

DETERMINAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE COBRE EM ÁGUAS NATURAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA USANDO UM SISTEMA SIA COM UMA COLUNA DE POLI(ETILENIMINA)**Rui Cerdeira de Campos Costa e Alberto da Nova Araújo***

CEQUP/Dep. Química-Física, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Rua Aníbal Cunha, 164, 4050 Porto, Portugal

Recebido em 24/3/00; aceito em 21/3/01

DETERMINATION OF LOW LEVELS OF COPPER IN NATURAL WATERS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY USING A SIA SYSTEM WITH A POLY(ETHYLENIMINE) COLUMN. This paper describes a sequential injection analysis (SIA) set-up coupled to a flame atomic absorption spectrometer (FAAS) to accomplish the determination of low concentrations of copper in drinking waters. Copper is first retained under neutral media in an on-line 29x1.6 mm column filled with poly(ethylenimine) immobilised on silica gel. The retained analyte is then eluted by flowing through the column 250 μ L of a nitric acid solution. The selection of 3.85 ml of sample enabled to obtain a detection limit of 0.27 μ g/L and a sampling rate of about 24 samples/h. There was a good agreement between the results of 12 samples furnished by the proposed procedure and by electrothermal atomic absorption spectrometry. Repeatability assessment gave a relative standard deviation of 1.3 % after ten replicate analysis of a sample containing about 70 μ g/L in copper.

Keywords: SIA/FAAS; copper; poly(ethylenimine).

INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) é, quando comparada à colorimetria, uma técnica instrumental relativamente dispendiosa embora apresente melhor selectividade e robustez na análise elementar. É por isso mesmo uma das técnicas mais utilizadas na determinação de espécies metálicas na generalidade das matrizes.

A tendência atual para diminuir os teores máximos admitidos por lei de certas espécies em matrizes para consumo humano, tem reduzido o número de situações em que se recorre à FAAS pois, frequentemente, os valores estão abaixo dos limites de detecção possíveis com a atomização por chama. O cobre, presente em amostras de água natural para consumo doméstico, é, precisamente, um dos metais que se enquadra nesta descrição. O desenvolvimento de procedimentos extrativos sejam eles em fase líquida ou sólida tem constituído uma alternativa eficaz para solucionar esta dificuldade. Não obstante, é sabido que a execução manual de tais procedimentos pode ocasionar contaminação das soluções e a obtenção de resultados errôneos ou pouco reproduzíveis. No sentido de tornar mais simples a implementação destas metodologias, tem-se recorrido aos sistemas de fluxo contínuo, principalmente os baseados na técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)^{1,2,3}. Dos diversos procedimentos extrativos conhecidos, a maioria dos autores tem mostrado maior preferência pelos procedimentos de extração em fase sólida, fundamentalmente pela simplicidade com que as resinas são acondicionadas em coluna, pela maior simplicidade dos sistemas e pelo carácter menos poluente dos procedimentos¹. Embora se tenham experimentado diversos tipos de resinas¹, as resinas quelantes^{4,5} e as de troca iônica^{6,7} têm sido as mais utilizadas, pois contribuem para o aumento da selectividade da determinação.

Atendendo à selectividade da FAAS pode-se, alternativamente, recorrer ao emprego de materiais mais económicos na retenção das espécies a determinar. Dando sequência a um trabalho que se vêm efetuando no sentido de rentabilizar o emprego de materiais poliméricos de baixo custo na retenção de metais

pesados⁸, apresenta-se neste trabalho o estudo do desempenho da poli(etilenimina) imobilizada em partículas de sílica gel na pré-concentração de cobre. Com base nos resultados obtidos, desenvolveu-se um procedimento analítico automático visando o controlo daquele metal em águas naturais para consumo doméstico. Para o efeito, desenvolveu-se um sistema baseado na técnica de Análise por Injeção Sequencial (SIA)⁹ com detecção por FAAS (SIA/FAAS), devido à simplicidade com que a técnica SIA permite condicionar a amostra para a etapa de retenção, bem como o conhecimento exato dos volumes que estão envolvidos nas diferentes fases do procedimento analítico.

PARTE EXPERIMENTAL**Soluções e reagentes**

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (condutividade < 0,1 μ S/cm) e reagentes *pro analysi*.

As soluções analíticas contendo cobre foram preparadas a partir de uma solução comercial com 1000 \pm 2 mg/L em Cu (BDH, Spectrosol ref.14139) por diluição rigorosa com água desionizada.

