

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

“PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb E Cu COM FOSFATO DE ZIRCÔNIO
E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM CHAMA”

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERIKA MATOSO

ORIENTADORA : Prof^a Dr^a Solange Cadore

Campinas
Novembro de 2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M428p Matoso, Erika
Pré-concentração de Pb e Cu com fosfato de zircônio e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama / Erika Matoso. -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientadora: Solange Cadore.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fosfato. 2. Zircônio. 3. *Silica gel modificada.
I. Cadore, Solange. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TI UNICAMP
	M428p
V	
TOMEIO DCI	48859
PROC.	16.837/02
C	7
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08/05/02
Nº CPD	

CMO0166945-1

BIBID. 244100

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Solange Cadore, por toda compreensão e auxílio prestados.

Aos meus colegas de laboratório: Aloísia, Gisele, Anderson, Júlio, Vilarinho, Helena, Antenor, Fernando, Rafael, Marta e Noemi, pelo apoio.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, por toda infra-estrutura.

Aos funcionários da Biblioteca, Secretária de Pós-Graduação, Xerox e Desenho, pela prestação de serviços com eficiência.

Ao Manoel, da Segurança, pela compreensão na utilização do laboratório em horários fora do expediente.

À Rhodia Brasil LTDA, por tornar meu horário de trabalho flexível para ser possível cursar as disciplinas da pós-graduação.

RESUMO

PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Pb E Cu COM FOSFATO DE ZIRCÔNIO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

Autor: Erika Matoso

Orientador: Prof^a. Dra. Solange Cadore

Para a quantificação de baixas concentrações de metais é necessário utilizar tanto técnicas instrumentais bastante sensíveis, quanto métodos de pré-concentração, para que seja possível alcançar limites de detecção dentro da faixa dos equipamentos disponíveis.

O propósito deste trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica utilizando sílica gel quimicamente modificada com fosfato de zircônio (IV) como material para pré-concentração de chumbo e cobre e sua posterior quantificação pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

No procedimento experimental é utilizada uma coluna de vidro (200 mm de altura x 4 mm de diâmetro interno) empacotada com 100 mg de sílica gel modificada, através da qual uma solução, contendo 50 µg de chumbo e de cobre em um pH apropriado, é passada. Este procedimento foi executado em uma faixa de pH de 2,0 a 9,0 e foi verificado que em pH 4,5 a sílica modificada retém os dois metais. Com a finalidade de se estabelecer um reagente adequado para a eluição do chumbo e cobre, foram testados tipos, concentrações e quantidades diferentes de eluentes obtendo-se recuperação quantitativa com 25,0 mL e 10,0 mL de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹.

Sob tais condições foi possível utilizar a mesma sílica modificada 5 vezes para chumbo e para cobre, com recuperação quantitativa. A capacidade da coluna foi testada utilizando-se dois parâmetros: a máxima quantidade de metal que pode ser retido e o máximo volume de amostra que pode ser passado pela mesma, com recuperação quantitativa. O desvio padrão relativo para recuperação de cobre e chumbo foi de 2,3% e 2,5%, respectivamente, para soluções contendo 50 µg de cada espécie. Para soluções contendo 5 µg de cobre e chumbo os valores foram de 4,3% para Cu e 4,7% para Pb. O estudo de interferência mostrou que a

extração de chumbo é afetada principalmente por íons ferro e alumínio, enquanto a extração de cobre sofre o efeito de íons ferro, manganês, zinco, níquel, alumínio e cobalto, porém é possível minimizar estas interferências utilizando-se soluções de iodeto de potássio ou fluoreto de sódio como mascarante.

O método proposto mostrou-se simples, rápido e de baixo custo, com um fator de pré-concentração de 20 vezes para ambos os metais, permitindo sua aplicação para análises de amostras de interesse ambiental com boa exatidão e precisão.

PRECONCENTRATION OF Pb AND Cu WITH ZIRCONIUM PHOSPHATE AND DETERMINATION BY FLAME-AAS

Author: Erika Matoso

Supervisor: Prof^a. Dra. Solange Cadore

For the quantification of low concentrations of metals it is necessary to utilize either very sensitive instrumental techniques or preconcentration methods, in order to achieve detection limits within the range of the available equipment.

The purpose of this work is to develop an analytical methodology using silica gel chemically modified with zirconium (IV) phosphate as a material for lead and copper preconcentration, in a batch system. The sequential determination of lead and copper was made by atomic absorption spectrometry with an air-acetylene flame.

The experimental procedure used a glass column (200 mm in height X 4 mm inner diameter) packed with 100 mg of the modified silica gel, through which a solution containing 50 µg of lead and copper is passed using an appropriate pH. This procedure was carried out over pH range from 2.0 to 9.0 and it was verified that at pH 4.5 the modified silica retains both the metals studied. In order to establish an adequate reagent for the dissolution of the Pb and Cu complexes, the kind and the concentration of the eluent were studied and quantitative recoveries were obtained with 25.0 mL or 10.0 mL of 1.0 mol L⁻¹ HNO₃ solution.

Under these conditions it was possible to utilize the same amount of the modified silica gel for 5 times for Pb and Cu, with quantitative recovery. The capacity of the column was determined using two parameters: the maximum amounts of the metals that could be retained and the maximum sample solution that passes through it with quantitative recovery. The relative standard deviations for 50 µg of Pb and 50 µg of Cu were 2.5% and 2.3%, respectively, and for 5 µg of Pb and Cu, it was 4.7% and 4.3%, respectively. The effect of foreign ions showed that the extraction of Pb is affected by Al(III) and Fe(II) while the presence of Fe(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Al(III) and Co(II) is prejudicial for the Cu determination.

The proposed method was shown to be simple, fast and of low cost, with a preconcentration factor of 20 for Pb and Cu, allowing its application for the analysis of environmental material with good accuracy.

Curriculum Vitae

Erika Matoso
Brasileira, natural de Campinas
Nascimento: 07 de Setembro de 1973.

Formação Acadêmica:

- ✓ Universidade Estadual de Campinas
Curso: Química – Habilitação: Química Tecnológica
Conclusão: 12/1996.
- ✓ Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado
Curso: Técnico em Química
Conclusão: 12/1992.

Experiência Profissional

- ✓ Rhodia Brasil LTDA – Centro de Pesquisas de Paulínia
Cargo: Assistente de Pesquisa
Período: 06/2000 até a presente data.
- ✓ Rhodia Brasil LTDA – Departamento de Controle Analítico
Cargo: Assistente de Desenvolvimento Analítico
Período: 05/1998 até 06/2000.
- ✓ Rhodia Brasil LTDA – Departamento de Controle Analítico
Cargo: Assistente de Confiabilidade Analítica
Período: 01/1997 até 05/1998.
- ✓ Robert Bosch LTDA – Controle de Qualidade
Cargo: Estagiária Nível Técnico
Período: 01/1992 até 12/1992

Iniciação Científica

- ✓ Iniciação Científica com Bolsa do SAE, sob orientação do prof. Nivaldo Bacchan da do Instituto de Química da Unicamp. Projeto: “Determinação de traços de cobalto por espectrometria de absorção atômica em chama após separação de seu complexo com 2-nitroso-1-naftol em naftaleno microcristalino”.
- ✓ Iniciação Científica com Bolsa do PIBIC/CNPq-PRP, sob orientação do prof. Nivaldo Bacchan da do Instituto de Química da Unicamp. Projeto: “Determinação simultânea de cobre e níquel por absorção atômica em chama combinada com pré-concentração usando piridil-azo-naftol (PAN) adsorvido em naftaleno microcristalino”.

Participação em congressos

- 7º Congresso Latino Americano de Cromatografia (COLACRO VII) realizado em Águas de São Pedro (SP) de 25 a 27 de março de 1998.
- 11º ENQA realizado em Campinas (SP) de 18 a 21 de Setembro de 2001

Apresentação de Trabalhos

- “Determinação de traços de cobalto por espectrometria de absorção atômica em chama após separação de seu complexo com 2-nitroso-1-naftol em naftaleno microcristalino” na 19ª Reunião Anual da SBQ realizada em Poços de Caldas (SP) de 27 a 30 de Maio de 1996.
- “Determinação simultânea de cobre e níquel por absorção atômica em chama combinada com pré-concentração usando piridil-azo-naftol (PAN) adsorvido em naftaleno microcristalino” no IV Congresso Interno de Iniciação Científica realizado na Unicamp de 28 a 01 de Novembro de 1996.
- “The use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration of lead and copper” no Euroanalysis XI realizado em Portugal de 3 a 9 de Setembro de 2000.
- “Pré-concentração e determinação de cobre em águas, usando sílica modificada com fosfato de zircônio” na 24ª Reunião Anual da SBQ realizada em Poços de Caldas (SP) de 28 a 31 de Maio de 2001.
- “Sílica gel modificada com fosfato de zircônio para pré-concentração de Pb e determinação por AAS no 11º ENQA realizado em Campinas (SP) de 18 a 21 de Setembro de 2001.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	xiv
Índice de Tabelas	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Cobre e Chumbo – Propriedades e Toxicidade	4
1.1.1. Propriedades do chumbo	4
1.1.2. Propriedades do cobre	5
1.1.3. Toxicidade do chumbo	6
1.1.4. Toxicidade do cobre	7
1.2. Métodos de Análise Química	7
1.3. Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica	10
1.4. Comparação entre os limites de detecção e de quantificação de algumas técnicas para determinação de metais	12
1.5. Sílica	13
1.5.1. Caracterização da superfície da Sílica	16
1.5.2. Hidroxilações na superfície da Sílica	18
1.5.3. Sílica gel	19
1.5.4. Aplicações	20
1.5.5. Modificação da superfície da sílica	20
1.5.6. Pré-concentração de metais e uso da sílica modificada	22
2. OBJETIVO	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. Reagentes	25

3.2. Aparelhagem	27
3.3. Modificação da sílica gel	29
3.4. Procedimento de análise	31
3.5. Preparação e condicionamento da coluna	32
3.6. Determinação do eluente	33
3.7. Curva de pH x %Recuperação	33
3.8. Verificação da recuperação de ferro	34
3.9. Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo	34
3.10. Determinação da vazão de eluição	35
3.11. Reutilização do material adsorvente	35
3.12. Estudo da capacidade da coluna	35
3.13. Volume da solução aquosa	36
3.14. Estudo de interferentes	37
3.14.1. Planejamento Fatorial	37
3.14.2. Efeito do interferente alumínio	39
3.15. Eliminação de interferentes	39
3.16. Ânions interferentes	40
3.17. Precisão	41
3.18. Limite de determinação	41
3.19. Exatidão	41
3.19.1. Comparação com outra técnica de pré-concentração e medida	41
3.19.2. Amostra certificada	42
3.20. Amostras Ambientais	42

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Preparação e condicionamento da coluna	45
4.2. Estudo do eluente para Cu e Pb	46
4.3. Efeito do pH na extração de cobre e chumbo	48
4.4. Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo	51
4.5. Determinação da vazão de eluição	51
4.6. Estudo de reutilização do material adsorvente	52
4.7. Estudo da capacidade da coluna	54
4.8. Determinação do volume máximo da solução aquosa	55
4.9. Estudo de Interferentes	56
4.9.1. Cátions	56
4.9.2. Ânions	58
4.10. Eliminação de Interferentes	59
4.11. Precisão do método proposto	63
4.12. Limite de determinação	65
4.13. Exatidão	66
4.13.1. Comparação com outra técnica de pré-concentração e medida	66
4.13.2. Amostra Certificada	66
4.14. Aplicação do método	67
4.14.1. Análise de efluentes industriais	67
4.14.2. Águas de rio	68
5. CONCLUSÕES	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Efeito da deficiência e do excesso de metais traço essenciais e não-essenciais no crescimento de seres vivos	2
Figura 2: Formas de representação da Sílica	14
Figura 3: Representação em duas dimensões do empacotamento regular (A) da sílica cristalina versus ao acaso (B) da sílica amorfa	15
Figura 4: Formação do grupo silanol	17
Figura 5: Grupos silanóis e pontes siloxanas na superfície da sílica	18
Figura 6: Modificação da superfície da sílica	21
Figura 7: Modificação da superfície da sílica com TiCl_4	21
Figura 8: Sistema de pré-concentração utilizado neste trabalho	27
Figura 9: Esquema representativo da coluna e da torneira para a pré-concentração de metais	32
Figura 10: Efeito do pH na extração de cobre e chumbo	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Metais essenciais e sua respectiva concentração para seres humanos (expressos em mg/ 70 Kg de massa corpórea)	3
Tabela 2: Classificação dos metais de acordo com a toxicidade e disponibilidade	4
Tabela 3: Técnicas analíticas usadas para determinação de espécies químicas	9
Tabela 4: Comparação dos limites de determinação e de detecção para alguns elementos em FAAS, ETAAS ICP OES	13
Tabela 5: Grupos silanóis na superfície da sílica, referentes à figura 5	17
Tabela 6: Métodos de pré-concentração de metais empregando sílica modificada com reagentes quelantes ou como adsorvente para os complexos metálicos formados	24
Tabela 7: Parâmetros de operação para o espectrômetro de absorção atômica	28
Tabela 8: Dimensões testadas para as colunas de separação	33
Tabela 9: Quantidades de cobre e chumbo utilizadas no ensaio para determinação simultânea desses metais	34
Tabela 10: Preparação das soluções para o ensaio de capacidade da coluna	36
Tabela 11: Volumes de amostras utilizados para testar a capacidade da coluna	36
Tabela 12: Interferentes e níveis de concentração utilizados no planejamento fatorial	37
Tabela 13: Planejamentos dos experimentos para o estudo de interferentes	38
Tabela 14: Estudo para a eliminação de Interferentes	39
Tabela 15: Estudo de ânions interferentes	40
Tabela 16: Efeito da concentração do eluente na recuperação do cobre e chumbo	46

Tabela 17: Efeito do pH na extração de ferro	47
Tabela 18: Condições de análise para o ensaio da Curva de pH	49
Tabela 19: Efeito do pH na extração de cobre e chumbo	49
Tabela 20: Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo	51
Tabela 21: Efeito da vazão de eluição na recuperação de cobre e chumbo	52
Tabela 22: Efeito da reutilização do material adsorvente na % recuperação dos íons cobre e chumbo. Lavagem da coluna com ácido nítrico	53
Tabela 23: Efeito da reutilização do material adsorvente na % recuperação dos íons cobre e chumbo. Lavagem com ácido nítrico e amônia	53
Tabela 24: Capacidade de adsorção de 100 mg de sílica	54
Tabela 25: Efeito do volume de fase aquosa na extração de chumbo e cobre	55
Tabela 26: Resultados obtidos no planejamento fatorial, para identificar a interferência na determinação de Cu e Pb.	57
Tabela 27: Efeito do interferente Al na recuperação de Cu e Pb (50µg cada).	58
Tabela 28: Recuperação de cobre e chumbo, em presença de excesso de diferentes ânions.	59
Tabela 29: Ensaio para eliminação de interferentes (Fe, Mn, Co, Ni e Zn) na extração de cobre e chumbo.	60
Tabela 30: Ensaio para eliminação do interferente Al na extração de cobre e chumbo.	63
Tabela 31: Resultados para repetibilidade em nível alto (Ensaio 1)	64
Tabela 32: Resultados para repetibilidade em nível baixo (Ensaio 2)	64
Tabela 33: Recuperação dos metais de interesse no ensaio para identificar o limite de determinação do método.	65
Tabela 34: Comparação da metodologia desenvolvida com ICP OES	66
Tabela 35: Verificação da exatidão metodologia proposta, utilizando material certificado.	67

Tabela 36: Determinação de cobre e chumbo em amostras de efluentes industriais.	67
Tabela 37: Resultados para as determinações de Cu e Pb em águas de rio, com adição padrão	68

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, os esforços para remover do meio ambiente os poluentes, produzidos pelo homem, têm sido incapazes de acompanhar o crescimento dos materiais de descarte e o crescimento da população, que agrava a situação. Isto tem freqüentemente resultado na transformação de lagos, rios e águas costeiras em um depósito de descartes, onde o balanço biológico natural é severamente danificado e, em alguns casos, totalmente alterado. ⁽¹⁾

Com o desenvolvimento da tecnologia, dois grupos de substâncias em particular têm um efeito duradouro no balanço natural de sistemas aquáticos: os nutrientes, que promovem um crescimento biológico irrestrito e, por outro lado, provocam depleção de oxigênio, e as substâncias químicas sintéticas e de descarte, que freqüentemente provocam efeitos adversos no ecossistema aquático. Estima-se que descartes industriais e domésticos introduzem diversos poluentes em águas naturais. Entre estes, estão incluídas substâncias que não são consideradas perigosas, embora muitas possuam odor ou sabor desagradável. Outro grupo, no entanto, tem influências diretas ou indiretas no organismo humano e podem causar sérios danos, tais como, substâncias aromáticas policíclicas, pesticidas, material radioativo e metais ao nível de traços. ⁽¹⁾

Em relação a este último poluente (metais) é importante ressaltar que ele não é usualmente eliminado dos ecossistemas aquáticos por meio de processos naturais, ao contrário da maioria dos poluentes orgânicos. Metais como mercúrio, cádmio, arsênio, cobre e muitos outros tendem a se acumular em sedimentos e podem ser lançados na cadeia biológica, vindo a alcançar os seres humanos e provocar doenças crônicas e agudas. A introdução de contaminantes metálicos em sistemas aquáticos tem várias fontes, entre elas a mineração, a deposição atmosférica de componentes vindos da queima de combustíveis e efluentes. ⁽¹⁾

Metais traço são componentes naturais da biosfera. Embora alguns metais sejam essenciais para a vida, todos são suficientemente tóxicos em altas

concentrações e, para alguns deles, o intervalo entre a essencialidade e a toxidez é estreito. ⁽²⁾

O termo “elemento traço” é muito usado na literatura para designar elementos que ocorrem em pequenas concentrações em sistemas biológicos e seus sinônimos aceitos são: metais traço, inorgânicos traço, metais pesados, microelementos e micronutrientes. ⁽¹⁾

O fato que íons metálicos têm significância biológica é contraditório em relação ao conceito clássico de que a química inorgânica é restrita aos sistemas químicos sem vida. Porém, pesquisas revelaram que a vida é tanto inorgânica quanto orgânica e, de fato, nenhuma vida orgânica pode se desenvolver e sobreviver sem a participação de íons metálicos. ⁽¹⁾

É bem conhecido o fato de que íons como sódio, potássio, magnésio e ferro, entre outros, são essenciais para a manutenção da vida biológica. Estes metais estão listados ⁽¹⁾ na Tabela 1.

