

Otimização multivariada e aplicação do sorvente $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ para determinação em linha de Ni(II) em matriz aquosa

J. N. Bianchin, R. Mior, E. Martendal, J. S. Carletto e E. Carasek.
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina,
Florianópolis 88040900, SC, Brazil
ecarasek@hotmail.com

Resumo: Neste estudo foi desenvolvido uma metodologia para determinação de Ni(II) em amostras de água usando a extração em fase sólida (SPE) em um sistema por injeção em fluxo (FI) e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS). O adsorvente utilizado para a extração e pré-concentração do Ni(II) foi a sílica gel modificada com óxido de nióbio(V). Variáveis químicas e de fluxo do sistema em linha foram otimizadas usando planejamento fatorial completo ($N = 2^k + 3$). As condições iniciais do sistema FI-F AAS foram volume de amostra de 10 mL e concentração de Ni(II) de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. O tampão Sørensen foi selecionado neste estudo. A resposta analítica utilizada foi absorvância integrada. Após a otimização foram obtidos os parâmetros analíticos de mérito: faixa linear de trabalho estudada de $5\text{-}100 \mu\text{g L}^{-1}$; $R = 0.9999$; $\text{RSD} = 1,5\%$ ($35 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 7$); limite de detecção de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$; limite de quantificação de $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e fator de enriquecimento de 92,25. Foram analisadas amostras de água do rio Araranguá e a da rede de abastecimento da cidade de Florianópolis, ambas do estado de Santa Catarina. As duas amostras não apresentaram concentração de níquel acima do limite de detecção e após fortificação das mesmas os valores de recuperação foram na faixa de 100,2 a 103,8%.

Palavras-chave: F AAS; Análise por injeção em fluxo; $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$; Níquel.

Introdução

O níquel é um elemento natural muito abundante no meio ambiente e pode ser combinado com outros metais, tais como ferro, cobre, cromo e zinco, para formar ligas [1]. A importância da determinação de íons de elementos de transição, tais como Ni(II), em amostras ambientais, é bastante enfatizada devido a sérios riscos que esses elementos causam ao sistema biológico. As principais fontes de Ni(II) em sistemas aquáticos são provenientes da dissolução das rochas e solos, ciclos biológicos, e especialmente de processos industriais [2]. Sabe-se que a inalação de compostos que

contém Ni(II) podem trazer sérios danos à saúde, incluindo o câncer do sistema respiratório [1]. Além disso, o desgaste de jóias feitas de ligas de níquel tais como anéis, correntes e braceletes, pode ocasionar em algumas pessoas uma doença de pele, conhecida como níquel-eczema [1].

Esses metais encontram-se, em geral, em concentrações-traço e por isso é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem suas determinações quantitativas de acordo com os crescentes níveis de exigência das organizações governamentais.

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) é uma das técnicas mais uti-

lizadas para a determinação de vários elementos metálicos e semimetálicos em diferentes tipos de amostras, com boa precisão e exatidão [3]. Apesar disso, existem muitas dificuldades para a determinação de traços de metais em amostras ambientais devido à baixa concentração do analito e/ou efeitos de matriz. Sendo assim, etapas de separação e pré-concentração podem ser necessárias para a viabilização da análise. O isolamento e o enriquecimento do analito pode oferecer vantagens como minimização dos efeitos de matriz e abaixamento do limite de detecção, permitindo a aplicação de uma instrumentação simples e de menor custo de aquisição e manutenção para a quantificação do analito, além de facilitar a automação das análises [4].

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica muito empregada para a extração de analitos presentes em matrizes complexas. A SPE emprega cartuchos recheados com sorventes e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna [5]. A fácil adaptação de mini-colunas para pré-concentração em sistema em fluxo, o uso de pequenas quantidades de eluente e a disponibilidade de vários sorventes são vantagens importantes desta técnica [6].