Para a pré-concentração de cobre utilizaram-se colunas de acrílico com comprimento entre 13 e 33 mm e diâmetro interno de 1,6 e 2,9 mm, sendo o seu leito preenchido com uma suspensão aquosa de partículas de gel de sílica com dimensões entre 40 e 200 mesh, revestidas com poli(etilenimina) (PEI) (Aldrich, ref. 00920KZ). Para evitar a perda de partículas de resina para o sistema colocou-se nas extremidades das colunas filtro de polietileno com 35 μ m de diâmetro de poro (Mobitec).

Para ajustar o pH das amostras ao valor de 7 unidades no interior do sistema utilizou-se uma solução tampão de KH₂PO₄ na concentração 0,5 mol/L preparada a partir do sólido correspondente, cujo pH foi acertado a 7 com uma solução 2 mol/L de KOH.

Como eluente, utilizou-se uma solução de HNO₃ na concentração de 2 mol/L.

Equipamento

O sistema SIA utilizado é representado na Figura 1. Nele se pode visualizar a configuração básica já descrita¹⁰ e que consta

* e-mail: anaraujo@mail.ff.up.pt

de uma bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, um reator de armazenamento constituído por tubo de PTFE com 600 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno, uma válvula multiposição seletora de fluidos com oito portas da Valco Instruments (Houston, USA), modelo CheminerTM C15-3118E, um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama Pye Unicam SP9 e um registador Kipp & Zonen.

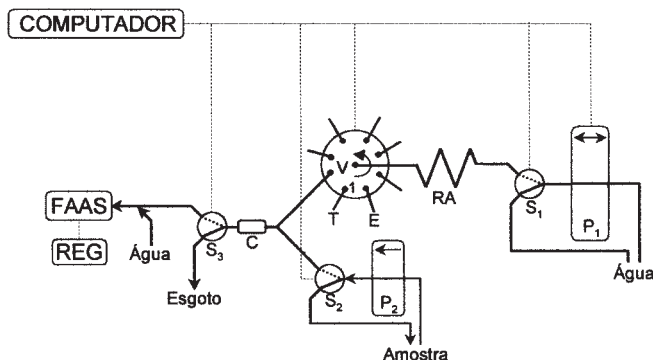


Figura 1. Representação esquemática do sistema SIA desenvolvido. P_1 , P_2 = bombas peristálticas; V = válvula multiposição seletora de fluidos; C = coluna contendo a PEI; RA = reator de armazenamento; S_1 , S_2 , S_3 = válvulas solenoides de três vias; T = solução de fosfato; E = solução de ácido nítrico (eluyente); $FAAS$ = espectrômetro de absorção atômica em chama; REG = registador.

Colocou-se entre o reator de armazenamento (RA) e a bomba peristáltica (P_1) uma válvula solenoide de três vias para reduzir a inércia dos fluidos no interior do sistema. Um dispositivo eléctrico disposto sob a cabeça rotativa da bomba, e consistindo numa barra de cobre com 10 cm de comprimento e dois pontos fixos ligados à terra e a uma entrada digital de interface electrónica Advantech PCL 711S permitia a activação da válvula meia revolução após o início de cada etapa.

O módulo de pré-concentração foi instalado na linha de transmissão do detector ($FAAS$), e consistia de uma bomba peristáltica da Ismatec, modelo SA Mini-S 840 equipada com um tubo de impulsão em PVC da Gilson com 1,14 mm de diâmetro interno e duas válvulas solenoides de três vias NR Research, modelo 161 T031.

Na Tabela 1 indicam-se as condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.

Para a realização do procedimento de comparação recorreu-se a um espectrômetro de absorção atômica, com atomização eletrotérmica, da marca Perkin Elmer, modelo ZL 4100.

Métodos

Na Tabela 2 indicam-se as condições seleccionadas para a determinação de cobre em amostras de água natural para consumo doméstico. Antes de se iniciar a realização das determinações, a coluna contendo a resina era lavada com cerca de

Tabela 1. Condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama.

λ	324,7 nm
Largura de fenda	0,5 nm
Intensidade da lâmpada	7 mA
Correcção de fundo	—
Tipo de chama	Ar/acetileno (Oxidante)
Medida de sinal	Altura de pico
Caudal de aspiração	5,7 mL/min

1 mL de solução 2 mol/L em HNO_3 , aspirada a partir da porta 4 e cerca de 2 mL de água desionizada utilizada como fluido transportador no sistema.

