

FERNANDA FANTIN FERNANDES

*EMPREGO DE SILICA GEL IONICAMENTE IMPRESSA
COMO EXTRATOR EM FASE SÓLIDA EM SISTEMA DE
ANÁLISE EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO
POR ESPECTROFOTOMETRIA*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Área 1.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Alfenas/MG
2009

FERNANDA FANTIN FERNANDES

*EMPREGO DE SILICA GEL IONICAMENTE IMPRESSA
COMO EXTRATOR EM FASE SÓLIDA EM SISTEMA DE
ANÁLISE EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO
POR ESPECTROFOTOMETRIA*

A Banca Examinadora abaixo-assinada,
aprova a Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Ciências
Farmacêuticas pela Universidade Federal
de Alfenas. Área de concentração: Área
1.

Aprovada em:
Prof.
Instituição:

Assinatura:

Prof.
Instituição:

Assinatura:

Prof.
Instituição:

Assinatura:

Ao meu maior Mestre que é DEUS pelos ensinamentos, pela vida, pela saúde. Aos meus Pais, Irmãos (Adriana e Anderson), pelo amor e apoio. E ao meu esposo, Estêvão, pelo companheirismo, carinho, dedicação e principalmente a compreensão às minhas ausências para a conclusão deste curso.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas- MG, pela oportunidade concedida para a realização deste curso.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela orientação e confiança para a execução deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica (Q – 204) que colaboraram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

Aos amigos e colegas de Mestrado, que neste período estiveram ao meu lado, eterna gratidão a todos. Deixo aqui meu agradecimento principalmente à Helineide que se tornou não apenas colega de curso, mas minha amiga tanto nas horas boas quanto nas horas ruins.

Ao meu esposo, Estevão, pelas palavras que serviram de incentivo e apoio durante esta caminhada e pelo amor que será para a vida toda.

Aos funcionários da UNIFAL-MG, em especial, ao Funcionário da Secretaria de Pós-Graduação, Márcio Silva, pela colaboração e ajuda prestada.

A todos aqueles que de alguma maneira colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um método analítico baseado na pré-concentração em fase sólida em fluxo de íons cobalto com posterior determinação por espectrofotometria. Como adsorvente sólido empregou-se a sílica gel modificada com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano (AAMDMS) e impressa ionicamente com o íon Co^{2+} (SGI). O sistema de pré-concentração em fluxo é baseado na retenção catiônica dos íons cobalto em uma mini-coluna preenchida com SGI, com conseqüente eluição com HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os íons cobalto eluídos reagem posteriormente com o complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), formando um complexo de cor verde detectado espectrofotometricamente em 575 nm. As condições otimizadas foram: pH da amostra (9,2); concentração do tampão (amoniaco) da amostra ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$); concentração do surfactante (LSS) ($3,0 \text{ mmol L}^{-1}$); vazão de pré-concentração ($9,0 \text{ mL min}^{-1}$); concentração do tampão (amoniaco) da solução do PAN ($0,75 \text{ mol L}^{-1}$); concentração do PAN ($100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$); pH da solução do PAN (10,2); comprimento da bobina reacional (225 cm); vazão total de eluição ($7,0 \text{ mL min}^{-1}$). A seletividade da SGI frente os íons cobalto foi atestada por meio da constante de seletividade relativa $K'(K_{\text{SGI}}/K_{\text{branco}})$, rendendo valores de 10,9 e 10,2 para $(K_{\text{SGI}}/K_{\text{sílica funcionalizada}})$ e $(K_{\text{SGI}}/K_{\text{sílica gel}})$, respectivamente no sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$. Para o sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ os valores encontrados foram 6,4 e 11,4. Além disso, foi realizado teste de interferência por meio de soluções binárias contendo diferentes proporções cobalto:interferente [1:1, 1:10, 1:100 (m/m)]. Os íons avaliados foram Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e, com exceção do íon zinco, na proporção 1:1 nenhum interferência foi observada. A precisão ($n=10$, repetibilidade) para os padrões de $10,0$ e $90,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ rendeu desvios padrão relativos de 2,63 e 1,5%, respectivamente. O método apresentou os respectivos limites de detecção e quantificação de $0,51$ e $1,71 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e um fator de pré-concentração de 7,21 vezes. O método proposto foi aplicado em amostras de água, urina e material certificado de referência.

Palavras-chave: Sílica gel impressa ionicamente; análise por injeção em espectrofotometria; pré-concentração em fase sólida; AAMDMS; PAN; cobalto.

ABSTRACT

The present work describes the development of analytical method based on solid phase flow preconcentration of cobalt ions with further determination by spectrophotometry. Modified silica gel with 2-aminoethyl-3-aminobutylmethyldimethoxysilane (AAMDMS) and ionically imprinted with Co^{2+} ions (ISG) was employed as solid adsorbent. The flow preconcentration system is based on cationic retention of cobalt in a mini-column filled with ISG, with further elution with $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$. The cobalt ions eluted react subsequently with the complexant 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), forming a green complex detected spectrophotometrically at 575 nm. The optimized conditions were: sample pH (9.2); buffer (amoniacal) concentration of the sample (0.01 mol L^{-1}), surfactant (SLS) concentration (3.0 mmol L^{-1}); flow rate preconcentration (9.0 mL min^{-1}); buffer solution concentration of PAN (0.75 mol L^{-1}); PAN concentration ($100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), pH of PAN solution (10.2); length of reaction coil (225 cm), total elution flow rate (7.0 mL min^{-1}). The selectivity of ISG towards cobalt ions was attested by the constant selectivity for $K'(K_{\text{SGI}} / K_{\text{blank}})$, yielding values of 10.9 and 10.2 for $(K_{\text{SGI}} / K_{\text{functionalized silica}})$ and $(K_{\text{SGI}} / K_{\text{silica gel}})$, respectively in the $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ system. For the system $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ the values were 6.4 and 11.4. Moreover, interference testing was performed by binary solutions containing different cobalt:interferent proportions [1:1, 1:10, 1:100 (m/m)]. The evaluated ions were Ni^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{2+} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , and except by zinc, in 1:1 proportion no interference was observed. The precision ($n=10$, repeatability) for the standards 10.0 and $90.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ yield relative standard deviation of 2.63 and 1.5%, respectively. The method showed the respective detection and quantification limits of 0.51 and $1.71 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and a preconcentration factor of 7.21. The proposed method was applied in water samples, urine and certified reference material.

Key words: ionically imprinted silica gel, flow injection analysis, spectrophotometry; solid phase preconcentration, AAMDMS, PAN, cobalt.

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Características entre as biomoléculas naturais (enzimas, anticorpos, receptores) e os MIP 35

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de artigos sobre extração em fase sólida, ponto nuvem, co-precipitação por ano, de acordo com a pesquisa no banco de dados do <i>web of science</i>	26
Figura 2 - Representação esquemática do processo de formação dos MIP.	29
Figura 3 - Estruturas moleculares dos iniciadores radicalares empregados na síntese do MIP.	29
Figura 4 - Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese do MIP.	32
Figura 5 - Representação da formação de íon complexo entre o metal e o ligante (monômero) durante a reação de polimerização do IIP.	36
Figura 6 - Rota esquemática da síntese e mecanismo de reconhecimento do íon de um polímero híbrido impresso pelo processo sol-gel.	39
Figura 7 - Esquema da formação do polímero pelo método de dupla impressão.	40
Figura 8 - Representação da sílica gel organicamente modificada e ionicamente impressa	43
Figura 9 - Representação esquemática das etapas associadas à formação o complexo cobalto-AAMDMS e modificação da sílica gel.	50
Figura 10. Esquema da preparação da sílica gel modificada com AAMDMS impressa por cobalto	50
Figura 11 - Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo	51
Figura 12 - Espectros de infravermelho (FT-IR) dos adsorventes SG, SGM e SG.	56
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes.	57
Figura 14 - Curvas termogravimétricas dos adsorventes SGI, SGM e SG.	58
Figura 15 - Efeito do pH na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI	60
Figura 16 - Efeito da concentração do tampão na amostra na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI	61
Figura 17 - Efeito da concentração do surfactante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN	62
Figura 18 - Efeito da vazão de pré-concentração na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI	64
Figura 19 - Efeito da concentração do tampão amoniacal na solução do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN	
Figura 20 - Efeito da concentração do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN	
Figura 21 - Efeito do pH da solução do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN	
Figura 22 - Efeito do tamanho da bobina na reação de complexação de Co^{2+} com PAN69	68
Figura 23 - Efeito da vazão total no sinal analítico	69

Figura 24 - Isoterma de adsorção de Co^{2+} em SGI	70
Figura 25 - Diagrama obtido com e sem pré-concentração na concentração de $90,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+}	72
Figura 26 - Curva de calibração construída com a etapa de pré-concentração de íons cobalto.	72
Figura 27 - Curva de calibração construída sem a etapa de pré-concentração de íons cobalto.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Artigos que empregaram extração em fase sólida, co-precipitação, ponto nuvem	27
Tabela 2 -	Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP	30
Tabela 3 -	Algumas aplicações dos MIP como adsorventes seletivos em extração em fase sólida	33
Tabela 4 -	Valores de capacidade máxima adsortiva (CMA) de alguns adsorventes de origem natural e sintética	71
Tabela 5 -	Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida com detecção espectrofotométrica para determinação de cobalto	76
Tabela 6 -	Determinação dos parâmetros de seletividade K_d , k and k' para Cu^{2+} e Ni^{2+} em relação ao analito Co^{2+} nos adsorventes SGI, SGM e SG.	77
Tabela 7 -	Resultados de recuperação do sinal analítico de cobalto quando preconcentrado na presença de interferentes.	79
Tabela 8 -	Determinação de cobalto em amostras de água do Lago de Furnas, mineral, de torneira e amostras de urina.	81
Tabela 9-	Determinação de cobalto em material certificado de referência.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ – comprimento de onda

AAMDMS - 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano

APDC - amônio pirrolidina ditiocarbamato

AIBN - 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila

ABDV - azo-bis-dimetilvaléronitrila

BPO - peróxido de benzofila

CMC - concentração micelar crítica

CP - co-precipitação

CE - “capillary electrophoresis” - eletroforese capilar

CEC - “capillary electrochromatography” - eletrocromatografia capilar

CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura

DDC - dietilditiocarbamato

DDTC ou DDDC - dietilamônio-N,N' -dietilditiocarbamato

DDPA ou DDTP - dietilditiofosfato de amônio

EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético

SPE – “solid-phase extraction” - Extração em fase sólida

EGDMA - etileno glicol dimetacrilato

FIA – “flow injection analysis” – Análise por injeção em fluxo

FAAS – “Atomic absorption spectrometry with flame” Espectrometria de absorção atômica com chama

GF AAS – ‘Atomic absorption spectrometry with graphite furnace’ - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

HMDC - hexametilileno-ditiocarbamato

HEMA - hidroxietil metacrilato

HPLC - “high performance liquid chromatography”- cromatografia líquida de alta eficiência

ICP OES – “atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma” - espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

K_d - coeficiente de distribuição

K - coeficiente de seletividade

k' - coeficiente de seletividade relativo

Me-BTA-Br - 2-[2'-(6-metil-benzotiazolilazo)]-4-bromofenol

MIP – “molecularly imprinted polymers” – polímero impresso molecularmente

MAA - ácido meta-acrílico

MAGA - ácido glutâmico metacrílico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PTFE - politetrafluoroetileno

PAN - 1-(2-piridilazo)-2-naftol

PN - Ponto nuvem

IIP - “ion imprinted polymers” – polímero impresso ionicamente

SPE - “solid phase extraction” - extração em fase sólida

SPME - “solid phase microextraction” - microextração em fase sólida

SGI – sílica gel impressa ionicamente

SG - sílica gel

SGM - sílica gel modificada

TAC - 2-(2-benzotiazolilazo) –2- p-cresol

TAM - 2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol

TRIM - trimetilpropano trimetacrilato

TLC - “thin layer chromatography” - cromatografia em camada delgada

TEOS - tetraetoxisilano

VP - 4-Vinilpiridina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	COBALTO: PROPRIEDADES E OCORRÊNCIAS	19
2.2	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO	21
2.2.1	Extração líquido-líquido	22
2.2.2	Extração em fase sólida e uso de adsorventes	23
2.3	MATERIAIS ADSORVENTES QUIMICAMENTE IMPRESSOS	27
2.3.1	MIP (<i>Molecularly Imprinted Polymers</i>)	28
2.3.2	IIP (<i>Ion Imprinted Polymers</i>)	36
2.3.3	Sílica gel ionicamente impressa	41
2.4	ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO	44
3	OBJETIVOS	46
4	PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	47
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	48
4.3	PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	49
4.3.1	Sílica gel funcionalizada impressa com cobalto (SGI)	49
4.4	SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	50
4.5	PREPARO DAS AMOSTRAS EMPREGADAS NOS TESTES DE EXATIDÃO	52
4.6	CONSTRUÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO	53
4.7	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO QUÍMICA	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	56
5.1.1	Espectros de infravermelho	56
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
5.1.3	Análise termogravimétrica	58
5.2	OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO	59
5.2.1	Efeito do pH da amostra	59
5.2.2	Efeito da concentração do tampão da amostra	61
5.2.3	Efeito da concentração do surfactante	62
5.2.4	Efeito da vazão de pré-concentração	63
5.2.5	Efeito da concentração do tampão do complexante	64
5.2.6	Efeito da concentração do PAN	65
5.2.7	Efeito do pH da solução do PAN	66
5.2.8	Efeito do comprimento da bobina reacional	67
5.2.9	Efeito da vazão total (eluente e PAN)	68
5.3	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	
5.4	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO DE COBALTO	..
5.5	TESTE DE SELETIVIDADE	76
5.6	ESTUDO DE INTERFERENTES	78
5.7	EXATIDÃO DO MÉTODO E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS	80
6	CONCLUSÃO	82

REFERÊNCIAS
ANEXO - A

85
105

1 INTRODUÇÃO

A poluição química seja ela de natureza orgânica ou inorgânica tem sido um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente. Existe uma forte correlação entre poluição com o aumento populacional e, como consequência, das atividades industriais. Poluição é definida como qualquer alteração física, química ou biológica que resulte em modificação no ciclo biológico normal, comprometendo a composição da fauna e flora do meio ambiente (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Diversos tipos de contaminantes têm sido determinados por métodos analíticos, e dentre estes, os metais pesados, são considerados um dos mais estudados (MOLDOVAN; GÓMEZ, PALACIOS, 2003). Os metais têm despertado especial atenção, pois apesar de alguns serem considerados essenciais ao organismo e meio ambiente, em altas concentrações podem causar sérios efeitos tóxicos. Os organismos tendem a acumular metais, acarretando contaminação dentro da cadeia trófica (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Neste sentido, os métodos analíticos sensíveis têm um papel fundamental para avaliar o impacto ambiental de poluentes metálicos. Dentre os íons metálicos investigados cita-se, o cobalto, elemento alvo de estudo neste trabalho. O cobalto é um metal pesado essencial aos seres humanos, animais e plantas, pois é constituinte da vitamina B12, que por sua vez atua em diversas reações metabólicas importantes para a manutenção e estruturação dos seres vivos. Contudo, quando o metal em questão está em excesso no organismo, ou seja, acima de 40 mg/ peso corporal, pode causar efeitos nocivos e até mesmo a morte (GRIFLLTH; PAVCEK; MULFORD, 1942; JOSLAND, 1936; JOSLAND; MCNAUGHT, 1938).

Com base no exposto, constata-se que a determinação de metais com elevada sensibilidade capaz de quantificar níveis na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ se caracteriza como um dos objetivos mais importantes das ciências analíticas. As técnicas de detecção como espectrometria de absorção e emissão atômica, espectrofotometria molecular, espectrofluorimetria e voltametria, associadas a etapas de pré-concentração tem sido amplamente utilizada para determinação de íons metálicos em amostras complexas contendo níveis muito baixos dos analitos (PEREIRA; ARRUDA, 2003; TAO et al. 2003). Os métodos de pré-concentração comumente

empregados são: extração líquido-líquido, coprecipitação, separação por membranas, pré-concentração eletroquímica e extração em fase sólida (FERREIRA et al. 2000; FERREIRA et al. 2000). Destes, os métodos baseados em extração em fase sólida e extração líquido-líquido são amplamente aplicados para a separação e pré-concentração de metais. A primeira apresenta algumas vantagens sobre a outra, tais como, menor geração de resíduos, dependendo da fase sólida pode ser facilmente recuperada, obtenção de fatores de pré-concentração mais altos e facilidade de mecanização em sistemas de análise em fluxo (MELO; FERREIRA; SANTELLI, 2000).

O emprego de sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) associados com procedimentos de pré-concentração em fase sólida tem-se tornado, ao longo dos anos, uma excelente estratégia analítica visando aumentar a sensibilidade e seletividade na determinação analítica de metais traço. Maior frequência analítica, repetibilidade, baixo consumo de reagentes e amostras, menor risco de contaminação e operação automatizada simples são aspectos favoráveis neste método se comparado ao método em batelada (ZHANG et al. 2002; FERREIRA et al. 2001). Os adsorventes sólidos empregados em sistemas FIA são comumente de origem sintética e são classificados como adsorventes polares e apolares, resinas quelantes e resinas trocadoras de íons (HAUPT, 2003; YE, MOSBACH, 2001). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica modificada, polímeros adsorventes tipo Amberlite IRA-904, politetrafluoroetileno (PTFE), carvão ativado e espuma de poliuretano (TERADA, 1991; FANG; GUO; WELZ, 1991;RAO; GLADIS, 2002; ZACHARIADIS; ANTHEMIDIS; BETTAS, 2002; CESUR; MACIT; BATI, 2000; BAENA GALLEGO; VALCAREL, 2000). Além de apresentarem reduzida seletividade, cita-se, por exemplo, a sílica modificada, alguns destes adsorventes retêm complexos metálicos, requerendo, desta forma o uso de agentes complexantes na etapa de pré-concentração. Assim, apesar do número de materiais já existentes, esforços têm sido realizados visando à obtenção de novos materiais com propriedades atraentes em processos adsorptivos, tais como elevada resistência química, alta capacidade adsorptiva e, principalmente elevada seletividade.

As estratégias analíticas que permitem obter materiais adsorventes seletivos baseiam-se no reconhecimento biomolecular de muitos processos biológicos, como o processo de replicação de DNA, interação antígeno-anticorpo, enzima-substrato e muitos outros sistemas (HAUPT, 2003; YE; MOSBACH, 2001).

Materiais sintéticos que mimetizam o reconhecimento biomolecular dos processos biológicos são conhecidos como adsorventes quimicamente impressos. Basicamente, estes adsorventes apresentam elevada seletividade frente a um determinado analito devido à presença de sítios seletivos formados durante a síntese ou preparo do material. Os referidos sítios são formados pela interação do analito, comumente empregado como “template”, com o monômero ou ligante funcional quando o material adsorvente for um polímero ou suporte inorgânico funcionalizado, respectivamente. Baseado na capacidade de impressão química de íons ou moléculas constatada nestes adsorventes, diferentes concepções de materiais seletivos podem ser obtidos, tais como polímeros orgânicos ou inorgânicos, polímeros híbridos orgânico-inorgânicos e óxidos inorgânicos (suporte) funcionalizados organicamente e impressos quimicamente. Diferentemente dos demais onde a impressão química ocorre em *bulk*, a impressão química nos suportes sólidos funcionalizados ocorre na superfície do adsorvente, ou seja, a impressão é bidimensional. Assim sendo, as cavidades seletivas presentes na superfície dos suportes ficam mais acessíveis à retenção do analito, o que confere rápida transferência de massa.

A sílica gel é, dentre os suportes mais usados, a que apresenta mais vantagens como estabilidade mecânica, química e térmica, porosidade e tamanho de partículas bem definido, e ausência de inchaço na presença de solventes. Adicionalmente, cabe ressaltar que a modificação da superfície da sílica gel com precursores organosilanos também confere, sobretudo, maior estabilidade química à sílica. Dados da literatura apontam que os trabalhos envolvendo a impressão química bidimensional para íons metálicos se resumem aos elementos Hg^{2+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Dy^{3+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} , empregando as técnicas espectroanalíticas como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e

espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (ZHENG; GENG; U, 2008; CHANG et al. 2007; HE et al. 2006; CHANG et al. 2008; HE et al. 2008; ZHANG; HU; HUNG, 2007; ZHEN et al. 2007). Adicionalmente, estes métodos não fazem uso de sistemas de análise por injeção em fluxo, substancialmente superiores aos sistemas em batelada.

De acordo com o exposto, o objetivo do presente trabalho de dissertação foi avaliar o desempenho seletivo da sílica organicamente modificada com o precursor funcional 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano e ionicamente impressa para pré-concentração em fluxo de íons cobalto. A determinação espectrofotométrica em 575 nm dos íons cobalto foi realizada mediante reação com complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). O complexante PAN foi adotado neste estudo por ser um reagente azo-composto comum em laboratório e por não ser específico para os íons cobalto (ZHANG; SHI; LIN, 1997; GAO et al. 1997; LAESPADA; PAVON, 1993). Mediante esta característica, é possível atribuir a seletividade do método analítico apenas ao adsorvente impresso.

2 REVISAO DE LITERATURA

2.1 Cobalto: propriedades e ocorrências

O cobalto é um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas similares ao ferro e ao níquel (BARCELOUX, 1999). Os principais estados de oxidação de cobalto são +2 e +3, mas na maioria dos compostos disponíveis, seu estado de valência é +2 (COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY, 1987).

Todas as substâncias que interagem com os seres vivos, quando em excesso, podem se tornar tóxicas. O cobalto, assim como todos os micronutrientes essenciais, apresenta duas zonas de exposição incompatíveis com a vida: tanto a deficiência como o excesso pode levar à doença ou à morte (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989; MERTZ ABERNATHY; OLINS, 1994). Este metal é relativamente raro. Ocorre na crosta terrestre na faixa de 0,001 – 0,002%, onde é encontrado na forma de minérios tais como cobaltita (CoS_2), esmaltita (CoAs_2) e eritrita ($3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) (ZHANG; KUSAKA; DONALDSON, 2000). Ainda, encontra-se no ambiente em concentrações variando de 0,5 a 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água do mar e até 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas residuárias (KNAUER; MARTIN; GORDON, 1982).

Para a população em geral, a dieta representa a principal fonte de exposição ao cobalto. Não existe uma recomendação oficial para ingestão diária de cobalto, exceto no que se refere à vitamina B₁₂ (BRULAND; RILEY; CHESTER, 1983). Sendo o organismo incapaz de sintetizar o cobalto, logo é necessária a ingestão de alimentos que o contenha, tais como peixes, ovos, leite e vegetais verdes. Recomenda-se em relação à vitamina B₁₂ (cianocobalamina) uma quantidade de 2,4 μg para adultos, correspondendo a 0,1 μg de cobalto, pois sua deficiência pode levar a anemia perniciosa. Já foram observados efeitos tóxicos nos seres humanos após ingestão de cobalto, na forma de cloreto de cobalto (DONAT; BRUNLAND, 1988).