Metais traço essenciais tornam-se tóxicos quando o suprimento nutricional é excessivo. Os gráficos a seguir mostram a relação entre a concentração de metais, sua necessidade e toxicidade. ⁽¹⁾

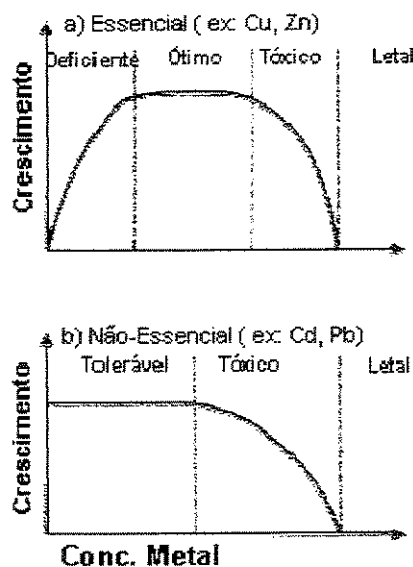


Figura 1 : Efeito da deficiência e do excesso de metais traço essenciais e não-essenciais no crescimento de seres vivos. ⁽¹⁾

Tabela 1: Metais essenciais e sua respectiva concentração para seres humanos (expressos em mg/ 70 Kg de massa corpórea).

Metal	Necessidade humana (mg/Kg)	Principais funções
Na	70	Participa em processos de contração muscular
Mg	40	Necessário para a transmissão do impulso nervoso, para contração muscular e processos metabólicos
K	250	Participa em processos de contração muscular
Ca	1700	Necessário para a transmissão do impulso nervoso, para contração muscular e processos metabólicos
Mo	5	Este metal está envolvido em processos de transferência de elétrons e na fixação de nitrogênio
Mn	30	Está envolvido no processo de utilização da glicose
Fe	7	Está ligado à molécula de hemoglobina, que é responsável pelo transporte de O ₂ e CO ₂ na corrente sanguínea
Co	1	Na forma de vitamina B12 (complexo de Co ^{III}) participa da formação de hemoglobina. Co ^{II} é um ativador de enzimas
Cu	150	É encontrado em enzimas
Zn	3	Constituinte de enzimas

Os metais podem ser classificados, do ponto de vista de poluição ambiental, de acordo com três critérios: (1) não crítico, (2) tóxico, mas muito insolúvel e muito raro e (3) muito tóxico e relativamente acessível. Esta classificação está mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos metais de acordo com a toxicidade e disponibilidade.⁽¹⁾

Não Crítico			Tóxicos mas muito insolúveis e raros		Muito tóxicos e relativamente acessíveis		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba		Pt	

1.1. Cobre e Chumbo – Propriedades e toxicidade

1.1.1. Propriedades do Chumbo

O chumbo é um metal mole, pesado, de coloração prata azulada. Ocorre em um grande número de minerais, associado a outros metais, geralmente Zn e Ag, e em menor extensão, com Cu e Au. Em comparação com os metais mais abundantes na crosta terrestre, Al e Fe, o chumbo é um metal raro. Contudo, a ocorrência de depósitos de minérios de chumbo é grande e estes são amplamente distribuídos pelo mundo. O minério de chumbo mais importante é a galena (PbS, 87% Pb). Devido às suas qualidades e fácil manuseio, o chumbo foi um dos metais mais antigos usados pelo homem. Há relatos do uso de chumbo pelos Egípcios, por volta de 5000 a.C. Em ruínas de Roma e Pompéia foram encontrados tanques de água construídos com chumbo, confirmando sua presença na antiguidade. O próprio símbolo químico Pb vem do latim *Plumbum*, palavra usada para denotar canos ou condutores de água.⁽³⁾

As propriedades do chumbo – baixo ponto de fusão, alta densidade, baixa resistência mecânica, resistência a ataques ácidos, estabilidade química no ar, água e terra, dão ao metal uma vasta gama de aplicações. O tetraetil e tetrametilchumbo têm a habilidade em conter a detonação em motores a gasolina e eram muito usados, mas devido à leis mais rigorosas, o uso de compostos de chumbo na gasolina está proibido no Brasil, EUA e outros

países. Os principais usos do chumbo são: aproximadamente 52% em acumuladores e 48% dentre: pigmentos para tintas, munições, soldas, revestimentos de cabos, absorvedor de ondas sonoras e mecânicas, blindagem de equipamentos de raios-X e reatores nucleares, etc. ⁽³⁾

1.1.2. Propriedades do Cobre

O cobre cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada com aresta de 3,6078 Å a 18 °C. Possui ponto de fusão de 1083 °C e ponto de ebulição de 2595 °C. O potencial elétrico a 25 °C de seus íons é -0,52 V para Cu(I) e -0,337 V para Cu(II). ⁽⁴⁾

Sua estrutura eletrônica é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. O baixo potencial de ionização do elétron 4s contribui para a fácil formação do íon cuproso, do mesmo modo que o não muito alto potencial de ionização dos elétrons do subnível 3d, resulta na relativamente fácil formação do íon cúprico. ⁽⁴⁾

É o elemento mais quimicamente ativo dos elementos do subgrupo IB. Forma uma série de sais no estado de oxidação +1, e também uma série com estado de oxidação +2, os quais são mais estáveis. ⁽⁴⁾

O cobre é maleável, dúctil, condutor de calor e eletricidade, ocorre principalmente em compostos minerais de CuS, CuS₂, CuFeS₂ e CuSO₄.5H₂O, entre outros. ⁽⁵⁾

Mais de 75% do cobre é utilizado nas indústrias elétricas. As outras aplicações incluem encanamentos, materiais para telhados, utensílios domésticos, equipamentos farmacêuticos e químicos, produção de ligas metálicas e pigmentos. ⁽⁵⁾

Na forma de sulfato de cobre é usado para suplementar solos deficientes e como fungicida para plantas; como óxido cúprico, é utilizado como componente de tintas para fundo de embarcações; na forma de cromato de cobre, é usado em pigmentos e catalisador para hidrogênio em fase líquida. ⁽⁵⁾

1.2.3. Toxicidade do chumbo:

Assemelha-se aos metais do grupo alcalino terrosos em comportamento químico mais do que ao seu próprio grupo (IVA). Ele difere dos metais do grupo IIA devido a baixa solubilidade dos sais, tais como hidróxidos, sulfatos, haletos e fosfatos. O metabolismo do Pb e do Ca são similares, ambos se imobilizam e depositam nos ossos. Sob condições normais, mais do que 90% do chumbo retido pelo organismo fica no esqueleto. Como o Pb permanece imobilizado por anos, os distúrbios metabólicos podem permanecer sem causa detectada.⁽¹⁾

O Pb^{2+} inibe a biossíntese e afeta a permeabilidade das membranas do rim, fígado e células cerebrais, levando a uma redução no funcionamento desses órgãos.⁽¹⁾

Os principais sintomas de envenenamento por chumbo são: fadiga, distúrbio no sono, dores de cabeça, dores musculares, dores no estômago, falta de apetite e vômito. Como manifestações mais sérias estão convulsões, coma, delírio e morte, mas são mais raras. Exposições a níveis maiores do que os aceitáveis pode levar a efeitos neurofisiológicos adversos no sistema nervoso, resultando em disfunção cerebral e deficiência na velocidade de condução motora nos nervos periféricos.⁽⁶⁾

Compostos inorgânicos de chumbo entram no organismo via inalação (importante rota na exposição ocupacional) ou ingestão (rota predominante). Apenas compostos orgânicos de chumbo têm a capacidade de atravessar a pele sem que esta esteja lesada (por exemplo, o tetraalquilchumbo penetra rapidamente no organismo através dos pulmões, via gastrointestinal e pela pele).⁽⁶⁾

Uma das consequências mais comuns da longa exposição ao envenenamento por chumbo é a infecção crônica do rim, conhecida como nefrite. Em 1929, foi feita uma pesquisa envolvendo várias crianças com sintomas de intoxicação por chumbo, na Austrália. Foi descoberto que as crianças costumavam beber água de chuva coletada pelos telhados e estes tinham uma tinta protetora que continha pigmentos de chumbo. Em 1954, foi

verificado que dos 352 adultos que tiveram intoxicação por chumbo na infância, 165 morreram, sendo que 94 de nefrite crônica.⁽¹⁾

Organizações Internacionais de Saúde propõem uma quantidade semanal tolerável de 3 mg de chumbo para adultos (isto é, 400 a 450 µg/dia), mas alguns autores consideram mais prudente ~1,5 mg Pb/semana (isto é, 200 a 250 µg/dia ou 3 a 4 µg Pb / Kg do peso corporal).⁽⁷⁾

1.1.4. Toxicidade do Cobre:

É um elemento essencial para inúmeras enzimas, porém acima do limite aceitável, começa a se acumular no fígado e pode levar até à morte em casos mais graves.⁽¹⁾

Os seus sais solúveis são tóxicos em grandes quantidades e podem provocar náusea, vômito, diarreias, transpiração e, mais raramente, convulsões levando à morte. Irritações gastrointestinais não muito sérias podem resultar da ingestão de água carbonatada ou suco de frutas que tenham entrado em contato com vasilhas, encanamentos, tubulações ou válvulas de cobre, pois tais bebidas são ácidas o suficiente para dissolver quantidades de cobre que provocam esta irritação.⁽⁵⁾

A quantidade de cobre contida na dieta diária humana é, em sua maioria, cerca de 2–5 mg de cobre, sendo que uma quantidade bem pequena é retida pelo corpo humano adulto. A quantidade deste metal é praticamente constante no organismo, variando de 100 a 150 mg.⁽⁵⁾

1.2. Métodos de Análise Química

Métodos analíticos confiáveis e com sensibilidade adequada têm um papel importante na determinação e combate do impacto ambiental da poluição causada por metais. Os elementos monitorados não são somente aqueles tóxicos para o homem em pequenas quantidades (tais como, mercúrio, cádmio,

chumbo e arsênio), mas também um largo espectro que é tóxico para algumas espécies animais e que podem entrar na cadeia alimentar.⁽¹⁾

Uma única técnica analítica, muitas vezes, não pode ser utilizada para todas as amostras. Alguns dos requisitos que devem ser considerados em um método analítico são: (1) sensibilidade, especificidade e exatidão; (2) rapidez de análise e facilidade de operação; (3) possibilidade de automação; (4) custo do equipamento; (5) confiabilidade nos resultados.⁽¹⁾

Com o passar dos anos os métodos analíticos para determinação de metais têm evoluído bastante, vindo de métodos por gravimetria, potenciometria e colorimetria, passando por voltametria, fotometria de chama, absorção atômica, ICP OES (Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado), chegando até ICP-MS (Espectrometria de emissão por plasma acoplado à espectrometria de massas).⁽¹⁾

Entre os recentes avanços em espectrometria de absorção atômica com chama, estão os equipamentos para determinação simultânea de até quatro elementos.

Na década de 70 a técnica da espectrometria de emissão não era muito utilizada, devido ao grande sucesso da espectrometria de absorção atômica, mesmo com a possibilidade da determinação simultânea multi-elementar, com uso do ICP OES. Este fato era decorrente do alto custo desta instrumentação.⁽¹⁾ Hoje em dia, os preços foram reduzidos e é possível encontrar esses equipamentos em indústrias e universidades.

A Tabela 3 mostra como os metais podem ser determinados por uma grande variedade de técnicas analíticas, destacando as mais usadas atualmente.⁽⁸⁾

Tabela 3: Técnicas analíticas usadas para determinação de espécies químicas em amostras de água.⁽⁸⁾

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com chama (Direta)

FAAS-E: Espectrometria de Absorção Atômica com chama (Extração)

FC: Fotometria de chama

ETAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica

AAS–GH/VF: Espectrometria de Absorção Atômica (Geração de Hidretos/Vapor frio)

ICP OES: Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

ICP-MS: Espectrometria de emissão por plasma acoplado à espectrometria de massas

SAV: Voltametria de varredura anódica

Elemento	FAAS	FAAS-E	FC	ETAAS	AAS (GH / VF)	ICP OES	ICP-MS	SAV
Alumínio	X	X		X		X	X	
Antimônio	X			X		X	X	
Arsênio				X	X	X	X	
Bário	X	X		X		X	X	
Berílio	X	X		X		X	X	
Bismuto	X			X	X		X	
Boro						X	X	
Cádmio	X	X		X		X	X	X
Cálcio	X	X				X	X	
Césio	X						X	
Cromo	X	X		X		X	X	
Cobalto	X	X		X		X	X	
Cobre	X	X		X		X	X	
Gálio				X			X	
Germânio				X			X	
Ouro	X			X			X	
Ferro	X	X		X		X	X	
Chumbo	X	X		X		X	X	X
Lítio	X		X			X	X	
Magnésio	X					X	X	
Manganês	X	X		X		X	X	
Mercúrio					X		X	
Molibdênio	X	X		X		X	X	
Níquel	X	X		X		X	X	
Ósmio	X	X					X	
Paládio	X						X	
Platina	X						X	
Potássio	X		X			X	X	
Ródio	X						X	
Rutênio	X						X	
Selênio				X	X	X	X	

Silício	x	x				x	x	
Prata	x	x		x		x	x	
Sódio	x		x			x	x	
Estrôncio	x		x			x	x	
Tálio	x			x		x	x	
Tório	x	x					x	
Estanho	x			x	x		x	
Titânio	x	x					x	
Urânio							x	
Vanádio	x	x		x		x	x	
Zinco	x	x		x		x	x	

Nota : X = Técnicas aplicáveis para determinação do elemento.

A espectrometria de absorção atômica com chama pode ser aplicada em amostras de concentrações moderadas (0,1 a 10 mg/L), e em amostras de matrizes simples e complexas. Os métodos eletrotérmicos aumentam a sensibilidade, mas sofrem muita interferência da matriz, dependendo da amostra. Técnicas de emissão por plasma induzido são aplicadas a uma larga faixa de concentração e são especialmente sensíveis para elementos refratários. A técnica de plasma induzido acoplado ao espectrômetro de massas oferece um aumento significativo na sensibilidade (0,01µg/L) em uma variedade de matrizes ambientais. A fotometria de chama permite a obtenção de bons resultados, para altas concentrações, para vários elementos dos Grupos I e II. A voltametria por varredura anódica por oferece alta sensibilidade para vários elementos, porém para matrizes limpas. Existem ainda métodos colorimétricos para vários metais, que podem ser aplicados para determinações onde os possíveis componentes são conhecidos e não interferem na análise, e podem, em alguns casos, permitir a especiação. ⁽⁸⁾

1.3. Determinação de Metais por Espectrometria de Absorção Atômica

Até o início dos anos 90 a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) era a técnica mais largamente utilizada para a determinação de metais por causa de sua simplicidade, efetividade e relativo baixo custo, mas aos

poucos ela vem dividindo espaço com a espectrometria de emissão por plasma.⁽⁹⁾

Na FAAS, uma amostra é aspirada para dentro de uma chama e atomizada. Um feixe de luz é direcionado através da chama e passa através de um monocromador em direção a um detetor que mede a quantidade de radiação absorvida pelo elemento atomizado na chama. Para alguns metais a absorção atômica permite maior sensibilidade do que a emissão atômica pois, como a fonte de luz na absorção atômica é uma lâmpada que emite no mesmo comprimento de onda do metal de interesse, o método é relativamente livre de interferências espectrais. A quantidade de energia absorvida a um comprimento de onda específico é proporcional à concentração do elemento de interesse dentro de uma faixa de concentração linear.⁽⁹⁾

Muitos metais podem ser determinados pela aspiração direta da amostra na chama de ar/acetileno (2100–2400 °C).⁽⁹⁾ O maior problema encontrado é o definido como interferência química, resultado de combinações moleculares na chama. Isto pode ocorrer quando a chama não é quente o suficiente para dissociar as moléculas, ou quando o átomo dissociado é oxidado imediatamente a um composto que não se dissociará na temperatura da chama⁽⁸⁾ ou, ainda, quando ocorre a formação de compostos pouco voláteis com o analito, que reduzem a velocidade com que este é atomizado.⁽⁹⁾ Tais interferências podem ser reduzidas ou eliminadas pela adição de elementos ou compostos na solução da amostra, que reagem preferencialmente com o interferente, liberando o analito (Exemplo: adição de lantânio ou estrôncio para minimizar a interferência de fosfato na determinação de cálcio e magnésio).^(8,9)

A mistura de acetileno/óxido nítrico (2600–2800 °C) fornece uma chama de temperatura mais alta e é utilizada para espécies de metais pesados que não são facilmente excitáveis.⁽⁹⁾

A absorção molecular e o espalhamento de luz causado por partículas sólidas na chama podem provocar erroneamente valores altos de absorção, resultando em erros positivos. A obtenção de valores exatos de absorbância pode ser conseguida utilizando-se a correção de fundo (fonte contínua, Zeeman ou correção Smith-Hieftje).⁽⁹⁾ O método de correção por fonte contínua é o mais largamente utilizado. Nele, uma lâmpada de deutério fornece uma fonte de radiação contínua que é alinhada no mesmo caminho ótico que a lâmpada de cátodo oco e, desta forma, a atenuação de sua intensidade ao passar pela amostra atomizada é eletronicamente subtraída do sinal da amostra. ^(8,9)

Uma grande vantagem da FAAS é a possibilidade de se determinar metais diretamente de soluções em solvente orgânicos, tais como álcoois, ésteres e cetonas. A presença destes solventes melhora a eficiência da nebulização, pois a baixa tensão superficial destas soluções resulta em gotas de tamanhos menores e, desta forma, aumenta a quantidade de amostra que atinge a chama e também aumenta a razão combustível/ oxidante da chama.⁽⁹⁾

1.4. Comparação entre os limites de detecção e de determinação de algumas técnicas para determinação de metais

Entre os vários fatores citados para a escolha de uma técnica para a determinação de metais, estão os limites de detecção e determinação. A Tabela 4 faz uma comparação entre as técnicas FAAS, ETAAS e ICP OES.

Limite de determinação: é o menor valor determinado, em confiabilidade de precisão e exatidão aceitáveis, para aquela condição analítica. Para o limite de determinação considera-se que não se atingiu o limite da técnica ou do equipamento. Para sua obtenção são feitas diluições sucessivas do analito.⁽¹⁰⁾

Limite de detecção: é o menor valor detectado em confiabilidade de precisão aceitável, em função do limite do sistema (eletrônica, instrumental,

etc.) ou seja, do ruído. Na prática, é calculado como sendo correspondente à concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio medido com o branco.⁽¹⁰⁾

Tabela 4: Comparação dos limites de detecção para alguns elementos em FAAS, ETAAS e ICP OES.⁽⁸⁾

Elemento	FAAS Limite Detecção. ($\mu\text{g/L}$) ⁽⁸⁾	ET-AAS Limite Detecção ($\mu\text{g/L}$) ⁽⁸⁾	ICP OES Limite Detecção ($\mu\text{g/L}$) ⁽⁸⁾
Al	100	3	40
Ca	3	—	10
Cd	2	0,1	4
Cr	20	2	7
Cu	10	1	6
Fe	20	1	7
Mg	0,5	—	30
Mn	10	0,2	2
Na	2	—	30
Ni	20	1	15
Pb	50	1	40
V	200	—	8
Zn	5	—	2

1.5. Sílica

O dióxido de silício (sílica) pode ser natural ou sintético, cristalino ou amorfo. O bloco construtor da sílica e das estruturas de silicato é o tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, isto é, quatro átomos de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular com o íon silício no centro, como pode ser visto na Figura 2.⁽¹²⁾

A sílica cristalina ocorre na forma de quartzo, como areia, e em muitas rochas. O quartzo é umas das três formas polimorfas cristalinas da sílica, que diferem consideravelmente umas das outras em estrutura atômica.

