

AVALIAÇÃO DA COMBINAÇÃO DA NEBULIZAÇÃO DISCRETA E PROCESSOS DE MICROEXTRAÇÃO APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

Jenny A. Oviedo, Amanda M. D. de Jesus, Lucimar L. Fialho e Edenir R. Pereira-Filho*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 15/05/2013; aceito em 04/09/2013; publicado na web em 09/10/2013

COMBINED DISCRETE NEBULIZATION AND MICROEXTRACTION PROCESS FOR MOLYBDENUM DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (FAAS). Simple and sensitive procedures for the extraction/preconcentration of molybdenum based on vortex-assisted solidified floating organic drop microextraction (VA-SFODME) and cloud point combined with flame absorption atomic spectrometry (FAAS) and discrete nebulization were developed. The influence of the discrete nebulization on the sensitivity of the molybdenum preconcentration processes was studied. An injection volume of 200 μL resulted in a lower relative standard deviation with both preconcentration procedures. Enrichment factors of 31 and 67 and limits of detection of 25 and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ were obtained for cloud point and VA-SFODME, respectively. The developed procedures were applied to the determination of Mo in mineral water and multivitamin samples.

Keywords: microextraction; cloud point; discrete nebulization.

INTRODUÇÃO

Molibdênio é um elemento encontrado em níveis traço em solos e apresenta um papel importante no metabolismo do nitrogênio nas plantas, sendo essencial para o crescimento de organismos biológicos, incluindo plantas e animais.¹

Do ponto de vista fisiológico, a concentração de Mo no sangue humano é de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. A deficiência desse elemento na dieta humana inibe o crescimento celular e aumenta a susceptibilidade à cárie, enquanto que um aumento da concentração no sangue está associado com o risco de gota e esclerose.²

Dentre os métodos mais comuns para determinações de baixas concentrações de Mo tem-se a espectrofotometria na região do UV-VIS,³⁻⁶ espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, *Flame atomic absorption spectrometry*),^{7,8} espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS, *Graphite furnace AAS*),⁹⁻¹¹ espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, *Inductively couple optical emission spectrometry*),¹² espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, *ICP mass spectrometry*)¹³ e métodos eletroquímicos.¹⁴⁻¹⁶

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de metais e alguns semi-metais. Dentre os diferentes atomizadores empregados, a utilização da chama é frequente devido à sua simplicidade e baixo custo. Contudo, a determinação direta de Mo em amostras ambientais é dificultada devido à sua baixa concentração.¹⁷ Consequentemente, procedimentos de separação e pré-concentração geralmente são necessários antes das medidas analíticas por FAAS para melhorar a sensibilidade do procedimento analítico.

O método mais amplamente utilizado para separação e pré-concentração de quantidades traço de íons metálicos é a extração líquido-líquido (LLE, *Liquid liquid extraction*). As principais desvantagens no uso da LLE são baixa frequência analítica e necessidade de grandes quantidades de solventes orgânicos, os quais muitas vezes apresentam custo elevado e/ou são tóxicos. Visando superar essa limitação, têm sido desenvolvidos novos métodos de microextração

e pré-concentração,¹⁸⁻²⁰ como por exemplo, a microextração com gota orgânica solidificada (SFODME, *Solidified floating organic drop microextraction*)²¹⁻²⁴ e o ponto nuvem.²⁵ Esses métodos utilizam um volume pequeno de solvente orgânico, possuem alta eficiência de extração, elevados fatores de pré-concentração e baixos limites de detecção, além de serem seguros, simples e rápidos, potencializando a determinação de analitos em baixas concentrações.

A maioria das publicações identificadas na literatura relacionadas à microextração tem como principal objetivo a determinação de analitos orgânicos, contudo, tem sido publicados vários trabalhos que mostram o uso de procedimentos de pré-concentração, na extração e separação de espécies inorgânicas. Além disso, percebe-se na literatura consultada que a maioria das aplicações são referentes a matrizes de baixa complexidade, tais como amostras de água.²⁶⁻²⁷

Uma alternativa que tem como objetivo melhorar a sensibilidade nas medidas por FAAS é a introdução discreta de amostras.²⁸⁻³⁰ A aquisição de sinal analítico com uso de aspiração contínua é realizada em altura de pico, uma vez que a amostra é aspirada continuamente em direção ao atomizador. Alternativamente, a introdução discreta de amostras gera sinais transientes, o que requer a aquisição do sinal analítico através da área do pico. As principais vantagens da nebulização discreta como uma alternativa de introdução de amostra são a maior sensibilidade analítica, que pode ser observada com a avaliação dos coeficientes angulares obtidos nas curvas analíticas de calibração, o menor volume de amostra necessário, diminuindo o tempo de limpeza do sistema de introdução de amostra, evitando possíveis entupimentos do capilar do nebulizador do FAAS e redução dos depósitos de carbono no queimador.³¹ A importância de combinar os procedimentos de microextração com medidas analíticas por FAAS utilizando nebulização discreta, é a melhora na eficiência de atomização quando comparado com a introdução contínua de amostra. A alta viscosidade dos produtos de microextração dificulta a aspiração e formação do aerossol na etapa da nebulização contínua diminuindo a sensibilidade.