A principal utilização industrial do cobalto é na produção de ligas metálicas, nas quais a exposição a este minério ocorre durante o processo de moagem, mistura do pó com os outros componentes e para a síntese e posterior usinagem do

ação na produção de ferramentas e peças para maquinários (SCANSETTI et al. 1998). Apenas um terço do cobalto é utilizado na produção de outras formas químicas, como catalisadores e pigmentos (ANDRADE ET AL. 2000).

O cobalto tem ainda empregabilidade na área da medicina, pois é utilizado na cobaltoterapia, na forma de ^{60}Co , para substituir o rádio no tratamento de alguns tipos de câncer. A terapêutica tem a utilidade para o tratamento da intoxicação por cianeto como Co-EDTA (LEONARD; LAUWERYS, 1990).

Por ser um elemento essencial na dieta humana, pela sua propriedade antianêmica atuando como o átomo central da vitamina B₁₂, é responsável pela produção de glóbulos vermelhos. Porém, em concentrações mais elevadas ele pode ser tóxico. Em razão desta propriedade, é importante o desenvolvimento de métodos capazes de quantificar sua presença principalmente em indivíduos expostos ao cobalto em pó (CARLOSENA; GALLEGO; VALCAREL, 1997; BARUTHIO; PIERRE, 193; CALDAS; GINE-ROSIAS; DOREA, 1991). Sua deficiência tem mostrado uma taxa de crescimento retardado, perda de apetite e anemia perniciosa em seres humanos. A exposição crônica a esse metal pode levar ao bócio endêmico. Em altas concentrações, ele inibe a biossíntese do grupo heme responsável pela atividade enzimática (HALL et al., 2000; MILLER et al., 1998; GERAN et al., 1972; CHEN; TEO, 2001).

O organismo contém em torno de 0,7 a 1,1 mg de cobalto, sendo que 4,4%, ou seja, 0,09 a 0,22 mg, estão na forma de vitamina B₁₂. A concentração de cobalto é duas vezes maior nos glóbulos vermelhos de que no plasma, onde é transportado ligado à transcobalamina (TSALEV, 1983).

O cobalto é captado por todos os tecidos. Em concentrações mais altas é captado pelo fígado (20% da carga total). É possível encontrar cobalto em outros órgãos, tais como glândulas adrenais, tireóide e rins, e em músculos esqueléticos, coração, cérebro, pulmão, pâncreas, e baço, porém em menor extensão (TSALEV, 1983). Não há indicações de que o cobalto se acumule no organismo com o passar dos anos. Uma vez absorvido, pelo trato gastrointestinal ou respiratório, o cobalto é

excretado principalmente pela urina, em proporção de aproximadamente 80%, e em torno de 15% através das fezes (ELINDER; FRIBERG, 1986).

A toxicidade do cobalto está relacionada com sua forma química e concentração. Seja ela na forma metálica, de sal, ou mesmo complexos, pode levar a efeitos tóxicos, principalmente no trato respiratório (PELLET et al., 1984; TOLOT et al., 1970), pele (KUSAKA et al., 2001), sistema cardíaco, glândula tireóide (ELINDER; FRIBERG, 1986), podendo facilitar até mesmo surgimento de tumores (SANTORE et al., 2001). Assim sendo, o monitoramento deste elemento, em diversas amostras, tem intensificado o interesse de se desenvolver novos métodos analíticos.

2.2 Métodos de extração/pré-concentração

Atualmente, existem muitas técnicas analíticas avançadas que possuem elevada sensibilidade, porém quando utilizadas em análise de amostras reais, que frequentemente são matrizes complexas, o poder de detecção é demasiadamente diminuído. Desta forma, métodos de pré-concentração têm sido empregados com sucesso ao longo dos anos como etapas prévias de preparo da amostra visando a viabilidade da análise.

As etapas de separação/pré-concentração baseiam-se em diferentes processos como eletroquímicos, envolvendo eletrólise; precipitação ou coprecipitação (ELCI; SAHIN; OZTAS, 1997); extração líquido-líquido convencional (FERREIRA; GOIS; LOBO, 2007); extração por ponto nuvem (KULICHENKO et al., 2007), extração em fase sólida (PEREIRA; ARRUDA, 2003; FERREIRA et al., 2007) e filtração em membrana (NARIN; SAYLAK, 2003).

2.2.1 Extração líquido-líquido

A pré-concentração por extração líquido-líquido ocorre pela distribuição do analito entre duas fases de líquidos imiscíveis. Por meio desta técnica pode-se separar e pré-concentrar espécies inorgânicas e orgânicas. Uma das fases líquidas é uma solução aquosa e a outra é um solvente orgânico. Frequentemente é necessário formar um quelato, se a extração líquido-líquido tem a finalidade de separar e pré-concentrar íons metálicos (PEREIRA; ARRUDA, 2003). O complexante ou quelante que reage com o metal de interesse deve estar presente na fase aquosa, e após a formação do complexo metálico ocorre transferência deste para a fase orgânica (MATOSO; KUBOTA; CADORE, 2003). O processo de extração líquido-líquido pode ser classificado de duas formas, sendo que na primeira a extração ocorre com as duas fases em contato de dois líquidos imiscíveis, e na segunda forma há duas possibilidades:

Extração líquido-líquido por ponto nuvem:

A separação das fases é dada por meio da variação da temperatura de um sistema monofásico. Neste procedimento são utilizados diferentes surfactantes, que podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos. A adição de surfactante acima da concentração micelar crítica (CMC) leva à formação de micelas caracterizada como um agrupamento de moléculas de surfactante. Uma vez formada, as micelas podem confinar os complexos metálicos. A separação das fases se dá pelo emprego de temperatura específica, onde as micelas se aglomeram com conseqüente aumento de densidade (na maioria dos casos) e sedimentam no fundo do frasco reacional. O processo mencionado ocorre numa temperatura específica e é conhecido como ponto nuvem. Com a formação do ponto nuvem há a formação de duas fases, uma conhecida como fase rica contendo o surfactante em alta concentração e o complexo metálico, e uma fase pobre que apresenta baixa concentração de surfactante. Esta separação permite obter fator de pré-concentração alto. Muitas são as vantagens que a pré-concentração por ponto nuvem pode oferecer quando comparado com o processo de extração líquido-líquido convencional, incluindo baixo

custo e substituição de solventes orgânicos por surfactantes biodegradáveis. Além disto, a pré-concentração em meio micelar auto-organizado eleva a sensibilidade do método, principalmente quando se emprega medidas espectrofotométricas por conta do aumento da absorvidade molar do complexo metálico.

Extração líquido-líquido por membranas líquidas:

Este sistema de separação se baseia na formação de um filme de solvente orgânico que é imobilizado sobre um suporte sólido hidrofóbico. Três fases constituem um sistema de membrana líquida, sendo a fase orgânica imobilizada por um suporte hidrofóbico e esta é colocada entre outras duas fases aquosas. O transporte da espécie metálica se dá através da membrana (com líquido hidrofóbico em seus poros) na forma de quelatos neutros. Este sistema apresenta várias vantagens como seletividade, fator de enriquecimento satisfatório, além de evitar produção de resíduos tóxicos (PEREIRA; ARRUDA, 2003).

2.2.2 Extração em fase sólida e uso de adsorventes

Dentre os métodos citados acima, a pré-concentração por extração em fase sólida é amplamente utilizada devido às suas inúmeras vantagens como facilidade de regeneração da fase sólida, fácil acoplamento com sistemas por injeção em fluxo, simplicidade, elevado fator de pré-concentração, ausência de emulsão, baixo custo, segurança, além da possibilidade de automação. O processo de retenção se dá por meio da adsorção da espécie metálica na forma catiônica ou na forma de complexos metálicos pelo adsorvente adequado, com uma etapa posterior de dessorção do metal por meio de um solvente orgânico ou inorgânico (DURAN et al., 2007; FIGUEREDO et al., 2007; GHAEDI; AHMADI; SHOKROLLAHI, 2007; LIANG; LIU; GUO, 2005). A retenção do analito pelo material adsorvente se dá basicamente de três modalidades distintas:

a) A espécie metálica de interesse que está presente na solução da amostra, reage com um complexante, formando um complexo neutro ou aniônico que então será absorvido subsequentemente pelo material adsorvente sólido apropriado. Comumente, os adsorventes empregados para este fim constituem de polímeros adsorventes tipo Amberlite IRA-906 (PYRZYNSKA; WIERZBICKI, 2005), PTFE (politetrafluoroetileno, Teflon) (WANG et al., 2006), carvão ativado (LI et al., 2009), espuma de poliuretano (NICOLLE; SORIANO; CASSELLA, 2009), sílica modificada com octadecila (C_{18}) (ASHKENANI et al., 2009) e fulereno (MUNOZ; GALLEGO; VALCAREL, 2005). Os agentes complexantes mais utilizados neste tipo de pré-concentração são os ditiocarbamatos como o dietilditiocarbamato (DDC), dietilamônio-N,N' -dietilditiocarbamato (DDTC ou DDDC), amônio pirrolidina ditiocarbamato (APDC) os ditiofosfatos como o dietilditiofosfato de amônio (DDPA ou DDTP), a 8-hidroxiquinolina e a 1,10-fenantrolina (RUZICKA; ARNDAL, 1989; ORESHKIN; TSIZIN, 2004; DA SILVA; QUINAIA; ROLLEMBERG, 2001; ANTHEMIDIS; ZACHARIADIS, 2002; SANT'ANA et al., 2003). Quando esta estratégia é adotada, o complexo pré-concentrado pode ser eluído (por mudança da polaridade do carregador) em um pequeno volume de solvente orgânico (MeOH, EtOH, CH_3COONH_4 , ou $(CH_3)_2CHCH_2C(O)CH_3$).

b) Outra forma de realizar a pré-concentração é impregnar ou modificar a superfície do adsorvente com o complexante de forma que o analito seja retido quando sua solução atravessar a coluna. Neste caso, os adsorventes são utilizados como suportes sólidos e não como um adsorvente. Para realizar a eluição, utiliza-se uma solução de ácido forte já que a estabilidade do complexo formado com o metal depende do pH do meio. Sendo assim, além da economia de reagente complexante, tem-se uma fase do eluente livre de reagente orgânico o que traz vantagens em relação à construção da curva analítica. Os complexantes mais comuns empregados na modificação da superfície dos adsorventes são: dimetilglioxima, 2-(1-piridilazo)-2-naftol (PAN), ditizona, hexametilileno-ditiocarbamato (HMDC), 2-(2-benzotiazolilazo) -2- *p*-cresol (TAC), 2-[2'-(6-metil-benzotiazolilazo)]-4-bromofenol

(Me-BTA-Br) e 2-(2-tiazolilazo)-5-dimetilaminofenol (TAM), mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminoetilamino)-butilmetildimetoxisilano (YANEIRA; GALLEGO; VALCAREL, 1997; PALEOLOGOS et al., 2002; WANG et al., 2009; DMITRIENKO; ZOLOTOV, 2002; MATOS et al., 2005; CASSELLA et al., 2001; LEMOS et al., 2003; MUKHOVIKOVA; POTAPOVA, 1997). Os adsorventes mais utilizados nesta categoria de pré-concentração são: resinas Amberlite, espuma de poliuretano, sílica gel e polímeros orgânicos.

c) Na adsorção que ocorre por troca iônica, o adsorvente possui grupos funcionais aniônicos comumente grupos sulfônicos que trocam o contra-íon associado por íons metálicos. A extração se dá pelo deslocamento do contra-íon pelo analito na forma iônica, e este se fixa na parte iônica da fase sólida. Neste processo, o pH, a seletividade do contra-íon, a força iônica, o eluente, as vazões da amostra e do eluente são fatores importantes a serem considerados (BARRIONUEVO, W. R., LANÇAS, F. M., 2001).

Considerando que no processo de pré-concentração em fase sólida existe interação ou mesmo ligação do analito com os sítios presentes na superfície do material adsorvente, constata-se que a escolha adequada do adsorvente é de fundamental importância, pois se deve garantir a recuperação satisfatória do analito, assim como eficiência na pré-concentração. É importante ressaltar ainda que o material adsorvente deve apresentar elevada área superficial, resistência química, elevada capacidade adsortiva e seletividade (EL-SHEIKH; SWEILEH; AL-DEGS, 2007; GUSHIKEN, 1991).

Na Figura 1 é apresentado o número de publicações ao longo dos últimos 10 anos envolvendo métodos de pré-concentração de íons metálicos em fase sólida, por ponto nuvem, por co-precipitação e por filtração em membrana. Como observado, há de maneira geral um crescimento do números de métodos publicados, com predominância para os métodos baseados em extração em fase sólida.

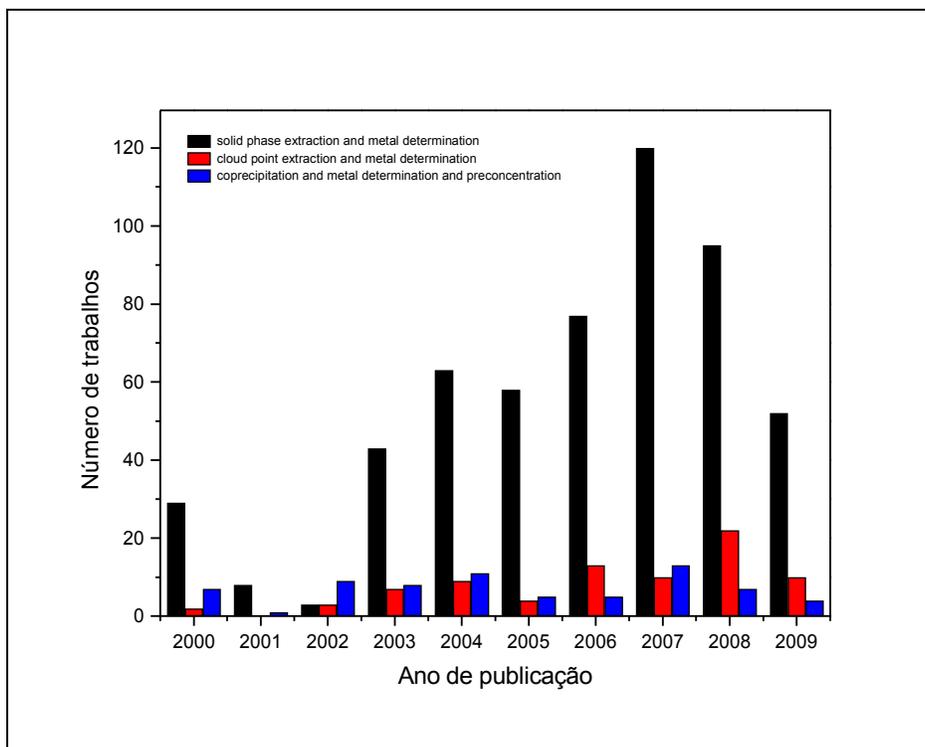


Figura 1 - Número de artigos sobre extração em fase sólida, ponto nuvem, coprecipitação por ano, de acordo com a pesquisa no banco de dados do *web of science*.

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos publicados na literatura baseados em pré-concentração em fase sólida de metais compreendendo as três modalidades mencionadas.

Tabela 1- Preparo de amostra para determinação de metais empregando a extração em fase sólida (SPE), a co-precipitação (CP), e o ponto nuvem (PN).

Matriz	Modalidade pré-concentração	Metal	Fator de pré-concentração	Técnica	Referência
--------	-----------------------------	-------	---------------------------	---------	------------

Águas naturais e solo	CP	Cd, Pb, Ni	26	FAAS	(CHEN; JIN; WANG, 1997)
Concentrado de diálise	CP	Co	75	FAAS	(ELCI; SAHIN; OZTAS, 1997)
Água do mar	CP	Pb, Cu, Cd	225	FAAS	(WU; BOYLE, 1997)
Materiais biológicos de referência	SPE	Cd	108	FAAS	(MELO; FERREIRA; SANTELLI, 200)
Água	SPE	Cd, Cu	28	FAAS	(LEMOS; BALIZA, 2005)
Amostras ambientais e biológicas	SPE	Cd	56	FAAS	(FANG; TAN; YAN, 2005)
Matriz salina	SPE	Cd, Cu, Pb, Ni, Zn	-	ICP-OES	(COST et al., 2002)
Água	PN	Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb	29	ICP-MS	(DA SILVA; FRESCURA; CURTIUS, 2000)
Água do mar	PN	Cd	120	FAAS	(PINTO et al., 1996)
Cabelo	PN	Cd, Pb	22	FAAS	(MANOORI; BAVILI-TABRIZI, 2002)
Água do mar	PN	Cd	52	GFAAS	(YUAN et al., 2004)

Apesar do número de adsorventes já existentes, esforços têm sido realizados visando a obtenção de novos materiais com propriedades atraentes em processos adsorptivos, tais como: elevada resistência química, alta capacidade adsorptiva e elevada seletividade. Adsorventes quimicamente impressos têm se figurado como materiais estratégicos em química analítica, pois apresentam reconhecimento do analito em nível molecular e, como consequências, conferem propriedades seletivas bastante superiores àqueles adsorventes convencionais.

2.3 Materiais adsorventes quimicamente impressos

O reconhecimento químico ao nível molecular é o fenômeno em que o analito se liga preferencialmente a um “receptor” com alta seletividade em meio a estruturas análogas. Este conceito traduz a técnica de impressão química que permite o reconhecimento específico nos sítios formados em polímeros sintéticos por meio de diversos modelos (WULFF; SARHAN, 1972). O fenômeno de impressão química pode ocorrer em moléculas orgânicas ou íons metálicos. No primeiro, o material

adsorvente recebe o nome de polímeros impressos molecularmente (MIP, *molecularly imprinted polymers*), ao passo que no segundo caso nomeiam-se polímeros impressos ionicamente (IIP, *ion imprinted polymers*) (NISHIDE; DEGUCHI; TSUCHIDA, 1976).

2.3.1 MIP (*Molecularly Imprinted Polymers*)

Os MIP são polímeros obtidos por polimerização na presença de uma molécula molde a ser impressa, de tal forma que um esqueleto polimérico é formado ao redor do futuro analito ou de uma molécula com estrutura análoga. Após a polimerização, a molécula que foi impressa é removida por dissolução ou evaporação (quando são analitos voláteis), revelando sítios de ligação (cavidades) que são complementares em forma e tamanho do analito (Figura 2). Com esta estratégia, o resultado é uma “memória” molecular no polímero, que é apropriada para que ocorra um processo de inclusão reversível e um enriquecimento seletivo do analito. A primeira etapa da síntese consiste em misturar o monômero contendo grupos funcionais complementares àqueles da molécula molde, o que permite formar em solução o complexo “monômero-molécula molde”, por meio de interações (covalentes ou não covalentes) entre os respectivos grupos funcionais complementares. Posteriormente, são adicionados ao meio reacional o reagente de ligação cruzada e o iniciador radicalar de polimerização. Finalmente, a polimerização é induzida por meio de calor e/ou luz UV na ausência de oxigênio. O método mais comum de preparo dos MIP é a polimerização em “bulk” onde, após a reação, o polímero obtido é triturado, resultando em pequenas partículas com impressão molecular, usualmente na escala de micrômetros.

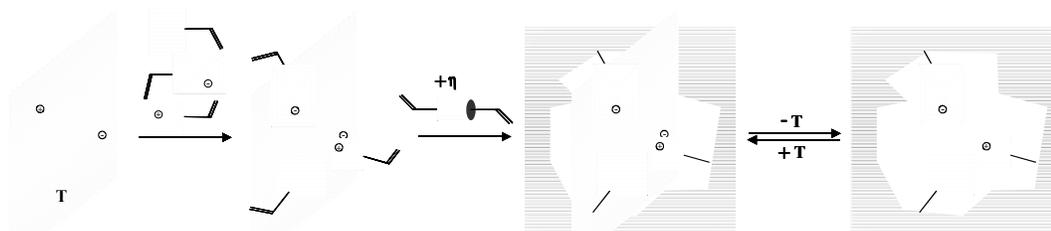


Figura 2 - Representação esquemática do processo de formação dos MIP. T= “template”, η = agente de ligação cruzada (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005)

O iniciador radicalar 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN) é o mais empregado na síntese dos MIP, mas outros também podem ser utilizados (CORMACK; ELORZA, 2004) (FIGURA 3).

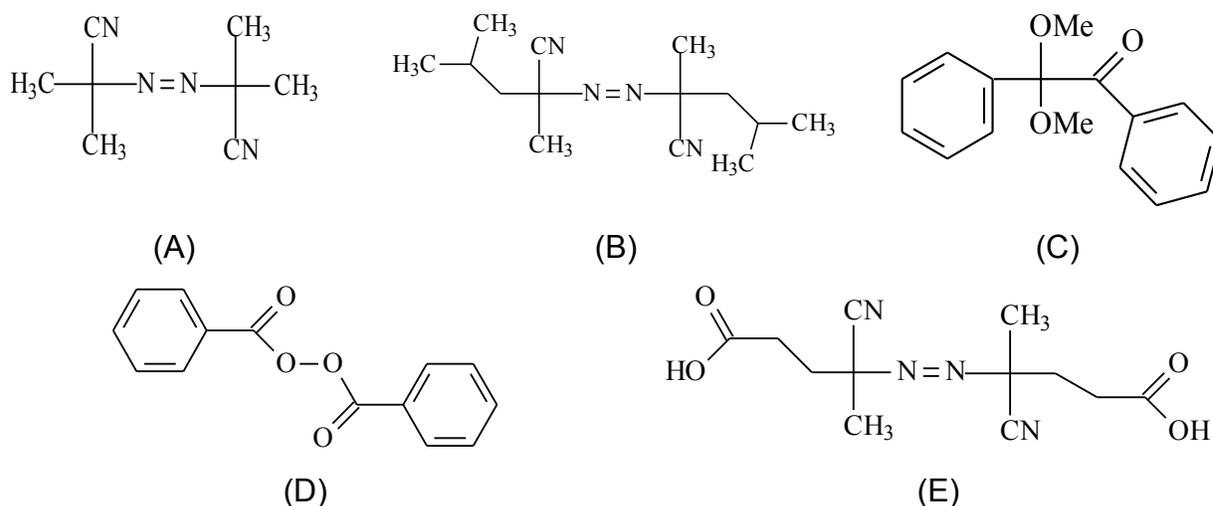


Figura 3 - Estruturas moleculares dos iniciadores radicalares empregados na síntese do MIP. (A) 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN); (B) azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV); (C) dimetilacetal de benzíla; (D) peróxido de benzoíla (BPO) e (E) ácido 4,4'-azo-bis (4-ciano pentaenóico).