Para efetivar a determinação de Cu nas amostras ou nas soluções de calibração, com o módulo analítico proposto (Figura 1), procedia-se inicialmente à aspiração a partir da porta 1 da válvula multiposição, da solução tampão de fosfato para o reator de armazenamento (RA). Seguidamente, após selecção da porta 8, o sentido do escoamento no interior de RA era invertido e a válvula S_2 ativada de modo a promover a coalescência da amostra ou solução de calibração, propulsionada pela bomba P_2 , com a solução tampão, à entrada da coluna contendo a resina. Após a etapa de pré-concentração, a válvula S_2 era desativada permitindo a recirculação da amostra ou solução de calibração novamente para o recipiente que a continha, enquanto a bomba P_1 assegurava a propulsão de água através da coluna para o dreno com o objetivo de a limpar. Na etapa seguinte, o eluyente era aspirado a partir da porta 4 para RA e enviado de seguida, por ativação da válvula S_3 , através da coluna para o detector.

A avaliação comparativa da qualidade dos resultados obtidos com os sistema SIA foi efetuada recorrendo-se à espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica ($ETAAS$). As amostras eram previamente sujeitas a uma etapa de diluição com HNO_3 a 0,2% (m/v) de modo a que o seu teor se encontrasse dentro do intervalo de resposta linear da instrumentação usada ($<40 \mu\text{g/L}$)¹¹. O ciclo analítico consistia numa etapa de secagem dividida em duas partes, a primeira a 110 °C durante 21 s e a segunda a 130 °C durante 35 s. As etapas seguintes correspondiam, respectivamente à pirólise efetuada a 1200 °C durante 30 segundos e à atomização, efectuada a 1900 °C durante 5 s. Finalmente o tubo de grafite era condicionado para receber uma nova amostra à temperatura a 2400 °C durante 3 s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme referido na literatura, a poli(etilenimina) em fase homogénea é capaz de reter o $Cu(II)$ por um mecanismo de quelação com uma eficiência superior a 90% se o pH do meio for próximo da neutralidade¹². Assim, para estudar os valores de pH que garantiam as melhores condições de retenção de Cu no polímero, agora em fase sólida e operando em condições de fluxo, fez-se passar a 1,18 ml/min cerca de 1 mL de soluções com 0,50 mg/L em Cu através de uma coluna com 13 mm de

Tabela 2. Condições seleccionadas para a determinação de Cu em águas naturais.

Porta	Etapa	Direcção	Tempo (s)	Caudal (mL/min)	Volume (mL)
1	Tampão	Aspiração	23	3,0	1150
8	Pré-concentração	Tampão	1,0	1000	
8		Amostra	60		
8	H_2O	Propulsão	3,85	3850	
2	HNO_3	Propulsão	20	3,0	1000
8	Eluição	Aspiração	5	3,0	250
8		Propulsão	40	4,0	2667

comprimento e 1,6 mm de diâmetro interno empacotada com 15,7 mg de PEI. Os valores de pH das soluções de cobre variaram entre 2 e 13 unidades por adição de volumes apropriados de solução de HNO₃ ou KOH 0,1 mol/L. O cobre retido era eluído com cerca de 1,66 mL de HNO₃ 2 mol/L, fluindo para o detector através da coluna ao caudal aproximado de 4 mL/min. Os resultados obtidos, conforme mostra o gráfico da Figura 2, demonstraram que a retenção de Cu aumentava com o aumento do pH exibindo um máximo de retenção a pH 7, seguidamente decrescia para aumentar novamente a partir de pH 9 atingindo novamente um máximo para valores de pH superiores a 12 unidades, neste último caso, provavelmente, devido à retenção do precipitado de Cu(OH)₂. A realização deste ensaio com uma solução de calibração cujo pH tinha sido ajustado a 7 unidades com uma solução tampão de KH₂PO₄ a pH 7 na concentração de 0,05 mol/L, permitiu duplicar a eficiência do processo de retenção de cobre na resina.