A sílica gel tem sido muito usada como suporte para a imobilização de uma grande variedade de moléculas, organo ou inorganofuncionais, obtendo-se materiais para diferentes aplicações, tais como empacotamento para coluna cromatográfica, suporte para catálise homogênea, matriz para imobilização de enzimas e adsorvente de íons em solução [6]. Existe um grande número de publicações que discutem as propriedades de adsorção e aplicações para sílica modificada com óxidos metálicos [2], podendo-se tomar como exemplo o óxido de nióbio(V) ancorado sobre sílica gel. Este material apresenta algumas características como: grande capacidade de troca iônica, estabilidade operacional, resistência elevada à solubilização em diversos solventes, mantendo suas propriedades de troca iônica após um grande número de extrações, sem perder suas características. Esta capacidade de troca iônica está atribuída aos sítios ácidos de Lewis e a reação envolvendo um ou vários grupos hidroxilas dos sítios ácidos de Bronsted [7].

A análise por injeção em fluxo (FIA) é uma técnica onde se efetua a análise em série com operações de separação. No sistema FIA, uma solução amostra, em condições previamente otimizadas, é injetada no sistema geralmente com auxílio de uma bomba peristáltica. A espécie analítica presente na amostra, ao passar pela mini-coluna, é extraída pelos sítios ativos do material extrator e a quantidade de analito retido na coluna é proporcional à vazão da amostra e ao tempo de pré-concentração. O analito é extraído da mini-coluna com o auxílio de um eluente apropriado, onde a solução resultante contendo o analito é deslocada até um detector e o sinal analítico é monitorado [8].

Atualmente a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todos os campos da ciência, incluindo a química analítica, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida. Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema [9]. O planejamento para um experimento pode ser do tipo multivariado, em que todos os experimentos são feitos antes da análise dos resultados, e do tipo univariado, em que o resultado do experimento anterior determina as condições a serem usadas no experimento seguinte [10]. As principais desvantagens da análise univariada são o grande número de ensaios necessários para otimização e a falta de informações acerca das interações entre a variável em estudo e as demais variáveis que afetam o sistema. Técnicas envolvendo otimização multivariada estão sendo preferencialmente aplicadas em procedimentos analíticos por permitirem otimizar simultaneamente todas as variáveis com reduzido número de experimentos e ainda fornecerem dados acerca da interação entre as variáveis [10].

Entre estas técnicas, o planejamento fatorial completo é bastante empregado para avaliar a significância de variáveis [8]. O número de experimentos requeridos para isto é calculado como $N = 2^k$, onde k é o número de variáveis. Quando há apenas variáveis quantitativas podem-se usar pontos

centrais, neste caso três replicatas, resultando em $N = 2^k + 3$, garantindo melhor ajuste do erro estatístico. A matriz Doehlert é um planejamento uniforme proposto por Doehlert em 1970 e tem sido muito usado para otimização de duas variáveis, consistindo de um ponto central e seis pontos formando um hexágono, situado em um círculo [8].

Neste trabalho, o planejamento fatorial completo e matriz Doehlert foram usados para otimização das variáveis de um sistema de pré-concentração em linha com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) com o objetivo de aplicar o sorvente promissor de sílica gel modificada com óxido de nióbio (V) para determinação de Ni(II) em matrizes aquosas.

Material e métodos

Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Varian, Victória, Austrália), equipado com atomizador em chama, lâmpada de catodo oco de Ni(II) (Hitachi, HLA – 4S) e corretor de fundo (lâmpada de arco de Deutério) foi usado para a determinação de Ni(II). As leituras de absorvância foram realizadas conforme instruções do fabricante. Uma bomba peristáltica da Ismatec - IPC, provida de 8 canais e de tubos de Tygon®, foi usada para bombear todas as soluções nas etapas de pré-concentração e eluição.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Millipore® (Bedford, MA, USA) e todos os reagentes usados foram de grau analítico. A limpeza dos aparatos de laboratório foi feita com o uso de uma solução 2% (v/v) de Extran® Merck (Darmstadt, Alemanha) por imersão por 24 h, enxaguados com água destilada, então submersos durante 48 h em solução 20% (v/v) de ácido nítrico Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e banho de ultra-som por 1 h, a seguir foram enxaguados com água deionizada. Soluções de trabalho foram preparadas, diariamente, a partir de diluições adequadas de uma solução estoque (Merck) de Ni(II) 1008 mg L⁻¹.

Solução de ácido nítrico utilizada como eluente foi preparada pela diluição de ácido nítrico concentrado (Merck,) em água.