Na Tabela 2 estão reunidos os monômeros mais empregados para o preparo dos MIP. Destes, o ácido meta-acrílico (MAA) tem sido o monômero mais utilizado; no entanto, deve-se salientar que a escolha deste é ditada pela natureza do analito. Assim sendo, analitos que possuem grupos básicos interagem mais facilmente com monômeros que contenham grupos ácidos, como o MAA. Em contrapartida, monômeros com caráter básico como o 4-Vinilpiridina (VP) interagem preferencialmente com analitos ácidos. Ainda, como a interação analito-monômero é governada por um processo em equilíbrio, quantidades superiores do monômero em

relação ao analito (geralmente 4:1) devem ser empregadas com intuito de deslocar o equilíbrio para formar maior quantidade de complexos "analito-monômero" (ANDERSON; SELLERGREN; MOSBACH, 1984; SPIVAK; CAMPBELL, 2001).

Tabela 2 - Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP

(Continua)

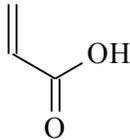
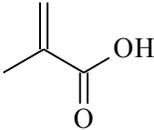
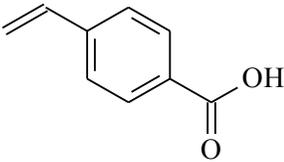
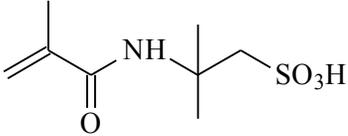
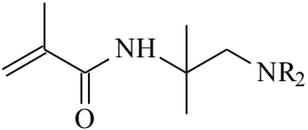
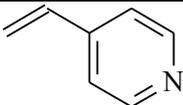
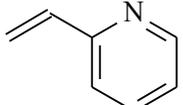
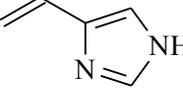
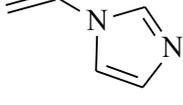
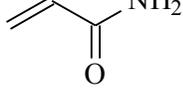
Monômero funcional	Nome do monômero	Tipo de interação com o analito
	Ácido acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido meta-acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido p-vinilbenzóico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido acrilamidosulfônico	Interação iônica
	Amino metacrilaminada	Interação iônica

Tabela 2 - Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP

(Conclusão)

Monômero funcional	Nome do monômero	Tipo de interação com o analito
--------------------	------------------	---------------------------------

	4-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	2-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	4-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	1-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	Acrilamida	Ligação de hidrogênio

Um agente reacional bastante importante para a obtenção de MIP com acentuada seletividade é o agente de ligação cruzada. Estes reagentes promovem ligações cruzadas no polímero, permitindo assim, a estabilidade do complexo "analito-monômero" e, conseqüentemente, a rigidez do sítio seletivo formado. Estudos têm demonstrado que no mínimo 50% do reagente de ligação cruzada deve estar presente no meio reacional (SPIVAK; CAMPBELL, 2001). O etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) tem sido o reagente de ligação cruzada mais utilizado, pois promove a formação de polímeros térmica e mecanicamente estáveis e com rápida transferência de massa. Outros reagentes de ligação cruzada têm sido investigados (Figura 4), mas apenas o trimetilpropano trimetacrilato (TRIM) tem apresentado resultados similares ou melhores que o EGDMA (MARTIN-ESTEBAN; TURIEL; STEVENSON, 2001).

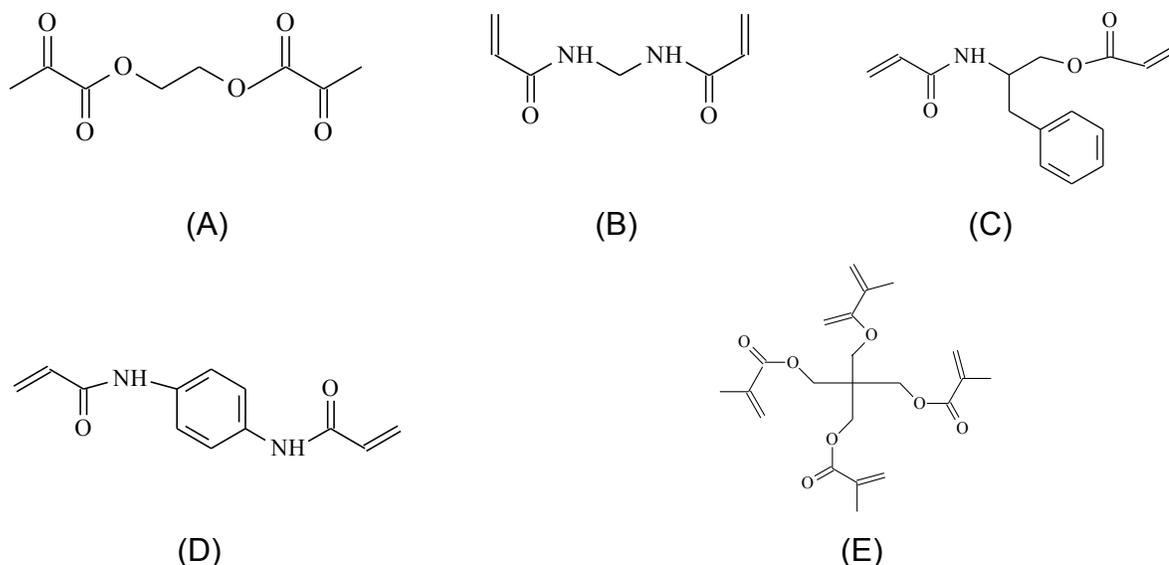


Figura 4 - Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese do MIP. (A) etileno glicol dimetacrilato (EGDMA); (B) N,N'-metileno-bis-acrilamina; (C) N,O-bisacrilóila-L-fenilalaninol; (D) N,N'-fenilendiacrilamida e (E) trimetilpropano trimetacrilato (TRIM).

O primeiro trabalho com emprego de MIP em química analítica é datado de 1972, onde Wulff e Sarhan (WULFF; SARHAN, 1972) descrevem a síntese do polímero com sítios seletivos para a separação enantiomérica de racematos de açúcares. Atualmente, os MIP têm adquirido destaque em diferentes ramos da química analítica, citando-se por exemplo, aplicações em métodos de extração em fase sólida (SPE-“solid phase extraction”) (ANDERSON, 2000) e microextração em fase sólida (SPME-“solid phase microextraction”) (KOSTER et al., 2001), em técnicas de separação cromatográfica, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-“high performance liquid chromatography”) (HWANG; LEE, 2002), eletroforese capilar (CE-“capillary electrophoresis”) (NILSON et al., 1997), eletrocromatografia capilar (CEC-“capillary electrochromatography”) (SUEDEE et al., 1999) e cromatografia em camada delgada (TLC-“thin layer chromatography”) (KRIZ; MOSBACH, 1995). Adicionalmente, há um amplo campo de pesquisa dos

MIP em associação com técnicas eletroanalíticas (CHOW; LAM; LEUNG, 2002) enfocando o desenvolvimento de sensores seletivos bem como em espectrofluorimetria (MATSUI et al., 1997). Dentre estas aplicações, sem dúvida alguma o uso dos MIP em SPE tem sido majoritário, pois oferece alto grau de seletividade quando comparado com outros adsorventes, como a sílica modificada (C_{18}) e resinas de troca iônica e, ao mesmo tempo, por serem mais estáveis que os imunosorventes (HAUPT; MOSBACH, 2000). Algumas aplicações dos MIP como adsorventes seletivos em procedimentos de preparo de amostras estão reunidas na Tabela 3, destacando ainda, o meio reacional onde foi sintetizado o polímero, bem como o meio na qual foi realizada a extração.

Tabela 3 - Algumas aplicações dos MIP como adsorventes seletivos em extração em fase sólida

(Continua)

Analito	Amostra	Solvente de síntese	Meio de extração	Referência
Sameridina	Plasma	Tolueno	Heptano-etanol (9:1 v/v)	(ANDERSON; PAPRICA; ARVIDSSON, 1997)
Fenotoína	Plasma	Acetonitria-THF (76:24 v/v)	Plasma	(BEREZKI et al., 2001)
Bupivacaína	Plasma	Tolueno	Plasma diluído em tampão citrato pH 5,0	(WULFF; SARHAN, 1972)
Tamoxifen	Plasma e urina	Acetonitrila	Plasma e urina	(RASHID et al., 1997)
Teofilina	Soro	Clorofórmio	Clorofórmio	(MULLETT; LAI, 1998)

Tabela 3 - Algumas aplicações dos MIP como adsorventes seletivos em extração em fase sólida

(Conclusão)

Analito	Amostra	Solvente de síntese	Meio de extração	Referência
Pentamidina	Urina	2-Propanol	Acetonitrila e tampão fosfato de potássio	(SELLERGREN, 1994)
Atrazina	Fígado	Clorofórmio	Clorofórmio	(MULDOON; STANKER, 1997)
Nicotina	Tabaco	Diclorometano	Metanol-NaOH 0,1 mol L ⁻¹	(MULLETT; LAI; SELLERGREN, 1999)
Clorotriazinas	Amostras de água e	Diclorometano e tolueno	Meio aquoso	(FERRER et al., 2000)

Terbutilazina e ametrina	sedimento Suco de uva e solo	Diclorometano	Diclorometano e metanol 1% (v/v)	(CHAPUIS et al., 2004)
Antioxidantes (BHA), (BHT) e (PG)	Suco de maçã	Acetonitrila	Metanol ou em acetonitrila	(BRUGGEMANN et al., 2004)
Quercetina	Vinho tinto	Acetona	Vinho	(MOLINELLI; WEISS; MIZAIKOFF, 2002)
Triazinas	Batata, milho e ervilha	Tolueno	Tolueno	(CACHO et al., 2003)

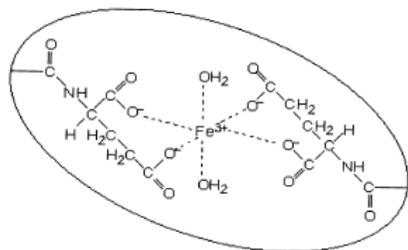
Além do caráter seletivo, bastante similar aos sistemas naturais de reconhecimento, tais como enzima-substrato e antígeno-anticorpo, cabe salientar que os MIP possuem vantagens ainda superiores, incluindo maior estabilidade química e física, podendo ser empregados na presença de solventes orgânicos e em condições severas de pH, condições onde as biomoléculas não podem ser usadas. O quadro 1 reúne outras vantagens dos MIP em relação às biomoléculas.

Quadro 1 - Características entre as biomoléculas naturais (enzimas, anticorpos, receptores) e os MIP

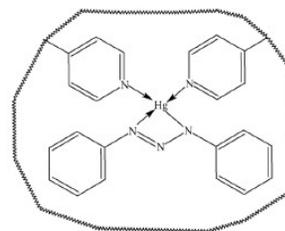
BIOMOLÉCULAS	MIP
Apresentam estabilidade variável dependendo da estrutura e da fonte. Pelo geral são química, física e termicamente frágeis.	Apresentam alta estabilidade química, física e térmica e por longos períodos de tempo.
Algumas enzimas e receptores apesar de serem de fácil obtenção apresentam um elevado custo.	Geralmente são baratos e fáceis de preparar sempre que a quantidade de "template" for suficiente.
São restritas ao uso em meio aquoso. Muitas apresentam pobre desempenho em meio não aquoso.	Apresentam melhor desempenho em meio orgânico, porém também podem ser usados em meio aquoso.
São mais susceptíveis a variação de pH	São menos susceptíveis a variação de pH, e portanto, são mais robustos para esta variável
Precisam de condições especiais para armazenagem.	Podem ser estocados a seco e na temperatura ambiente.
Considerações éticas podem estar envolvidas, principalmente no caso do uso de fontes animais.	São sintéticos e não precisam de nenhuma fonte natural.

A preparação, separação, purificação e/ou liofilização consomem tempo, porém uma vez que a biomolécula é isolada, pode ser realizada rapidamente.

A preparação dos MIP é relativamente rápida e com boa reprodutibilidade.



(A)



(B)

Figura 5 - Representação da formação de íon complexo entre o metal e o ligante (monômero) durante a reação de polimerização do IIP. (A) monômero ligante hidroxietil metacrilato e (B) monômero ligante vinilpiridina.

Conforme constatado, os MIP são obtidos por meio de reações orgânicas radicalares levando à formação de um polímero orgânico impresso molecularmente. Entretanto, há ainda a possibilidade de se preparar MIP inorgânicos por meio de processo sol-gel, na qual se faz a partir da hidrólise controlada do grupo alquila silanoxanos, através de rotas sintéticas sol-gel que envolvem a transição de um sistema a partir da solução líquida para uma fase sólida gel. A sílica impressa molecularmente pelo processo sol-gel (MIS) tem sido descrito desde 1955 e o interesse por este tipo de síntese tem se ampliado a cada ano. Dados da literatura apontam que ao se comparar o MIS com MIP que contém ácido metacrílico, constata-se para o primeiro maior especificidade e ainda uma rápida difusão do analito para a fase sólida (SILVA; AUGUSTO, 2006).

2.3.2 IIP (*Ion Imprinted Polymers*)

Polímeros impressos com íons representam uma particularidade dos polímeros impressos com moléculas e possuem as mesmas virtudes dos MIP. Os

IIP possuem a inerente vantagem da seletividade, bem como a simplicidade e conveniência na síntese. Tais materiais têm sido empregados com vantagens em detrimento a procedimentos de extração em fase sólida com uso de adsorventes convencionais, bem como na confecção de sensores.

A síntese dos IIP pode ser dividida basicamente em 3 estágios sendo: (a) formação de um íon complexo entre o íon metálico de interesse (analito) e o monômero, (b) polimerização do complexo e (c) remoção do metal ligado ao centro ativo do complexo. Nos IIP a seletividade do polímero é baseada na especificidade do ligante (no caso o monômero) em relação ao íon, na geometria de coordenação do complexo, no número de coordenação dos íons e, também, no tamanho e carga do íon (SAY et al., 2003).

A Figura 5 mostra a representação esquemática da interação entre o metal de interesse e o monômero após síntese do polímero, cujo sítio seletivo é obtido após remoção do metal complexado. Na Figura 5B, nota-se que o metal se coordena com os sítios do monômero ligante e com a molécula diazoaminobenzeno.

Similarmente à síntese dos MIP, os componentes reacionais empregados para síntese dos IIP incluem a adição de iniciador radicalar e reagente de ligação cruzada, em especial o AIBN e EGDMA, respectivamente. As condições de síntese mais usuais contemplam a ausência de oxigênio, aquecimento (60°C aproximadamente) e tempo de reação de 24h. Cabe ressaltar que dependendo do tipo de monômero empregado na síntese, o tempo reacional e temperatura podem ser alterados. O primeiro trabalho desenvolvido com IIP foi publicado na década de 70, onde Nishide e Deguchi sintetizaram um polímero (polivinil-piridina) na presença de íons metálicos (NISHIDE; DEGUCHI; TSUCHIDA, 1976).

De acordo com Rao et al (2004), tem sido crescente o número de publicações dos IIP relacionadas com separação/pré-concentração de metais (RAO; DANIEL; GLADIS, 2004). Ademais, os autores relatam que cerca de 13% dos trabalhos envolvendo IIP são direcionados para lantanídeos, 53% para elementos de transição, 30% para os actinídeos, 2% para os metais nobres e 2% para outros.

Yavuz et al (2005) utilizaram IIP para a remoção de ferro em amostras de plasma sanguíneo. A síntese efetuada por polimerização em suspensão foi realizada com emprego de ácido glutâmico metacrílico (MAGA) como monômero ligante e hidroxietil metacrilato (HEMA) como agente de ligação cruzada (YAVUZA; SAYB; DENIZLI). Estudos de interferência com os íons Cr^{3+} e Zn^{2+} , atestaram a seletividade do método para extração de Fe^{3+} . Algumas tendências podem ser notadas acerca da síntese dos IIP, considerando, por exemplo, o uso de mistura de complexos na reação de polimerização. Metilda et al.(2004) demonstraram a síntese de IIP para extração seletiva de urânio (VI), onde foi investigado o efeito na capacidade seletiva do polímero quando sintetizado com um ou dois complexantes (4-vinilpiridina ou 5,7-dicloroquinolinol). Os resultados mostraram que a síntese preparada na presença dos dois complexantes rendeu um IIP com maior seletividade (METILDA; GLADIS; RAO, 2004). Em 2004, Ersöz et al. desenvolveram um método para extração seletiva de íons Ni (II) com IIP com posterior determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (ERSÖZ; SAY; DENIZLI, 2004). O polímero foi sintetizado com histidina hidratada metacrílica como monômero ligante e etilenoglicol dimetacrilato como reagente de ligação cruzada. A seletividade do método foi atestada após extração de Ni^{2+} na presença de Co^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} (ERSÖZ; SAY; DENIZLI, 2004). Um dado importante se deve ao fato de que estes trabalhos não exploram o emprego dos IIP em procedimentos analíticos de pré-concentração seletiva de metais usando sistemas em fluxo.

Os exemplos mencionados de IIP compreendem polímeros orgânicos e o bom desempenho seletivo extrator destes materiais depende da otimização dos parâmetros reacionais. Além dos polímeros orgânicos, os IIP podem ter natureza híbrida orgânica-inorgânica (YE; MOSBACH, 2001). Os polímeros híbridos se diferenciam dos orgânicos no tocante aos diferentes monômeros empregados e a estratégia sintética, pois não é necessário empregar iniciador radicalar. A combinação de propriedades orgânicas e inorgânicas dentro de um único material é particularmente atrativa, do ponto de vista de materiais científicos, devido à possibilidade de combinar a enorme variabilidade funcional dos compostos

orgânicos com a vantagem da estabilidade térmica e robustez dos substratos inorgânicos. Isto é particularmente aplicável à catálise heterogênea. A simbiose de componentes orgânicos e inorgânicos pode conduzir a materiais cujas propriedades diferem consideravelmente daquelas individuais, com os componentes isolados (HOFFMANN et al., 2006).

Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos são comumente sintetizados por meio do processo sol-gel com emprego de tetraetoxissilano (TEOS) como agente de ligação cruzada (componente inorgânico) responsável pela formação da rede polimérica (CHAPUIS et al., 2004). Inicialmente, deve-se adotar um precursor funcional (componente orgânico) que estabeleça forte ligação com o íon metálico. Este precursor deve possuir sítios de ligação capazes de se ligar ao íon metálico, e também conter sítios de ligação responsáveis pela reação de copolimerização com o agente de ligação cruzada. Além disso, a síntese pode ser efetuada na presença de oxigênio com aquecimento (90°C aproximadamente) e num tempo de reação bastante elevado, cerca de 2 dias em refluxo (PARK; PARK; CHOE, 1999).

Para os IIP híbridos, preparados pelo processo sol-gel, materiais poliméricos com elevada área superficial são obtidos, mas apesar da alta afinidade e seletividade, estes materiais exibem pobre acessibilidade do analito alvo ao sítio de ligação. Desta forma, a cinética de adsorção/dessorção torna-se desfavorável devido à lenta transferência de massa do analito (DAÍ et al., 2000).

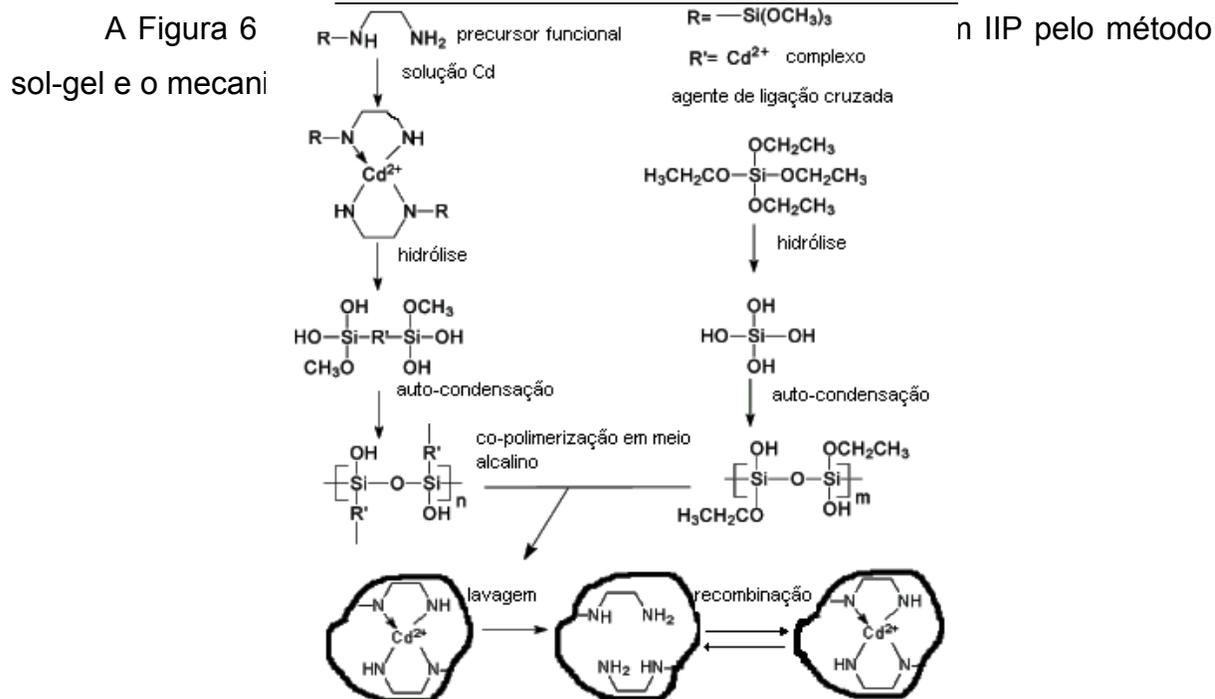


Figura 6 - Rota esquemática da síntese e mecanismo de reconhecimento do íon de um polímero híbrido impresso pelo processo sol-gel (SAY et al., 2003)

Diante das desvantagens apresentadas pelos IIP híbridos, Dai et al. (2001) introduziram uma nova metodologia de dupla impressão e relataram a síntese de materiais híbridos com controle preciso não somente dos locais de adsorção mas também nas estruturas dos poros (DAÍ, 2001). Este novo processo de síntese consiste no uso de surfactantes. Os IIP preparados pelo processo sol-gel na presença de surfactantes recebem o nome de polímeros com dupla impressão, pois além da ligação do precursor funcional com o íon metálico de interesse, que caracteriza um sítio seletivo, o tamanho da cavidade seletiva pode ser governado pela presença do surfactante, facilitando o acesso do analito ao sítio seletivo do IIP (WU; WANG; WANG, 2007).