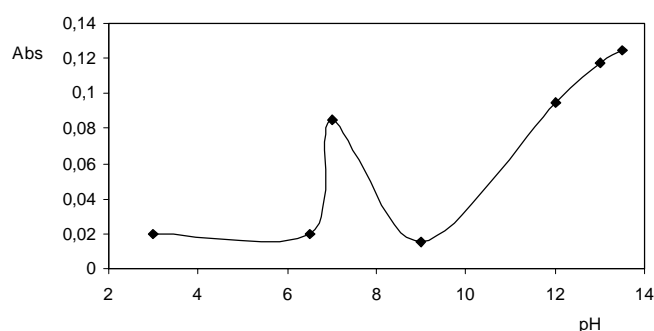


Figura 2. Influência do pH sobre a eficiência de retenção de uma solução de calibração com 0,50 mg/L em cobre.

A seguir, procedeu-se ao estudo da influência do caudal sobre a eficiência de pré-concentração de cobre na resina no intervalo entre 1,18 e 5,22 mL/min. Observou-se, conforme se pode constatar pela Figura 3, uma redução progressiva da intensidade do sinal analítico com o aumento do caudal de pré-concentração, enquanto a eficiência de concentração (EC), definida como o produto do fator de enriquecimento (FE) pelo ritmo de amostragem¹, aumentava no mesmo intervalo. Fixouse o caudal em 3,85 mL/min como o melhor compromisso entre sensibilidade e ritmo de amostragem.

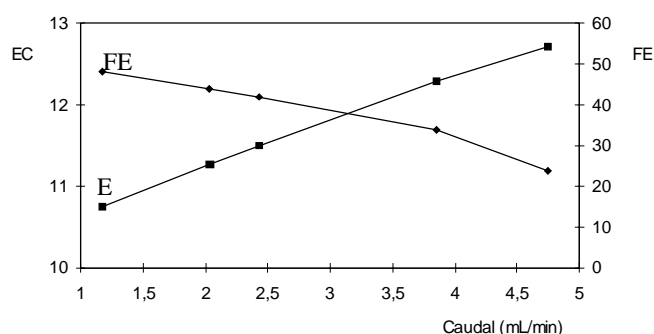


Figura 3. Influência do caudal de pré-concentração de uma solução padrão com 0,50 mg/L em cobre sobre o fator de enriquecimento (FE) e a eficiência de concentração (EC).

De modo a rentabilizar a versatilidade que normalmente é permitida com as montagens baseadas na técnica SIA, procedeu-se à avaliação das condições de ajuste de pH no interior do sistema, por adição de uma solução tampão, mais adequada a uma máxima retenção de cobre no polímero, tendo sempre

presente o não comprometimento da eficiência de retenção por aumento do caudal através da coluna durante a etapa de pré-concentração. Nesse sentido, preparou-se uma solução de hidrogenofosfato 0,5 mol/L a pH 7 e pré-concentrou-se cerca de 3,85 mL de uma solução 0,1 mg/L em cobre ao caudal de 3,85 mL/min à qual era adicionada a solução tampão a caudais variando entre 0,1 e 2 mL/min. Deste ensaio constatou-se que apenas com a adoção de um caudal próximo de 1 mL/min era possível a obtenção de sinais analíticos com amplitude idêntica à obtida com as soluções de cobre preparadas em solução de hidrogenofosfato 0,05 mol/L a pH 7.

Outro aspecto estudado foi a quantidade de resina usada nos ensaios. Experimentaram-se, com as condições selecionadas nos estudos anteriores, colunas com um diâmetro interno de 1,6 mm e comprimento de 13 (15,7 mg de PEI), 23 (27,7 mg) e 29 mm (34,98 mg), e colunas com 2,9 mm de diâmetro interno e comprimento de 20 (79,26 mg), 26 (103 mg) e 33 mm (130,8 mg). Observou-se, para os dois calibres em estudo, que a amplitude de sinal analítico aumentava com o comprimento das colunas. No caso das colunas de maior calibre, o sinal atingia um máximo para a de comprimento intermediário, sendo o seu valor idêntico ao obtido com a maior coluna de menor calibre (Figura 4). Com base nestes resultados selecionou-se a coluna que necessitava de uma menor quantidade de resina, isto é, a de 29 mm de comprimento e 1,6 mm de diâmetro interno.