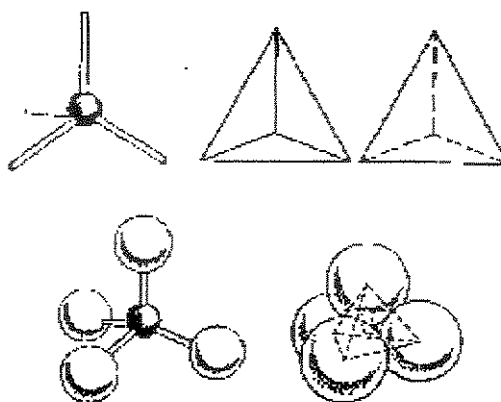


Figura 2: Formas de representação da sílica. ⁽¹²⁾

Conhecer a estrutura da sílica cristalina polimorfa é útil para compreender a estrutura da superfície da sílica amorfa. Todas as formas de sílica contêm a ligação Si-O, que é a mais estável de todas as ligações (Si-X) do silício com outro elemento. O comprimento da ligação Si-O é de aproximadamente 0,162 nm, que é consideravelmente menor do que a soma dos raios covalentes dos átomos de silício e oxigênio (0,191 nm). Este encurtamento do comprimento de ligação contribui muito para a alta estabilidade da ligação siloxana. ⁽¹²⁾

O polimorfismo das sílicas cristalinas é baseado nos diferentes arranjos das ligações entre as unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{-4}$. ⁽¹²⁾ Além das várias estruturas polimorfas cristalinas da sílica, também existem várias formas amorfas, tais como, sílica vítrea, sílica gel, sílica precipitada, sílica diatomácea, sílica pirogênica e sílica coloidal. São estes tipos, juntamente com o quartzo, que compreendem as formas de sílica industrialmente importantes. ⁽¹¹⁾

Na sílica amorfa o arranjo estrutural é determinado, opondo-se à cristalina, pelo acaso no empacotamento das unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que resultam numa estrutura não periódica (Figura 3).⁽¹²⁾

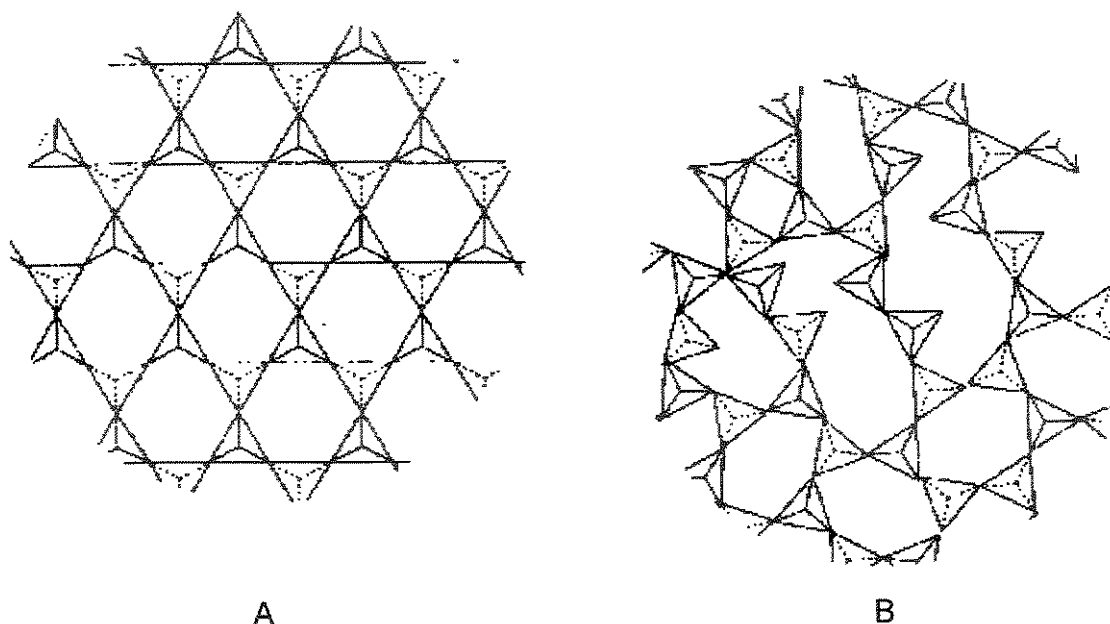


Figura 3: Representação em duas dimensões do empacotamento regular (A) da sílica cristalina versus ao acaso (B) da sílica amorfa.

As propriedades da sílica que são importantes, variam consideravelmente com a sua aplicação, no entanto podem-se citar baixo custo, fácil disponibilidade (como o uso de areia em materiais de construção), estabilidade a altas temperaturas, quimicamente inerte (como vidros com sílica e cerâmicas), disponibilidade em formas com partículas finamente divididas (aditivo de reforço em borrachas e plásticos), propriedades elétricas e óticas (como piezoelétricos e quartzo ótico) e a natureza fortemente higroscópica de sua superfície (sílica gel como dessecante).⁽¹¹⁾

A sílica é satisfatoriamente inerte na grande maioria de suas formas, mas sua reatividade aumenta notadamente com a diminuição do tamanho de suas partículas, ou seja, o aumento de subdivisões. Isto é principalmente resultado do aumento na concentração dos grupos silanóis (SiOH), que ocorre pelo

aumento da área superficial; estes grupos estão presentes na superfície da sílica em temperaturas abaixo de 670 K.⁽¹¹⁾

A sílica cristalina é resistente à maior parte dos ácidos, exceto ao HF (ácido fluorídrico), que reage produzindo H_2SiF_6 . O ácido fosfórico ataca o vidro (formado por sílica) a altas temperaturas, formando silicofosfatos. A sílica vítrea e o quartzo são resistentes a bases aquosas à temperatura ambiente, mas são atacados à altas temperaturas. O hidróxido de sódio concentrado, a quente, quando em contato com a sílica, produz silicato de sódio. Dos halogênios, somente o fluoreto ataca prontamente a sílica, formando SiF_4 e O_2 . A sílica é reduzida a silício em temperaturas acima de 1300 K, pelo hidrogênio ou pelo carbono.⁽¹¹⁾

1.5.1.Caracterização da Superfície da Sílica

A presença de grupos silanóis na superfície da sílica é conhecida desde 1934⁽¹²⁾ e foi confirmada por vários experimentos utilizando a técnica de RMN (Ressonância Magnética Nuclear)^(13,14), os quais também mostraram a existência de pontes siloxanas e ligação da água por pontes de hidrogênio na superfície ou na estrutura interna da sílica amorfa.

Os átomos de silício da superfície tendem a ter uma configuração completamente tetraédrica e em meio aquoso sua valência livre torna-se saturada com grupos hidroxila, formando os grupos silanóis. Por outro lado, esses grupos podem se condensar para formar, sob condições apropriadas, as pontes siloxanas ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

Os grupos silanóis são formados na superfície da sílica no decorrer de sua síntese, durante a condensação-polimerização do Si(OH)_4 , ou como o resultado da re-hidroxilação da sílica, que sofreu tratamento térmico (Figura 4).⁽¹²⁾

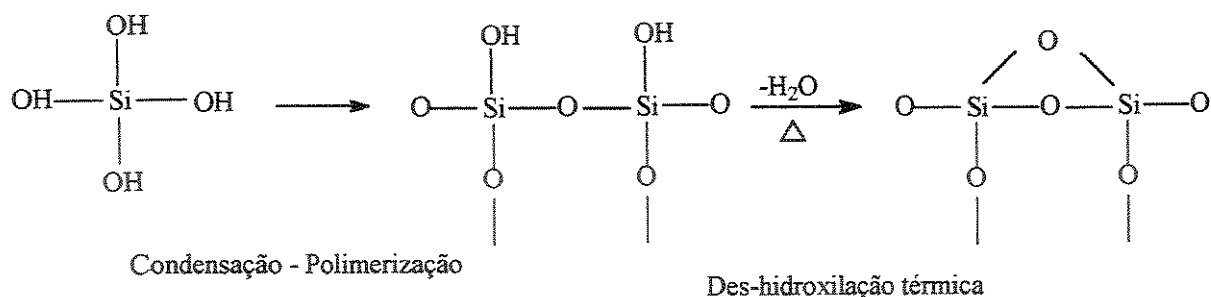


Figura 4: Formação do grupo silanol.⁽¹²⁾

O grupo silanol na superfície da sílica pode ser classificado de acordo com sua natureza, multiplicidade de sítios e tipo de associação, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Grupos silanóis na superfície da sílica, referentes à figura 5.⁽¹²⁾

Classificação	Descrição
Silanol isolado	Neste caso, o grupo hidroxila (-OH) localiza-se suficientemente distante do grupo vizinho, não sendo possível formar uma ligação
Silanol Geminal	Também chamado silanodiol, possui duas hidroxilas ligadas no átomo central de silício
Silanotriol	Foi postulado, mas sua real existência ainda não foi confirmada
Vicinais	Também chamado H-ligado ou silanol associado. São grupos de Si-OH localizados a uma distância suficientemente pequena que possibilita a ligação com o hidrogênio.
Superfície siloxano	Os grupos silanóis da superfície e internos podem se condensar e formar pontes. Pontes siloxanas são formadas na superfície hidroxilada da sílica por condensação termicamente induzida dos grupos hidroxila, acima de 500°C. A temperaturas mais altas, estas pontes são convertidas em grupos siloxanos estáveis.

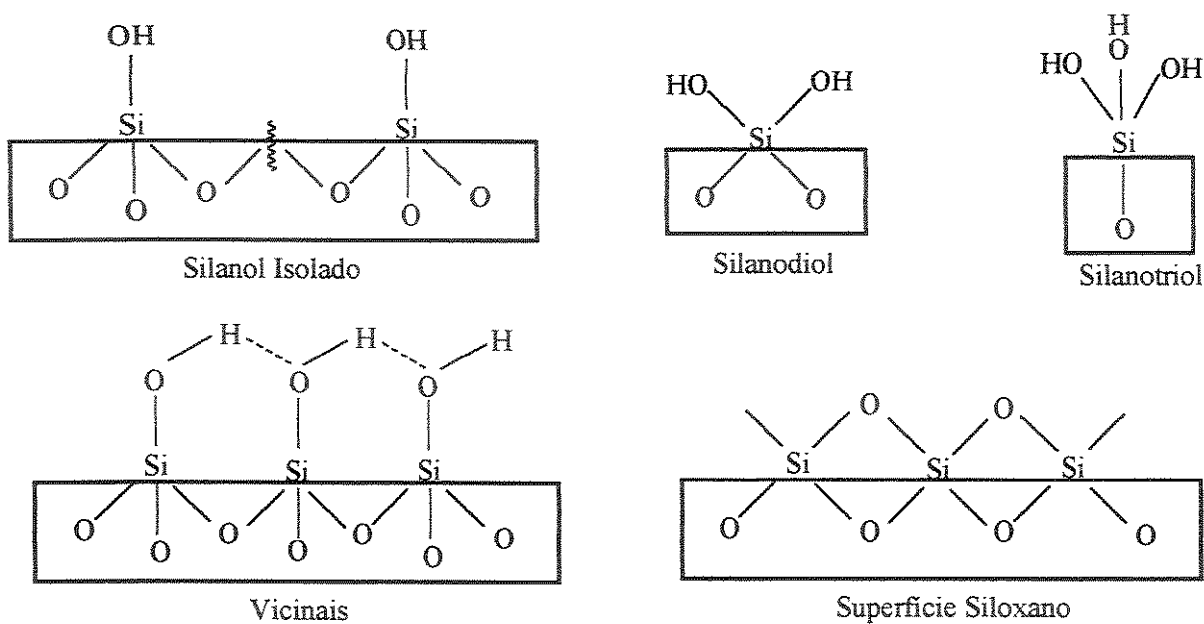


Figura 5: Grupos silanóis e pontes siloxanas na superfície da sílica.⁽¹²⁾

1.5.2. Hidroxilações na Superfície da Sílica

A concentração de grupos -OH na superfície da sílica diminui com o aumento da temperatura quando esta é aquecida sob vácuo. A maior parte da água adsorvida fisicamente é removida a aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ toda a água da superfície é retirada, permanecendo os grupos silanóis isolados, geminais, vicinais e terminais e pontes siloxanas. A aproximadamente $450\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ todos os grupos vicinais se condensam, gerando vapor de água, e somente grupos silanóis isolados, geminais e terminais e pontes siloxanas estáveis permanecem.⁽¹²⁾

A razão estimada dos grupos isolados e geminados na superfície da sílica é de aproximadamente 85/15 e acredita-se que não ocorre alteração até que atinja $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Silanóis internos começam a condensar a $600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à temperaturas mais altas, $1000\text{-}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, somente grupos silanóis isolados permanecem na superfície da sílica.⁽¹²⁾

Uma concentração predominante de grupos –OH na superfície da sílica faz com que esta assuma um caráter hidrofílico, por outro lado, uma predominância de pontes siloxanas leva a um caráter hidrofóbico.⁽¹²⁾

A re-hidroxilação da sílica pode ocorrer e os grupos silanóis são formados quando a sílica des-hidroxilada reage com água no estado líquido ou vapor. Uma completa re-hidroxilação é possível somente quando for tratada a temperaturas abaixo de 400 °C.^(12,15)

1.5.3. Sílica Gel

A sílica gel é uma forma amorfa da sílica com uma estrutura altamente porosa, preparada pela acidificação da solução de silicato de sódio. O intermediário da reação Si(OH)_4 , se polimeriza espontaneamente gerando um gel com ligações cruzadas em uma estrutura em três dimensões, com a oclusão de água. Este gel é endurecido e lavado, seco e moído para diferentes tamanhos de partículas, que podem variar de grãos grandes de vários milímetros de diâmetro a poucos μm . As partículas de sílica gel são compostas por aglomerados de partículas muito menores, o que confere uma estrutura microporosa com área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Desta forma, o gel tem uma grande capacidade de adsorção para água e outras moléculas polares que formam ligação com o hidrogênio. É esta propriedade que permite seu maior uso industrial como dessecante, principalmente para proteção de materiais sensíveis à corrosão com a presença de água e como agente de fluidez, impedindo aglomeração de outros produtos em pó. A sílica gel é também largamente usada na indústria como um agente secante para gases e solventes orgânicos. A sílica gel absorve mais do que a metade de sua massa em água; o processo é reversível e a sua regeneração requer aquecimento de 420 a 470 K. O processo de regeneração pode ser auto-indicado através da incorporação de sais de cobalto em sua estrutura, os quais conferem uma coloração azul à sílica seca e uma coloração rosa à sílica hidratada.⁽¹¹⁾

1.5.4. Aplicações

A sílica gel tem sido usada para a absorção seletiva de hidrocarbonetos líquidos do gás natural, para catálise (em conjunto com alumina) para o craqueamento das frações do óleo bruto ao petróleo, como suporte de catalisador (como exemplo, níquel) e como fase estacionária em cromatografia gasosa. Na forma de partículas finamente divididas, a sílica gel é usada como agente alisante no acabamento final para tintas, vernizes e têxteis, como espessante em tintas, produtos farmacêuticos, cimentos e adesivos, e como um agente anti-aglomerante para pós, usado em alimentos e indústria química.^(11,12)

Uma grande aplicação da sílica é como agente de reforço de borracha, que melhora suas propriedades de resistência a tensão e a abrasão.

Pode ser usada como carregador de óleos essenciais, essências, e suplementos alimentares, devido ao seu grande volume de poros que permite adsorver até 3 vezes sua massa, e como agente abrasivo em pasta de dentes, sem afetar a transparência de mesma.⁽¹²⁾

1.5.5. Modificação da Superfície da Sílica

Uma das primeiras modificações da superfície da sílica ocorre durante sua própria síntese, quando os cátions Na^+ e K^+ podem ficar ocluídos dentro das partículas coloidais, no lugar dos cátions H^+ do silanol. Em um meio aquoso os grupos silanóis da superfície podem trocar o H^+ por cátions Na^+ , K^+ ou NH_4^+ . Estes grupos podem ser esterificados em organossols ou silanizados (Figura 6). Esta derivatização da superfície da sílica é a base para o seu uso em cromatografia.⁽¹²⁾

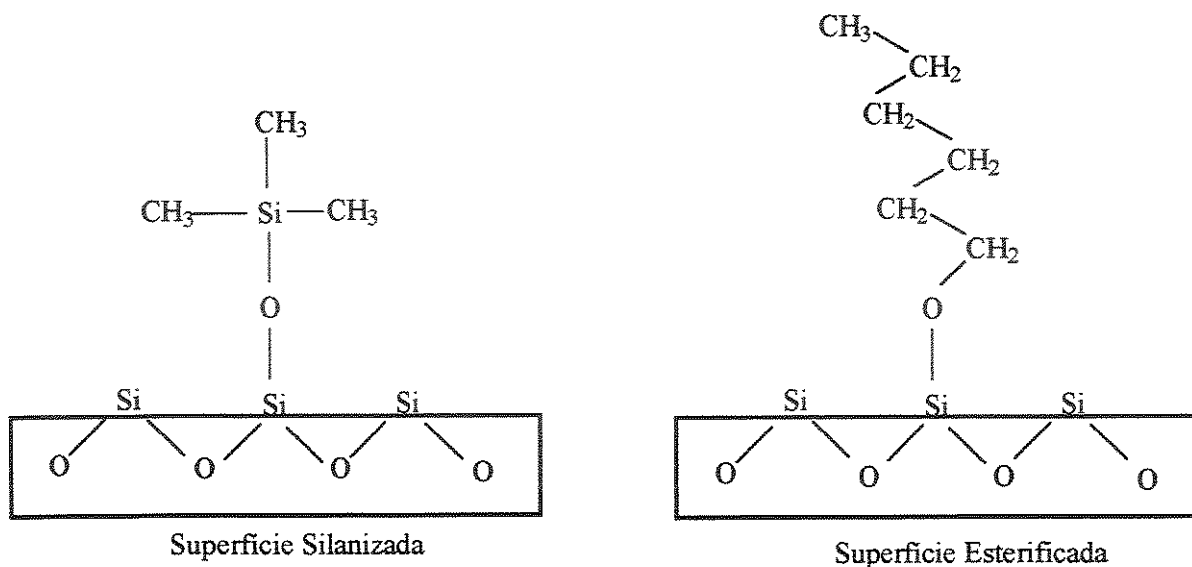


Figura 6: Modificação da superfície da sílica.⁽¹²⁾

Outra modificação possível da superfície é utilizando-se um reagente “sequestrante” de hidrogênio, como por exemplo TiCl_4 . É possível ocorrer reação do TiCl_4 com os grupos silanóis isolados, vicinais ou geminais (Figura 7).⁽¹²⁾

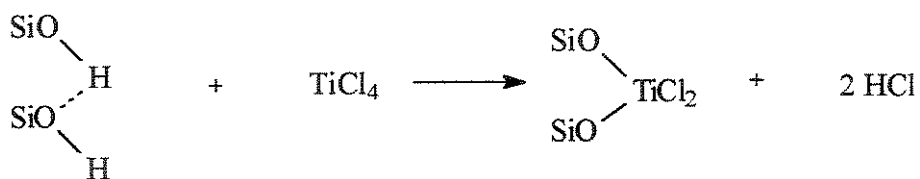
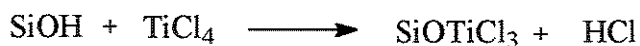


Figura 7: Modificação da superfície da sílica com TiCl_4 .⁽¹²⁾

1.5.6. Pré-concentração de metais e uso da sílica modificada

A pré-concentração de elementos traço é essencial em amostras, tais como água de mar, águas naturais e água de chuva, nas quais as concentrações destas espécies encontram-se abaixo dos limites de determinação da maioria das técnicas mais empregadas para a determinação de metais. Os métodos mais comuns de pré-concentração empregados são co-precipitação, extração com solventes, troca iônica e extração líquido-sólido⁽¹⁶⁾.