A grande vantagem destes IIP refere-se ao controle dos parâmetros estruturais dos polímeros, tais como volume e tamanho dos poros. Os canais gerados no polímero com diâmetro controlado permitem a rápida transferência de massa do analito no sítio seletivo e, conseqüentemente, uma rápida cinética de adsorção/dessorção (WU; WANG; WANG, 2007).

A essência desta metodologia é a combinação de duas técnicas de impressão poderosas em diferentes escalas: impressão molecular e uso de micelas moldes. Este método mostrou ser bem sucedido em criar, para o íon Cd^{2+} , locais seletivos de reconhecimento no adsorvente e controle preciso no arranjo estereoquímico dos ligantes nos locais de adsorção (LU; YAN, 2004).

Na Figura 7 está representado o esquema de formação do IIP pelo método de dupla impressão.

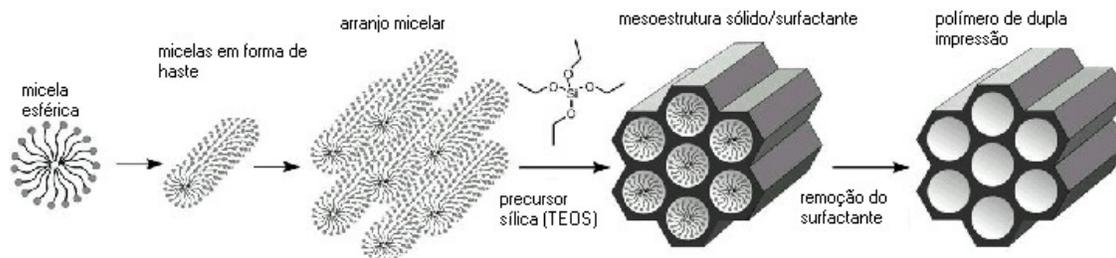


Figura 7 - Esquema da formação do polímero pelo método de dupla impressão. Adap. da referência (HOFFMANN, 2006).

Ambos, micelas de surfactantes e os íons metálicos, agem como molde em IIP com dupla impressão. Após a síntese destes IIP, o íon metálico e o surfactante são removidos da sílica matriz por lavagem com ácido e extração com etanol, respectivamente. Isto resulta na formação de diferentes tamanhos de impressão dentro da sílica matriz, cada um com uma função específica. A nível de microporos, a remoção do íon metálico do complexo deixa cavidades (1-3 Å) que exibem reconhecimento iônico. Estes poros dão ao adsorvente aumento de seletividade ao íon. Ao nível de mesoporos, a remoção das micelas surfactantes resulta na formação de poros cilíndricos e relativamente grandes (diâmetro de 25-40 Å) que confere ao polímero uma porosidade integral na qual inclui grandes áreas superficiais e uma excelente cinética de transporte do íon metálico. Apesar das características mencionadas, cita-se como desvantagens destes materiais com dupla impressão, o diâmetro das partículas poliméricas serem muito pequenos, o que acarreta dificuldades de seu uso em sistemas em fluxo devido a elevada pressão resultante. Adicionalmente, cabe salientar que a impressão iônica ocorre em dimensão 3D (tridimensional) dentro dos poros formados pelos surfactantes levando à dificuldade de remoção completa do “template”. Assim, o adsorvente passa a conter número menor de sítios seletivos.

2.3.3 Sílica gel ionicamente impressa

Mediante as desvantagens mencionadas acerca dos polímeros híbridos orgânicos-inorgânicos, recentemente métodos promissores de impressão bidimensional em superfície de suportes sólidos têm atraído bastante atenção, uma vez que o “template” pode ser completamente removido do adsorvente e, como consequência, tornando as cavidades seletivas presentes na superfície mais acessíveis à retenção do analito.

A sílica é um polímero inorgânico, representado por SiO_2 , sendo o átomo de silício coordenado por quatro átomos de oxigênio, e sua estrutura apresenta grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e possui muitos grupos de silanóis, Si-OH, em

sua superfície. Estes últimos apresentam fraca acidez, assim como a interação com íons metálicos também é fraca. Este adsorvente apresenta baixa seletividade e em solução básica pode ocorrer hidrólise. Devido a estas características, a modificação da superfície da sílica gel tem sido uma grande ferramenta para se obter um material adsorvente com maior seletividade e estabilidade química (GUSHIKENM; ROSATTO, 2001; LAZARIN; BORGIO; GUSHIKEM, 2002). Além destas características, a sílica gel é considerada um suporte sólido ideal para impressão bidimensional, pois apresenta estabilidade química em condições ácidas e não sofre problemas hidrodinâmicos sob vazões elevadas. Ordinariamente, adsorventes com impressão bidimensional são preparados pelo método heterogêneo, que consiste em modificar organicamente a superfície da sílica gel com precursores organosilanos altamente reativos com a superfície da sílica e que contém usualmente átomos de nitrogênio ou enxofre. A interação destes átomos com o íon metálico é responsável pela formação da cavidade seletiva no adsorvente (BI; LAU; YANG, 2007). A modificação da superfície da sílica gel com precursores organosilanos também confere, sobretudo, maior estabilidade química à sílica.

Além da sílica, existem ainda suportes sólidos orgânicos, tais como celulose e polímeros orgânicos; porém estudos apontam que a sílica apresenta diversas características que favorecem a imobilização de reagentes analíticos sobre sua superfície quando comparada aos polímeros orgânicos, como menor tempo de equilíbrio, estabilidade mecânica à alta pressão, intumescimento de diferentes solventes, acessibilidade aos sítios ativos, facilidade de modificação da sua superfície, além do amplo conhecimento a respeito de sua estrutura e suas propriedades, e ainda por ser comercializada com uma grande variedade de tamanho de partículas, formas e tamanho de poros (MALTEZ et al., 2003; ZHENG et al., 2007). Devido às propriedades mencionadas, alguns trabalhos foram realizados utilizando a técnica de impressão de superfície em sílica gel organicamente modificada visando a quantificação de íons metálicos como Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} (JIANG et al., 2006; CHANG et al., 2007; FANG; TAN; YAN, 2005; LI;

JIANG; ZHANG, 2007; FUJIWARA et al., 2003). A Figura 8 representa a modificação da sílica com organosilanos, bem como a impressão iônica.

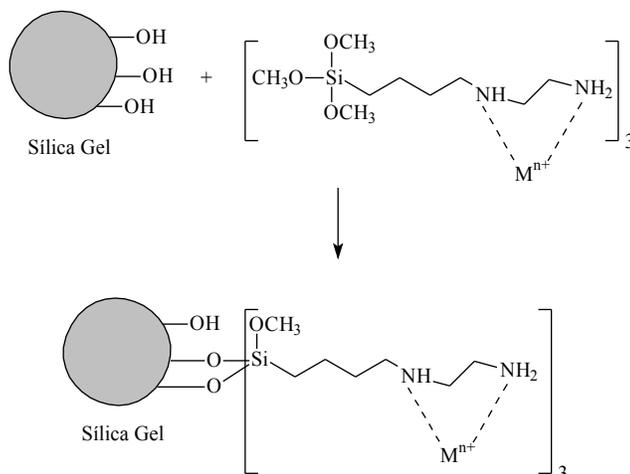


Figura 8 - Representação da sílica gel organicamente modificada e ionicamente impressa

É importante mencionar que a organofuncionalização pode ser tanto física como química (Figura 8) na superfície da sílica (CAMEL, 2003; TONHI et al., 2002). Na organofuncionalização física, o composto orgânico, por interações do tipo Van der Waals, se liga à superfície da sílica, pela passagem de uma solução contendo o reagente através de uma coluna preenchida com a sílica gel ou misturando a sílica com a solução contendo o reagente. Dentre os vários compostos que podem ser adsorvidos fisicamente à sílica cita-se a 8-hidroxiquinolina (MCLAREN et al., 1985), 2-mercaptobenzotiazol (MCLAREN et al., 1985), 1,10-fenantrolina (ZAPORZHETS; GAWER; SUKHAN, 1998), 1,8-hidroxi-antraquinona (GOSWAMI; SINGH, 2002), ao passo que os organosilanos, octadecila (C18) (DAÍ et al., 2000), 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxissilano (AAPT) (JIANG et al., 2006), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APS) (ZHANG et al., 2001; FANG; XU; ZHANG, 1987) são utilizados em sua grande maioria na modificação química da sílica gel.

2.4 Análise por injeção em fluxo

Ruzicka e Hansen em 1975 propuseram a técnica de automação de análise por injeção em fluxo (FIA) (REIS; GINE; KRONKA, 1989), que somente em 1976 foi introduzida no Brasil, por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) (RUZICKA; HANSEN, 1988). Esta técnica tem se destacado devido à sua versatilidade, possibilidade de acoplamento com diversos sistemas de detecção disponíveis em instrumentação analítica, e ainda por apresentar custos operacionais e de manutenção relativamente baixos se comparados a outros sistemas de análise química.

O sistema FIA, segundo Ruzicka e Hansen (1989), é um método baseado na injeção da amostra líquida no fluxo contínuo não segmentado de um líquido adequado. A amostra injetada forma uma zona, que é então transportada ao detector, onde o sinal é continuamente registrado. No decorrer do processo, a amostra sofre dispersão na solução carreadora, que atua como diluente da zona injetada, resultando então em gradientes de concentração. Em função da existência de gradientes de concentração e da medida ser feita com a zona de amostra em movimento, em relação ao sistema de detecção, um sinal transiente é gerado, considerado uma característica importante de sistemas FIA. A medida do sinal pode ser realizada como área de pico ou altura máxima de pico. Análise por injeção em fluxo se baseia na associação da dispersão controlada, injeção da amostra e tempo exato. Existem dois aspectos fundamentais do sistema FIA que são a manipulação reprodutível das zonas de amostra e de reagentes por meio do tempo preciso, e o cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições termodinâmicas de não equilíbrio (BURGUERA, 1989).

Devido à sua versatilidade, o sistema FIA pode apresentar diversas configurações, com diferentes dispositivos, dependendo de cada procedimento que se queira realizar. Desta forma, componentes como bomba peristáltica,

comutadores, alças de amostragem, filtros, pontos de confluência, bobina de reação, colunas de adsorção, amostradores podem ser utilizados para cada sistema (POOLE; GUNATILLEKA; SETHURAMAN, 2000).

A extração em fase sólida tem sido amplamente utilizada combinada com análise por injeção em fluxo devido à simplicidade e versatilidade, permitindo ao método várias formas de detecção. Em face destes comentários adotou-se na presente dissertação o acoplamento do sistema de análise por injeção em fluxo com a técnica de extração em fase sólida (POOLE; GUNATILLEKA; SETHURAMAN, 2000).

3 OBJETIVOS

Objetivo geral: Avaliar o desempenho da sílica gel modificada com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano (AAMDMS) e impressa ionicamente (SGI) como adsorvente extrator seletivo de íons Co^{2+} , utilizando sistema FIA e detecção espectrofotométrica com o complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).

Objetivos Específicos:

- Otimizar o sistema de pré-concentração de íons Co^{2+} em SGI acoplado com espectrofotômetro de absorção molecular;
- Efetuar avaliação comparativa do efeito de impressão iônica da SGI com sílica gel modificada (SGM) e sílica gel (SG);
- Construir isoterma de adsorção para íons Co^{2+} em SGI;
- Avaliar a aplicabilidade do método desenvolvido para determinação de Co^{2+} em amostras de interesse ambiental e biológico.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

As medidas de absorção molecular foram feitas em um espectrofotômetro de feixe simples UV-Vis (Femto, modelo 435, São Paulo, Brasil) equipado com uma célula de fluxo de 1 cm de caminho ótico.

A aquisição de dados foi feita com uma interface (Advantech) PCL 711S e um software criado no Excel usando Visual Basic.

Para o sistema de pré-concentração em linha foi empregado um injetor comutador 2-3-2 feito em acrílico, sendo a propulsão de fluidos realizada com uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-08, Glattzbrugg, Suíça) de oito canais equipada com tubos de Tygon® com diferentes diâmetros.

As medidas de pH foram realizadas em pHmetro de bancada (Metrohm 827 pH lab, São Paulo, Brasil) equipado com eletrodo de vidro combinado preenchido com solução de KCl 3 mol L⁻¹. A centrifugação foi efetuada com centrifuga Excelsa Baby 1206 (Fanem, São Paulo, Brasil), e nos estudos de adsorção foi utilizado um agitador orbital (Fisatom-Brasil mod-756). Uma balança analítica Shimadzu modelo Ay 220 com incerteza de $\pm 0,0001$ g foi utilizadas em todas as pesagens. Para a digestão das amostras de material certificado de referência foi utilizado um bloco digestor (Marconi).

As medidas de absorção atômica foram efetuadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) (Shimadzu, modelo AA-6800) equipado com lâmpada de cátodo oco e deutério para correção de fundo. Este equipamento foi empregado nos estudos de seletividade.

Para a caracterização morfológica do material foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o microscópio de varredura eletrônica (modelo JEOL – JSM 6360 LV, Tokyo, Japão) com voltagem de aceleração de 20

KV. Para o preparo das amostras, foi realizado um recobrimento das mesmas com uma liga de Au/Pb em um equipamento Bal-Tec MED. A análise térmica dos adsorventes foi realizada em um analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo TGA 2950, California, USA), onde aproximadamente 10 mg de amostras foram aquecidas de 20 a 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de argônio.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos por meio de um espectrômetro de infravermelho (Bomem Michelson MB-102). Os experimentos foram realizados usando pastilhas de KBr e faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. As isotermas de adsorção foram processadas no programa computacional STATÍSTICA (versão 6.0).

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore®, Bedford, MA, USA), resistividade de 18,2 MΩcm. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A vidraria utilizada foi descontaminada em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas.

O material adsorvente utilizado foi a sílica gel 60 (Merck, 70-230 mesh) modificada com o 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxissilano (Fluka).

Solução padrão de trabalho de cobalto (II) foi preparada, diariamente, a partir de diluições apropriadas de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de cobalto.

Soluções de ácido nítrico, utilizadas como eluente nos sistemas de pré-concentração, foram preparadas pela diluição de ácido nítrico concentrado (Impex) com água deionizada.

As soluções tampão (acetato/ácido acético, amoniacal, fosfato e borato) foram obtidas a partir dos respectivos sais, sem prévia purificação.

Solução do PAN, complexante utilizado, foi preparada a partir da solução estoque 10⁻³ mol L⁻¹ em etanol (Impex), e diluída até a concentração final de 10⁻⁴ mol

L⁻¹. Solução estoque de lauril sulfato de sódio foi preparada dissolvendo-se 288,38g deste reagente em água desionizada levando a concentração final de 0,1 mol L⁻¹.

4.3 Preparação do Material Adsorvente

4.3.1 Sílica Gel Funcionalizada Impressa com Cobalto (SGI)

Inicialmente 8 g de sílica gel foram ativadas por refluxo em HCl 6 mol L⁻¹ por 8 horas. Após esta etapa, a sílica foi lavada com água deionizada até que todo ácido clorídrico tenha sido retirado. Posteriormente, a sílica foi seca em estufa a 120°C por 12 horas. O procedimento de impressão iônica dos íons cobalto e imobilização sobre a superfície da sílica gel ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa, 1g de cloreto de cobalto foi dissolvido em 30 mL de metanol num béquer que ficou sob agitação e aquecimento, depois foram adicionados 3 mL de AAMDMS e agitou-se novamente por 1 hora, formando o complexo cobalto-AAMDMS. Na segunda etapa, foram adicionados à mistura, 4g da sílica ativada e seca. A mistura foi mantida sob refluxo por 20 horas. Em seguida, a sílica modificada e impressa resultante foi lavada com etanol. Depois o material foi filtrado e lavado com água deionizada e seco em estufa a 80° C. Após estas etapas, faz-se necessário a eluição do cobalto da sílica impressa. Para tanto, o material foi lavado com 50 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ por 2 horas. A total eluição do cobalto foi verificada pela leitura do filtrado por FAAS. Por fim, o material foi lavado com água até pH 6 e seco a 80°C em estufa. A Figura 9 representa as etapas operacionais para modificação da sílica gel e impressão iônica. A Figura 10 representa esquematicamente a etapa de formação do complexo cobalto-AAMDMS e modificação da sílica gel (HANG; HU; HUNG, 2007; ZHENG et al., 2007). Para fins de comparação foi também foi preparada de maneira idêntica a sílica funcionalizada com AAMDMS (SGM), porém sem impressão, pois não foi adicionado o cloreto de cobalto. Adicionalmente, adotou-se também para efeito de comparação a sílica gel ativada sem modificação e impressão iônica (SG).



Figura 9 - Representação esquemática das etapas associadas à formação do complexo cobalto-AAMDMS e modificação da sílica gel.

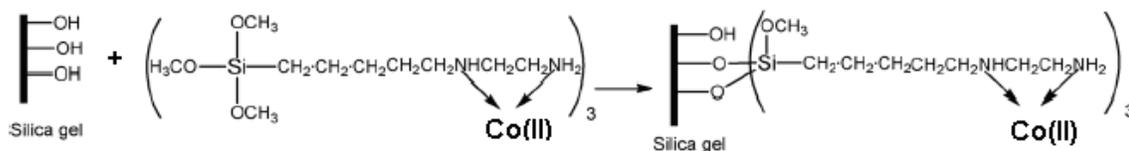


Figura 10 - Esquema da preparação da sílica gel modificada com AAMDMS impressa por cobalto.

4.4 Sistema de pré-concentração em fase sólida

O diagrama esquemático do sistema em fluxo de pré-concentração é mostrado na Figura 11. Na etapa de pré-concentração, o sistema operado com o injetor na posição de amostragem, a amostra na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, tamponada em pH 9,2, é percolada através da mini-coluna ($3,0 \times 0,7 \text{ cm}$) de sílica gel impressa (100 mg) a uma vazão de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$ por 2 min e 13 s. Após esta etapa, comutando-se o injetor na posição de eluição do analito, o eluente HNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) na vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ elui os íons cobalto retidos na SGI.

Posteriormente, os íons cobalto eluídos reagem com a solução de PAN na concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ fluindo a $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. O complexo $\text{Co}(\text{PAN})_2$ segue em fluxo até ao espectrofotômetro onde a absorvância é medida no comprimento de onda de 575 nm (PALEOLOGOS et al., 2002). Todos os sinais de absorvância foram lidos como altura de pico. Adotou-se neste trabalho o complexante PAN por ser um complexante bastante comum em laboratório, bem como por apresentar elevado coeficiente de absorvidade molar com íons cobalto. Brancos analíticos foram adotados com o intuito de monitorar possível contaminação por parte dos reagentes.

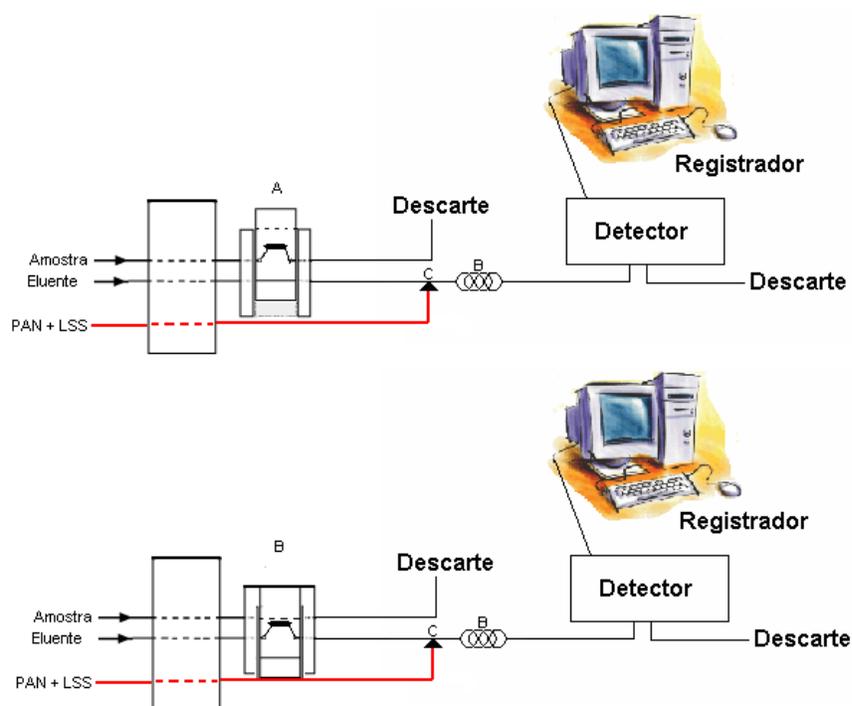


Figura 11 - Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo. Posição **A** = amostragem; Posição **B** = eluição do Cobalto; Eluente = HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; C = confluência; B= bobina reacional; PAN = ligante; LSS = lauril sulfato de sódio. Volume de pré-concentração = 20 mL .

4.5 Preparo das amostras empregadas nos testes de exatidão

Amostras de água incluindo água de torneira, mineral e água de mar sintética foram enriquecidas com quantidades conhecidas de cobalto, com posterior ajuste do pH com solução tampão amoniacal. A composição da água de mar sintética foi baseada de acordo com a referência (GUSHIKEM; ROSATTO, 2001), sendo: 27,9 g L⁻¹ NaCl; 1,4 g L⁻¹ KCl; 2,8 g L⁻¹ MgCl₂; 0,5 g L⁻¹ NaBr; e 2,0 g L⁻¹ MgSO₄.

Amostras de material certificado de referência (TORT-2-Lobster Hepatopancreas) foram digeridas empregando bloco digestor. Para tanto, porções de 1,5 g de material foram decompostas em bloco digestor com 10 mL de HNO₃ concentrado e 4 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Inicialmente, foi realizada pré-digestão da amostra *overnight* e, após este período, a mistura foi aquecida em cerca de 130 °C por 4 horas até quase a secura com posterior ajuste do pH com solução tampão amoniacal.

Amostra de urina também foi analisada, porém sem tratamento prévio. Elas foram coletadas em frascos de plásticos, previamente descontaminados, e posteriormente o pH foi ajustado para 9,2 com 0,01 mol L⁻¹ de tampão amoniacal e foram submetidas ao procedimento de pré-concentração.

Além destas amostras o método proposto foi aplicado em amostras de água do lago de Furnas (Entrada Rio São Thomé – Alt. 767,21 °S 27843'/45°C w 46.035'). A água do lago foi coletada em frascos de polietileno . Com intuito de preservar a amostra, foram adicionados 3mL de HNO₃ concentrado para cada 100mL de amostra coletada e estocada á 4°C até o uso. As amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 µm sob vácuo e o pH ajustado para 9,2 com 0,01 mol L⁻¹ de tampão amoniacal.