Sistema de pré-concentração em fluxo

A sílica modificada com óxido de nióbio (V) foi aplicada em um sistema de pré-concentração automatizado. O módulo de análise é composto de uma bomba peristáltica, quatro válvulas solenóides de três vias e uma mini-coluna de Teflon®, preenchida com 100 mg do material adsorvente, que foi acoplada ao espectrômetro de absorção atômica com chama, conforme mostra a Figura 1. A mini-coluna, com 55 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, foi preenchida em ambas extremidades com pequena quantidade de lã de vidro, para evitar perda da sílica modificada. A mini-coluna foi estável durante todos os experimentos. As quatro válvulas solenóides de três vias foram acionadas por um programa de computador escrito em Quick BASIC 4.5. As etapas de adsorção e dessorção dos analitos, no sistema de pré-concentração em linha, foram controladas por tempo.

O sistema de pré-concentração em linha foi otimizado pelo método multivariado, com a finalidade de determinar as condições químicas e de fluxo ótimas para o analito em estudo. Na etapa de adsorção do analito pelo material adsorvente contido na mini-coluna (Figura 1A), a válvula V₁ foi acionada, e as demais permaneceram desligadas. A solução de trabalho flui através da válvula V₁, mini-coluna e válvula V₂, respectivamente, sendo o efluente descartado. Neste estágio, ocorre a troca iônica na mini-coluna. Ao mesmo tempo o eluente, uma solução de HNO₃, é bombeado para o seu próprio frasco através da linha de retorno.

Na etapa de dessorção do analito ligado aos sítios ativos do material extrator (Figura 1B), a válvula V₁ foi desligada e as válvulas V₂, V₃ e V₄ foram acionadas pelo programa do computador. O eluente, uma solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹ percola pelas válvulas V₂, V₃ e mini-coluna, respectivamente. O eluato, que é o eluente mais o analito, ao passar pela válvula V₄, foi introduzido diretamente no sistema nebulizador-queimador do espectrômetro. O fluxo do eluente passou pela mini-coluna no sentido contrário ao fluxo da solução de trabalho. As leituras dos sinais analíti-

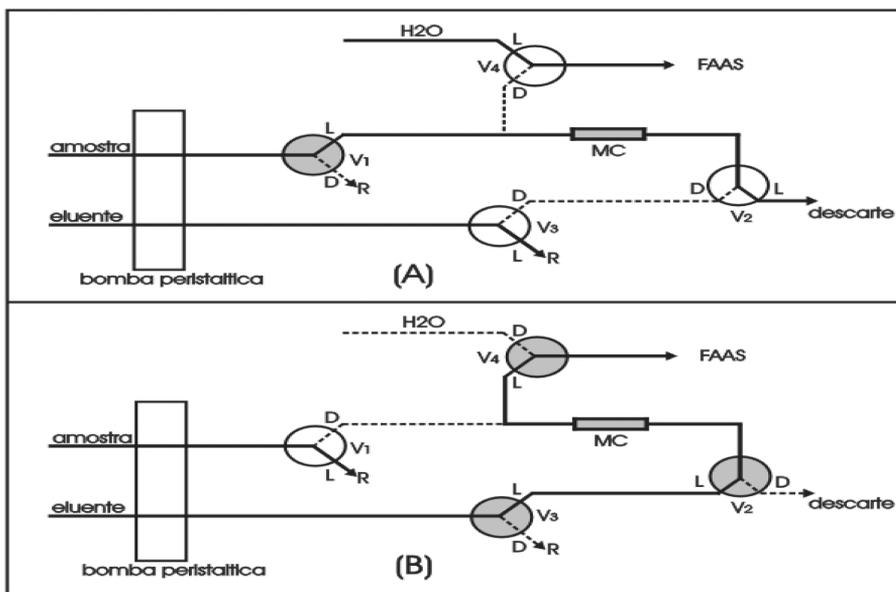


Figura 1. Diagrama do sistema de pré-concentração em linha utilizado neste estudo. (A) processo de adsorção e (B) processo de desorção. V: válvula, L: caminho livre, D: caminho para descarte, MC: mini-coluna contendo o adsorvente, R: retorno da amostra ou eluente, círculo achurado: válvula aberta e círculo branco: válvula fechada.

cos foram realizadas como área de pico. Como a linha de base aumentava com o decorrer do tempo, a leitura do branco do equipamento era realizada após a medição de cada replicata. Todas as análises foram feitas em duplicata.

