUT pa, v1 + v3 + v4
  OUT pb, v11
  txtl = telui - 20
  acionav0

LOCATE 8, 2: PRINT "v1 + v3 + v4 + v11"
  OUT pa, v1 + v3 + v4
  OUT pb, v11
  txtl = telui - 20
  acionav0

```

```

      ' Elui a terceira coluna
    "
LOCATE 9, 2: PRINT "v12 + v7 + v8"
  OUT pa, v7 + v8 ' Elui a terceira e inicia a
  OUT pb, v12
  txtl = teluente          ' preconcentracao da segunda
  acionav0

LOCATE 10, 2: PRINT "v1 + v7 + v8"
  OUT pa, v1 + v7 + v8
  txtl = telui - 20
  acionav0
  OUT pa, 0

LOCATE 11, 2: PRINT "v1 + v7 + v8"
  OUT pa, v1 + v7 + v8
  txtl = telui - 20
  acionav0
  OUT pa, 0
  OUT pb, 0

CLS

```

```
OUT pa, 0
OUT pb, 0
END SUB

SUB iniciopre
LOCATE 23, 23
PRINT " Replicatas: programadas ="; replicata; "executando="; cont + 1

' Inicia o processo de preconcentracao
LOCATE 20, 2: PRINT "inicio do ciclo de pre-concentracao"

LOCATE 21, 2: PRINT "valvula v9"
OUT pb, v9
txtl = telui
acionav0      ' inicia a primeira coluna

LOCATE 22, 2: PRINT "valvula v9 + v10"
OUT pb, v9 + v10      ' inicia a segunda coluna
txtl = telui - 20
acionav0

OUT pa, 0 ' desliga todas valvulas
OUT pb, 0
END SUB

SUB Lavavalvulas

BEEP

CLS

LINE (2, 2)-(650, 470), 7, BF

op = 1
DO WHILE op = 1
LOCATE 6, 4
INPUT "numero de pulsos="; npv
LOCATE 7, 4
INPUT "tempo das valvulas ligadas="; tlval
LOCATE 8, 4
INPUT "1 para corrigir, 2 para continuar ="; op
IF op <> 1 THEN EXIT DO
LOOP
```

```
LOCATE 25, 30: PRINT "
LOCATE 15, 1: PRINT "VALVULAS LIGADAS: "

' Lava as valvulas com acido
txtl = tlval
LOCATE 16, 2: PRINT "v1 + v3 + v4"
OUT pa, v1 + v3 + v4
acionav0

LOCATE 17, 2: PRINT "v1 + v5 + v6"
OUT pa, v1 + v5 + v6
acionav0

LOCATE 18, 2: PRINT "v1 + v7 + v8"
OUT pa, v1 + v7 + v8
acionav0

' Lava as valvulas com agua
LOCATE 19, 2: PRINT "v12 + v3 + v4"
OUT pa, v3 + v4
OUT pb, v12
acionav0

LOCATE 20, 2: PRINT "v12 + v5 + v6"
OUT pa, v5 + v6
OUT pb, v12
acionav0
LOCATE 21, 2: PRINT "v12 + v7 + v8"
OUT pa, v7 + v8
OUT pb, v12
acionav0

OUT pa, 0 ' Desliga todas as valvulas
OUT pb, 0
END SUB

SUB valvula (valv AS INTEGER)
OUT pa, valv
OUT pb, valv
END SUB
```