É comum o uso de agentes quelantes, como 2-mercaptobenzotiazol e 1-(2-piridilazo)2-naftol (PAN), entre outros, que formam compostos com o metal de interesse e, depois, a adsorção destes compostos em naftaleno microcristalino e posterior dissolução em solventes orgânicos, como metil-isobutil-cetona (MIBK) e dimetilformamida (DMF).⁽¹⁷⁾

Na técnica de extração com solventes (extração líquido-líquido), inicialmente utiliza-se um reagente quelante para a formação de um composto com o metal de interesse, como pirrolidinaditiocarbamato de amônio e, posteriormente, um solvente imiscível em água para a extração, como MIBK.⁽⁸⁾ Somente pequenas quantidades de solvente são necessárias para a remoção do quelato metálico de grandes volumes de solução aquosa. Além do fator de pré-concentração desta técnica, existe a possibilidade de eliminação de muitos efeitos da matriz, pois grande parte dos interferentes permanecem na solução aquosa.⁽⁹⁾

Na técnica de extração líquido-sólido, a pré-concentração é efetuada através da transferência da espécie de interesse em fase líquida para a fase sólida, por meio de uma fase adsorvente, que retém seletivamente a espécie de interesse. A pré-concentração dos metais de interesse, presentes na amostra em solução, pode ser feita pelo sistema em batelada, que consiste em agitar a amostra com material adsorvente, o qual irá sorver a espécie de interesse, separando-a da fase líquida,⁽¹⁸⁾ ou pelo sistema de colunas, mais comumente usado, que consiste na passagem de um fluxo de amostra em uma coluna preenchida com um material ativo, que é capaz de reter o analito. A

retenção seletiva do íon metálico pode ser obtida através de dois procedimentos diferentes. (i) Um ligante, que pode interagir com o analito, é adicionado à amostra e o complexo resultante é retido por uma fase estacionária de uma coluna. (ii) O ligante é adsorvido na superfície da fase estacionária que, então, sistematicamente retém os íons metálicos, conforme o fluxo de amostra passa através da coluna.⁽¹⁹⁾

A extração em fase sólida tem sido largamente aceita devido à sua grande facilidade de automação e disponibilidade de uma grande variedade de fases adsorventes.⁽²⁰⁾ Alguns métodos, com este tipo de extração, têm proposto o uso de resinas de troca iônica⁽²¹⁾ ou materiais sólidos como alumina⁽²²⁾ e sílica gel modificada por um ligante ou agente complexante.⁽²³⁻²⁶⁾

Uma tendência no desenvolvimento de novos materiais é a modificação de suportes clássicos, produzindo novos, mais versáteis, a um preço baixo e com características bem definidas. Entre os mais usados, está a sílica gel, um material com tamanho de partículas bem estabelecido, grande área superficial, alta estabilidade mecânica^(18,20), química e térmica, bem como uma baixa tendência de dissolução em solventes.⁽¹⁸⁾ Estas características permitem a preparação de sólidos com diferentes propriedades superficiais, incluindo materiais altamente seletivos, que são empregados em processos de adsorção, imobilização, cromatografia e catálise.⁽¹⁸⁾

A Tabela 6, a seguir, mostra o uso de sílica modificada para a pré-concentração de metais para determinação com diferentes técnicas.

Tabela 6: Métodos de pré-concentração de metais empregando sílica modificada com reagentes quelantes ou como adsorvente para os complexos metálicos formados.

Reagente	Metal determinado	Amostras	Ref.
2,5-dimercapto-1,3,4-tiazol	Zn, Cd, Ni, Pb, Co e Fe	etanol combustível	23
benzimidazole	Mn, Ni, Cu, Zn, Cd e Fe	etanol combustível	24
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol	Cu e Zn	águas	25
iodeto de didecilaminoetil- β -tridecilamônio	Cu, Zn e Co	solos	27
Dietilditiocarbamato de dietilamônio	Cd, Pb e Cu	águas	28
quinolina-8-ol	Cu, Pb, Cd, Bi, In e Zn	água de mar	29
pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC)	Cu e Cd	água de mar	30

dietilditiocarbamato de sódio	Cd, Co, Cu, Pb e Ni	água de mar e água deionizada	31
N,N-dietilditiocarbamato dietilamônio (DDDC)	Cd e Cu	material biológico	32
brometo de amônio pirrolidina ditiocarbamato- cetiltrimetilamônio	Cu, Ni e Cd	águas	33
8-hidroxiquinolina	Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb	águas	34
DDDC e dietilditiofosfato de amônio (ADDP)	Cd, Cu e Pb	sedimentos de rios	35
Biosorventes (líquen e biomassa de algas)	Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Co, Al, Ag, Au e Hg	águas	36
Aliquat 336 e sal nitroso-R	Pb	águas	37
APDC	Pb	água de mar	38
dietilditiocarbamato de sódio	Pb, Cd e Zn	águas	39
PAN	Pb	águas	40
dialquilditiofosfatos	Ni, Co e Mn	águas	41
dietilditiofosfato	Cd, Cu e Pb	águas e fertilizantes	42
dietilditiocarbamato	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn	água de mar	43
dietilditiocarbamato de sódio	Cu	água mineral	44
ditizona	Cu, Cd e Pb	sedimentos	45
ditizona	Pb	águas	46
2-mercaptobenzotiazol	Ag	geológica	47
ácido o,o-dietilditiofosfórico	Cu, Cd, Pb, Bi e Se	água de mar	48
APDC	Hg	biológicas	49
ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico	Cu, V e Ni	águas	50
2-(4-piridilazo)resorcinol (PAR) e 2-(2-piridilazo)5-dimetilaminofenol (PADMAP)	Cd	água de mar	51
dietilditiofosfato de amônio	Pb, Cd e Cu	água potável e amostras biológicas	52
dietilditiocarbamato	Cd e Pb	material biológico	53
Base de Schiff's naftol derivada	Cu	águas	54
ditizona	Hg	águas	55
tiouréia	Pt	metalúrgicas	56
ADDP	As	águas	57
aminopropilbenzoilazo-2-mercaptobenzotiazol	Hg	águas	58
o,o-dietil-ditiofosfato	Pb	água	59
1-1-hidroxinaftaceno - 5,12-quinona	Cu	água	60
ácido-2,4-diclorofenoxiacético	Cu,Ni,Zn,Cd	água e etanol	61
carboxihidrazina	K, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Hg	água	62
óxido de nióbio	Cu	água	63

Recentes estudos têm proposto a modificação química da superfície da sílica gel com fosfato de zircônio(IV), o qual aumenta a capacidade de adsorção da sílica para íons positivos. ⁽¹⁸⁾

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e otimização de um método analítico para pré-concentração simultânea de chumbo e cobre, utilizando sílica gel modificada quimicamente com fosfato de zircônio(IV) e posterior determinação sequencial por espectrometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (sistema de purificação Milli-Q, 18,2 mΩ.cm).

3.1.1. Solução Padrão de Chumbo 1000 mg L⁻¹ Merck Titrisol

3.1.2. Solução Padrão de Cobre 1000 mg L⁻¹ Merck Titrisol

3.1.3. Solução Tampão pH 4,6

Misturou-se 60 mL de solução de ácido acético 0,2 mol L⁻¹ e 40 mL de solução de acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹.

3.1.4. Soluções Tampão 4,01 e 6,86 a 25 °C

- Tampão hidrogenoftalato de potássio (pH 4,01 a 25 °C)

Pesou-se 10,2100g de hidrogenoftalato de potássio previamente seco em estufa, à 105 °C ± 5 °C, e resfriado à temperatura ambiente em dessecador com sílica gel. Transferiu-se quantitativamente a massa

pesada para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água deionizada.

- Tampão fosfato (pH 6,86 a 25 °C)

Pesou-se 3,4000 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) e hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4), previamente secos em estufa à $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$, e resfriados à temperatura ambiente em dessecador com sílica gel. Transferiu-se quantitativamente as massas pesadas para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água deionizada.

3.1.5. Sílica Gel Fluka (35 – 70 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å com área superficial de $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), previamente ativada e modificada com fosfato de zircônio, preparada conforme mostrado nos fluxogramas 1 e 2.

3.1.6. Soluções de 1000 mg L^{-1} dos seguintes metais: ferro, cádmio, cobalto, níquel, zinco, manganês e alumínio, utilizadas para os testes de interferência.

3.1.7. Material de referência certificado Ounce Metal d124 (National Bureau of Standards – NBS) – Composição: 85% Cu e 5%Pb.

3.1.8. Outros reagentes grau p.a.

- * Ácido nítrico
- * Ácido acético glacial
- * Hidróxido de amônio
- * Hidrogenoftalato de potássio
- * Fosfato de sódio
- * Iodeto de potássio
- * Citrato de amônio
- * Tartarato de potássio

- * Dimetilglioxima
- * Etanol absoluto
- * Fluoreto de sódio
- * Água oxigenada 20 % (v/v)
- * Benzoato de sódio

3.2. Aparelhagem

3.2.1. Sistema de pré-concentração

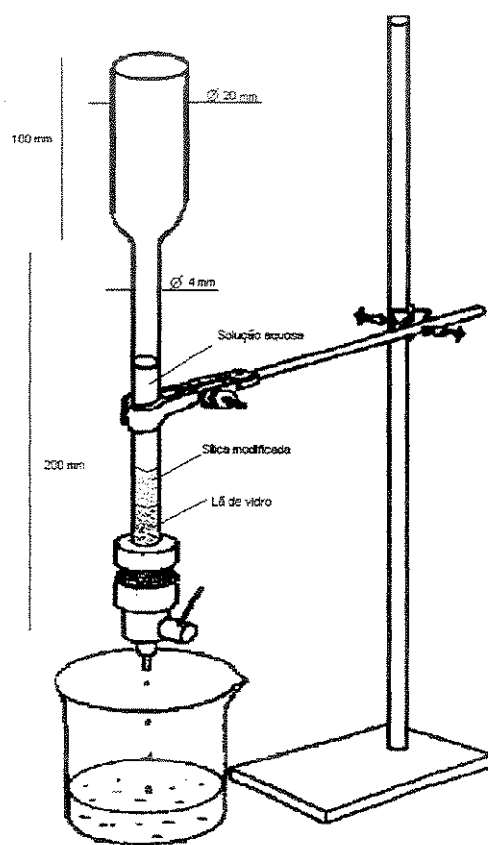


Figura 8: Sistema de pré-concentração utilizado neste trabalho.

3.2.2. Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, Modelo 5100, (condições, vide Tabela 7) equipado com lâmpadas de cátodo oco para cobre e chumbo e correção de fundo com lâmpada de deutério.

Tabela 7: Parâmetros de operação para o espectrômetro de absorção atômica.

Parâmetro	Cobre	Chumbo
Comprimento de onda	324,8 nm	217,0 nm
Corrente da lâmpada	15 mA	10 mA
Largura da fenda	0,7 nm	0,7 nm
Vazão de acetileno	1,8 L min ⁻¹	1,8 L min ⁻¹
Vazão de ar	8,8 L min ⁻¹	8,8 L min ⁻¹
Velocidade de aspiração	7 ml min ⁻¹	7 ml min ⁻¹

3.2.3 Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Perkin Elmer, modelo Optima 3000DV (Comprimento de onda: Cu = 324,7nm e Pb = 220,3nm)

3.2.4. pHmetro Quimis, modelo pH 200, com eletrodo combinado de vidro

3.2.5. Balança Analítica Fisher Scientific - Modelo A250

3.2.6. Pipetas Volumétricas de 1, 2, 5, 10, 20 e 50 mL

3.2.7. Balões Volumétricos de 25, 50, 100 e 1000 mL

3.2.8. Bureta Volumétrica de 10 mL

3.2.9. Material de uso comum em laboratório

3.2.10. Papel de filtro quantitativo faixa azul

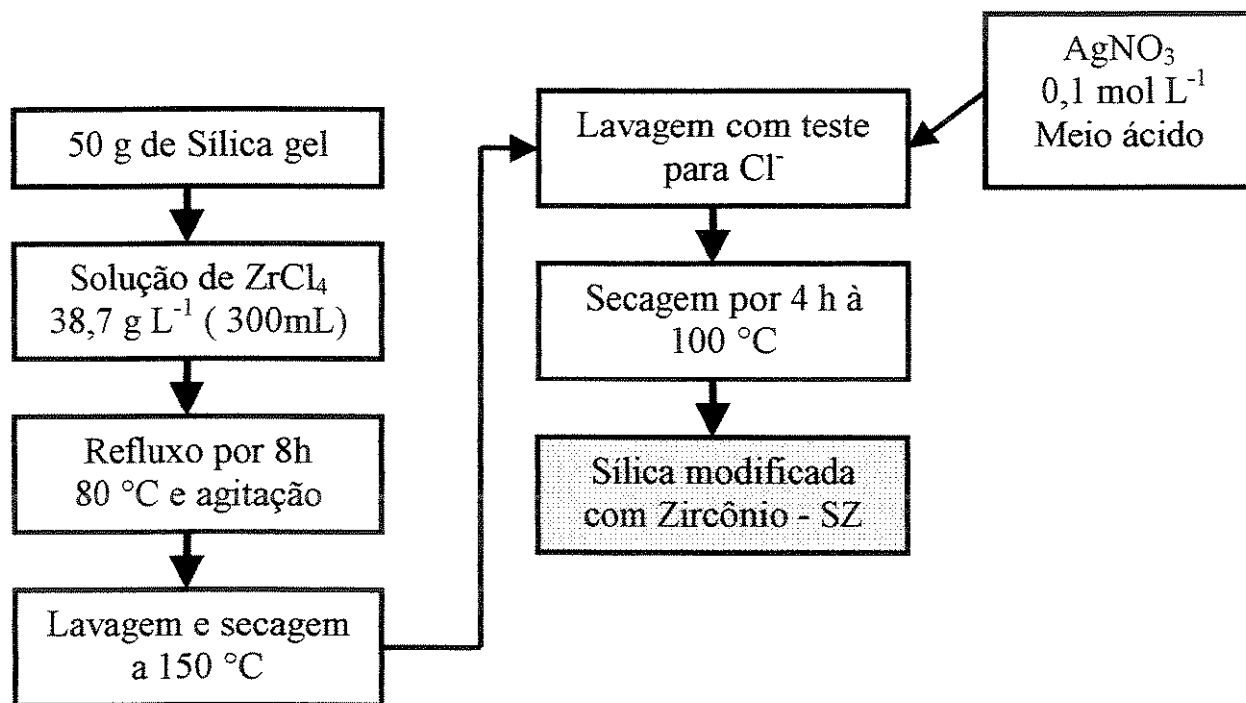
3.2.11. Membrana filtrante (Schleicher & Schüll) de 0,45 μm

A vidraria de laboratório foi mantida por 12 horas em solução de ácido nítrico 10 % (v/v) antes do uso.

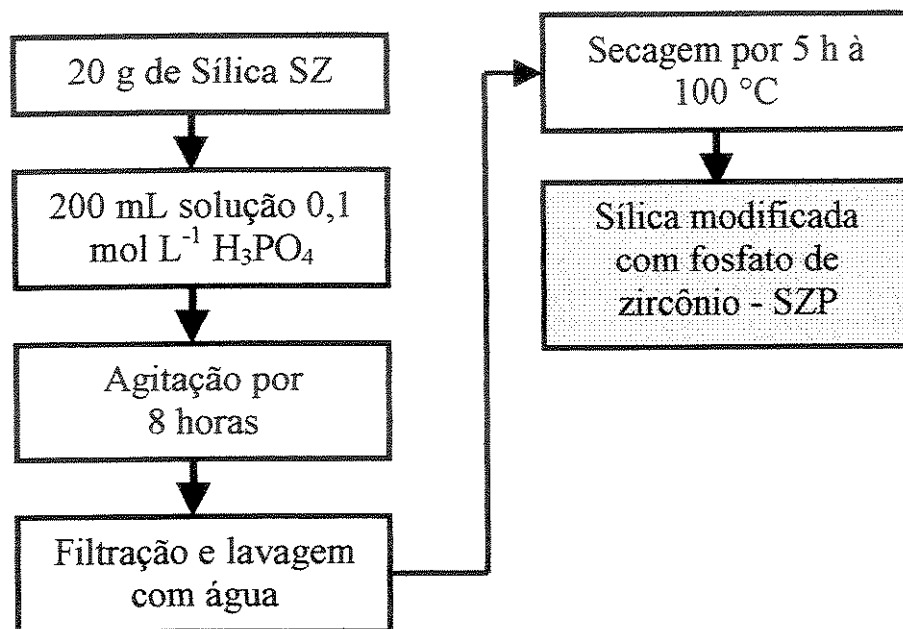
3.3. Modificação da sílica gel

A modificação da sílica gel é feita em duas etapas, de acordo com os fluxogramas 1 e 2.