Resultados e discussão

A otimização do sistema em linha foi feita pelo método multivariado usando planejamento fatorial completo ($N = 2^k + 3$, com $k = 4$, onde: $N =$ número de experimentos e $k =$ número de fatores). Foram otimizados quatro fatores: pH amostra, concentração do eluente (HNO_3), vazão da amostra e do eluente. Na Tabela 1 estão dispostos os níveis mínimos e máximos utilizados para realizar os experimentos.

A partir dos resultados obtidos e usando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística ($p = 0,05$) foi construído o gráfico de Pareto para determinar a influência dos fatores e suas interações no sistema. As condições iniciais do sistema FI-F AAS foram: volume de amostra a ser pré-concentrada de 10 mL, concentração de Ni(II) de 100

Tabela 1. Variáveis e níveis (fatores) usados no planejamento fatorial.

Variável	Mínimo (-)	Ponto Central	Máximo (+)
pH da amostra	5	6	7
Concentração do eluente (mol L^{-1})	0,5	1.25	2,0
vazão da amostra (mL min^{-1})	4	6.5	7
Vazão do eluente (mL min^{-1})	4	5	6

$\mu\text{g L}^{-1}$, sendo o tampão usado Sörensen $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e resposta analítica a absorvância integrada.

A Figura 2 ilustra o gráfico de Pareto, onde são observadas as variáveis e suas significâncias.

Como pode ser visto no Gráfico de Pareto os fatores concentração do eluente, pH, vazão do eluente e a interação entre eles são estatisticamente significantes. A vazão da amostra foi mantida constante, pois a mesma apresentou significância pequena frente às outras variáveis. Por possuir um sinal negativo, a melhor vazão encontra-se entre o ponto médio e o inferior, sendo então fixado o

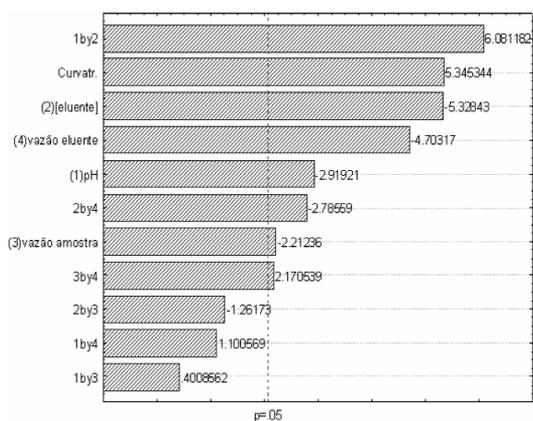


Figura 2. Gráfico de Pareto obtido no estudo de otimização das variáveis e sua significância no processo de pré-concentração de Ni(II) usando SPE com mini-coluna de sílica gel modificada com óxido de nióbio e detecção por F AAS.

ponto médio como vazão da mostra, visto que, de acordo com o gráfico de Pareto, uma vazão menor resultaria em pequeno ganho de sinal analítico em detrimento à frequência analítica.

Desta forma foram desenvolvidos dois planejamentos Doehlert envolvendo as variáveis pH e concentração do eluente (matriz Doehlert 1) e concentração do eluente com a vazão do eluente (matriz Doehlert 2) para obtenção dos valores ótimos de cada fator. Os 7 experimentos requeridos em cada matriz Doehlert foram feitos em duplicata e estão mostrados nas Tabelas 2 e 3.

Os resultados obtidos nas duas matrizes

Tabela 2. Níveis, variáveis (fatores) e sinais analíticos obtidos para a metodologia de superfície de resposta gerada pela matriz Doehlert (matriz 1) usando SPE com mini-coluna de sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) e detecção com F AAS.