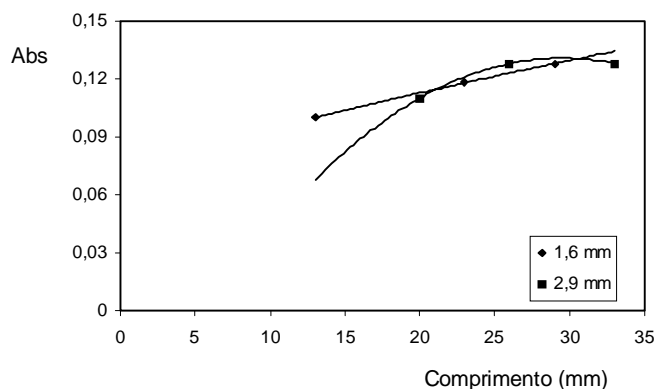


Figura 4. Influência das dimensões da coluna sobre a amplitude do sinal analítico de uma solução padrão com 0,10 mg/L em cobre.

Relativamente à concentração do eluente, constatou-se que, para o caudal de eluição compatível com as condições de máxima sensibilidade da EAA-chama, 4 mL/min no presente, a máxima amplitude de sinal analítico apenas ocorria quando se utilizavam soluções de HNO₃ com concentração superior a 2 mol/L e um volume mínimo de aproximadamente 170 µL (Figura 5). Por uma questão de segurança usou-se um volume de cerca de 250 µL.

Tal como acontece com qualquer resina quelante, a PEI apesar de apresentar grande afinidade para o cobre, também consegue reter outros metais que habitualmente estão presentes em amostras de água natural para consumo doméstico. Assim sendo, procedeu-se à avaliação da tolerância da resina a outras espécies metálicas, nomeadamente Ca, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cd, Pb, Cr, Fe(II) e Fe(III), através da pré-concentração de cerca de 4 mL de soluções de calibração com 0,1 mg/L em cobre e interferente em diferente concentração. Após a realização de diversos estudos, verificou-se que a amplitude do sinal analítico não sofria redução para concentrações da ordem de 200 mg/L em Ca, 50 mg/L em Mg e concentrações inferiores a 2 mg/L em Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cd, Pb, Cr, Fe(II) e Fe(III).

A capacidade de ruptura do polímero, definida como a quantidade máxima da espécie a determinar por unidade de massa do polímero¹³, foi determinada quer em modo discreto quer

em fluxo, tendo-se obtido, respectivamente, os valores de 43,4 e 10,4 mg/g do polímero. Por fim, determinou-se o volume de amostra necessário para a determinação de teores de cobre em amostras de água natural (50 µg/L). Sabendo que o intervalo de linearidade da FAAS em condições discretas estende-se até 4 mg/L e que para obter uma curva de calibração linear até, por exemplo, 150 µg/L (intervalo onde se situam os teores de cobre das águas naturais) seria necessário um fator de enriquecimento de pelo menos 20 vezes. Conforme se pode observar pelo gráfico da Figura 6, um volume de 4 mL permite obter um fator de enriquecimento próximo de 20 vezes e um limite de cerca de 0,27 µg/L ao ritmo de 24 amostras/h.

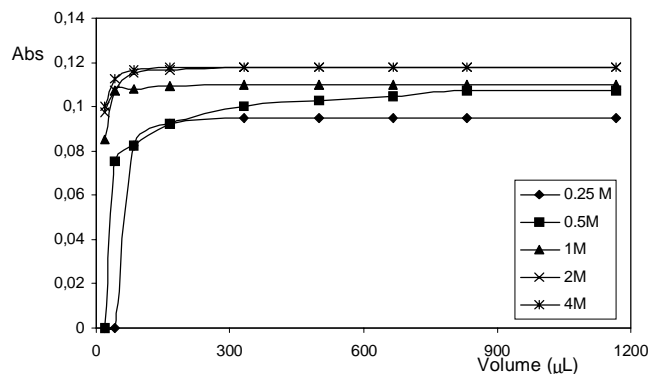


Figura 5. Influência do volume e concentração de eluente (ácido nítrico) sobre a amplitude do sinal analítico de uma solução padrão com 0,10 mg/L.

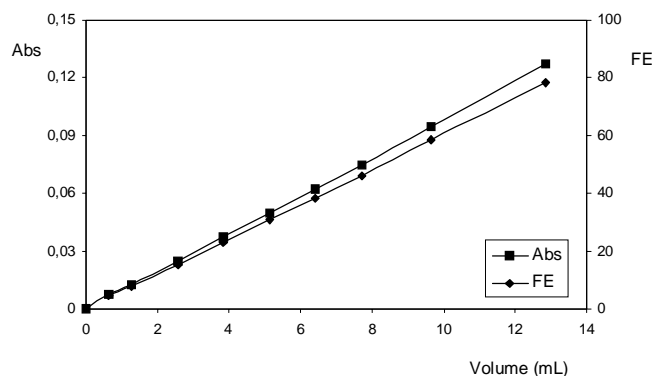


Figura 6. Influência do volume pré-concentrado de uma solução padrão com 0,025 mg/L em cobre, sobre a amplitude do sinal analítico (Abs) e o fator de enriquecimento (FE).