Fluxograma 1: Modificação da Sílica com Zircônio ^(64,65)



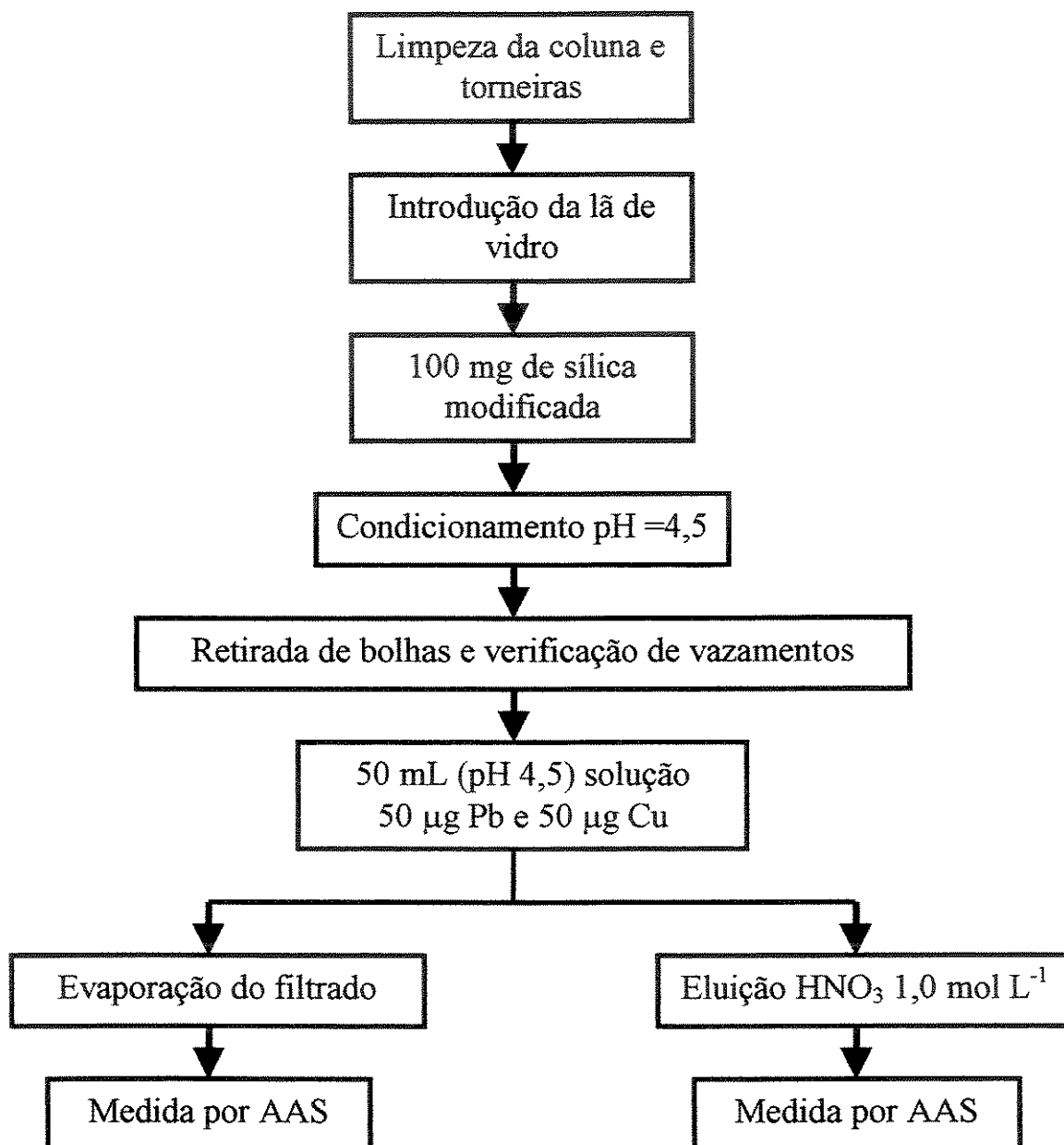
Fluxograma 2: Modificação da Sílica-Zircônio com fosfato ^(64,65)



3.4. Procedimento de análise

O procedimento de análise seguido é mostrado no fluxograma 3.

Fluxograma 3: Procedimento de análise utilizado para a determinação de Pb e Cu.



As colunas foram empacotadas com 100 mg de sílica modificada com fosfato de zircônio (IV) e condicionadas em pH 4,5. Um volume de 50,0 mL de uma solução contendo 50 µg de cobre e 50 µg de chumbo, em pH 4,5, foi passado

através da coluna numa vazão de 2 mL min^{-1} . Os metais retidos na sílica modificada foram eluídos com 25,0 mL de solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e foram feitas as medidas de absorbância por espectrometria de absorção atômica com chama. Para se verificar o balanço de massa do sistema a solução inicial, passada através da coluna, foi tratada com ácido nítrico e aquecimento, para redução do volume, e as absorbâncias de chumbo e cobre foram medidas por FAAS.

3.5. Preparação e condicionamento da coluna

Foram testadas colunas de separação construídas de acordo com a Figura 9, cujas dimensões estão descritas na Tabela 8.

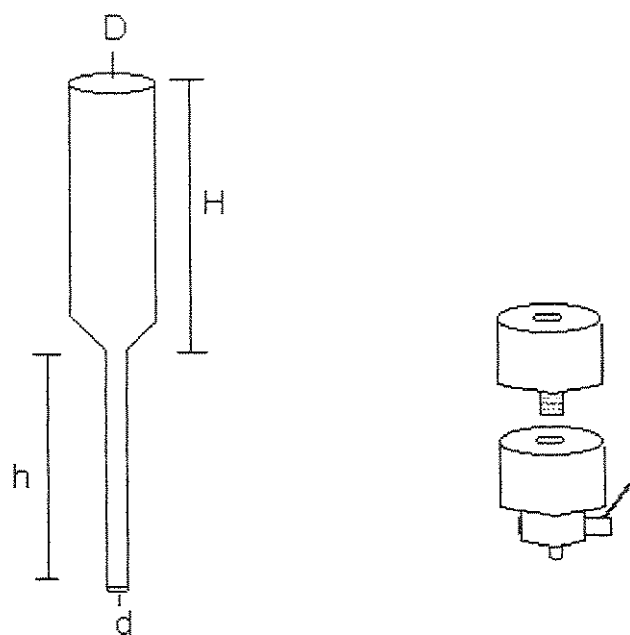


Figura 9: Esquema representativo da coluna e da torneira para a pré-concentração de metais.

A coluna é confeccionada em vidro e a torneira em teflon, com metal na haste.

Tabela 8: Dimensões testadas para as colunas de separação

Medidas (mm)	Coluna A	Coluna B	Coluna C
H	100	100	100
h	200	200	110
D	20	20	20
d	2	4	4,5

A coluna é preenchida com lã de vidro silanizada entre a torneira de teflon e o material adsorvente ($100 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ de sílica modificada).

Para o condicionamento da coluna, antes da passagem da amostra, adicionou-se 5 mL de água destilada com o pH ajustado na faixa de trabalho (com NH_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) para a condição de análise.

3.6. Determinação do eluente

Utilizando o procedimento descrito em 3.4, foram testadas soluções de ácido nítrico nas concentrações de 0,25; 0,50 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluentes para cobre e chumbo e verificada a porcentagem de recuperação dos metais adicionados.

Para os testes foram utilizados $50 \text{ } \mu\text{g}$ de cada metal (separadamente), em pH 4,0 e 5,0 e com a mais lenta vazão de eluição fornecida pela coluna.

3.7. Curva de pH x % Recuperação

O efeito do pH na recuperação de cobre e chumbo foi estudado a partir da passagem de 50 mL de solução com concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo ou de

cobre, separadamente, os quais foram eluídos com solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores de pH utilizados para a construção da curva pH x % recuperação foram 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. As colunas de separação também foram condicionadas nesses valores de pH.

3.8. Verificação da recuperação de ferro

Foram realizados alguns testes visando a determinação de ferro com o sistema em estudo. Assim, foi feita a pré-concentração do metal variando o pH (3, 4, 5 e 6) para se determinar o melhor meio para a retenção do metal, o qual foi posteriormente eluído com solução de ácido nítrico $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ou de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.9. Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo

Para a determinação simultânea de cobre e chumbo foi necessário verificar se havia algum efeito de interferência de uma espécie na presença da outra. Para isto, foram preparadas soluções (50 mL) contendo diferentes quantidades de cobre e chumbo, conforme descrito na Tabela 9, em pH 4,5, verificando-se a porcentagem de recuperação das duas espécies.

Tabela 9: Quantidades de cobre e chumbo utilizadas no ensaio para determinação simultânea desses metais.

Quantidade Pb (μg)	Quantidade Pb (μg)
50	50
25	50
10	50
50	25
50	10

3.10. Determinação da vazão de eluição

Para a determinação da vazão de eluição da coluna, coletou-se o volume eluído em uma proveta de 10 mL, durante 1 minuto, e calculou-se a vazão em mL min⁻¹.

3.11. Reutilização do material adsorvente

Foram realizadas determinações consecutivas, sem substituição do material adsorvente, a fim de se verificar o número de vezes possíveis de utilização da coluna com este material, sem perda da qualidade analítica do resultado.

Após cada determinação a coluna foi lavada com 20 mL de água, 20 mL de solução aquosa de NH₃ a pH = 8,0 e 20 mL de solução aquosa de HNO₃ a pH=4,5.

3.12. Estudo da capacidade da coluna

Foi efetuado o procedimento de pré-concentração com quantidades crescentes dos metais, a fim de se verificar qual a quantidade máxima retida em 100 mg do adsorvente sólido.

Neste teste, o adsorvente foi utilizado apenas uma vez, para garantir as mesmas condições de trabalho.

Foram preparadas amostras de 50 mL, adicionando-se volumes crescentes (Tabela 10) de solução padrão 100 mg L⁻¹ do metal e completando-se o volume com água deionizada.

Tabela 10: Preparação das soluções para o ensaio de capacidade da coluna

Volume solução padrão 100 mg L⁻¹ (ml)	Quantidade de Metal (mg)
1	0,1
2	0,2
3	0,3
5	0,5
6	0,6
7	0,7
10	1,0
20	2,0

3.13. Volume da solução aquosa

Com a finalidade de se determinar o volume máximo de amostra possível de ser introduzido no sistema, foram realizados testes com volumes crescentes de amostra, contendo a mesma quantidade, em massa, de metal, conforme descrito na Tabela 11.

Tabela 11: Volumes de amostras utilizados para testar a capacidade da coluna.

$$m_{\text{Cu}} = 50 \mu\text{g} \quad m_{\text{Pb}} = 50 \mu\text{g}$$

Amostra	Volume Solução Aquosa (mL)
1	50
2	100
3	200
4	300
5	400
6	500

3.14. Estudo de interferentes

3.14.1. Planejamento Fatorial

Para este estudo foi utilizada a ferramenta estatística denominada Planejamento de Experimentos através de Planejamento Fatorial, e o software aplicado na execução deste ensaio foi o Statgraphics.

Foram definidos os metais interferentes a serem estudados e os seus níveis de concentração (Tabela 12).

Tabela 12: Interferentes e níveis de concentração utilizados no planejamento fatorial.

Volume de eluição = 25,0 mL.

Interferente	Metal	Nível 0 (mg)	Nível 1 (mg)
A	Fe	0,00	0,15
B	Cd	0,00	0,15
C	Co	0,00	0,15
D	Ni	0,00	0,15
E	Zn	0,00	0,15
F	Mn	0,00	0,15

Foram indicados no programa quais os interferentes e a quantidade de níveis. Este gerou uma tabela com o planejamento dos experimentos.

Cada ensaio foi realizado em duplicata, totalizando 64 amostras.

Para este estudo foram preparadas amostras contendo 50 µg de cada metal de interesse e 0,15 mg de metais interferentes, de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13: Planejamentos dos experimentos para o estudo de interferentes.**Rodadas:** Número do ensaio a ser executado**Ordem:** Geração aleatória que indica a ordem de execução dos ensaios

Rodadas	Ordem	Fe	Cd	Co	Ni	Zn	Mn
1	17	0	0	0	0	1	1
2	11	0	1	0	1	0	0
3	28	1	1	0	1	1	0
4	22	1	0	1	0	1	1
5	8	1	1	1	0	0	1
6	30	1	0	1	1	1	0
7	15	0	1	1	1	0	1
8	31	0	1	1	1	1	0
9	14	1	0	1	1	0	1
10	25	0	0	0	1	1	0
11	2	1	0	0	0	0	1
12	29	0	0	1	1	1	1
13	18	1	0	0	0	1	0
14	27	0	1	0	1	1	1
15	6	1	0	1	0	0	0
16	16	1	1	1	1	0	0
17	4	1	1	0	0	0	0
18	10	1	0	0	1	0	0
19	3	0	1	0	0	0	1
20	32	1	1	1	1	1	1
21	1	0	0	0	0	0	0
22	26	1	0	0	1	1	1
23	12	1	1	0	1	0	1
24	21	0	0	1	0	1	0
25	19	0	1	0	0	1	0
26	9	0	0	0	1	0	1
27	23	0	1	1	0	1	1
28	7	0	1	1	0	0	0
29	13	0	0	1	1	0	0
30	24	1	1	1	0	1	0
31	5	0	0	1	0	0	1
32	20	1	1	0	0	1	1

3.14.2. Efeito interferente do Alumínio

Foram adicionadas alíquotas de solução padrão de alumínio de 100 mg L^{-1} (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mL) em 50 mL de água deionizada contendo $50 \text{ } \mu\text{g}$ de Cu e $50 \text{ } \mu\text{g}$ de chumbo, verificando-se a recuperação de cobre e chumbo na presença deste íon.

3.15. Eliminação de interferentes

À soluções contendo $50 \text{ } \mu\text{g}$ de chumbo e $50 \text{ } \mu\text{g}$ de cobre, foi adicionado um excesso do(s) interferente(s), conforme determinado em 3.14. Além disso, adicionou-se um reagente auxiliar, usado para eliminar ou minimizar o efeito interferente daquelas espécies. Os reagentes, assim como a quantidade e a concentração utilizada, estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14: Estudo para a eliminação de Interferentes.

Quantidade de metais: $50 \text{ } \mu\text{g}$ de Cu e $50 \text{ } \mu\text{g}$ de Pb, volume de eluição: 25 mL

Interferentes	Massa (mg) interferente	Mascarante	Volume(mL) Mascarante	Concentração (mol L^{-1})
Fe, Ni, Zn, Mn e Co	0,15 cada	Iodeto de potássio	2	0,1
Fe, Ni, Zn, Mn e Co	0,15 cada	Citrato de amônio	2	0,1
Fe (A)	0,15	Amônia	ajuste pH	0,1
Fe, Ni, Zn, Mn e Co	0,15 cada	Tartarato de potássio	2	0,1
Fe, Ni, Zn, Mn e Co	0,15 cada	Fluoreto de sódio	2	0,1
Al	0,05 e 0,10	Fluoreto de sódio	2	0,1
Fe, Ni, Zn, Mn e Co (B)	0,15 cada	Dimetilglioxima	2	0,1
Al	0,05 e 0,10	Benzoato de sódio	2	0,1

(A) Foram efetuadas as seguintes etapas na realização do ensaio.

Adicionou-se 2,0 mL de água oxigenada 20 % v/v à 50 mL de solução aquosa contendo os metais de interesse e o interferente (Fe) e agitou-se (agitação magnética) com ligeiro aquecimento por 5 min.

Ajustou-se o pH em 6,5 com solução 0,1 mol L⁻¹ de NH₃ e agitou-se novamente por mais cinco minutos para promover a precipitação do hidróxido de ferro.

Filtrou-se a amostra em papel de filtro quantitativo faixa azul, lavando o béquer e o filtro com água deionizada. Ajustou-se o pH do filtrado em 4,5 e efetuou-se a etapa de eluição através da coluna.

(B) Após a precipitação, a solução foi filtrada em papel de filtração rápida (faixa preta) e o pH ajustado em 4,5.

3.16. Ânions interferentes

Soluções de 50 mL contendo 50 µg de cada metal e quantidades em excesso do ânion interferente, Tabela 15, foram passadas através da coluna com sílica modificada e as porcentagens de recuperação obtidas foram determinadas.

Tabela 15: Estudo de ânions interferentes.

Anion	Quantidade (µg)
Sulfato	10.000
Fosfato	10.000
Fosfato	5.000
Cloreto	10.000
Nitrato	10.000

3.17. Precisão

Com o objetivo de se determinar a repetibilidade do método em dois níveis de concentração, foram executadas dez determinações de cada metal, em cada nível, de acordo com as condições descritas a seguir:

- Volume da amostra: 50,0 mL
- pH: 4,5
- Eluente: HNO_3 1,0 mol L^{-1}
- Vazão: 1,5 mL/min
- Volume final após pré-concentração: 25,0 mL (ensaio 1) 10,0 mL (ensaio 2)
- Massa de adsorvente: 100 mg
- Quantidade do metal **cobre e chumbo**: 50 μg cada (ensaio 1), 5 μg cada (ensaio 2)
- Concentração após pré-concentração: 2,0 mg L^{-1} (ensaio 1) e 0,50 mg L^{-1} (ensaio 2)
- Concentração na amostra (fator de pré-concentração=2): 1,0 mg L^{-1} (ensaio 1) e 0,25 mg L^{-1} (ensaio 2).

3.18. Limite de determinação

Para se obter o limite de determinação da metodologia foram preparadas soluções com quantidades decrescentes de cobre e chumbo (15, 10, 5 e 1 μg), verificando-se a recuperação dos mesmos após o procedimento de pré-concentração. Para as massas de 1 e 5 μg o volume final foi de 10,0 mL e para as massas de 10 e 15 μg foi de 25,0 mL

3.19. Exatidão

3.19.1. Comparação com outra técnica de pré-concentração e medida

Foi preparada uma solução de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu e Pb e foram tomadas alíquotas de 100 mL, em triplicata, para a execução da metodologia proposta neste trabalho, nas condições otimizadas, e para determinação por ICP OES após pré-concentração por evaporação.

Após a eluição em 25,0 mL de ácido nítrico, a concentração final para os metais foi de 2 mg L^{-1} .

3.19.2. Amostra certificada

Foi utilizado um material de referência certificado de liga metálica (Ounce Metal 124d - NBS) para verificar a exatidão da metodologia proposta.

O tratamento da amostra foi feito de acordo com as seguintes etapas:

- Pesou-se cerca de 0,01 g de amostra em béquer de 150 mL.
- Adicionou-se 5 mL de água-régia e aqueceu-se em chapa até a dissolução do sólido.
- Esfriou-se e adicionou-se 1 mL de água oxigenada e aqueceu-se novamente.
- Elevou-se o volume para 100 mL com água deionizada.
- Tomou-se 3 alíquotas de 5,0 mL para determinação de Pb e tomou-se 3 alíquotas de 0,25 mL para determinação de Cu.
- Utilizou-se a metodologia nas condições otimizadas, sendo que o volume de eluição foi de 25,0 mL para a determinação dos dois metais.