4.6 Construção da isoterma de adsorção

O termo adsorção é definido como acumulação de uma substância em uma interface. Pode ocorrer com diversos tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, entre outras (ZOUAGH et al., 2000).

As principais formas de adsorção são a física e a química. A adsorção física, também chamada de fisiossorção, é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals. A adsorção química, quimissorção, é específica e envolve a formação de um composto bidimensional (ZOUAGH et al., 2000).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a *isoterma de adsorção* (ZOUAGH et al., 2000).

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir do método de batelada, onde uma série de frascos de polietileno, contendo uma quantidade de 10,0 mg de sílica gel ionicamente impressa (SGI), foi suspensa em 20,0 mL de solução de cobalto de concentrações conhecidas, variando a faixa de concentração de 1,0 a 18,0 mg L⁻¹. O pH 9,2 foi mantido constante em tampão amoniacal (0,01 mol L⁻¹). As suspensões foram agitadas por 15 minutos a temperatura ambiente (28°C). Este tempo foi obtido a partir de um estudo da variação da concentração dos cátions na solução, em função do tempo. Em seguida, as suspensões foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os íons cobalto presentes na solução inicial e no sobrenadante após a agitação foram quantificados utilizando-se FAAS. A quantidade de íons cobalto adsorvidos na SGI foi determinada por meio da diferença entre a concentração inicial e a concentração encontrada no sobrenadante.

4.7 Avaliação do efeito de impressão química

Para avaliar o efeito de impressão na SGI, ou seja, a seletividade para os íons Co^{2+} foram realizados estudos de adsorção de soluções binárias de $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ em SGI, SGM, bem como em sílica gel sem modificação (SG). Os íons concomitantes Ni^{2+} e Cu^{2+} foram escolhidos neste estudo por serem divalentes, igualmente ao Co^{2+} , por formarem complexos estáveis com o grupo diamina presente no precursor funcional e, ainda, por apresentarem raio iônico bastante similar aos íons Co^{2+} (83,8 pm), Cu^{2+} (87,0 pm) e Ni^{2+} (83,0 pm). Assim, por conta destes fatores, uma maior afinidade dos íons Co^{2+} pela SGI representa um forte indicativo da impressão iônica presente no adsorvente. Os experimentos foram realizados empregando mini-colunas de PVC preenchidas com 10 mg de SGI, SGM ou SG e percoladas com 20,0 mL de solução binária de $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, na concentração de 2,0 mg L^{-1} para cada íon metálico. O pH das soluções foi mantido em 9,20 em tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 0,01 mol L^{-1} . As quantidades dos íons metálicos presentes no efluente da mini-coluna foram determinadas por FAAS. Mediante estes experimentos, foram determinados os parâmetros relacionados ao desempenho seletivo dos adsorventes incluindo o coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e o coeficiente de seletividade relativo (k^r). Os coeficientes de distribuição dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} foram calculados conforme equação abaixo:

$$K_d = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_f} \right] \times \frac{V_s (\text{mL})}{\text{massa do adsorvente (g)}} \quad (1)$$

onde K_d , C_i , C_f e V_s representam o coeficiente de distribuição, a concentração inicial da solução pré-concentrada, a concentração final (concentração do eluato) e volume de solução pré-concentrada, respectivamente. O coeficiente de seletividade (k) é

definido como a razão entre o coeficiente de distribuição do íon Co^{2+} e o coeficiente de distribuição da espécie concomitante Ni^{2+} ou Cu^{2+} para um mesmo adsorvente. Com o intuito de comparar os valores de (k) obtidos para SGI com aqueles obtidos para SGM e SG empregou-se, a equação 2, que permite estimar o efeito de impressão na SGI.

$$k' = \frac{K_{\text{SGI}}}{K_{\text{controle (SGM ou SG)}}} \quad (2)$$

onde k' é coeficiente de seletividade relativo, k_{SGI} é o coeficiente de seletividade da SGI e k_{controle} é o coeficiente de seletividade da SGM ou SG (ANDAÇU et al., 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Adsorventes

5.1.1 Espectros de infravermelho

Na Figura 12 são mostrados os espectros na região do infravermelho dos materiais SGI, SGM e SG. Os espectros apresentam as bandas relativas ao esqueleto da sílica presentes em 3454 cm^{-1} que corresponde à vibração Si-OH e em 1235 e 1099 cm^{-1} relativo aos estiramentos assimétricos dos grupos Si-O-Si. Uma banda em 1629 cm^{-1} é referente às vibrações angulares das moléculas de água. Para a SGI e SGM observou-se, o surgimento de uma banda pouco intensa em 2969 cm^{-1} referente à vibração de estiramento assimétrico do grupo (C-H), indicando a presença de 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano ancorado na superfície. As bandas em 802 e 467 cm^{-1} referem-se à vibração de O-Si-O (WANG et al., 2005; FINNIE; THOMSON; WITHERS, 1994).

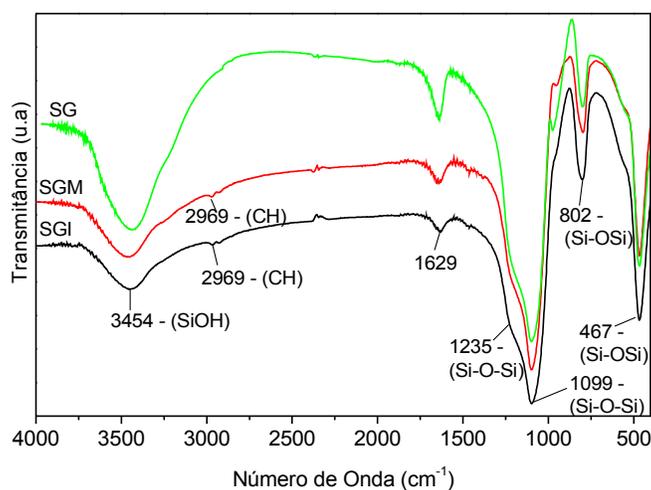


Figura 12 - Espectros de infravermelho (FT-IR) dos adsorventes SG, SGM e SGI.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir da microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 13, é possível notar que as partículas das sílicas (SG, SGI e SGM) formadas possuem formas irregulares e diferentes tamanhos de partículas em ambas as amostras.

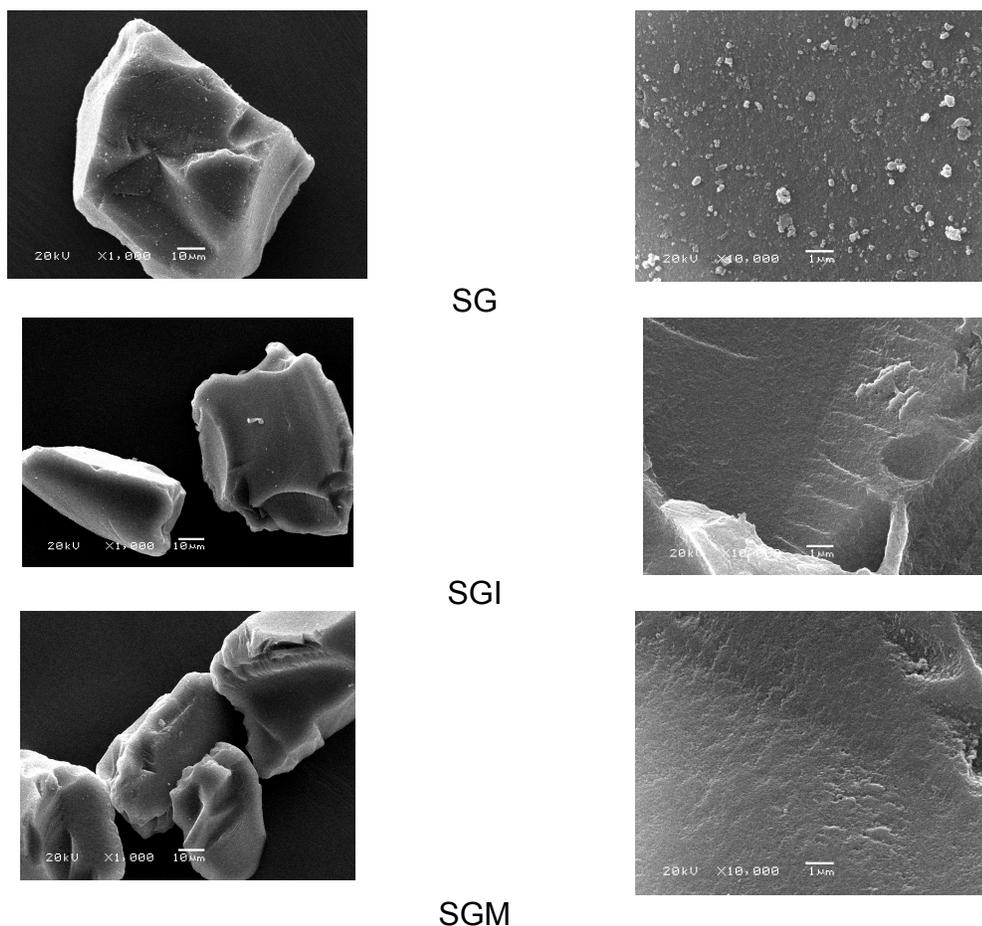


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes. SG = sílica gel, SGI = sílica gel modificada e impressa e SGM = sílica modificada. Ampliação de 1.000 e 10.000 vezes

Estas características não constituem uma desvantagem em sistema FIA, pois a pressão operante dentro da mini-coluna não é elevada, diferentemente de

sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência. Assim, problemas relacionados com caminhos preferenciais na mini-coluna preenchida com SGI não são observados. Em relação à superfície, as amostras apresentam uma uniformidade de rugosidade. A ausência de diferenças em relação à morfologia dos adsorventes era esperada, pois a modificação química e impressão iônica na sílica não conferem aumento de porosidade no material suporte.

5.1.3 Análise termogravimétrica

Por meio da análise termogravimétrica foi possível determinar a estabilidade térmica dos materiais adsorventes (Figura 14).

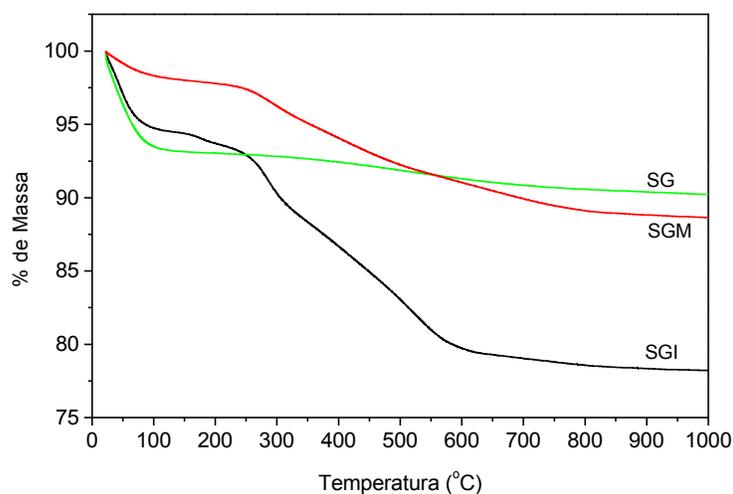


Figura 14 - Curvas termogravimétricas dos adsorventes SGI, SGM e SG.

Como se pode observar na Figura 14 a sílica gel apresenta perda de massa em torno de 7 % com o aquecimento de 20 a 112 °C devido à água adsorvida fisicamente. Em seguida, na faixa de aquecimento de 112 a 1000 °C ocorre diminuição da massa em cerca de 3 % em razão da condensação dos grupos silanóis ligados na sílica. A respeito da sílica modificada (SGM) e impressa (SGI) constata-se, respectivamente, perda de 2 e 6% em massa com aquecimento de 20 a

112 °C, referente à perda de água fisicamente adsorvida como ocorre na sílica gel. O acréscimo da temperatura de 112 a 324 °C confere perda de massa de 3% para SGM e de 5% para SGI, a qual é atribuída a decomposição da fração orgânica do 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano, corroborando com os espectros de infravermelho (QU et al., 2008). Sob temperaturas superiores a 324 °C ocorre perda de água resultante da condensação dos grupos silanóis.

5.2 Otimização do sistema de pré-concentração em fluxo

Com intuito de otimizar as variáveis químicas e de fluxo pertinentes ao desempenho analítico do sistema FIA apresentado na Figura 10, foram estudadas as seguintes variáveis: pH da amostra; concentração do tampão da amostra; vazão de pré-concentração; concentração do surfactante; concentração do tampão na solução do complexante PAN; pH da solução do PAN; concentração do PAN e comprimento da bobina reacional.

5.2.1 Efeito do pH da amostra

A primeira variável investigada foi o pH da solução de pré-concentração, sendo a faixa de pH estudada de 4,2 a 10,2. As seguintes soluções tampão foram empregadas em cada faixa de pH: tampão acetato (pH 4,2 e 5,2), tampão fosfato (pH 6,2 e 7,2), tampão borato (pH 8,2) e amoniacal (pH 9,2 e 10,2). A concentração de cobalto utilizada neste estudo foi de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos na Figura 15, verifica-se que o sinal analítico aumenta com o aumento do pH até o valor de 9,2, com decréscimo em pH 10,2. O acentuado decréscimo do sinal analítico em meio ácido se deve à protonação dos átomos de nitrogênio dos grupos diamina ($\text{R-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) com pK_{a1} e pK_{a2} de 10,09 e 7,0 (KHUDINA et al., 2004) ancorado na SGI ocasionando repulsão eletrostática com os íons Co^{2+} . Cabe salientar que nesta faixa de pH (4,2 a 6,2), os íons acetato provenientes do tampão não formam complexos tampouco precipitam com os íons cobalto. Em relação aos

íons fosfato, apesar dos mesmos formarem sais insolúveis com cobalto (K_{ps} do $Co_3(PO_4)_2 = 2,1 \times 10^{-33}$) (SOLUBILITY OF THINGS, 2009) em pH 6,2 a concentração deste ânion é demasiadamente pequena e, portanto, os baixos sinais analíticos se devem de fato à protonação do grupo diamina. Em valores superiores de pH (7,2 até 9,2) os percentuais de fosfato e borato no meio aumentam. Assim, esperar-se-ia uma diminuição do sinal analítico por conta da precipitação dos íons cobalto com fosfato ou formação de complexos com borato ($Co(H_2BO_3)_2$). No entanto, este comportamento não foi constatado dentro do domínio experimental, justificando mais uma vez que o aumento de sinal analítico se dá pela interação de íons cobalto com o grupo diamina em valores de pH mais alcalinos.

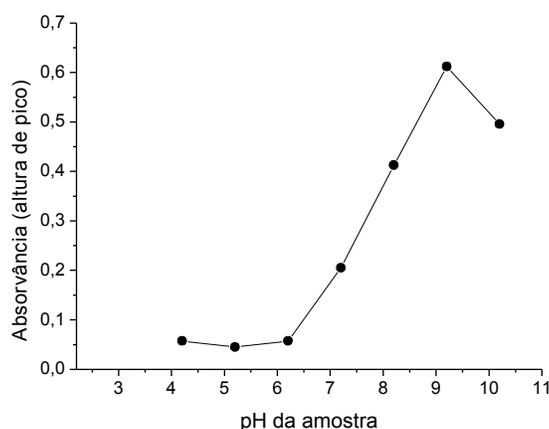


Figura 15 - Efeito do pH na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI. Condições: vazão (elúente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm ; vazão de pré-concentração de $6,7 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão da amostra (acetato, fosfato, amoniacal) de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de 10,2.

A diminuição do sinal analítico em pH 10,2 está associada à possível formação de complexo entre os íons cobalto e as hidroxilas em excesso na solução, como mostra a equação 3.



Diante dos resultados verificados, adoto-se o pH de 9,2 como o valor ótimo para adsorção de cobalto na SGI.

5.2.2 Efeito da concentração do tampão da amostra

Neste estudo, adotou-se o tampão amoniacal em detrimento ao tampão borato, pois o primeiro apresenta maior capacidade tamponante no pH 9,2, bem como pela facilidade do preparo das soluções estoque. O tampão borato em altas concentrações, por exemplo, $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, deve ser preparado em água quente, porém, após resfriamento em temperatura ambiente precipita em face de sua baixa solubilidade.

As concentrações de tampão amoniacal estudadas variaram de $5,0 \times 10^{-3}$ a $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 16).

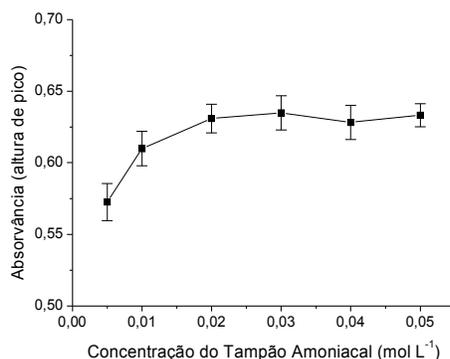


Figura 16 - Efeito da concentração do tampão na amostra na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI. Condições: vazão (eluente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm ; vazão de pré-concentração de $6,7 \text{ mL min}^{-1}$; pH da solução da amostra igual a 9,2 e pH da solução de PAN de 10,2.

Como é possível verificar, não houve variação significativa deste parâmetro, com exceção do primeiro nível estudado ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), pois a concentração o tampão pode não ter sido suficiente para manter o pH da amostra constante durante a etapa de pré-concentração, uma vez que a mini-coluna contém resquícios de HNO_3 utilizado na etapa de eluição. Os resultados deste estudo corroboram com a

discussão feita na seção 5.2.1, onde o efeito da complexação dos íons Co^{2+} com NH_3 proveniente do tampão pouco influencia na adsorção dos íons Co^{2+} na SGI, mesmo em concentrações elevadas do tampão. De acordo com os resultados obtidos, a concentração de tampão escolhida foi $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.3. Efeito da concentração do surfactante

O lauril sulfato de sódio (LSS) foi empregado com o intuito de solubilizar o complexo Co(PAN)_2 . Adicionalmente, dados da literatura reportam que o uso de surfactante, dependendo das condições de análise aumentam a absorvidade molar do complexo (PALEOLOGOS et al., 2002). Foram testadas as concentrações de $3,0 \times 10^{-3}$ a $2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 17).

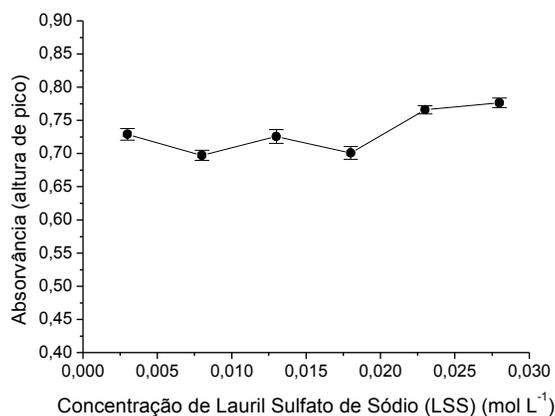


Figura 17 - Efeito da concentração do surfactante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN. Condições: vazão (elute) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm; vazão de pré-concentração de $6,7 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de 10,2.

O perfil do sinal analítico mostrado na Figura 17 evidencia que há um aumento de apenas 4% quando a concentração de LSS é alterada de $3,0 \times 10^{-3}$ a $2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, indicando que dentro desta faixa estudada a concentração do surfactante não promove incrementos na absorvidade molar do complexo. Assim

sendo, a concentração de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida visando a economia de reagente.

5.2.4 Efeito da vazão de pré-concentração

A vazão de pré-concentração é um parâmetro que deve ser investigado em sistemas de pré-concentração em fluxo, pois está intimamente relacionada à frequência analítica do método e à eficiência de adsorção do analito pelo material adsorvente. Foram estudadas vazões de 4,0 até 9,0 mL min^{-1} mantendo o volume de pré-concentração constante em 20,0 mL. Como apresentado na Figura 18, este estudo demonstrou uma variação insignificante do sinal analítico, ou seja, a cinética de transferência de massa dos íons Co^{2+} sobre a superfície da SGI é rápida. Assim sendo, o valor de 9,0 mL min^{-1} foi adotado visando melhor frequência analítica e menor tempo de análise. Cabe salientar que problemas de vazamento devido ao intumescimento do adsorvente não foram notados ao longo do estudo. Considerando que o volume de pré-concentração empregado foi de 20,0 mL, um tempo de 2 min e 13 s foi requerido durante a pré-concentração. É importante mencionar que nas condições de análise, ou seja, com o emprego de 100 mg de SGI, pré-concentrando 20,0 mL de solução de cobalto na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e, ainda, considerando que 100 % dos íons são retidos, a quantidade de íons cobalto adsorvido na SGI torna-se 0,02 mg de Co^{2+}/g de SGI, consideravelmente inferior à capacidade máxima adsortiva (CMA) do material (10 mg de Co^{2+}/g de SGI) – ver página 82. Os dados da CMA obtidos em batelada nem sempre podem ser estendidos para sistema contínuos, como o sistema FIA. Porém, levando em consideração que a CMA do sistema FIA seja igual ao sistema em batelada, verifica-se que nas condições estudadas do sistema FIA não há saturação da coluna de SGI. Portanto, a presença de vários sítios adsortivos na SGI não ocupados permite que vazões de pré-concentração sejam utilizadas sem depreciar o sinal analítico.

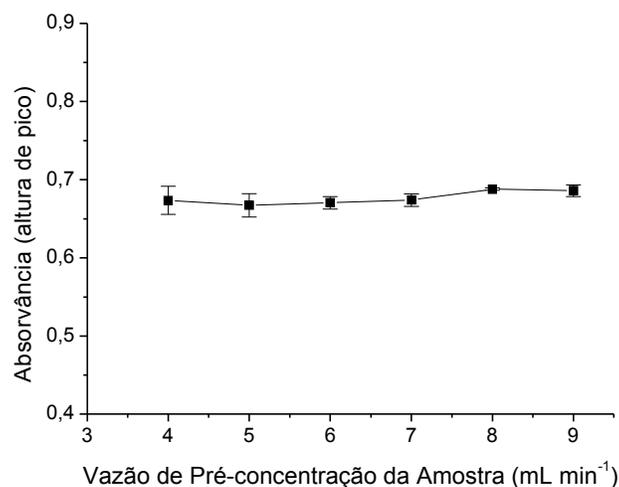


Figura 18 - Efeito da vazão de pré-concentração na adsorção de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} na SGI. Condições: vazão (eluente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm ; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de $10,2$.