Corrida	pH da amostra	Concentração do eluente (mol L ⁻¹)	Absorvância integrada
1	5	0,875	0,6635
2	5,25	0,5	0,6583
3	5,25	1,25	0,6572
4	5,5	0,875	0,7339
5	5,75	0,5	0,704
6	5,75	1,25	0,6855
7	6	0,875	0,7116

Tabela 3. Níveis, variáveis (fatores) e sinais analíticos obtidos para a metodologia de superfície de resposta gerada pela matriz Doehlert (matriz 2) usando SPE com mini-coluna de sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) e detecção com F AAS.

Corrida	pH da amostra (mol L ⁻¹)	Vazão do eluente (mL min ⁻¹)	Absorvância integrada
1	0,5	4,5	0,6606
2	0,69	4	0,7214
3	0,69	5	0,6638
4	0,88	4,5	0,6850
5	1,07	4	0,7265
6	1,07	5	0,6533
7	1,26	4,5	0,6561

doehlert foram tratados gerando superfícies resposta. O planejamento matriz doehlert 1 (pH x Concentração do eluente) demonstrou que as condições ótimas para um máximo de absorvância, a partir da superfície de resposta, foram pH 5,66 e concentração do eluente de 0,84 mol L⁻¹. A Figura 3 mostra a superfície resposta da matriz Doehlert 1 utilizada para otimização final do sistema FI-F AAS

O planejamento matriz Doehlert 2 (concentração do eluente versus vazão do eluente) demonstrou que as condições ótimas para um máximo de absorvância foram vazão de eluente de 3,8 mL min⁻¹ e concentração do eluente de 0,8 molL⁻¹. A Figura 4 mostra a superfície

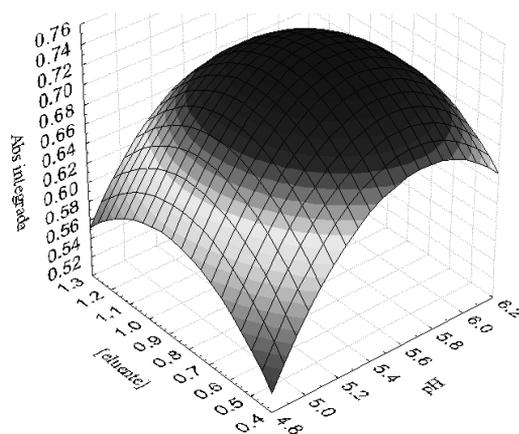


Figura 3. Superfície de resposta obtida da matriz Doehlert para a otimização do pH da amostra e concentração do eluente na determinação de Ni(II) em amostras aquosas por FI-F AAS.

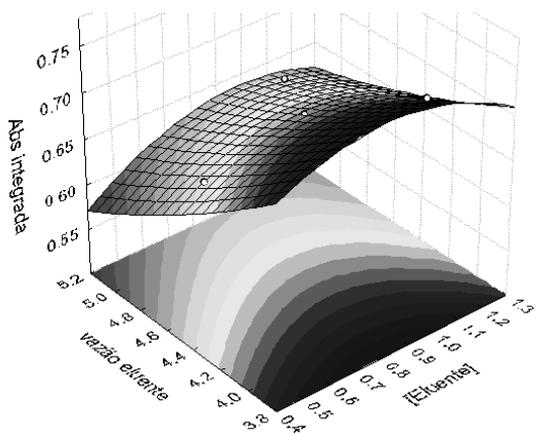


Figura 4. Superfície de resposta obtida a partir da matriz Doehlert para a otimização da concentração do eluente e vazão da amostra na determinação de Ni(II) em amostras aquosas por FI-F AAS.

resposta da matriz Doehlert 2 utilizada para otimização final do sistema FI-F AAS.

Os resultados de ambas as matrizes Doehlert são concordantes, pois foi obtido, na matriz Doehlert 1 (pH versus concentração do eluente) um sinal máximo da absorvância integrada de 0,72 e concentração do eluente 0,80 molL⁻¹, sendo que na matriz Doehlert 2 (concentração do eluente versus vazão do eluente) o sinal máximo de absorvância integrada foi de 0,74 e a concentração do eluente 0,85 mol L⁻¹.

A partir das variáveis otimizadas foram obtidos os parâmetros analíticos de mérito e os resultados estão dispostos da Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros analíticos de mérito para a determinação de Ni(II) utilizando a metodologia proposta.