3.20. Amostras Ambientais

O método proposto foi aplicado para a determinação de cobre e chumbo em três amostras de efluentes industriais. Foram adicionadas quantidades conhecidas dos dois metais, sobre alíquotas de 50 mL das amostras, e foi feita a verificação da recuperação. As concentrações esperadas após pré-concentração são: 0,3; 0,8 e $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu e 0,5; 0,8 e $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb.

As amostras foram filtradas em membrana de 0,45 μm e a metodologia foi aplicada nas condições otimizadas.

Foi utilizada a técnica de adição padrão para determinar Pb e Cu em duas amostras de água de rios – Rio Atibaia e Rio Capivarí, coletadas em 18/06/01.

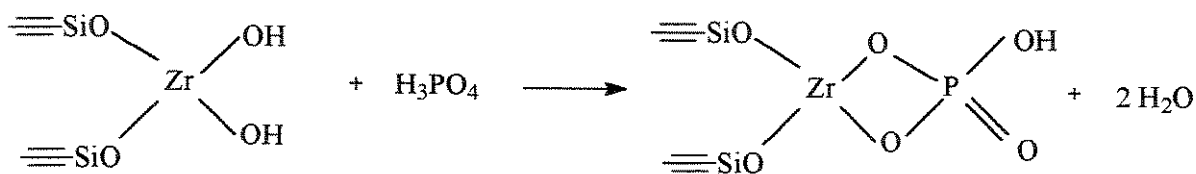
Foram adicionadas alíquotas de 0,1; 0,2 e 0,3 mL de solução padrão de 100 mg L^{-1} de Cu e Pb a 50 mL de cada amostra e foi aplicada a metodologia nas condições otimizadas.

Foram feitas as medidas de absorvância por FAAS e traçados os gráficos de adição padrão para cálculo da concentração de cobre o chumbo, através da equação das retas destes gráficos.

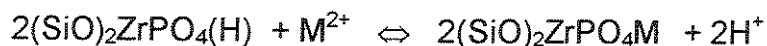
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fosfato de zircônio (IV) é um material capaz de realizar trocas catiônicas, devido ao seu forte caráter ácido, e a presença dessa espécie na superfície da sílica gel aumenta suas propriedades mecânicas, além de aumentar a capacidade de adsorção da sílica. Nagata *et al.*⁽¹⁸⁾, através de estudos por fluorescência de raios-X com detecção por energia dispersiva (EDXRF), caracterizaram a superfície modificada da sílica, atribuindo valores médios de 5,17 % de zircônio ($0,57 \text{ mmol g}^{-1}$) e 4,18 % para PO_4^{3-} ($0,45 \text{ mmol g}^{-1}$), indicando que o fosfato reage com o zircônio numa razão 1:0,8. As pequenas diferenças entre os dois valores foram atribuídas à inacessibilidade de alguns átomos de zircônio.⁽⁶⁴⁾

Desta forma, o processo de modificação pode ser representado como:



Através de um estudo sistemático da analogia entre as propriedades de troca desta sílica modificada e das espécies livres correspondentes, Nagata *et al.*⁽¹⁸⁾ propuseram uma representação para o processo de adsorção dos metais. Baseando-se nessa representação tem-se :



A eluição dos metais retidos na coluna é feita apenas pela variação do pH, o que vem a ser uma vantagem em relação à extração líquido-líquido, a qual utiliza solventes orgânicos, e a não utilização destes possibilita tanto medidas em espectrometria de absorção atômica, quanto em emissão com plasma, com a mesma eficiência.

4.1. Preparação e Condicionamento da Coluna

Segundo Nagata *et al.*⁽¹⁸⁾, as melhores condições de adsorção foram obtidas utilizando-se 200 mg de adsorvente para 200 µg de metais em um sistema que envolvia agitação da amostra e do adsorvente. Neste trabalho, a adsorção foi efetuada através de um sistema de colunas e optou-se por utilizar 100 mg para 50 µg de metais. Nos ensaios iniciais, essa quantidade mostrou-se eficiente, sendo assim, foi utilizada até que o ensaio para se determinar a capacidade da coluna fosse realizado.

Foram testadas colunas de separação de acordo com o esquema mostrado na Figura 9 e as medidas indicadas na Tabela 8, da Parte Experimental.

As colunas foram confeccionadas em vidro e as torneiras em Teflon®, com haste de metal.

Considerando-se uma massa de 100 mg de material adsorvente, a utilização de colunas com menor diâmetro interno apresentou uma altura de material maior, aumentando o tempo de contato entre a amostra e o reagente o que, teoricamente, melhoraria a adsorção. Entretanto, não foi possível a eluição das espécies de interesse na coluna com 2 mm de diâmetro interno, pois houve compactação da sílica modificada com a lã de vidro, durante a passagem da amostra, obstruindo a parte inferior da coluna.

Quando colunas com diâmetros de 4 e 4,5 mm foram utilizadas, não se obteve diferença significativa na eluição, podendo-se utilizar qualquer uma das duas colunas, sem perda da qualidade dos resultados. Para trabalhos posteriores, sugere-se a utilização de uma altura H maior, pois com a altura de 100 mm utilizada, a capacidade do reservatório da amostra é de 25 mL, sendo necessário recarregá-lo várias vezes, dependendo da quantidade de amostra. Para os estudos efetuados esse volume foi suficiente, mas para trabalhos de rotina a intervenção do analista pode ser menor usando uma altura e/ou diâmetros maiores.

É necessário condicionar a coluna com solução aquosa no pH de trabalho, para que a amostra e o material adsorvente já se encontrem nas condições ideais de adsorção ao entrarem em contato melhorando, assim, a eficiência da mesma. Além disso, este procedimento permite conferir as condições de uso da coluna, retirando as bolhas de ar e verificando a presença de vazamentos, antes da passagem da amostra, evitando que esta seja perdida.

4.2. Estudo do eluente para Cu e Pb

Vários trabalhos, que utilizam sílica gel modificada para adsorção de metais, sugerem o uso de ácido nítrico como eluente, nas seguintes concentrações: 0,1 mol L⁻¹ a 4,5 mol L⁻¹ (66-68). Alguns trabalhos também sugerem o uso de solução de HCl. (24) Neste trabalho, optou-se por utilizar o ácido nítrico e várias concentrações deste eluente foram testadas, verificando-se a porcentagem de recuperação dos metais em estudo. Os resultados encontram-se na tabela a seguir:

Tabela 16: Efeito da concentração do eluente na recuperação do cobre e chumbo.

Conc. HNO ₃ (mol L ⁻¹)	% Recuperação Cu		% Recuperação Pb	
	pH 4	pH5	pH 4	pH5
0,25	>99	>99	94	96
0,50	>99	>99	95	94
1,0	>99	>99	>99	>99

Como ainda não havia sido efetuado o estudo do efeito do pH na % de recuperação dos metais, trabalhou-se em um pH na faixa de 4 a 5, indicada como a mais adequada. (18)

Para a determinação de cobre, separadamente, pode-se utilizar uma concentração menor de eluente (0,25 mol L⁻¹) do que aquela necessária para a

eluição de chumbo ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Esses resultados sugerem que a força de interação entre o cobre e a sílica modificada é menor do que aquela observada com o chumbo, pois uma menor concentração de eluente consegue superar a interação e retirar o metal. Isso já era esperado, pois os equilíbrios de adsorção relacionam-se com as constantes dos produtos de solubilidade. Como o K_{so} do $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ é $8,0 \times 10^{-43}$ e o do $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ é $1,3 \times 10^{-37}$ ⁽⁶⁹⁾, a interação entre chumbo e fosfato deveria realmente ser mais forte.

Como a eluição do cobre foi superior a 99%, para todas as concentrações estudadas de ácido nítrico, a utilização de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ permite a eluição dos dois metais, possibilitando a pré-concentração simultânea e determinação sequencial dos mesmos.

A possibilidade de se pré-concentrar Fé, juntamente com Cu e Pb, foi estudada. Para isto, construiu-se, inicialmente, uma curva de pH (% extração de Fe x pH), utilizando-se ácido nítrico $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 17.

A coluna “não-adsorvido” representa a concentração de ferro que não foi adsorvida durante a passagem da solução pela coluna. Essa solução foi acidificada e aquecida até quase a secura em chapa de aquecimento e um volume de 25,0 mL foi retomado com solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a determinação de ferro por espectrometria de absorção atômica. A coluna “eluído” representa a concentração de ferro que foi adsorvida pela coluna e posteriormente eluída. A coluna “total” representa a somatória das duas concentrações anteriores, que deveria ser igual a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, se a recuperação do metal fosse completa.

Tabela 17: Efeito do pH na extração de ferro.

Concentração esperada: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, eluente: HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

pH	Não adsorvido (mg L^{-1})	Eluído (mg L^{-1})	Total (mg L^{-1})	Extração (%)
3	0,50	1,10	1,60	55
4	0,23	0,92	1,15	46
5	0,23	0,58	0,81	29
6	0,41	0,30	0,71	15

Como se observa na Tabela 17, o balanço de massas não foi atingido. Sendo assim, concluiu-se que o ácido nítrico, nestas condições, não foi adequado para a eluição do ferro adsorvido e, além disso, o pH de adsorção deve ser diferente daqueles testados. Estudos posteriores mostraram que é possível uma recuperação de cerca de 90% do metal em pH 3,0, usando HCl 1,0 mol L⁻¹ como eluente.

O balanço entre a quantidade de ferro eluída e a não-adsorvida não foi atingido, indicando que ainda restou metal retido na coluna. Além disso, a precisão das medidas é muito baixa (cerca de 20% de desvio padrão relativo para as concentrações eluídas). Provavelmente, ocorre a adsorção diferencial dos estados de oxidação 2+ e 3+ do ferro, concluindo-se que ensaios de estabilização do estado de oxidação deveriam ser executados. Além disso, o K_{so} do Fe(OH)₃ é menor do que o do FePO₄, o que pode levar à competição de ferro pelos ânions fosfato e hidroxila, gerando perda de ferro na forma de hidróxido. Como o objetivo deste trabalho é uma determinação simultânea dos metais, o ferro não se encaixaria neste perfil, pois o pH ótimo (3,0) é diferente daquele determinado para cobre e chumbo. Assim, optou-se por otimizar o sistema de pré-concentração para estes metais, somente. Por outro lado, este ensaio permite concluir que o ferro é um possível interferente e seu efeito na determinação/pré-concentração de Cu e Pb será estudado posteriormente.

4.3. Efeito do pH na extração de cobre e chumbo

O pH é um dos parâmetros mais importantes num método de pré-concentração envolvendo extração, permitindo avaliar a seletividade frente à interferentes, devido à ação preferencial entre metal-complexante e interferente-complexante.

Como o parâmetro vazão não havia sido otimizado, foi utilizada a vazão mínima fornecida pela coluna (1,5 mL/min) e as demais condições encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18: Condições de análise para o ensaio da Curva de pH.

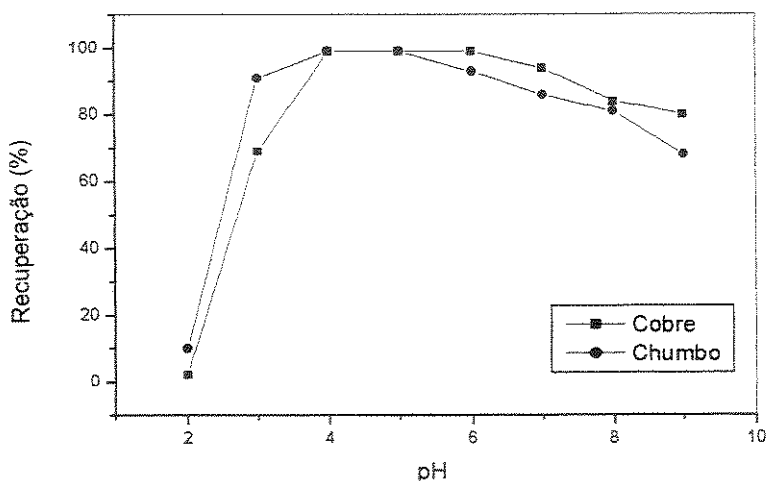
Condição	Cobre	Chumbo
Concentração do metal após pré-concentração (mg L^{-1})	2	2
Volume da amostra (mL)	50,0	50,0
Eluente: HNO_3 25,0mL (mol L^{-1})	0,25	1,0
Vazão (mL min^{-1})	1,5	1,5
Volume final após pré-concentração (mL)	25,0	25,0
Massa de adsorvente (mg)	100	100

Os resultados do efeito do pH na extração de cobre e chumbo estão descritos na Tabela 19 e os gráficos estão representados pela Figura 10.

Tabela 19: Efeito do pH na extração de cobre e chumbo.

pH	% Recup. Cobre	% Recup. Chumbo
2	2	10
3	69	91
4	>99	>99
5	>99	>99
6	>99	93
7	94	86
8	84	81
9	80	68

Figura 10: Efeito do pH na extração de cobre e chumbo.



Observa-se que na faixa de pH 4 a 5 a recuperação é quantitativa para os dois metais, possibilitando a pré-concentração simultânea e posterior determinação sequencial dos mesmos. Esses resultados concordam com aqueles reportados para chumbo⁽¹⁸⁾, cujo pH ótimo foi definido como 4,5. De acordo com a literatura, ao se realizar a adsorção dos metais na faixa de pH ótimo, não há necessidade de se tamponar o meio, pois a variação de pH não é significativa e não afeta a capacidade de adsorção. No entanto, caso se deseje utilizar a metodologia desenvolvida neste trabalho em análises de rotina, é mais conveniente adicionar uma certa quantidade de solução tampão às amostras do que ajustar o pH de cada uma delas com auxílio de pHmetro e soluções de ajuste.

Com a finalidade de eliminar a etapa de acerto de pH da amostra entre 4 e 5, testou-se a influência de uma solução-tampão de ácido acético / acetato de sódio em pH=4,6, na recuperação de cobre e chumbo. Verificou-se que a adição de 4 mL dessa solução é suficiente para assegurar o pH desejado, para volumes de 50 e 100mL de amostra. A recuperação dos metais foi quantitativa, mostrando a viabilidade desta alternativa.

4.4. Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo

Após ser definida a faixa de pH que leva a uma recuperação quantitativa dos metais, separadamente, estudou-se a recuperação de cobre e chumbo, simultaneamente, para verificar se havia algum efeito de interferência de uma espécie na presença da outra.

Os resultados apresentados na Tabela 20 mostram que é possível a pré-concentração simultânea com determinação sequencial, obtendo-se recuperação quantitativa para ambos os metais.

Tabela 20: Pré-concentração simultânea de cobre e chumbo.

Vamostra: 50,0 mL; pH=4,5; eluente: HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; vazão: 1,5 mL min^{-1} ;

Madsorvente: 100 mg; V_{final} : 25,0 mL.

Qtidade Pb (μg)	Qtidade Cu (μg)	% Recuperação Pb	% Recuperação Cu
50	50	> 99	> 99
25	50	> 99	> 99
10	50	> 99	> 99
50	25	> 99	> 99
50	10	> 99	> 99

4.5. Determinação da vazão de eluição

Esse estudo teve por objetivo identificar a maior vazão que poderia ser utilizada para a eluição dos metais, a fim de reduzir o tempo de análise, porém sem comprometer o resultado analítico. Para isto, determinou-se a recuperação de chumbo e de cobre quando vazões entre 1,5 e 5 mL min^{-1} foram empregadas. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos.

Tabela 21: Efeito da vazão de eluição na recuperação de cobre e chumbo

Vamostra: 50,0 mL; pH=4,5; eluente: HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; Adsorvente: 100 mg;

V_{final} : 25, 0mL; C_{final} : 2,0 mg L^{-1} .

Cobre Vazão (ml/min)	Cobre % Recup.	Chumbo Vazão (ml/min)	Chumbo % Recup.
5	80	5	69
3	96	4,5	92
2	>99	2	>99
1,5	>99	1,5	>99

Observa-se que vazões menores apresentaram maior extração dos metais, mostrando a necessidade de maior interação entre o eluente e as espécies de interesse. Optou-se por trabalhar com uma vazão de 2 mL min^{-1} , obtendo-se um menor tempo de análise com a mesma qualidade analítica, para volumes maiores de amostra. Entretanto, ao se usar um volume de eluente de 10,0 mL é recomendável empregar a vazão de 1,5 mL min^{-1} , a qual não aumenta muito o tempo de análise, para garantir a total dessorção dos metais da coluna, já que se está trabalhando com um volume 2,5 vezes menor.

4.6. Estudo de reutilização do material adsorvente

Todos os ensaios anteriores foram realizados substituindo-se a massa de sílica modificada com fosfato de zircônio após cada determinação. Entretanto, de acordo com o sistema químico envolvido na processo de pré-concentração, existe a possibilidade de reutilização deste material.

Neste ensaio verificou-se a possibilidade de reutilização da coluna, sem necessidade de trocar o material adsorvente, na determinação de cobre e chumbo.

Na Tabela 22 encontram-se os resultados obtidos para a recuperação dos metais, usando o mesmo material, após lavagem da coluna com água, com solução de ácido nítrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e condicionamento a pH 4,5.

Na Tabela 23 encontram-se os resultados obtidos para a recuperação dos metais após lavagem da coluna com água, com solução aquosa de NH_3 e condicionamento a pH 4,5.

Tabela 22: Efeito da reutilização do material adsorvente na % recuperação dos íons cobre e chumbo. Lavagem da coluna com ácido nítrico

Vamostra: 50,0 mL; pH=4,5; eluente: HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; vazão: $2,0 \text{ mL min}^{-1}$;

Madsorvente: 100 mg; V_{final} : 25,0 mL; C_{final} : $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Utilização	% Recup. Cobre	% Recup. Chumbo
Primeira	>99	>99
Segunda	>99	91
Terceira	>99	90
Quarta	>99	—
Quinta	>99	—

Tabela 23: Efeito da reutilização do material adsorvente na % recuperação dos íons cobre e chumbo. Lavagem com ácido nítrico e amônia.

Vamostra: 50,0 mL; pH=4,5; eluente: HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; vazão: $2,0 \text{ mL min}^{-1}$;

Madsorvente: 100 mg; V_{final} : 25,0 mL; C_{final} : $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Utilização	% Recup. Cobre	% Recup. Chumbo
Primeira	>99	>99
Segunda	>99	>99
Terceira	>99	>99
Quarta	>99	>99
Quinta	>99	>99

Devido ao meio fortemente ácido, no primeiro ensaio, alguns íons fosfato poderiam estar protonados, diminuindo a capacidade de interação com os metais. No entanto, após a neutralização do material adsorvente com solução de NH_3 , foi possível obter recuperação quantitativa para ambos os metais, utilizando o material até cinco vezes. Após passagens consecutivas de líquido pela sílica, ocorre a compactação da mesma e a vazão diminui muito; desta forma, o uso do material adsorvente depois da quinta vez não se mostrou viável.