5.2.5 Efeito da concentração do tampão do complexante

A reação de complexação do cobalto com PAN é favorecida em meio alcalino (PALEOLOGOS et al., 2002). Desta forma, faz-se necessário tamponar a solução do complexante PAN, pois no ponto de confluência do sistema FIA a acidez do eluato é bastante acentuada. Foram estudadas as seguintes concentrações do tampão amoniacal: 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 mol L^{-1} . É possível notar na Figura 19 que na ausência de tampão na solução de PAN o sinal analítico é muito baixo e desta forma o pH desejado de complexação não é atingido. Com a introdução do tampão amoniacal na solução de PAN verifica-se um notório aumento do sinal analítico com estabilização após $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, sendo este valor adotado para os posteriores estudos.

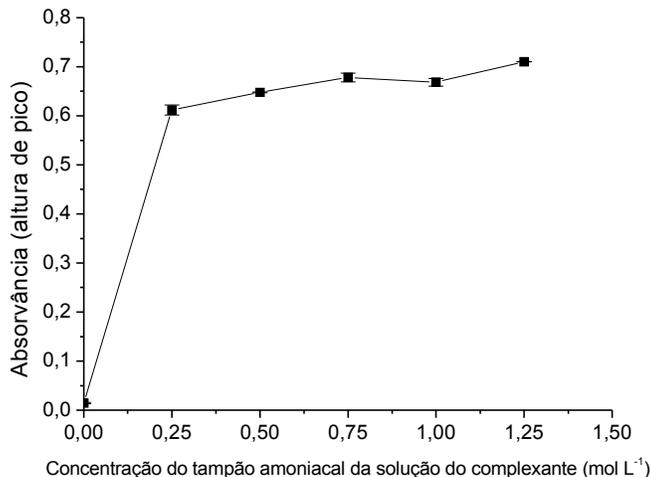


Figura 19 - Efeito da concentração do tampão amoniacal na solução do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN. Condições: vazão (eluyente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm ; vazão de pré-concentração de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de $10,2$.

5.2.6 Efeito da concentração do PAN

Outra variável estudada foi a concentração do complexante o que pode influenciar significativamente sobre o sinal analítico. Foram avaliadas as concentrações de $4,0$ até $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, conforme Figura 20 o sinal analítico aumenta à medida que ocorre o aumento da concentração do complexante. Este comportamento ocorre devido à concentração de PAN estar em excesso em relação ao analito, e como o sistema é em fluxo e dinâmico facilita o encontro do complexante com o íon cobalto formando portanto maior número de complexo PAN - cobalto. Apesar da concentração de $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ fornecer o maior sinal de absorvância, nesta concentração a solução se torna menos estável o que dificulta os experimentos. Portanto, a concentração de $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PAN foi satisfatória para os estudos, pois fornece sinal de absorvância coerente com os estudos anteriores e mantém a estabilidade da solução.

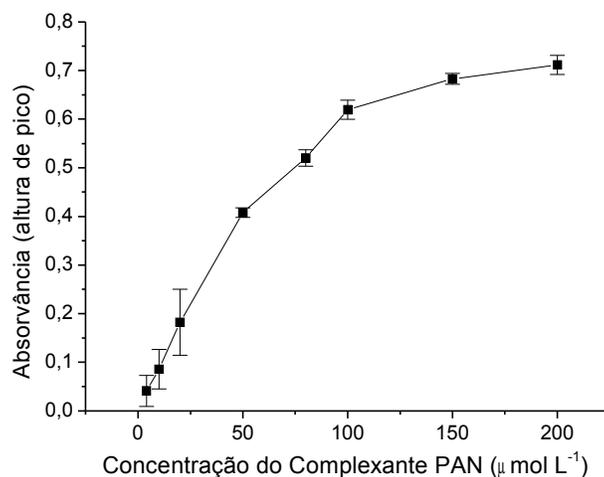


Figura 20 - Efeito da concentração do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN. Condições: vazão (eluyente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm ; vazão de pré-concentração de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de $10,2$.

5.2.7 Efeito do pH da solução do PAN

Todos os estudos anteriores foram realizados mantendo o pH da solução de PAN em $10,2$ o que favorece a reação de complexação. Assim, com intuito de aumentar o sinal analítico, avaliou-se a faixa de pH alcalino a saber: $8,3$; $9,15$; $9,45$; $9,70$ e $10,20$. Como é evidente na Figura 21 não há diferenças significativas no sinal, indicando que o pH de complexação de Co^{2+} com PAN é bastante robusto. Contudo, apesar da solução tampão amoniacal apresentar melhor capacidade tamponante em pH $9,28$, o valor de $10,2$ foi escolhido para os subseqüentes estudos devido a um ligeiro aumento de sinal analítico em relação aos demais valores de pH. Adicionalmente, esta escolha não constitui em deficiência de tamponamento do meio, pois a concentração do tampão é de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

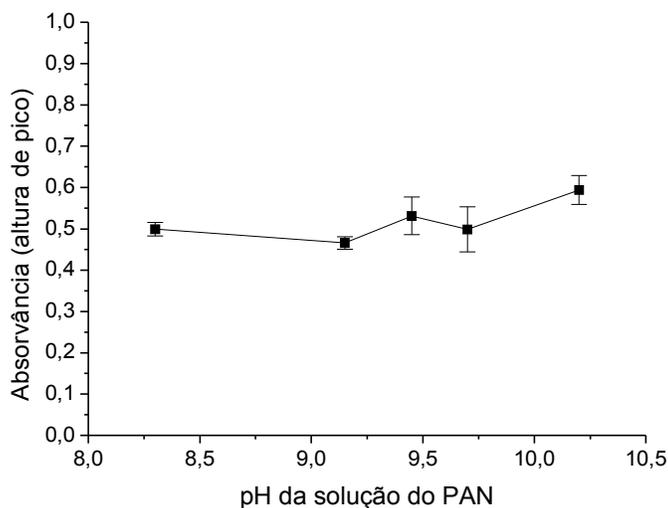


Figura 21 - Efeito do pH da solução do complexante na reação de complexação de Co^{2+} com PAN. Condições: vazão (eluyente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; bobina reacional = 200cm; vazão de pré-concentração de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.8 Efeito do comprimento da bobina reacional

O emprego da bobina reacional posicionada após o ponto de confluência do sistema FIA tem a função de garantir a completa reação entre os íons Co^{2+} e o complexante PAN. Diferentes comprimentos de bobinas de reação foram utilizados, variando de 11,5 a 500 cm. Como pode ser observado na Figura 22, o reator de 225 cm possibilitou a obtenção de maior sinal analítico, sendo assim selecionado para estudos posteriores. Reatores de comprimentos inferiores a 225 cm, provavelmente, não foram suficientes para promover a completa reação de complexação, ao passo que comprimentos de bobinas superiores causaram maior dispersão da zona de amostra, com conseqüente diminuição do sinal analítico (AIROLDI; ALCANTARA, 1995).

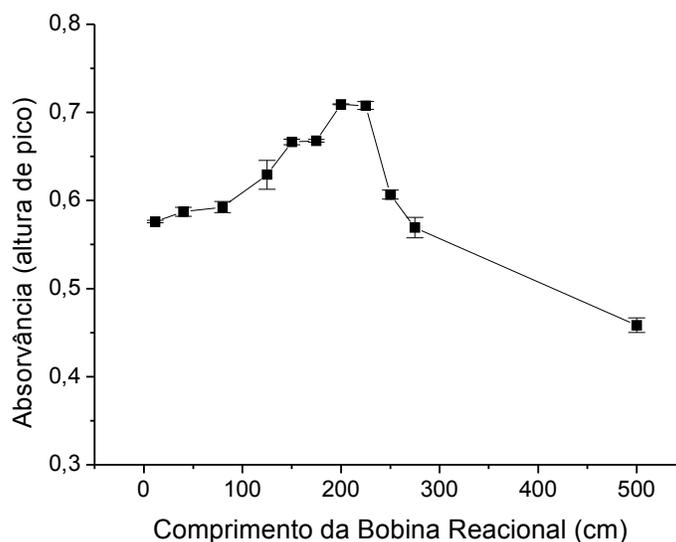


Figura 22 - Efeito do tamanho da bobina na reação de complexação de Co^{2+} com PAN. Condições: vazão (eluente) = vazão (PAN) = 2 mL min^{-1} ; vazão de pré-concentração de $9,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração do tampão amoniacal da amostra de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH da solução de PAN de 10,2.

5.2.9 Efeito da vazão total (eluente e PAN)

No sistema FIA esquematizado na Figura 11, avaliou-se de forma sincronizada o efeito da vazão total, ou seja, a soma da vazão do eluente com a vazão do PAN. Os valores totais de vazão variaram de $2,0$ a $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ (Figura 23). Observou-se um ligeiro aumento do sinal analítico com o aumento da vazão total. Os dados obtidos revelam que a cinética de complexação dos íons Co^{2+} com PAN é rápida e, uma vez que o registro dos sinais é feito na forma de altura de pico, vazões menores promovem alargamento dos picos com conseqüente redução do sinal analítico. Desta forma, foi selecionada a vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ visando garantir elevada frequência analítica ao método e maior sensibilidade.

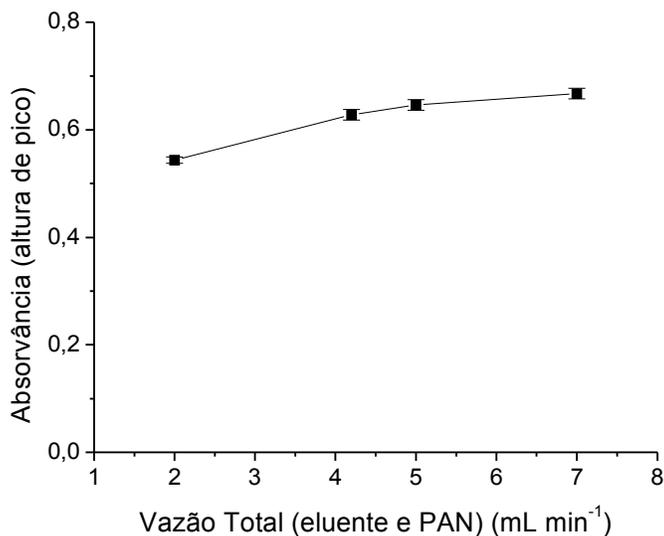


Figura 23 - Efeito da vazão total no sinal analítico. Condições:; bobina reacional = 200cm; vazão de pré-concentração de 9,0 mL min⁻¹; concentração do tampão amoniacal da amostra de 0,01 mol L⁻¹ e pH da solução de PAN de 10,2.

5.3 Isoterma de adsorção

Conforme mencionado na seção 4.6, a construção da isoterma de adsorção tem como objetivo determinar a capacidade máxima adsortiva (CMA) do adsorvente frente o adsorvato e, assim, estabelecer o desempenho adsortivo do material em comparação com outros previamente desenvolvidos. Na Figura 24, é apresentado o perfil de adsorção dos íons Co²⁺ pela SGI à medida que a concentração de Co²⁺ é aumentada. Nota-se que a isoterma é construída pela relação entre a concentração de equilíbrio de Co²⁺ (no eixo das abscissas) e a quantidade de Co²⁺ adsorvido por unidade de grama do adsorvente. De acordo com a Figura 24, verifica-se que o emprego da concentração de 18,0 mg L⁻¹ de Co²⁺ é suficiente para saturar os sítios adsortivos da SGI, rendendo a capacidade máxima de 10 mg de Co²⁺/g de SGI.

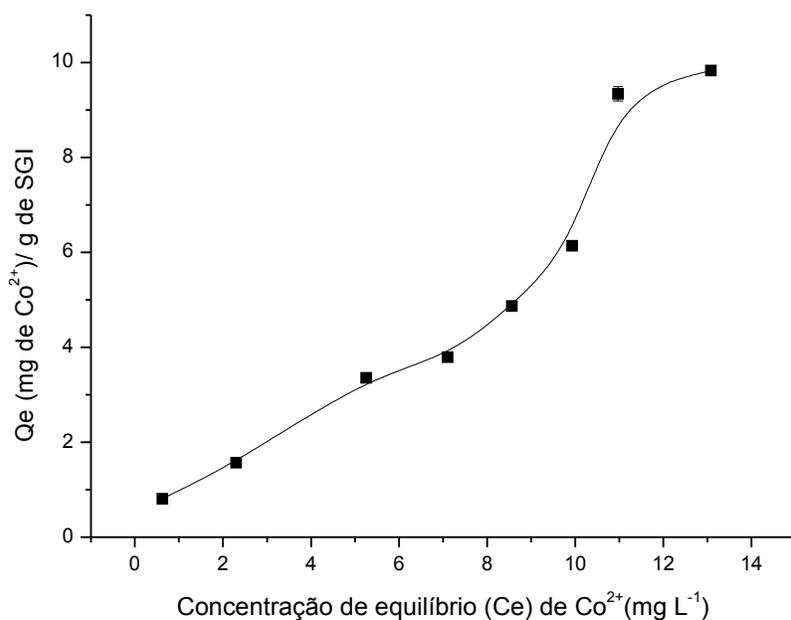


Figura 24 - Isoterma de adsorção de Co²⁺ em SGI

A Tabela 4 reúne os valores de capacidade máxima adsortiva de alguns adsorventes de origem natural e sintética. Verifica-se que a SGI possui valor de CMA similar a materiais sintéticos baseados em sílica gel modificada; superior a alguns materiais carbonáceos, tais como nanotubos de carbono quimicamente modificado, e inferior a alguns minerais modificados. A diferença dos valores de CMA observados é reflexo da área superficial, volume dos poros e dos sítios de ligação presentes nos adsorventes.

Tabela 4 - Valores de capacidade máxima adsortiva para cobalto (CMA) de alguns adsorventes de origem natural e sintética

Materiais Adsorventes	Capacidade Máxima Adsorviva (mg g ⁻¹)	Referência
Sílica gel funcionalizada com N-(2-piridil) acetamida	9,43	(AIROLDI; ALCANTARA, 1995)
Sepiolita modificada com 3-aminopropiltriétoxissilano	17,53	(DOGAN et al., 2007)
Biocompósito de casca de arroz e resíduo lignocelulósico	9,54	(MENG et al., 2008)
Hidroxiapatita	20,92	(SMICIKLAS et al., 2006)
Nanotubo de carbono quimicamente modificado	4,0	(SOUZA; TARLEY, 2009)
Sílica gel modificada com AAMDMS e impressa com Co ²⁺	10,0	Este trabalho

5.4 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração em fluxo de cobalto

Para avaliar o desempenho analítico do método de pré-concentração de Co²⁺ em SGI acoplado a espectrofotometria, as seguintes figuras de mérito foram investigadas: faixa linear da curva analítica de calibração, limites de detecção e quantificação e exatidão. O desempenho do sistema de pré-concentração foi avaliado com base no fator de pré-concentração (FPC), eficiência de concentração (EC), índice de consumo (IC) e frequência de amostragem (FA) (FANG, 1993). Todos estes parâmetros foram calculados sob condições previamente otimizadas. Na Figura 25, é apresentado um registro do diagrama para um padrão de cobalto submetido e não submetido a etapa de pré-concentração. Como pode ser notado, há magnificação do sinal analítico com a inclusão da etapa de pré-concentração.

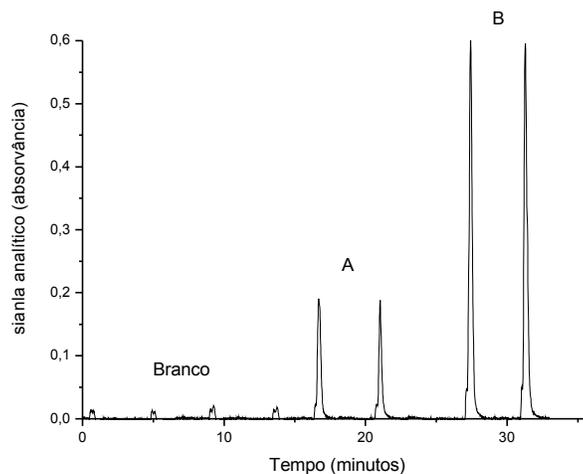


Figura 25 - Diagrama obtido com e sem pré-concentração na concentração de $90,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Co^{2+} . (A) registro sem a etapa de pré-concentração, (B) registro com a etapa de pré-concentração.

A curva analítica, mostrada na Figura 26, foi feita com a etapa de pré-concentração de cobalto e apresentou satisfatória linearidade ($r = 0,99688$) dentro da faixa de concentração de $5,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

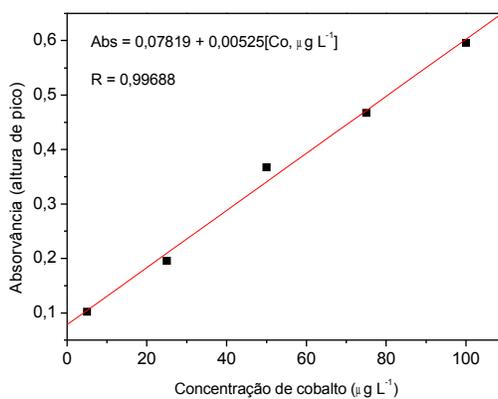


Figura 26 - Curva de calibração construída com a etapa de pré-concentração de íons cobalto.

Os valores adquiridos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) são os fatores mais relevantes para avaliar o desempenho de um método de pré-concentração. Por definição, o limite de detecção é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar, porém, sem adequadas precisão e exatidão (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). Também, pode ser definido como sendo a menor quantidade detectável estatisticamente diferente do branco (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). O limite de quantificação expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. Matematicamente, segundo a IUPAC (ANALYTICAL COMMITTEE, 1987), o LD é obtido a partir da seguinte relação:

$$LD = 3 \cdot std/m$$

onde, *std* é o desvio padrão absoluto de dez leituras do branco e *m* é o coeficiente angular da equação da curva de calibração. O LQ, por sua vez, é calculado multiplicando o *std* por 10. Assim sendo, os valores obtidos de LD e LQ para o cobalto foram, respectivamente, 0,51 e 1,71 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A precisão (n=10) avaliada em termos de repetibilidade, foi de 2,63 e 1,5% (desvio padrão relativo) analisando soluções padrão de 10,0 e 90,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A curva analítica sem o uso da etapa de pré-concentração está apresentada na Figura 27.

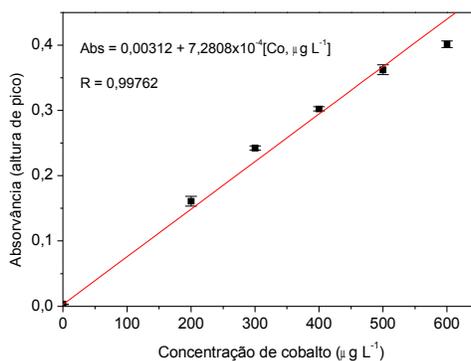


Figura 27 - Curva de calibração construída sem a etapa de pré-concentração de íons cobalto.

Por meio da análise das duas curvas de calibração (com e sem pré-concentração) foi possível avaliar o desempenho do sistema de pré-concentração. Para tanto, os seguintes parâmetros foram analisados:

- a) Fator de pré-concentração (FPC). É obtido pela relação das inclinações das curvas de calibração. A equação da curva analítica com pré-concentração das soluções de cobalto de 5,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 2 min e 13 s de pré-concentração de amostragem foi $\text{Abs} = 0,07819 + 0,00525[\text{Co}^{+2} \mu\text{g L}^{-1}]$ (Figura 26). A curva analítica sem o uso de pré-concentração foi $\text{Abs} = 0,00312 + 7,2808 \times 10^{-4}[\text{Co}^{+2} \mu\text{g L}^{-1}]$ (Figura 27). O fator de pré-concentração do sistema foi calculado através da equação 4 sendo de 7,21 vezes.

$$FE = \frac{b_p}{b_s} \quad (4)$$

b_p = coeficiente angular da curva analítica com pré –concentração

b_s = coeficiente angular da curva analítica sem pré –concentração

- b) Freqüência de amostragem (FA). É o número de amostras que podem ser analisadas por min. Em média sabe-se que o tempo gasto para uma análise é de 2 min e 33 s (tempo de pré-concentração mais o tempo de eluição) . Dessa forma pode-se dizer que teoricamente em uma hora de análise são efetuadas cerca de 23,5 medidas.
- c) Eficiência de concentração (EC). Define o fator de pré-concentração alcançado por um sistema de pré-concentração durante um minuto. Este parâmetro reflete com maior fidedignidade o desempenho do sistema de pré-concentração em detrimento ao fator de pré-concentração, pois um FPC pode ser bastante elevado pela pré-concentração de grandes volumes de amostras, porém com um elevado tempo de análise. Assim, como o FPC

obtido no método foi de 7,21 vezes e num tempo de pré-concentração de 2 min e 13 seg, obtém uma EC de $3,25 \text{ min}^{-1}$

- d) Índice de consumo (IC). É definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para obter uma unidade do FPC, e pode ser expresso pela equação 5. Desta forma, como o volume de pré-concentração (V_a) do método é de 20,0 mL e o FPC é de 7,21, obtém-se um IC de 2,77 mL.

$$IC = \frac{V_a}{FPC} \quad (5)$$

Considerando os resultados obtidos no tocante ao desempenho analítico, bem como o desempenho do sistema de pré-concentração, pode-se notar na Tabela 5, que o método proposto apresenta características vantajosas em relação a outros métodos de pré-concentração em fluxo de cobalto acoplado com espectrofotometria.