Aplicação à análise de amostras de água natural

Para avaliar a qualidade dos resultados fornecidos com a montagem proposta, procedeu-se com as condições indicadas na tabela 1, à análise de 12 amostras de água natural de bebida (tabela 2), cujas concentrações foram igualmente determinadas por ETAAS. Os pares de resultados obtidos com as duas metodologias permitiu estabelecer a relação $[SIA]_{\mu\text{g/L}} = 1,00 (\pm 0,04) * [ETAAS]_{\mu\text{g/L}} - 0,16 (\pm 3,31)$, com desvios relativos inferiores a 5% (tabela 3). Após a aplicação do teste de t-student emparelhado para um nível de confiança de 95%, constatou-se, igualmente, não existirem diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos com as duas metodologias.

A precisão da metodologia proposta foi avaliada realizando-se

Tabela 3. Resultados (µg/L) obtidos na determinação de Cu em águas naturais.

Amostra	ETAAS	SIA/FAAS	Desvio Relativo(%)
1	66 ± 2	66 ± 1	0
2	24,3 ± 0,7	23,2 ± 0,3	-4,5
3	74 ± 2	74,5 ± 0,4	0,7
4	133,4 ± 0,2	131 ± 1	-1,8
5	122 ± 1	126 ± 1	3,3
6	29,7 ± 0,3	28,6 ± 0,1	-3,7
7	12,6 ± 0,3	12,7 ± 0,2	0,8
8	59,9 ± 0,2	61 ± 1	1,8
9	98 ± 2	94 ± 2	-4,1
10	99,0 ± 0,2	102 ± 1	3,0
11	146 ± 1	143 ± 2	-2,0
12	46,4 ± 1,2	47 ± 1	1,3

O desvio padrão foi obtido a partir de três determinações consecutivas.

dez determinações consecutivas sobre uma amostra cujo teor em cobre era de $71 \pm 1 \mu\text{g/L}$ tendo-se obtido um desvio padrão relativo de 1,3 %.

A grande afinidade da PEI para o cobre, aliada à grande sensibilidade que a FAAS apresenta comparativamente a outros elementos metálicos, constitui uma combinação que se traduz em ganhos econômicos e de ritmo de amostragem quando comparada com a ETAAS na determinação de teores de Cu em amostras de água natural para consumo doméstico.

AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio financeiro prestado através do contrato Praxis/P/AGR/10184/1998, e pela Bolsa de Doutoramento (Praxis XXI/BD/9544/96) concedida a um de nós (Rui C.C. Costa).

REFERÊNCIAS

- Fang, Z.; *Flow Injection Separation and Preconcentration*; VCH Publishers; New York, 1993.
- Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D.; *Automatic Methods of Analysis*; Elsevier; Amsterdam, 1988.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*, 2nd Edition; John Wiley & Sons; New York, 1989.
- Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Analyst* **1983**, *108*, 905.
- Miranda, C. E. S.; Reis, B. F.; Baccan; N.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 623.
- Burguera, J. L.; Burguera, M.; Carrero, P.; Marcano, J.; Rivas, C.; e Brunetto, M. R.; *J. Autom. Chem.* **1995**, *17*, 25.
- Zagatto, E. A. G.; Brienza, S. M. B.; Arruda, A. Z.; Jacintho, A. O.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 130.
- Araújo, A. N.; Costa, R. C. C.; Lima, J. L. F. C.; *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 991.
- Ruzicka, J.; Marshall, G. D.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *237*, 329.
- Araújo, A. N.; Costa, R. C. C.; Lima, J. L. F. C.; Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *358*, 111.
- Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition; American Public Health Association; Maryland, 1995.
- Geckeler, K.; Bayer, E.; Shkinev, V. M.; e Spivakov, B. Ya.; *Fresenius' Z Anal. Chem.* 1989, **333**, 763
- Helfferich, F.; *Ion Exchange*; McGraw-Hill; New York, 1962.