4.7. Estudo da capacidade da coluna

Este teste teve a finalidade de identificar a quantidade máxima dos metais cobre e chumbo que 100 mg de sílica modificada poderia adsorver. Para isto foi efetuado o procedimento de pré-concentração dos metais, utilizando-se quantidades crescentes dos mesmos (Tabela 24), nas condições otimizadas para a determinação.

Tabela 24: Capacidade de adsorção de 100 mg de sílica.

Vamostra: 50,0 mL; pH=4,5; eluente: HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; vazão: 1,5 mL min^{-1} ;
Vfinal: 25,0 mL.

Massa de metal adicionada (mg)	Extração de Cu (%)	Extração de Pb (%)
0,1	>99	>99
0,2	>99	>99
0,3	95	>99
0,5	93	>99
0,6	—	>99
0,7	--	>99
1,0	66	95
2,0	58	96

Considerando-se valores de recuperação acima de 99%, a capacidade de adsorção do cobre em 100 mg de sílica modificada é de 0,2 mg e do chumbo 0,7 mg.

4.8. Determinação do volume máximo da solução aquosa

Muitas vezes, a quantidade que se deseja determinar está presente em concentrações extremamente baixas, sendo necessário utilizar um volume bastante grande de amostra, na etapa de pré-concentração, para atingir níveis detectáveis pelo equipamento utilizado.

Este teste teve a finalidade de definir qual o volume máximo de amostra que poderia ser introduzido no sistema, permitindo recuperação quantitativa do metal. Este parâmetro é importante para determinar o fator de pré-concentração (F_{pc}) ou fator de enriquecimento (EF, do inglês, enrichment factor) de cada metal. Os resultados obtidos pela passagem de volumes de amostra variando de 50 a 500 mL estão descritos na Tabela 25.

Tabela 25: Efeito do volume de fase aquosa na extração de chumbo e cobre.

pH=4,5; eluente: HNO_3 1,0 mol L^{-1} ; vazão: 2,0 mL min^{-1} ;

V_{final} : 25,0 mL; C_{final} : 2,0 mg L^{-1} , Adsorvente: 100 mg

Volume de amostra (mL)	% Extração Cobre	% Extração Chumbo
50	>99	>99
100	>99	>99
200	>99	>99
300	>99	>99
400	97	>99
500	95	95

O fator de pré-concentração (F_{pc}) é calculado como a razão entre o volume de amostra introduzido no sistema de pré-concentração e o volume de ácido nítrico necessário para eluir os íons cobre e chumbo, como mostrado a seguir:

$$F_{pc} = \frac{\text{Volume Amostra}}{\text{Volume Final}}$$

Para o cobre, o fator de pré-concentração que permite recuperação maior que 99 % é de 12 vezes (300/25), podendo atingir 20 vezes (500/25) para uma

recuperação de 95 %. Para o chumbo, o fator de pré-concentração que permite recuperação superior a 99 % é de 16 vezes (400/25), podendo atingir 20 vezes (500/25) para uma recuperação de 95 %.

No entanto, para volumes maiores que 200 mL, a uma vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, a determinação se torna muito demorada. Foi feito um teste utilizando-se 150 mL de solução aquosa e volume de eluente de 10,0 mL ($F_{pc} = 15$) obtendo-se recuperação maior que 99 % em um tempo de análise aceitável, ao redor de 2 horas.

4.9. Estudo de interferentes

4.9.1. Cátions

Para este estudo foi utilizada a ferramenta estatística denominada Planejamento de Experimentos através de Planejamento Fatorial. O software aplicado na execução deste ensaio foi o Statgraphics.

Levando-se em consideração o objetivo do trabalho, que é a aplicação do método proposto em amostras de águas, foram definidos os possíveis interferentes a serem testados e os seus níveis, conforme mostram as Tabelas 12 e 13, da Parte Experimental.

Os valores das médias para a porcentagem de recuperação dos metais de interesse estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Resultados obtidos no planejamento fatorial, para identificar a interferência na determinação de Cu e Pb.

Rodada	Ordem	% Recuperação Cobre	% Recuperação Chumbo
1	17	99	99
2	11	93	99
3	28	95	97
4	22	99	96
5	8	93	90
6	30	94	98
7	15	97	99
8	31	86	98
9	14	93	94
10	25	83	99
11	2	95	99
12	29	98	98
13	18	92	94
14	27	85	97
15	6	96	97
16	16	98	96
17	4	97	95
18	10	93	90
19	3	95	99
20	32	90	95
21	1	96	99
22	26	92	95
23	12	93	96
24	21	86	99
25	19	99	99
26	9	90	96
27	23	90	99
28	7	96	93
29	13	84	98
30	24	89	95
31	5	97	99
32	20	74	97

Com os valores obtidos na Tabela 26 o programa calculou os efeitos de cada interferente isoladamente, bem como os efeitos combinados, de cada um deles (Apêndice A).

Para o chumbo, a espécie que possui maior efeito e que será considerada como interferente é o ferro e para o cobre, os interferentes a serem considerados são ferro, manganês, cobalto, níquel e zinco.

Após a execução do planejamento fatorial, verificou-se que um outro possível interferente para o sistema em estudo poderia ser o cátion alumínio.

Desta forma, foi feito um estudo em separado para o mesmo, cujos resultados encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27: Efeito do interferente Al na recuperação de Cu e Pb (50 µg cada).

50 ml solução aquosa; pH=4,5; Eluente: 25,0 mL HNO₃ 1,0 mol L⁻¹,
Madsorvente: 100 mg; vazão: 2,0 mL min⁻¹

Quantidade de Al (µg)	Recuperação de Cu (%)	Recuperação de Pb (%)
50	72	93
100	50	91
150	52	87
200	55	73
250	42	47

Embora o K_{so} do AlPO₄ ($6,3 \times 10^{-19}$) não seja próximo dos metais de interesse e também dos interferentes estudados, fato pelo qual não havia sido incluído no estudo inicial, este cátion mostrou interferir na recuperação de cobre e chumbo e um estudo para eliminar e/ou minimizar seu efeito foi posteriormente efetuado, juntamente com os demais interferentes.

4.9.2. Ânions

Com o objetivo de verificar a interferência dos ânions, presentes nos principais ácidos utilizados nos procedimentos de tratamento das amostras (sulfato, fosfato, cloreto e nitrato), foi executado o ensaio descrito a seguir.

Soluções aquosas de 50 mL, contendo 50 µg de cada metal e um excesso do ânion interferente, foram passadas através da coluna contendo a sílica modificada e as porcentagens de recuperação obtidas encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28: Recuperação de cobre e chumbo, em presença de excesso de diferentes ânions.

50 ml solução aquosa; pH=4,5; Eluente: 25,0mL HNO₃ 1,0 mol L⁻¹,

Madsorvente: 100 mg; vazão: 2,0 mL min⁻¹

Ânion	Quantidade (µg)	% Recuperação	
		Cu	Pb
Sulfato	10.000	> 99	> 99
Fosfato	10.000	> 99	71
Fosfato	5.000	> 99	93
Cloreto	10.000	> 99	> 99
Nitrato	10.000	> 99	> 99

A presença de uma quantidade 200 vezes maior dos ânions estudados não provocou interferência na recuperação de cobre. Da mesma forma, uma quantidade 200 vezes maior de sulfato, cloreto e nitrato e 100 vezes maior de fosfato não provocou interferência na recuperação de chumbo. Como o chumbo tem uma grande afinidade pelo íon fosfato, devido ao baixo valor do K_{so} para $Pb_3(PO_4)_2$, era esperada uma competição entre os ânions fosfato do material adsorvente e os ânions presentes na solução.

4.10. Eliminação de interferentes

Através do estudo de interferentes mostrado no item anterior, identificou-se os principais íons que interferem na recuperação de cobre e chumbo. A partir desta informação, buscou-se meios de eliminar e/ou minimizar esta interferência, de modo que a extração dos íons de interesse na amostra pudesse ser efetuada na presença daquelas espécies, com uma recuperação, no mínimo, acima de 90 %.

Foram feitos testes, como detalhadamente descritos na Parte Experimental, com os reagentes: iodeto de potássio, citrato de amônio, amônia, tartarato de potássio, fluoreto de sódio, dimetilglioxima e benzoato de sódio, este último utilizado apenas para testes visando a eliminação de Al.

O objetivo da adição destes reagentes é o de promover sua interação preferencial com as espécies interferentes, deixando as espécies de interesse livres para a reação com o fosfato de zircônio que modifica a superfície da sílica. Os resultados encontram-se nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29: Ensaios para eliminação de interferentes (Fe, Mn, Co, Ni e Zn) na extração de cobre e chumbo.

50 ml solução aquosa; pH=4,5; Eluente: 25,0 mL HNO_3 1,0 mol L^{-1} ,
Madsorvente: 100 mg; vazão: 2,0 mL min^{-1}

Mascarante	Recuperação de Cu (%)	Recuperação de Pb (%)
Iodeto de potássio	95	>99
Citrato de amônio	10	54
Amônia (A)	92	94
Amônia (B)	49	48
Tartarato de potássio	38	89
Fluoreto de sódio	93	99
Dimetilglioxima	35	63

Pode-se perceber que o citrato, assim como o tartarato, reagem preferencialmente com os metais de interesse (Cu e Pb), do que estes com o adsorvente.

O objetivo da adição de hidróxido de amônio foi eliminar o ferro, principal interferente, na forma de hidróxido de ferro. Através dos valores dos produtos de solubilidade⁽⁷⁰⁾ dos hidróxidos dos metais de interesse e o do ferro(III), chegou-se

à conclusão de que seria possível provocar uma precipitação, sob pH controlado, do hidróxido de ferro(III), sem que os hidróxidos de cobre e chumbo precipitassem.

Composto	Fórmula	K_{so}
Hidróxido cúprico	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \times 10^{-19}$
Hidróxido de chumbo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2,5 \times 10^{-16}$
Hidróxido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido férrico	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,5 \times 10^{-36}$

Observando-se os valores do produto de solubilidade, percebe-se que na forma de ferro(II) não seria possível a precipitação como hidróxido, pois os metais de interesse também precipitariam. No entanto, na forma de Fe(III) o produto de solubilidade do hidróxido de ferro é muito menor do que os dos metais de interesse, possibilitando sua precipitação.

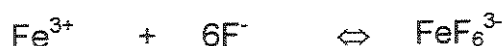
Pelo cálculo do pH observou-se que, para precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o pH deveria ser 2, para $\text{Pb}(\text{OH})_2$ deveria ser 6 e para $\text{Cu}(\text{OH})_2$ deveria ser 5. Foi necessário adicionar solução de água oxigenada e proceder com agitação e aquecimento, para garantir que todo o ferro presente estivesse na forma de ferro(III). Após esta etapa, adicionou-se solução de NH_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir pH 4,5 e deixou-se agitando por 5 minutos para permitir a precipitação. Filtrou-se a solução e acertou-se o pH do filtrado em 4,5 (condição ideal para adsorção na coluna).

Para a amostra A, na Tabela 29, o pH foi controlado, não deixando o mesmo ultrapassar o valor de 5. Já para a amostra B, deixou-se o pH passar de 5, indo até 8, porém rapidamente foi adicionada solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, fazendo com que o pH voltasse ao patamar abaixo de 5. Este teste foi executado a fim de se verificar o efeito do acerto do pH em condições de rotina de análise, onde este problema pode ocorrer, considerando que se está acertando o pH de solução aquosa e a adição de apenas algumas gotas de ácido ou base podem alterar rapidamente este valor.

Pode-se perceber que o controle de pH tem que ser muito rigoroso, caso contrário os metais de interesse também precipitam na forma de hidróxido. Assim, a eliminação do ferro, deste modo proposto, não será aplicável em amostras reais,

pois não se sabe antecipadamente a concentração dos metais interferentes. Esta possibilidade só é válida quando se tem prévio conhecimento que a quantidade de ferro na amostra é muito grande, no entanto, é difícil garantir que os metais de interesse não estão precipitando na forma de hidróxido ou, então, sendo arrastados pelo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado.

Em testes qualitativos para cobalto, utilizando tiocianato de amônio, o fluoreto tem sido utilizado como mascarante para ferro(III).⁽⁷¹⁾ O ferro(III) forma um complexo incolor e estável com íon fluoreto, que não interfere na análise, razão pela qual foi utilizado neste estudo.



A utilização do reagente dimetilglioxima como um agente precipitante não foi adequada, uma vez que ocorre também a precipitação e/ou arraste dos metais de interesse, juntamente com os interferentes.

Para a eliminação do efeito do alumínio, procurou-se reagentes utilizados na determinação deste cátion. Uma possibilidade é o Eriocromo Cianina R ⁽⁷²⁾. No entanto, como para esta determinação o cobre é um interferente sério, este deve possivelmente reagir com o mascarante. Outra possibilidade é o uso de acetilacetona, para formação de complexo com alumínio mas, novamente, o cobre também reagiria.⁽⁷³⁾ Por outro lado, a literatura descreve que a determinação de Al com acetilacetona é afetada pelo íon fluoreto, que é um sério interferente. Desta forma, este reagente foi testado como mascarante. O benzoato de sódio, que também é um reagente utilizado para determinação de alumínio ⁽⁷⁴⁾, teve seu efeito avaliado neste trabalho. A Tabela 30 mostra os resultados obtidos nos ensaios para eliminar / minimizar o efeito do alumínio na determinação de cobre e chumbo.

Tabela 30: Ensaios para eliminação do interferente Al na extração de cobre e chumbo.

50 ml solução aquosa; pH=4,5; Eluente: 25,0 mL HNO₃ 1,0 mol L⁻¹,

Madsorvente: 100 mg; vazão: 2,0 mL min⁻¹

Quantidade de Al (µg)	Mascarante	Recuperação de Cu (%)	Recuperação de Pb (%)
50	fluoreto de sódio	98	97
100	fluoreto de sódio	98	97
50	benzoato de sódio	>99	98
100	benzoato de sódio	>99	96

Os ensaios mostraram que é viável utilizar os dois mascarantes para minimizar a interferência do Al. No entanto, é preferível a utilização do fluoreto de sódio, já que este também é mascarante para os demais interferentes do sistema.

4.11. Precisão do método proposto

A precisão de uma medida está relacionada com a concordância das medidas entre si, ou seja, quanto maior a dispersão dos valores, menor a precisão. A repetibilidade e a reprodutibilidade são parâmetros típicos para avaliar a precisão de uma metodologia. ⁽¹⁰⁾

A repetibilidade é determinada para uma amostra, quando esta é analisada pelo mesmo analista, nas mesmas condições (equipamento, dia, calibração, etc.).

A reprodutibilidade pode ser determinada para uma amostra, quando esta é analisada por diferentes analistas, equipamentos, dias e calibrações. ⁽¹⁰⁾

Neste trabalho foi determinada a repetibilidade, em dois níveis de concentração, como parâmetro de precisão. Para isto, foram executadas dez determinações de cada metal em cada nível, de acordo com as condições descritas na Parte Experimental. Os resultados para a repetibilidade em nível alto e nível baixo estão descritos nas Tabelas 31 e 32, respectivamente.

Tabela 31: Resultados para repetibilidade em nível alto (Ensaio 1).Concentração esperada para os dois metais na amostra = $1,0 \text{ mg L}^{-1}$

Amostra	Conc. Cu (mg L^{-1})	Conc. Pb (mg L^{-1})
1	1,012	0,959
2	1,025	1,032
3	1,014	1,003
4	1,051	1,012
5	1,019	0,977
6	1,016	1,029
7	1,002	0,988
8	0,999	1,035
9	0,959	0,985
10	1,024	1,022
Desvio padrão	0,0234	0,0260
Desvio Padrão Relativo (RSD)	2,3%	2,5%

Tabela 32: Resultados para repetibilidade em nível baixo (Ensaio 2).Concentração esperada para os dois metais na amostra = $0,25 \text{ mg L}^{-1}$

Amostra	Conc. Cu (mg L^{-1})	Conc. Pb (mg L^{-1})
1	0,24	0,26
2	0,23	0,24
3	0,25	0,26
4	0,22	0,24
5	0,24	0,24
6	0,22	0,24
7	0,24	0,24
8	0,25	0,26
9	0,25	0,24
10	0,24	0,27
Desvio padrão	0,0103	0,0116
Desvio Padrão Relativo (RSD)	4,3%	4,7

Os valores obtidos para o RSD são comparáveis àqueles mostrados na literatura, que podem variar de 3 a 10%, dependendo do valor da concentração.⁽⁸⁾

4.12. Limite de determinação

Com o objetivo de identificar qual a menor quantidade de Pb e Cu possível de se determinar pela metodologia proposta, foram realizados testes com quantidades decrescentes de cada metal, em 50 mL de solução. A eluição foi feita com 10,0 mL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} , na vazão de 1,5 ml min^{-1} , seguida da determinação por FAAS, cujos resultados encontram-se na Tabela 33.

Tabela 33: Recuperação dos metais de interesse no ensaio para identificar o limite de determinação do método.

Massa de cada metal (μg)	Recuperação Cu (%)	Recuperação de Pb (%)
15	> 99	> 99
10	> 99	> 99
5	> 99	> 99
1	> 99	Não Detectado

Nas condições de análise não foi possível detectar 1 μg de chumbo, pois a concentração final é de 0,10 mg L^{-1} , ou seja, abaixo do valor do branco para o equipamento (0,20 mg L^{-1}).

Considerando valores de 1 μg para cobre e 5 μg para chumbo, presentes em 300 mL de solução, sendo pré-concentrada para 10,0 mL, tem-se um limite de determinação de 3,3 ng mL^{-1} para cobre com RSD 4,3 % e 16,7 ng mL^{-1} para chumbo com RSD 4,7 %, para um número de determinações $n=10$.

4.13. Exatidão

A exatidão da metodologia proposta foi verificada através de dois procedimentos, conforme descrito a seguir.

4.13.1. Comparação com outra técnica de pré-concentração e medida

Uma solução de 100 mL contendo 50 μg de cada metal (Cu e Pb) foi passada através da sílica gel modificada e a concentração final foi comparada com aquela obtida pelo método clássico de evaporação em chapa de aquecimento e posterior determinação da concentração de Cu e Pb por ICP OES. As análises foram executadas em triplicata e os resultados encontram-se na Tabela 34.

Tabela 34: Comparação da metodologia desenvolvida (coluna) em FAAS com ICP OES

Concentração esperada = 2 mg L^{-1} .

	Conc. Pb (mg L^{-1})	Conc. Pb (mg L^{-1})	Conc. Cu (mg L^{-1})	Conc. Cu (mg L^{-1})
	coluna	ICP OES	coluna	ICP OES
	2,143	2,018	1,915	2,095
	1,989	2,037	1,978	1,936
	1,981	2,080	1,932	2,003
Média	2,038	2,045	1,942	2,011

O erro relativo obtido entre as duas metodologias foi de 1% para o chumbo e 3% para o cobre. Utilizando-se o Teste Estatístico Teste T, com auxílio do Microsoft Excel, tem-se que não há diferença significativa entre os valores das médias obtidas com as duas metodologias.