Tabela 5 - Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida com detecção espectrofotométrica para determinação de cobalto

Adsorvente	Agente complexante	Modalidade de pré-concentração	Eluente	VP (mL)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
Sílica modificada com 4-Amino metil piridina	Piperazine ditiocarbamato	On-line	HNO ₃	500	5,0	(SIVANI et al., 2007)
Naftaleno microcristalino	5-Br-PADAP	On-line	DMF	40	30,0	(PANCRAS et al., 1998)
Politetrafluoroetileno	PAN	Off-line	Clorofórmio	25	1,2	(HEJAZI et al., 2004)
Amberlite	Zincon	On-line	DMF	100	5,5	(MOBARAK EH; TAHER; MOSTAFAVI, 2004)
SGI	PAN	On-line	HNO ₃	20	0,5	Este trabalho

VP = volume de pré-concentração; LD = limite de detecção; DMF = dimetilformamida SGI = sílica gel impressa; Zincon = 2-[1-(2-hidroxi-5-sulforpenil),3-fenil-5-formazano]- ácido benzoico sal monossódico; 5-Br-PADAP = 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol;

5.5 Teste de Seletividade

Conforme mencionado na seção 4.6, o estudo de seletividade visa avaliar o efeito de impressão criado na SGI, por meio da comparação com os materiais controle, SGM e SG. A Tabela 6, apresenta os valores de K_d , k and k' para Cu^{2+} (raio iônico de 87,0 pm) e Ni^{2+} (raio iônico de 83,0 pm) em relação ao analito Co^{2+} (raio iônico de 83,8 pm). Uma comparação dos valores de K_d revela claramente que a SGI adsorve mais íons Co^{2+} em relação à SGM e SG para os dois sistemas $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$. Na prática, os valores de K_d avaliados isoladamente para cada adsorvente não indicam que a adsorção de Co^{2+} ocorre preferencialmente nos sítios impressos da SGI, pois durante o preparo do adsorvente há formação de sítios não seletivos além daqueles silanóis presentes naturalmente na sílica gel. Desta forma, quando os coeficientes de seletividade (k) da SGI dado pela razão $K_d\text{Co}^{2+}/K_d\text{Ni}^{2+}$ (22,78) ou $K_d\text{Co}^{2+}/K_d\text{Cu}^{2+}$ (10,85) são comparados aos respectivos valores dos

adsorventes controle SGM (2,16 e 1,73) e SG (2,27 e 0,98), constata-se que a SGI adsorve mais íons Co^{2+} e que esta adsorção ocorre preferencialmente nos sítios seletivos. Quantitativamente, os valores do coeficiente de seletividade relativo k' refletem a magnitude do efeito de impressão obtido na SGI. Assim, verifica-se que para o sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ que a SGI é 10,55 e 10,03 vezes mais seletiva para os íons Co^{2+} , respectivamente comparando com a SGM e SG. Para o sistema $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ a sílica é 6,27 e 11,07 vezes mais seletiva em comparação a SGM e SG.

Tabela 6 - Determinação dos parâmetros de seletividade K_d , k and k' para Cu^{2+} e Ni^{2+} em relação ao analito Co^{2+} nos adsorventes SGI, SGM e SG.

Adsorvente	Concentração inicial (mg L^{-1})		K_d (mL g^{-1})		k	k'	
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}		SGI/SGM	SGI/SG
SGI	2,0	2,0	12236	537	22,78		
SGM	2,0	2,0	4557	2111	2,16	10,55	10,03
SG	2,0	2,0	9667	4257	2,27		

Adsorvente	Concentração inicial (mg L^{-1})		K_d (mL g^{-1})		k	k'	
	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}		SGI/SGM	SGI/SG
SGI	2,0	2,0	6533	602	10,85	6,27	11,07
SGM	2,0	2,0	1211	697	1,73		
SG	2,0	2,0	738	749	0,98		

SGI = Sílica impressa ionicamente; SGM = Sílica gel modificada; SG = Sílica gel; K_d (coeficiente de distribuição); k (coeficiente de seletividade); k' (coeficiente de seletividade relativo).

5.6 Estudo de Interferentes

Apesar da constatação da presença de impressão iônica na SGI, do ponto de vista prático se faz necessário avaliar o comportamento da adsorção de Co^{2+} na presença com outros íons metálicos, uma vez que no método desenvolvido, a detecção do analito ocorre via espectrofotometria após reação com PAN, um complexante não específico para íons Co^{2+} . Assim, a influência de cada concomitante na pré-concentração de cobalto foi verificada após comparação do sinal analítico de soluções contendo apenas cobalto com àquelas contendo o concomitante. Os íons de estudo foram: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} , avaliados na seguinte proporção (analito:interferente), 1:1; 1:10 e 1:100 (m/m). Este estudo foi realizado pré-concentrando 20,0 mL de uma solução binária contendo Co^{2+} na concentração de $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Adotou-se como interferência na determinação do cobalto um percentual de recuperação do sinal analítico menor que 90% ou maior que 110%. Na Tabela 7, estão reunidos os percentuais de recuperação do sinal analítico do cobalto na presença de cada concomitante.

Tabela 7 - Resultados de recuperação do sinal analítico de cobalto quando preconcentrado na presença de concomitantes.

Íons metálicos	Proporção cobalto:íons metálicos (m/m)	Recuperação (%)
Ni ²⁺	1:1	93
	1:10	97
	1:100	93
Cu ²⁺	1:1	94
	1:10	102
	1:100	125
Fe ²⁺	1:1	106
	1:10	96
	1:100	45
Pb ²⁺	1:1	97
	1:10	97
	1:100	95
Cd ²⁺	1:1	99
	1:10	96
	1:100	81
Mn ²⁺	1:1	100
	1:10	77
	1:100	45
Zn ²⁺	1:1	62
	1:10	61
	1:100	24
Cr ³⁺	1:1	101
	1:10	109
	1:100	119

Foram observadas interferências negativas para os íons Fe²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺, ao passo que para os íons Cu²⁺ e Cr³⁺ a interferência foi positiva. Interferências negativas ocorrem como resultado da competição entre o analito e o interferente pelos sítios da SGI e para aqueles interferentes que não formam complexos com PAN em valores de pH diferentes daquele utilizado neste trabalho (pH 10,2). Já a interferência verificada para Cu²⁺ e Cr³⁺ ocorre tanto na fase sólida, quanto na reação com PAN, justificando assim o aumento do sinal analítico. É válido ressaltar que apesar das interferências notadas, a aplicação em amostras reais pode apresentar um efeito antagônico, ou seja, devido à presença de vários íons metálicos e até matéria orgânica a interferência pode se tornar nula. Portanto, como

será apresentado, a pré-concentração de cobalto nas amostras analisadas [amostras de água mineral, de torneira, de mar simulada, do lago de Furnas, urina e material certificado de referência (TORT-2)] não sofrem interferência por parte de concomitantes.

5.7 Exatidão do Método e Aplicação em Amostras

A exatidão do método foi estudada paralelamente à análise de amostras de água e urina por meio de testes de adição e recuperação e fazendo uso da GF AAS, usada como técnica de referência. Além destas amostras avaliou-se a aplicabilidade do método para amostras submetidas à decomposição ácida (material certificado de referência). É importante frisar que para todas as amostras o teor de cobalto foi determinado com emprego de calibração externa. A exatidão foi assegurada a partir da concordância (Teste *t* pareado com intervalo de confiança de 95%) com a técnica GF AAS (Tabela 8). Teores de cobalto não foram encontrados naturalmente nas amostras de água de torneira e mineral; portanto para estas amostras foi efetuado o enriquecimento com 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobalto. No tocante as amostras do Lago de Furnas os teores encontrados refletem fonte de contaminação. Para as amostras de urina o teor de cobalto encontrado foi muito superior ao encontrado normalmente em pessoas saudáveis que é de 0,1 – 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (TODOROVSKA et al., 2003), isso devido ao paciente fazer uso de polivitamínico contendo vitamina B12 e também porque a amostra não foi diluída previamente. A exatidão para as amostras com alto teor salino (água de mar simulada) foi assegurada exclusivamente por meio de testes de adição e recuperação, por conta da impossibilidade de empregar a GF AAS com técnica de referência, pois o alto teor salino leva à formação de elevada radiação de fundo (background). Assim, as amostras simuladas enriquecidas com 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobalto e submetidas à etapa de pré-concentração renderam recuperações de 95 % (valor encontrado $19,0 \pm 1,03 \mu\text{g L}^{-1}$) atestando que o método pode ser perfeitamente empregado para avaliar o grau de contaminação de cobalto

em amostras de água de mar, tendo em vista que naturalmente os teores deste elemento variam de 0,5 a 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Knauer, 1982). Finalmente, a concordância (Teste *t* pareado com intervalo de confiança de 95%) dos resultados obtidos pelo método com aquele definido pelo material certificado de referência também atesta a exatidão para estes tipos de amostras (Tabela 9).

Tabela 8 - Determinação de cobalto em amostras de água do Lago de Furnas, mineral, de torneira e amostras de urina

Amostras	Valor encontrado pelo método proposto	GF AAS
	(μg L ⁻¹)	
Água do Lago de Furnas	28,16 ± 0,15	28,91 ± 0,11
Água mineral*	19,62 ± 0,44	19,81 ± 0,13
Água de torneira*	19,04 ± 0,24	20,04 ± 0,06
Urina	23,33 ± 0,28	22,42 ± 0,18

*amostras enriquecidas com 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão. (n=3)

Tabela 9 - Determinação de cobalto em material certificado de referência.

Material certificado	Valor certificado	Valor encontrado pelo método
	(μg /g)	
TORT-2 (Lobster Hepatopancreas)	0,51 ± 0,09	0,51 ± 0,02

Os resultados são expressos como média ± desvio padrão. (n=3)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho de dissertação de mestrado foi avaliado o desempenho seletivo da sílica gel modificada com 2-aminoetil-3-aminobutilmetildimetoxisilano e

ionicamente impressa (SGI) frente os íons cobalto em um sistema de pré-concentração em fluxo. A sílica ionicamente impressa exibiu melhor seletividade para os íons Co^{2+} em relação ao Cu^{2+} e Ni^{2+} , os quais possuem propriedades químicas similares, tais como, raio atômico, número de oxidação e facilidade de formar complexos com grupos diamina. Além do efeito de impressão química constatado na SGI, o material apresentou condições favoráveis para seu emprego em sistema de extração em fase sólida em fluxo, incluindo rápida cinética de adsorção e dessorção, satisfatória capacidade adsortiva e ausência de problemas associados ao intumescimento e à pressão na minicoluna.

No tocante a aplicabilidade do método analítico desenvolvido, constatou-se que o sistema de pré-concentração foi aplicado com sucesso para a determinação de Co^{2+} em amostras aquosas por espectrofotometria, mesmo para aquelas amostras com alto teor salino, bem como em amostras biológicas submetidas à decomposição ácida. O poder de detecção do método baseado nos limites de detecção e quantificação de 0,51 e 1,71 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente é superior a outros métodos de pré-concentração de cobalto com detecção por espectrofotometria. A associação da seletividade, do poder de detecção e das características intrínsecas do sistema FIA acoplado à espectrofotometria, faz do método uma alternativa simples, de baixo custo e com satisfatória frequência analítica para determinação de Co^{2+} em amostras biológicas complexas, como a urina, sem prévio preparo da amostra.

Por fim, com os resultados obtidos neste trabalho evidencia-se que a técnica de impressão iônica bidimensional sobre suportes sólidos, associada ao uso de novos organosilanos demonstra-se promissora para a concepção de métodos de pré-concentração de íons metálicos visando o aumento de sensibilidade e seletividade de técnicas analíticas, em especial a espectrofotometria UV-vis.

REFERÊNCIAS

Acessado em Maio de 2009:http://www.solubilityofthings.com/water/ions_solubility/ksp_chart.php.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. v. 25, p. 1145- 1154, 2002.

AIROLDI, C.; ALCÂNTARA, E.R.C. Chemisorption of divalent cations on *N*-(2-zyridyl)acetamide immobilized on silica gel—a thermodynamic study, **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v.27, p.623-632, 1995.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendation for definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**. v. 112. p. 199, 1987.

ANDAÇU, M.; OZYAPI, E.; SENEL, S.; SAY, R.; Denizli, A.; Ion-Selective Imprinted Beads for Aluminum Removal from Aqueous Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 45, p. 1780, 2006.

ANDERSSON, L. I. Efficient sample pre-concentration of bupivacaine from human plasma by solid-phase extraction on molecularly imprinted polymers. **Analyst**. v. 125, p. 1515, 2000.

ANDERSSON, L. I.; PAPRICA, A.; ARVIDSSON, T. A highly selective solid phase extraction sorbent for pre-concentration of sameridine made by molecular imprinting **Chromatographia**. v. 46, p. 57, 1997.

ANDERSSON, L.; SELLERGREN, B.; MOSBACH, K. Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers. **Tetrahedron Letters**. v.25, p.5211-5214, 1984.

ANDRADE, M. L.A .; CUNHA, L. M.S.; GANDRA G. T.; RIBEIRO C.C. 2000. Níquel_Novos parâmetros de desenvolvimento. Gerência Setorial de Mineração e Metalurgia. Banco Nacional de Desenvolvimento. Disponível na internet: <http://www.bndes.gov.br>

ANTHEMIDIS, A, N.; ZACHARIADIS, G. A. ; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using

unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**. v. 58, p. 831, 2002.

ASHKENANI, H.; DADFARNIAA, S.; SHABANIA, A. M. H.; JAFFARI, A. A.; BEHJATB, A. Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 161, p. 276–280, 2009.

BAENA, J. R., GALLEGO, M., VALCARCEL M. Group speciation of metal dithiocarbamates by sorption on C₆₀ fullerene. **Analyst**. v. 125, p. 1495, 2000.

BARCELOUX, D. G. **Clinical toxicology: Cobalt**. v.37, p. 201-206, 1999.

BARUTHIO, F.; PIERRE, F. Cobalt determination in serum and urine by electrothermal atomic-absorption spectrometry, **Biological Trace Element Research**. v. 39, p. 21– 31, 1993.

BEREZKI, A.; TOLOKÁN, A.; HORVAI, G.; HORVÁTH, V.; LANZA, F.; HALL, A. J.; SELLERGREEN, B. Determination of phenytoin in plasma by molecularly imprinted solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**. v. 930, p. 31, 2001.

BI, X.; LAU, R. J.; YANG, K. Preparation of Ion-Imprinted Silica Gels Functionalized with Glycine, Diglycine, and Triglycine and Their Adsorption Properties for Copper Ions **Langmuir**. v. 23, p. 8079, 2007.

BRÜGGEMANN, O.; VISNJEVSKI, A.; BURCH, R.; PATEL, P. Selective extraction of antioxidants with molecularly imprinted polymers. **Analytica Chimica Acta**. v. 504, p. 81–88, 2004.

BRULAND, W.; IN: J.P. RILEY, R. CHESTER (eds.), **Chemical Oceanography**. Academic Press, London, v. 8, p. 157, 1983.

BURGUERA, J.L. Flow injection atomic spectroscopy. Ed. Marcel Dekker, Nova York, EUA, 1989.

CACHO, C.; TURIEL, E.; MARTÍN-ESTEBAN, A.; PÉREZ-CONDE, C.; CÁMARA, C. Clean-up of triazines in vegetable extracts by molecularly-imprinted solid-phase extraction using a propazine-imprinted polymer. [Analytical and Bioanalytical Chemistry](#).v. 376, p. 491, 2003.

CALDAS, E.D.; GINE-ROSIAS, M.F.; DOREA, J.G. Determination of cobalt in human liver by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. **Analytical Chimica Acta**. v. 254, p. 113–118, 1991.

CAMEL. V. Solid phase extraction of trace elements - Review **Spectrochimica Acta Part B**. v. 58, p. 1177, 2003.

CARLOSENA, A.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Evaluation of various sample preparation procedures for the determination of chromium, cobalt and nickel in vegetables. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 12, p.479– 486, 1997.

CASSELLA, R.J.; SALIM, V.A.; JESUINO L. S.; SANTELLI, R. E.; FERREIRA, S. L. C.; DE CARVALHO, M. S. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC). **Talanta**. V. 54, p. 61, 2001.

CESUR, H. MACIT, M. BATI, B. Determination of Copper, Nickel and Cadmium by Faas After Preconcentration with Zinc-Piperazinedithiocarbamate Loaded on Activated Carbon by Solid-Phase Extraction. **Analytical Letters**. v. 33, p. 1991, 2000.

CHANG, X.; WANG, X.; JIANG, N.; HE, Q.; ZHAI, Y.; ZHU, X.; HU, Z. Silica gel surface-imprinted solid-phase extraction of Zr(IV) from aqueous solutions. **Microchimica Acta**. v. 162, p. 113, 2008.

CHANG, X.J.; JIANG, N.; ZHENG, H.; HE, Q.; HU, Z.; ZHAI, Y.H.; CUI, Y.M. Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. **Talanta**. v. 71, p. 38, 2007.

CHAPUIS, F.; PICHON, V.; LANZA, F.; SELLERGREN, B.; HENNION, M. C. Retention mechanism of analytes in the solid-phase extraction process using molecularly imprinted polymers Application to the extraction of triazines from complex matrices. **Journal of Chromatography B**. v. 804, p. 93–101, 2004.

CHEN, H.; JIN, J.; WANG, Y. Flow injection on-line coprecipitation preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, **Analytica Chimica Acta**. v. 353, p. 181 – 188, 1997.

CHEN, J.; TÉO, K.C. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Analytica Chimica Acta**. v. 434, p. 325, 2001.

CHOW, C.; LAM, M. H. W.; LEUNG, M, K. P. Fluorescent sensing of homocysteine by molecular imprinting. **Analytica Chimica Acta**. v. 466, p. 71, 2002.

COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY. *Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals: cobalt* s. n. t. p.51-61, 1987.

CORMACK, P.A.G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. **Journal of Chromatography B**. v. 804, p. 173–182, 2004.

COSTA, A.C.S.; LOPES, L.; KORN, M.D.A.; PORTELA, J.G. Separation and preconcentration of cadmium, copper, lead, nickel and zinc by solid-liquid extraction of their cocrystallized naphthalene dithizone chelate in saline matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 13, p. 674–678, 2002.

DA SILVA, J. B. B.; QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, M. C. E. On-line preconcentration with different solid adsorbents for lead determination. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v. 369, p. 369, 657, 2001.

DA SILVA, M.A.M.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta B**. v. 55, p. 803–813, 2000.

DAI, S. Hierarchically Imprinted Sorbents. **European Journal of Organic Chemistry**. v. 7, p. 763 – 768, 2001.

DAI, S.; BURLEIGH, M. C., JU, Y. H., GAO, H.J., LIN, J. S., PENNYCOOK, S. J., BARNES, C. E.; XUE, Z. L. [Hierarchically Imprinted Sorbents for the Separation of Metal Ions](#). **Journal of the American Chemical Society**. v. 122, p. 992 - 993, 2000.

DMITRIENKO, S. G., ZOLOTOV, Y. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications. **Russian Chemical Review**. v. 71, p. 159, 2002.

DOGAN, M.; TURHAN, Y.; NAMLI, H.; TURAN, P. Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Hazardous Materials**, V.149, pp. 650-656, 2007.

DONAT, J. R. ;BRUNLAD, K. W. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in sea water by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of their nioxime complexes. **Analytical Chemistry**. v. 60, p.240-244, 1988.

DURAN, C.; GUNDOGDU, A.; BULU, V, N.; SOYLAK, M.; ELCI, L.; SENTURK, H, B.; TÜFEKCI, M. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of Hazardous Materials**. V. 146, p. 347–355, 2007.

ELCI, L.; SAHIN, U.; OZTAS, S. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**. v. 44, p. 1017–1023, 1997.

ELÇI, L.;SAHIN, U.; ÖZTAS, S. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**. v. 44, p. 1017-1023, 1997.

ELINDER, C. G.; FRIBERG, I. Cobalt. In: **Handbook on the toxicology of metals** 2.ed. Amsterdam: Elsevier,cap.9, p.68-78,1986.

EL-SHEIKH, A H.; SWEILEH, J, A.; AL-DEGS, Y, S. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. **Analytica Chimica Acta**. v. 604, p. 119 – 126, 2007.

ERSÖZ, A., SAY, R., DENIZLI, A. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. **Analytica Chimica Acta**. v. 502, p. 91, 2004.

BARRIONUEVO, W. R., LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**. v.24, p. 172-175, 2001.

FANG, Z.; XU, S.; ZHANG, S. Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for flow-injection atomic spectrometric systems. **Analytica Chimica Acta**. v. 200, p. 35-49,1987.

FANG, G.Z.; TAN, J.; YAN, X.P. An ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a solgel process for selective solid-phase extraction of cadmium(II). **Analytical Chemistry**. v. 77, p. 1734–1739, 2005.

FANG, Z., GUO, T. 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**. v. 38, p. 613,1991.

FANG, Z.; XU, S.; ZHANG, S. Fundamental and practical considerations in the

FERREIRA, G. C.M.; GOIS, L.M.N.; LOBO, W. The removal of dinitrochlorobenzene from industrial residues by liquid-liquid extraction with chemical reaction. **Journal of Chemical Engineering**. v. 24, p. 453-459, 2007.

FERREIRA, S. L. C.; FERREIRA, J. R.; DANTAS, A. F.; LEMOS, V. A.; ARAÚJO, N. M. L.; COSTA, A. C. S. Copper determination in natural water samples by using F AAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite. **Talanta**. v. 50, p. 1253-1259, 2000.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; MOREIRA, B. C.; COSTA, A. C. S.; SANTELLI, R. E. An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 403, p. 259-264, 2000.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; SANTELLI, R. E.; GANZAROLLI, E.; CURTIUS, A. J. An automated on-line flow system for the pre-concentration and determination of lead by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. v. 68, p. 41-46, 2001.

FERREIRA, S.L.C.; ANDRADE, J.B.; KORN, M.G.A.; PEREIRA, M.M.R.; SOUZA, A.S.; LEMOS, V.A.; RODRIGUES, F.M.; FERREIRA, H.S.; SILVA, E.G.P. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**. v. 145, p. 358-367, 2007.

FERRER, I.; LANZA, F.; TOLOKAN, A.; HORVATH, V.; SELLERGREN, B.; HORVAI, G.; BARCELÓ, D. Selective Trace Enrichment of Chlorotriazine Pesticides from Natural Waters and Sediment Samples Using Terbutylazine Molecularly Imprinted Polymers. **Analytical Chemistry**. v. 72, p. 3934, 2000.

FIGUEIREDO, E, C.; TARLEY, C, R, T.; KUBOTA, L, T.; RATH, S.; ARRUDA, M, A, Z. On-line molecularly imprinted solid phase extraction for the selective spectrophotometric determination of catechol. **Microchemical Journal**. v.85, p. 290–296, 2007.

FINNIE, K. S.; THOMPSON, J. G.; WITHERS, R. L. Phase transitions in cristobalite and related structures studied by variable temperature infra-red emission spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 55, p. 23, 1994.

FUJIWARA, I., UCHIYAMA, A., SASAKI, Y., MAEDA, M., TAKAGI, M. Preparation of Cull-imprinted microspheres with imidazole groups at the surfaces by surface imprinting polymerization. **Bunseki Kagaku**. v. 52, p. 147, 2003.

GAO, J.; PENG, B.; FAN, H.; KANG, J.; WANG, X. Spectrophotometric determination of palladium after solid-liquid extraction with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol at 90°C. **Talanta**. v. 44, p. 837–842, 1997.

GOSWAMI, A., SINGH, K. 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored to silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v.58, p. 669-678, 2002.

GERAN, R.J.; GREENBURG, N.H.; MACDONALD, M.M.; SCHUMACHER, A.M.; ABBOTT, B.J. Protocols for screening chemical agents and natural products against animal tumors and other biological systems. **Cancer Chemo Rep**, p. 9-11, 1972 .

GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SHOKROLLAHI, A. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, p. 272–278, 2007.