Faixa linear*	5 – 100 µg L ⁻¹
Coefficiente de correlação (R)	0.9999
RSD (35,0 µg L ⁻¹ , n = 7)	1,5 %
Limite de detecção	0,8 µg L ⁻¹
Limite de quantificação	2,7 µg L ⁻¹
Factor de enriquecimento (FE)	92,25

*faixa linear estudada.

A metodologia de análise pode ser avaliada pela aplicação de testes de recuperação, que consiste em adicionar à amostra uma determinada quantidade do analito. A concentração final deve ser igual à soma da concentração medida do analito na amostra e da concentração adicionada. Assim, o valor recuperado de analito que foi adicionado é a diferença entre o valor medido antes e após a adição sendo este representado na forma de percentual do valor adicionado, e é geralmente aceitável recuperações entre 80% e 120%. O sistema em fluxo proposto foi utilizado para a determinação de Ni em amostras de água da rede de abastecimento (Florianópolis, SC) e de água do rio Araranguá (Araranguá, SC). Para verificar a exatidão do método, foram aplicados testes de recuperação, adicionando-se alíquotas para concentrações adicionais de Ni (II), respectivamente, 15,0 e 35,0 µg L⁻¹ em ambas as amostras. Neste trabalho a recuperações para águas da rede de abastecimento de Florianópolis e do rio Araranguá foram de 92 a 104%.

Conclusões

A otimização do sistema proposto, utilizando método multivariado foi adequada, apresentando a vantagem de mostrar a interação simultânea entre as variáveis e um menor número de experimentos necessários para a otimização, comparado com a otimização univariada. O sistema em linha FI-F AAS foi simples e eficiente, tendo como característica a alta estabilidade operacional do sorvente empregado, que manteve suas características inalteradas durante todo o trabalho. Por se tratar de um método automatizado, uma alta precisão foi alcançada. Além disso, a metodologia apresentou limite de detecção comparável com os apresentados na literatura [11].

Recebido em 17 de abril de 2008

Aceito em 14 de outubro de 2008

Abstract: In this study a new method for Ni(II) determination in aqueous samples using solid phase extraction coupled to a flow injection system and flame atomic absorption spectrometry was developed. The sorbent used for Ni(II) preconcentration and extraction was silica gel chemically modified with niobium(V) oxide. Flow and chemical variables of the system were optimized through a multivariate procedure. The factors selected were buffer type, eluent concentration, and sample and eluent flow rates. The detection limit was $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ and the precision was 1.5%. Results for recovery tests using different environmental samples were between 100.2 and 103.8%.

Keywords: F AAS; flow injection analysis; SiO₂-Nb₂O₅; nickel.

Referências Bibliográficas

- [1] S. L. C. Ferreira, W. N. L. Santos, V. A Lemos, Anal. Chim. Acta 481 (2003) 283-290.
[2] A. R. Khorrami, N. Hossein, A. R. Fakhari, Talanta 64 (2004) 13-17.
[3] H. F. Maltez, E. Carasek, Talanta 65 (2005) 537-542.
[4] R. C. Costa, A. Araújo, Química Nova 24 (2001) 588-591.
[5] R. Barrionuevo, F. M. Lanças, Química. Nova 24 (2001) 172-175.
[6] H. F. Maltez, E. Carasek, Talanta 74 (2007) 586-592.
[7] A. C. Pereira, L. T. Kubota, Química Nova 27 (2004) 725-729.
[8] R. L. Dutra, H. F. Maltez, E. Carasek, Talanta 69 (2006) 488-493.
[9] E. R. Pereira-Filho, R. J. Poppi, M. A. Z. Arruda, Química Nova 25 (2002) 246-253.
[10] M. G. R. Vale, I. C. F. Damin, A. Klassen, M. Silva, B. Welz, A. F. Silva, F. G. Lepri, D. L. G. Borges, Microchem. Journal 77 (2004) 131-140.
[11] J. Suvardhan, D. Kumar, P. Subramanyam, P. R. Prasad, Y. Lingappa, P. D. Rekha, K. Chiranjeevi, J. Hazard. Mat. 146 (2007) 131-136.