4.13.2. Amostra certificada

Foi utilizada uma amostra certificada (Ounce Metal 124d) de liga metálica, para a verificação da exatidão da metodologia proposta. A Tabela 35 mostra os valores obtidos para a determinação de cobre e chumbo, comparados com aqueles descritos no material.

Tabela 35: Verificação da exatidão metodologia proposta, utilizando material certificado.

Valor de Referência Material NBS 124a	Valor obtido	Erro (%)
Cobre : 85%	83,0 ± 2,8%	+ 2,3
Chumbo : 5%	5,20 ± 0,39 %	- 4,0

Os resultados obtidos mostram que a exatidão do método encontra-se dentro de valores aceitáveis para esse nível de concentração, onde etapas de diluição são executadas, o que pode ocasionar erros.

4.14. Aplicação do método

4.14.1. Análise de efluentes industriais

O método proposto foi aplicado a três amostras de efluentes industriais. Os resultados obtidos mostraram que os teores de cobre e chumbo encontravam-se abaixo do limite de detecção e, desta forma, foi feita a adição de quantidades conhecidas dos dois metais (Cu e Pb) e determinada a sua recuperação, a fim de verificar a influência da matriz destas amostras na análise. Os ensaios foram feitos em triplicata e os resultados encontram-se na Tabela 36.

Tabela 36: Resultados da recuperação de cobre e chumbo em amostras de efluentes industriais. As concentrações esperadas após pré-concentração são: 0,3; 0,8 e 1,2mg L⁻¹ de Cu e 0,5; 0,8 e 1,2 mg L⁻¹ de Pb.

Amostra	Pb (mg L ⁻¹)	Recup. Pb (%)	Cu (mg L ⁻¹)	Recup. Cu (%)
Efluente 1	0,53 ± 0,03	106	0,35 ± 0,02	116
Efluente 2	0,91 ± 0,02	113	0,76 ± 0,02	95
Efluente 3	1,27 ± 0,02	106	1,21 ± 0,05	101

A partir destes resultados, pode-se verificar que é possível a aplicação da metodologia em amostras de efluentes, sem interferência significativa dos componentes da matriz.

4.14.2. Águas de Rio

Foi utilizada a técnica de adição padrão para a análise de duas amostras de água natural - Rio Atibaia e Rio Capivari - coletadas em 18/06/01, aplicando-se a metodologia de pré-concentração nas condições otimizadas. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 37.

Tabela 37: Resultados para as determinações de Cu e Pb em águas de rio, com adição padrão.

Concentração	Rio Atibaia	Rio Capivari
Concentração de cobre (mg L ⁻¹)	0,04 ± 0,002	0,03 ± 0,001
Concentração de chumbo (mg L ⁻¹)	0,05 ± 0,002	0,01 ± 0,001

De acordo com a Portaria 36 do Ministério da Saúde, águas para abastecimento público podem conter, no máximo, 0,05 mg L⁻¹ de Pb e 1,0 mg L⁻¹ de Cu. Os valores obtidos na Tabela 37 encontram-se dentro da legislação, no

entanto, observa-se que o teor de chumbo no Rio Atibaia está no limite máximo permitido. Se o objetivo deste trabalho fosse o monitoramento destas águas, seriam necessárias outras amostragens em pontos diferentes de coleta, para confirmar esse resultado.

4.15. CONCLUSÕES

A metodologia proposta mostrou algumas vantagens como a simplicidade e o baixo custo.

Foi possível otimizar as condições de análise de forma a permitir a determinação de cobre e chumbo, com um único procedimento de pré-concentração.

O uso de 100 mg de sílica gel modificada com fosfato de zircônio (IV) permite a pré-concentração num fator de até 20 vezes para cobre e chumbo.

As interferências encontradas para o sistema podem ser minimizadas com o uso de fluoreto de sódio ou iodeto de potássio.

O material adsorvente modificado pode ser usado 5 vezes para chumbo e para cobre, com resultados quantitativos.

O método proposto foi aplicado com sucesso em amostra metálica, (amostra certificada), efluentes industriais e água de rios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Forstner, U. and William, G.J.W., "Metal Pollution in the Aquatic Environment", Springer – Verlag, Berlin, 1983.
2. Luoma, S. N. "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – A review", *Sci. Total Environm.*, **28**,1983, 1-22.
3. Kirk, R.E. and Othmer, D.F.; "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons Inc., NY, 3rd ed., vol. 14,1981.
4. Kirk, R.E. and Othmer, D.F., "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons Inc., NY, 3rd ed., vol.6, 1979.
5. Parmeggiani, L., "Encyclopaedia of Occupational Health and Safety", International Labour Organisation, Italy, vol. 1, 3rd ed. 1983.
6. Parmeggiani, L., "Encyclopaedia of Occupational Health and Safety", International Labour Organisation, Italy, vol. 2, 3rd Ed., 1983.
7. Zielhuis, R.L., "Exposure Limits to Metals for the General Population", Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, CEC-WHO, Amsterdam, 1981, p. 429.
8. Clesceri, L.S.A., Greenberg, E. and Eaton, A.D., "Standard Methods for the Examination of Wastes and Waste Water", American Public Health Association, Washington, 1998, 3-55.
9. Skoog, A. L. and Leary, J.J., "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing , USA,1992.

10. Leite, F., "Validação em Análise Química", Editora Átomo, Campinas, 3ª ed., 1998.
11. Pearce, C.A., "Silicon Chemistry and Applications", The Chemical Society, London, 1972.
12. Bergna, H. E., "The Colloid Chemistry of Silica", American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
13. Fyfe, C. A., Gobbi, Gian, C. and Kennedy, G.J., "Quantitatively reliable silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of surfaces and surface-immobilized species at high field using a conventional high-resolution spectrometer", *J. Phys. Chem.*, **89**, 1985, 277-281.
14. Sindorf, D.W. and Maciel, G.E., "Solid-state NMR studies of reactions of silica surfaces with polyfunctional chlorimethylsilanes and ethoxymethylsilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1983, 3767-3776.
15. Peri, J.B. and Hensley, A.L., "The surface structure of Silica Gel", *J. Phys. Chem.*, **72**, 1968, 2926-2933.
16. Lopez, A.M., Camean, A. and Repetto, M., "Preconcentration of heavy metals in urine using chelating ion exchange resin and quantification by ICP-AES", *At. Spectrosc.*, **17**(2), 1996, 83-87.
17. Taher, M.A., Puri, S., Bansal, R.K. and Puri, B.K., "Derivative spectrophotometric determination of iridium after preconcentration of its 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex on microcrystalline naphthalene", *Talanta*, **45**, 1997, 411-416.

18. Nagata, N., Kubota, L.T., Bueno, M.I.M.S. and Zamora, P.G.P., "Adsorption Parameters of Cd(II), Pb(II) and Hg(II) on Zirconium(IV) Phosphate Chemically Grafted onto Silica Gel Surface", *J. Coll. Interf. Sci.*, **200**, 1998, 121 –125.
19. Porta, V., Sarzanini, C., Abollino, O., Mentasti, E. and Carlini, E., "Preconcentration and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Metal Ions On-Line Chelating Ion Exchange", *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1992, 19-22.
20. Garg, B.S., Sharma, R.K., Bist, J.S., Bhojak, N. and Mittal, S., "Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanilin-immobilized silica gel", *Talanta*, **48**, 1999, 49-55.
21. Ferreira, S.L.C., Ferreira, J.R., Dantas, A.F., Lemos, V.A., Araújo, M.L. and Costa, A.C.S., "Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite", *Talanta*, **50**, 2000, 1253-1259.
22. Karthikeyan S, Rao, T.P. and Iyer C.S.P., "Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry", *Talanta*, **49**, 1999, 523-530.
23. Lessi, P., Dias Filho, N.L., Moreira, J.C. and Campos, J.T.S., "Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiazole", *Anal. Chim. Acta*, **327**, 1996, 183-190.
24. Dias Filho, N.L., Yoshitaka, G., Polito, W.L., Moreira, J.C. and Ehirim, E.O., "Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole", *Talanta*, **42**, 1995, 1625-1630.

25. Zaporozhets, O., Petruniok, N., Bessarabova, O. and Sukhan, V., "Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol", *Talanta*, **49**, 1999, 899-906.
26. Hosten, E. and Welz, B., "Evaluation of immobilized macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **392**, 1999, 55-65.
27. Belikov, K.N., Blank, A.B., Shevtsov, N.I., Nadzhafova, O.Y. and Tananaiko, M.M., "X-ray fluorescence determination of mobile forms of Cu, Zn and Co in soils with preconcentration on silica gel modified by didecylaminoethyl- β -tridecylammonium iodide", *Anal. Chim. Acta*, **383**, 1999, 277-281.
28. Fang, Z.L., Guo, T. Z. and Welz, B., "Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction", *Talanta*, **38**, 1991, 613-619.
29. Dai, B.J. and Huang, H.J., "Determination of trace-elements in sea-water by flow-injection anodic-stripping voltammetry preceded by immobilized quinolin-8-ol silica-gel preconcentration", *Anal. Chim. Acta*, **248**, 1992, 245-252.
30. Liu, Z.S. and Huang, S.D., "Determination of copper and cadmium in sea-water by preconcentration and electrothermal atomic-absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **267**, 1992, 31-37.
31. Sperling, M., Yin, X. F. and Welz, B., "Determination of ultra-trace concentration of elements by means of on-line solid sorbent extraction graphite-furnace atomic-absorption spectrometry", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 1992, 754-755.

32. Xu, S. K., Sperling, M and Welz, B., "Flame atomic-absorption spectrometric determination of cadmium and copper in biological reference materials using on-line sorbent extraction preconcentration", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **344**, 1992, 535-540.
33. Comber, S, "Determination of dissolved copper, nickel and cadmium in natural waters by high-performance liquid-chromatography", *Analyst*, **118**, 1993, 505-509.
34. Akatsuka, K., MacLaren, J.W. and Berman S.S., "Determination of 7 trace-elements in environmental water samples with on-line preconcentration", *Bunseki Kagaku*, **42**, 1993, 423-428 (Abstract).
35. Ma, R.L, VanMol W. and Adams, F., "Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples – an evaluation of flow-injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **285**, 1994, 33-43.
36. Ramelow, G.J, Liu, L., Himel ,C., Fralick, D., Zhao, Y. and Tong, C., "The analysis of dissolved metals in natural waters after preconcentration on biosorbents of immobilized lichen and seaweed biomass in silica", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **53**, 1993, 219-232.
37. Rodriguez, D, Fernandez, P., Perezconde, C., Gutierrez, A. and Camara, C., "Determination of lead in natural-waters using flow-injection with on-line preconcentration and flame AAS detection", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**, 1994, 442-446.

38. Liu, Z.S and Huang, S.D., "Determination of lead in sea-water with a graphite-furnace atomic-absorption spectrometer and an improved automatic on-line preconcentration system", *Spectrochim.Acta Part B*, **50**, 1995, 197-203.
39. RioSegade, S., PerezCid, B. and Bendicho, C., "Preconcentration of lead, cadmium and zinc on silica-gel loaded with diethyldithiocarbamate prior to their determination by flame-atomic absorption spectrometry", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 1995, 798-799.
40. Ponce, L.C, Zamora, P.P. and Bueno, M.I.M.S., "Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of lead after liquid-solid extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on silica", *Química Nova*, **19**, 1996, 30-32.
41. Ma, R.L. and Adams, F., "Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **317**, 1995, 245-222.
42. Ma, R.L., VanMol, W. and Adams, F., "Determination of Cd, Cu and Pb in estuarine water and fertilizers by graphite furnace AAS with flow injection sorbent extraction", *At. Spectrosc.*, **17**, 1996, 176-181.
43. Bortoli, A., Gerotto, M., Marchiori, M., Mariconti, F., Palonta, M. and Troncon, A., "Determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn by inductively coupled plasma mass spectroscopy or flame atomic absorption spectrometry after on-line preconcentration and solvent extraction by flow injection system", *Microchem. J.*, **54**, 1996, 402-411.
44. PerezCid, B., RioSegade, S. and Bendicho, C., "Determination of copper in mineral waters from Galicia, Spain, by flame atomic absorption spectrometry

using preconcentration with diethyldithiocarbamate loaded on silica gel", *Microchem. J.*, **55**, 1997, 319-325.

45. Kartikeyan, S., Vijayalekshmy, B., Chandramouleeswaran, S., Rao, T.P. and Iyer, C.S.P., "Flow injection on-line preconcentration and flame AAS determination of copper, cadmium and lead in marine sediment samples", *Anal. Lett.*, **30**, 1997, 1037-1050.
46. Bolshoi, D.V., Topilova, Z.M., Rusakova, N.V. and Meshkova, S.B., "Luminescence determination of lead in natural waters", *J. Anal. Chem.*, **52**, 1997, 344-348.
47. Pu, Q.S., Sun, Q.Y., Hu, Z. and Su, Z.X., "Application of 2-mercaptobenzothiazole modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination", *Analyst*, **123**, 1998, 239-243.
48. Pozebon, D., Dressler, V.L., Curtius, A.J., "Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium(IV) in sea-water by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation", *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1998, 363-369.
49. Yin, X.F., Frech, W., Hoffmann, E., Ludke, C. and Skole, J., "Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration and liquid chromatographic separation", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 1998, 761-766.
50. Kasahara, I., Terashima, M., Mukaiyama, T. and Taguchi, S., "Synthesis of silica-gel immobilized xanthurenic acid and its application to the preconcentration/determination of trace metals in natural water samples", *Bunseki Kagaku*, **47**, 1998, 1061-1067 (Abstract).

51. Su, P.G. and Huang, S.D., "Use of 4-(2-pyridylazo)resorcinol or 2-(2-pyridylazo)5-dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in seawater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction", *Anal. Chim. Acta*, **376**, 1998, 305-311.
52. Sella, S.M., Avila, A.K. and Campos, R.C., "The determination of Cd, Cu and Pb in potable water and plant material by flame-AAS after on-line preconcentration of DDTP-NH₄ metal complexes on a C18 column", *Anal. Lett.*, **32**, 1999, 2091-2104.
53. Bruhn, C.G., Vilches, C. and Cid, H.J., "Optimization of flame atomic absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction of cadmium and lead in biological materials", *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **44**, 1999, 321-335.
54. Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Sharghi, H. and Naeimi, H. "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", *Anal. Chim. Acta*, **408**, 2000, 271-277.
55. Mahmoud, M.E., Osman, M.M. and Amer, M.E., "Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases", *Anal. Chim. Acta*, **415**, 2000, 33-40.
56. Lui, P., Pu, Q.S., Hu, Z.D. and Su, Z.X., "On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination", *Analyst*, **125**, 2000, 1205-1209.
57. Neto, J.A.G., Montes, R. and Cardoso, A.A., "Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction", *Talanta*, **50**, 1999, 959-966.

58. Ma, W.X., Liu, F., Li, K.A., Chen, W., Tong, S.Y., "Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel", *Anal. Chim. Acta*, **416**, 2000. 191-196.
59. Quináia, S.P., Silva, J.B. Rollemberg, M.C.E. and Curtius, A.J., "Preconcentration of lead complexed with o,o-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer", *Talanta*, **54**, 2001, 687-696.
60. Shamsipur, M., Avanes, A., Rofouei, M.K., Sharghi, H. and Aghapour, G., "Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5-12-quinone and flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, **54**, 2001, 863-869.
61. Prado, A.G.S. and Airoidi, C., "Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Anal. Chim. Acta*, **432**, 2001, 201-211.
62. Jal, P.K., Dutta, R.K., Sudarshan, M., Saha, A., Bhattacharyya, S.N., Chintalapudi, S.N. and Mishra, B.K., "Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis", *Talanta*, **55**, 2001, 233-240.
63. Budziak, D., Silva, E.L., Campos, S.D. and Carasek, E., 11º Encontro Nacional de Química Analítica, Livro de Resumos, PC04, Campinas, SP, 2001.

64. Santos, A.S., "Estudo do Comportamento de Adsorção de alguns Amino Ácidos, utilizando-se Sílica Gel Modificada", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1999.
65. Kubota, L.T., Gambero, A., Santos, A.S. and Granjeiro, J.M., "Study of Adsorption of Some Amino Acids by Silica Chemically Modified with Aminobenzenesulfonic and Phosphate Groups", *J. Coll. Interf. Sci.*, **183**, 1996, 453 –457.
66. Morosanova, E., Velikorodny, A. and Zolotov, Y., "New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 1998, 305-308.
67. Roman, L., Florean, E., Sandulescu, R. and Mirel, S., "Preconcentration of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Hg(II) with 2-mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole impregnated on silica gel", *J Pharm Biom Anal*, , **14**, 1996, 1003-1006.
68. Ji, H., Liao, Z., Sun, J. and Jiang, Z., "Study and application of a method for the determination of metallic elements by ICP-AES with preconcentration on an active carbon-silica gel microcolumn in a FI system", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 1998, 721-723.
69. Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", Macgraw-Hill Book Company, NY, 12th ed., 1979.
70. Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar", Editora Edgard Blücher LTDA, 3ª Edição, São Paulo, 2001.

71. Baccan, N., Aleixo, L.M., Stein, E. e Godinho, O.E.S. "Introdução a Semimicroanálise Qualitativa", Editora da UNICAMP, 3ª Edição, Campinas, 1990.
72. Vogel, A., "Análise Inorgânica Quantitativa", Editora Guanabara Dois S.A., 4ª Edição, Rio de Janeiro, 1981
73. Grignard, V., Dupont, G. and Locquin, R., "Traité de Chimie Organique", Masson et C^{ie} Éditeurs, Paris, 1950, p.1377.
74. Charlot, G, "Chimie Analytique Quantitative II", Masson et C^{ie}, Éditeurs, Paris, 1974.

APÊNDICE A

CHUMBO		COBRE	
Efeito	Resultado	Efeito	Resultado
A: Fe	2,075	A: Fe	4,0625
BD	1,500	F: Mn	3,6875
BC	1,375	C: Co	3,3125
CD	1,250	BE	3,1875
E: Zn	1,000	BD	2,8125
DF	0,750	D: Ni	2,4375
CF	0,625	E: Zn	2,1875
EF	0,500	CF	2,0625
CE	0,500	CE	1,5825
B: Cd	0,375	BF	1,4375
C: Co	0,375	EF	1,4375
D: Ni	0,250	AC	1,4375
AE	0,250	DF	1,1875
BE	0,250	AE	1,0625
F: Mn	0,125	B: Cd	0,8125
AF	0,125	BC	0,5625
BF	0,125	DE	0,4375
AC	0,125	CD	0,3125
AB	0,125	AB	0,1875
DE	0,125	AD	0,0625
AD	0,000	AF	0,0625