GRIFLLTH, W. H., PAVCEK; P. L.; MULFORD, D. J. The Relation of the Sulphur Amino Acids to the Toxicity of Cobalt and Nickel in the Rat. **Journal of Nutrition**. v. 23, p. 603-612, 1942.

GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. **Química Nova**. v. 14, p. 175-178, 1991.

GUSHIKEM, Y.; ROSATTO, S.S. Metal oxide thin films grafted on silica gel surfaces: recent advances on the analytical application of these materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 12, p. 695, 2001.

HALL, H.; LACKEY, C.B.; KISTLER, T.D.; DURHAM, R.W.; JOUD, E.M.; KHAN, M.; THANH, D.X.; DJEBBAR-SID, S.; BENALI-BAITICH, O.; BUET, G.M. Cytotoxicity of copper and cobalt complexes of furfural semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives in murine and human tumor cell lines. **Pharmazie**. v. 55, p. 937, 2000.

HANG, N.; HU, B.; HUNG, C.Z. A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytical Chimica Acta**. v. 597, p. 12 -18, 2007.

HAUPT, K.; MOSBACH, K. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. [Chemical Reviews](#). v. 100, p. 2495, 2000.

HAUPT, K.; Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation. **Analytical Chemistry**. v.75, p.376, 2003.

HE, Q.; CHANG, X.J.; ZHENG, H.; JIANG, N.; HU, Z.; ZHAI, Y.; Preconcentration and separation of Zn²⁺ using surface zinc(II) imprinted functionalized silica gel sorbent **Chemia Analityczna**. v. 51, p. 715, 2006.

HE, Q.; CHANG, X.J.; ZHENG, H.; JIANG, N.; WANG, X.; Determination of chromium(III) and total chromium in natural waters using a surface ion-imprinted silica gel as selective adsorbent. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 88, p. 373, 2008.

HEJAZI, L.; MOHAMMADI, D. E.; YAMINI, Y.; RICHARD, G. Brereton b Solid-phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression. **Talanta**. v. 62, p. 185–191, 2004.

HOFFMANN, F. Sílica-based Mesoporous Organic-inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 45, p. 3216, 2006.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS M.; MORELL J.; FRÖBA M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie**. v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HWANG, C.; LEE, W. Chromatographic characteristics of cholesterol-imprinted polymers prepared by covalent and non-covalent imprinting methods. **Journal of Chromatography A**. v. 962, p. 69, 2002.

JIANG, N.; CHANG, X.; ZHENG, H.; HEA, Q.; HU, Z. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. **Analytica Chimica Acta**. v. 577, p. 225–231, 2006.

JOSLAND, S. W. The Effect of Feeding Cobalt to Rats. [New Zealand Journal of Science](#). v. 8, p. 474 -480, 1936.

JOSLAND, S. W.; MCNAUGHT, K. T. Further Observations on the Production of Cobalt Polycythemia in Rats. [New Zealand Journal of Science](#). v.9, p. 536-540, 1938.

KHUDINA, O.G.; SHCHEGOL'KOV, E.V.; BURGART, YA.V.; SALOUTIN, V.I. The interaction of fluorinated 2-arylhydrazono-1,3-dicarbonyl compounds with *o*-phenylenediamine. **Journal of Fluorine Chemistry**. v. 125, p. 1363-1370, 2004.

KNAUER, G.A.; MARTIN, J.H.; GORDON, R.M. Cobalt in northwest Pacific waters. **Nature**. v. 297, p. 49–51, 1982.

KOSTER, E. H. M.; CRESCENZI, C.; HOEDT, W.; ENSING, K.; JONG, G. Fibers Coated with Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Microextraction. [Analytical Chemistry](#). v. 73, p. 3140, 2001.

KRIZ, D.; MOSBACH, K. Competitive amperometric morphine sensor based on an agarose immobilised molecularly imprinted polymer. **Analytica Chimica Acta**. v. 300, p. 71, 1995.

KULICHENKO, S.A.; DOROSHCHUK, V.A.; LELYUSHOK, S.A.; ISHCHEENKO, V.B. Micellar extraction preconcentration of silver with thiazolylazo reagents into a nonionic surfactant phase at cloud point. **Journal of Analytical chemistry**. v. 66, p. 940-945, 2007.

KUSAKA, y.; SATO, K.; SUGANUMA, N.; HOSODA, Y. Metal-Induced lung disease: lessons from Japan's experience, [Journal of Occupational Health](#). v. 43, p. 1-23, 2001.

LAESPADA, F.M.E.; PAVÓN, P.J.L.; Cordero, M. B. Micelle-mediated methodology for the preconcentration of uranium prior to its determination by flow injection. **Analyst** .v.118, p. 209–212, 1993.

LAZARIN, A.M.; BORGIO, C.A.; GUSHIKEM, Y. Filme fino de ZrO₂ enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr (VI). **Química Nova**, v. 25, p. 499, 2002.

LEMOS, V.A.; BALIZA, P.X. Amberlite XAD-2 functionalized with 2- aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. **Talanta** . v. 67, p. 564–570, 2005.

LEMOS, V.A.; DOS SANTOS, W. N. L.; SANTOS, J. S.; DE CARVALHO, M. B. On-line preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 481, p. 283, 2003.

LEONARD, A.; LAUWERYS, R. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of cobalt metal and cobalt compounds. **International journal on mutagenesis**. v. 239, p.17-27, 1990.

LI, F.; JIANG, H.Q.; ZHANG, S.S. An ion-imprinted silica-supported organic–inorganic hybrid sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a polysaccharide incorporated sol–gel process for selective separation of cadmium(II) from aqueous solution. **Talanta**. v. 71, p.1487, 2007.

LI, Z.; CHANGA, X.; HU, Z.; HUANG, X.; ZOUA, X.; NIE, Q. R. Zincon-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**. v.166, p. 133–137, 2009.

LIANG, P.; LIU, Y.; GUO, L. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 60, p. 125– 129, 2005.

LU, Y.; YAN, X. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 453-457, 2004.

MALTEZ, H.F.; MELO, L.F.C.; QUEIROS S.C.N.; JARDIM, I.C.S.F.; CURTIUS, A.J.; CARASEK, E. A comparative study between homemade C18 and commercial C18 sorbents for preconcentration of lead by minicolumn solid phase extraction. **Microchimica Acta**. v.144, p.17-22, 2003.

MANZOORI, J.L.; BAVILI-TABRIZI, A. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair. **Analytica Chimica Acta**. v. 470, p. 215–221, 2002.

MARTÍN-ESTEBAN, A.; TURIEL, E.; STEVENSON, D. Effect of template size on the selectivity of molecularly imprinted polymers for phenylurea herbicides **Chromatographia**. v 53, p. 434, 2001.

MATOS, G. D.; TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of experimental design in the optimisation of a solid phase preconcentration system for Cobalt determination by GFAAS. **Eclética Química**. v. 30, p.65 – 75, 2005.

MATOSO, E.; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic spectrometry. **Talanta**. v. 60, p. 1105-1111, 2003.

MATSUI, J.; OKADA, M.; TSURUOKA, M.; TAKEUCHI, T. Solid-phase Extraction of a Triazine Herbicide Using a Molecularly Imprinted Synthetic Receptor. **Analytical Communications**. v. 34, p. 85, 1997.

MCLAREN, J. W., MYKYTIUK, A. P., WILLIE, S. N., BERMAN, S. S. Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. **Analytical Chemistry**. v. 57, p. 2907, 1985.

MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. Determination of cadmium by F AAS after on-line enrichment using mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. **Microchemical Journal**. v. 65, p. 59-65, 2000.

MENG, X.; CRHISTODOULATOS, C.; BODDU, V.; KRISHNANI, K.K. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p. 1222-1234, 2008.

MERTZ, W.; ABERNATHY, C. O.; OLINS, S. S.; **Risk assessment of essential elements**. Washington: ILSI Press, v. 48, p.13-15, 1994.

METILDA, P.; GLADIS, J. M.; RAO, T. P. Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials . **Analytica Chimica Acta**.v. 512, p. 63, 2004.

MILLER, M.C.; BASTOW, K.F.; STINEMAN, C.N.; VANCE, J.R.; WEST, D.X.; HALL, I.H. The cytotoxicity of copper(II) complexes of 2-acetyl-pyridyl-⁴N-Substituted thiosemicarbazones. [Anticancer Research](#). v. 18, p. 4131, 1998.

MOBARAKEH, M.S.Z.; TAHER, M.A.; MOSTAFAVI, A. Third Derivative Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Cobalt after Separation and Preconcentration onto Amberlite. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**.v.50 , p.7 - 13, 2004.

MOLDOVAN, M.; GÓMEZ, M. M.; PALACIOS M. A. On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively

coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 478, p. 209–217, 2003.

MOLINELLI, A.; WEISS, R.; MIZAIKOFF, B. Advanced Solid Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymers for the Determination of Quercetin in Red Wine. [Journal of Agricultural and Food Chemistry](#). v. 50, p. 1804, 2002.

MUKHOVIKOVA, N.P.; POTAPOVA, E.P. Effect of an anionic surfactant on the optical properties of the copper(II)-1-(pyridylazo)-2-naphthol chelate. **Journal of Analytical Chemistry**. v. 52, p. 842-844, 1997.

MULDOON, M. T.; STANKER, L. H. Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction of Atrazine from Beef Liver Extracts. [Analytical Chemistry](#). v. 69, p. 803, 1997.

MULLETT, W. M.; LAI, E. P. C. Determination of Theophylline in Serum by Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction with Pulsed Elution. **Analytical Chemistry**. v. 70, p.3636, 1998.

MULLETT, W. M.; LAI, E. P. C.; SELLERGREN, B. Determination of nicotine in tobacco by molecularly imprinted solid phase extraction with differential pulsed elution. **Analytical Communications**. v. 36, p. 217, 1999.

MUNOZ, J.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography–mass spectrometry following preconcentration on C60 fullerene. **Analytica Chimica Acta**. v. 548, p. 66–72, 2005.

NARIN, I., SOYLAK, M, Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration–flame atomic absorption spectrometry combination. **Analytica Chimica Acta**. v. 493, p. 205–212, 2003.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.) Subcommittee on the Tenth Edition of the RDAs. Recommended dietary allowances. 10.ed. Washington: National Academy Press, p.267-268, 1989.

NICOLLE F.; SORIANO, R. S.; CASSELLA, R. J. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: Multivariate optimization of the loading process. **Journal of Hazardous Materials**. 2009.

NILSSON, K.; LINDELL, J.; NORRLOW, O.; SELLERGREN, B. Capillary Electrochromatography with Predetermined Selectivity Obtained through Molecular Imprinting. **The Journal of Chromatography**. v. 69, p. 1179, 1997.

NISHIDE, H.; DEGUCHI, J.; TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. **Chemistry Letters**. v. 5, p. 169 – 174, 1976.

ORESHKIN, V. N.; TSIZIN, G. I. Determination of the Total Trace Elements in Natural Waters by the Sorption–Atomic Absorption Method with the Fractional Evaporation of Concentrates in a Crucible Atomizer. **Journal of Analytical Chemistry**. v. 59, p. 988–992, 2004.

PALEOLOGOS, E. K.; PRODRMIDIS, M. I.; GIOKAS, D. I. L.; PAPPAS, A. C.; KARAYANNIS, M. I. Highly selective spectrophotometric determination of trace cobalt and development of a reagentless fiber-optic sensor. **Analytica Chimica Acta**. v. 467, p. 205–215, 2002.

PANCRAS, J. P.; PURI, B. K.; TAHER, M. A.; DEHZOEI, A. M.; SHEIBANI, A. Preconcentration of trace cobalt with the ion pair of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and tetraphenylborate onto microcrystalline naphthalene or column method and its determination by derivative spectrophotometry. **Talanta**. V. 46, p. 1107–1113, 1998.

PARK, D. H.; PARK, S. S.; CHOE, S. J. The Formation of Metal (M=Co(II), Ni(II), and Cu(II)) Complexes by Aminosilanes Immobilized within Mesoporous Molecular Sieves. **Bull. Korean Chemical Society**. v. 20, p. 291, 1999.

PELLET, F.; PEDRIX, A.; VINCENT, M.; MALLION, J. M. Dosage biologique du cobalt urinaire. **Arch. Mal. Prof. Paris**, v. 45, p.81-85, 1984.

PEREIRA, G.M.; ARRUDA, M.A.Z; Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**. v.141, p. 115-131, 2003.

PINTO, C.G.; PAV'ON, J.L.P.; CORDERO, B.M.; BEATO, E.R. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v.11, p. 37-42, 1996.

POOLE, C. F.; GUNATILLEKA, A. D.; SETHURAMAN, R. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**. v. 885, p.17, 2000.

PYRZYŃSKA K.; WIERZBICKI, T. Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands. **Analytica Chimica Acta**. v. 540, p. 91-94, 2005.

QU, R.; WANG, M.; SUN, C.; CHUNNUAN, Y.Z.; CHEN, H.; MENG, Y.; YIN, P. Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III). **Applied Surface Science**. v. 255, p. 3361, 2008.

RAO T. P.; GLADIS, J. M. Quinoline-8-ol and Its Derivatives as Preconcentration Agents in Flow Injection Analysis Coupled to Atomic and Molecular Spectrometric Techniques. **Analytical Sciences**. v. 18, p. 571, 2002.

RAO, P. T.; DANIEL, S. GLADIS, J. M. Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). **Trends in Analytical Chemistry**. v. 23, p. 28, 2004.

RASHID, B. A.; BRIGGS, R. J.; HAY, J. N.; STEVENSON, D. Preliminary Evaluation of a Molecular Imprinted Polymer for Solid-phase Extraction of Tamoxifen. **Analytical Communications**. v. 34, p. 303, 1997.

REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**. v. 12, p. 82-91, 1989.

RUZICKA, J., ARNDAL, A. Sorbent extraction in flow injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry **Analytica Chimica Acta**. v. 216, p. 216 - 243,1989.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. Flow injection analysis. 2a Edição, Ed. Willey, Nova York, EUA, 1988.

SANT'ANA, O. D.; JESUINO, L. S. ; CASSELLA, R. J.; CARVALHO, M. S.; SANTELLI, R. E. Solid phase extraction of Cu(II) as diethyldithiocarbamate (DDTC) complex by polyurethane foam. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.14,p.728 - 733, 2003.

SANTORE, R. C.; DI TORO, D. M.; PAQUIN, P. R.; ALLEN, H. E.; MEYER, J. S. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. **Environmental Toxicology and Chemistry** . v. 20, p.2397 - 2402, 2001.

SAY, R., BIRLIK, E., ERZÖZ, A., YILMAZ, F., GEDIKBAY, T., DENIZLI, A. Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. **Analytica Chimica Acta**. v. 480, p. 251–258, 2003.

SCANSETTI, G.; MAINA, G.; BOTTA, GC.; BAMBACE,P.; SPINELLI, P. Exposure to cobalt and nickel in the hard-metal production industry, **International Archives of Occupational and Environmental Health**. v. 71, p.60-63, 1998.

SELLERGRÉN, B. Direct Drug Determination by Selective Sample Enrichment on an Imprinted Polymer. [Analytical Chemistry](#). v. 66, p. 1578, 1994.

SILVA, R. G. C.; AUGUSTO, F. Sol-gel molecular imprinted ormosil for solid-phase extraction of methylxanthines. **Journal of Chromatography A**. v. 1114, p. 216–223, 2006.

SIVANI, C.; NAIDU, G. R.; REKHA. J. N. D., KUMAR, J. D. Chiranjeevi, Determination of cobalt(II) in water and soil samples using espectrophotometry coupled with preconcentration on 4-amino methyl pyridine

anchored silica gel column. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, p.137–141, 2007.

SMICIKLAS, I.; DIMOVIC, S.; PLEČAS, I.; MITRIC, M. Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite. **Water Research**. v. 40, p. 2267-2274, 2006.

SOUZA, J. M. O.; TARLEY, C. R. T. Sorbent separation and enrichment method for cobalt ions determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in water and urine samples using multiwall carbon nanotubes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 89, p.480-502, 2009.

SPIVAK, S. A.; CAMPBELL, J. Systematic study of steric and spatial contributions to molecular recognition by non-covalent imprinted polymers. **Analyst**. v. 126, p. 793–797, 2001.

SUEDEE, R.; SRICHANA, T.; SAELIM, J.; THITIRAT, T. Chiral determination of various adrenergic drugs by thin-layer chromatography using molecularly imprinted chiral stationary phases prepared with α -agonists. **Analyst**. v. 124, p. 1003, 1999.

TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WELTS, B. Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syring pumps. **Analytica Chimica Acta**. v. 481, p. 273-281, 2003.

TARLEY, C. R. T., SOTOMAYOR, M. D. P. T., KUBOTA L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") no desenvolvimento de sensores químicos. **Química Nova**. v.28, p. 1087 - 1101, 2005.

TERADA, K. Preconcentration of Trace Elements by Sorption. **Analytical Sciences**. v. 7, p. 187, 1991.

TODOROVSKA, N.; KARADIOVA, I.; ARPADIAN, S.; STAFILOV, T. Electrothermal atomic absorption of cobalt in human serum and urine. **Acta Pharmaceutica** v. 53, p. 83 – 90, 2003.

TOLOT, F.; GIRARD, R.; DORTIT, G.; TABOURIN, G.; GALY, P.; BOURRET, J. Manifestations pulmonaires des métaux durs. Troubles irritatifs (enquête ET observations cliniques). **Arch. Mal. Prof.**, Paris, v.31, p.453-470, 1970.

TONHI, E., COLLINS, K. E., JARDIM, I. C. S. F., COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**. v. 25 p. 616-623, 2002.

TSALEV, D. L. Electrothermal atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice : a decade of progress and establishment : a review : invited lecture. **Journal of analytical atomic spectrometry**. v. 91, p.117-121, 1983.

WANG, G.; OTUONYE, A. N.; BLAIR, E. A.; DENTON, K.; TAO, Z.; ASEFA, T. Funcionalized mesoporus materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study. **Journal of solid state chemistry**. 2009.

WANG, X.G.; LIN, K.S.K.; CHAN, J.C.C.; CHENG, S.; Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 109, p. 1763, 2005.

WANG, Z.; YAN, X.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; LIU, L. Flow Injection On-Line Solid Phase Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of (Ultra)Trace Rare Earth Elements in Environmental Materials Using Maleic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fibers as Sorbent. **The Journal of the American Society for Mass Spectrometry**. v. 17, p. 1258–1264, 2006.

WU, G.; WANG, Z.; WANG, J.; HE, C. Hierarchically imprinted organic–inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 304–310, 2007.

WU, J.; BOYLE, E.A. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICP-MS. **Analytical Chemistry**. v. 69, p. 2464–2470, 1997.

WULFF, G.; SARHAN, A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. **Angewandte Chemie International Edition in English**. v. 11, p. 334-342, 1972.

YANEIRA, P. A.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M. Fullerene: a Sensitive and Selective Sorbent for the Continuous Preconcentration and Atomic Absorption Determination of Cadmium. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 12, p. 453–457, 1997.

YAVUZA, H.; SAYB, R.; DENIZLI, A. Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads. **Materials Science and Engineering C**. v. 25, p. 521, 2005.

YE, L.; MOSBACH, K. Molecularly Imprinted Materials: Towards the Next Generation. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. v. 41, p. 107, 2001.

YE, L.; MOSBACH, K. The Technique of Molecular Imprinting – Principle, State of the Art, and Future Aspects. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. v.41, p. 107, 2001.

YUAN, C.G.; JIANG, G.B.; CAI, Y.Q. B. HE, J.F. Liu, Determination of cadmium at the nanogram per liter level in seawater by graphite furnace AAS using cloud point extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** . v. 25, p. 170–176, 2004.

ZACHARIADIS, G. A., ANTHEMIDIS, A. N., BETTAS, P. G. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v. 57, p. 919, 2002.

ZAPORZHETS, O.; GAWER, O.; SUKHAN, V. Determination of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline. **Talanta**. v. 46, p.1387-1394, 1998.

ZHAN, X.-S.; SHI YOU L.-F.; LIN C.-S.; Ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation and determination of ruthenium, rhodium, cobalt

and copper as chelates with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acid. **Journal of Chromatography**. v. 789, p. 485–489, 1997.

ZHANG, N.; HU, B.; HUNG, C.Z. A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 597, p.12, 2007.

ZHANG, Q.; KUSAKA, Y.; DONALDSON, K. Comparative Pulmonary Responses Caused by Exposure to Standard Cobalt and Ultrafine Cobalt. **Journal of Occupational Health**. V.42 , p.179-184, 2000.

ZHANG, S.; PU, Q.; LIU, P.; SUN, Q.; SU, Z. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometry determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. **Analytica Chimica Acta**. v. 452, p. 223-230, 2002.

ZHANG, Z.; DAI, S.; HUNT, R. D.; WEI, Y.; QIU, S. L. Ion-Imprinted Zeolite: A Surface Functionalization Methodology Based on the “Ship-in-Bottle” Technique. **Advanced Materials**. v.13, p.493-496, 2001.

ZHENG, H.; D. ZHANG.; W.Y. WANG.; Y.Q. FAN.; J. LI.; H.P. HAN. Highly selective determination of palladium (II) after preconcentration using Pd (II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. **Microchimica Acta**. v. 157(1-2), p. 7-11, 2007.

ZHENG, H.; GENG, T.M.; HU, L.M.; Selective Solid-phase Extraction of Hg(II) Using Silica Gel Surface - Imprinting Technique. **Chemia Analityczna**. v. 53, p.673, 2008.

ZHENG, H.; ZHANG, D.; WANG, W.Y.; FAN, Y. Q.; HAN, H.P.; Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. **Microchimica Acta**. v. 157, p. 7, 2007.

ZHENG, H.; ZHANG, D.; WANG, W.Y.; FAN, Y.Q.; LI, J.; HAN, H.P. Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted

functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. **Microchimica Acta**. v. 157, p. 7, 2007.

ZOUGAGH, M.; RUDNER, P.C.; TORRES, A.G.; PAVÓN, J.M.C. Application of Doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associates with on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 15, p. 1589 – 1594, 2000.

ANEXO A – Programa de aquecimento empregado para determinação de cobalto por GFAAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Hold (s)	Tempo de permanência (s)
Secagem 1	90	5	20	34
Secagem 2	105	3	20	25
Secagem 3	110	2	10	12,5
Pirólise	1300	250	10	14
Atomização	2300	1500	4	4,7
Limpeza	2400	500	4	4,2

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

FERNANDA FANTIN FERNANDES

*EMPREGO DE SILICA GEL IONICAMENTE IMPRESSA
COMO EXTRATOR EM FASE SÓLIDA EM SISTEMA DE
ANÁLISE EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE COBALTO
POR ESPECTROFOTOMETRIA*

Alfenas/MG
2009