O presente estudo tem como objetivo investigar as características de um procedimento que combina a introdução discreta de amostras e a SFODME assistida por vórtex e a CPE (*Cloud Point Extraction*) para a determinação de Mo em água e em complexo multivitamínico por FAAS.

*e-mail: erpf@ufscar.br

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

As medidas foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian AA240FS, Mulgrave, Austrália) equipado com uma lâmpada de arco de deutério para a correção da radiação de fundo. Como fonte de radiação, foi usada uma lâmpada de cátodo oco de Mo. Os parâmetros instrumentais empregados foram: comprimento de onda de 313,3 nm, 7,0 mA de corrente elétrica aplicada na lâmpada de cátodo oco e 0,5 nm de resolução espectral. A chama óxido nítrico-acetileno foi utilizada para a determinação de Mo com vazões de 11,0 e 7,6 L min⁻¹, respectivamente. Altura e área de pico foram utilizadas para monitorar os sinais analíticos para a nebulização contínua ou com injeção de volume discreto da amostra, respectivamente. Para a aspiração discreta por FAAS, uma ponteira de micropipeta com capacidade de 1000 µL foi diretamente conectada à tubulação do nebulizador pneumático através de um capilar de politetrafluoroetileno (PTFE) e fixada em um suporte universal. As microinjeções manuais de 200 µL foram realizadas com o auxílio de uma micropipeta de volume variável de 100 a 1000 µL (Eppendorf, Alemanha).

Um pHmetro (PHS-3B, Phtek, China) foi utilizado para medir valores de pH. Na microextração com gota utilizou-se um agitador de tipo vórtex (Thermolyne type 37600 mixer, Dubuque, IA, EUA) e no procedimento de ponto nuvem foi utilizado um banho termostatizado (AquaWave 9374, Barnstead/Lab-Line, Alemanha). Em ambos os procedimentos uma centrífuga (Hermle/Labnet Z200A, Alemanha) foi necessária para os processos de extração e separação. O preparo das amostras de complexo multivitamínico foi feito utilizando um bloco digestor (Q-327M242, Quimis, São Paulo, SP, Brasil).

Reagentes e materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipak-40 Filter Unit 0,22 µm NPT, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm. Os materiais de vidro e polipropileno foram previamente lavados e mantidos em banho de ácido nítrico 10% v v⁻¹ por 24 h e lavados posteriormente com água ultrapura. As soluções de Mo foram preparadas por diluições sucessivas com água ultrapura a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Qhemis High Purity, São Paulo, Brasil).

Para os testes de microextração com gota e ponto nuvem, usaram-se soluções de 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) 0,5% m v⁻¹ para complexação do Mo, solução tampão em pH 4,75 e 4,50 preparada a partir do acetato de sódio (Labsynth, São Paulo, SP, Brasil) e ácido acético glacial (Qhemis, São Paulo, Brasil) em concentrações e proporções apropriadas para ajuste do pH e etanol 99,5% (Tec Lab, São Paulo, SP, Brasil) para diluição da fase rica que continha o analito. Na microextração em gota foi utilizado ainda 1-undecanol (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, EUA) como solvente orgânico e HCl 0,15 mol L⁻¹ para dissolução da 8-HQ. No método do ponto nuvem foi utilizado como agente surfactante α-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-w- hidroxipoli(oxi)etileno (Triton X-114) (Sigma-Aldrich) 5% m v⁻¹.

Procedimentos

As condições utilizadas para microextração com gota foram aqueles otimizados no trabalho de Oviedo *et al.*³² Em um tubo de polipropileno de 15 mL foi adicionado 120 µL de solução estoque de Mo contendo 100 mg L⁻¹, 1 mL de tampão acetato pH 4,75 e 2,5 mL

de 8-HQ 0,5% m/v foram misturados e o volume foi ajustado para 8 mL. Para a formação do complexo foram necessários 10 min. Em seguida, 60 µL de 1-undecanol foram adicionados. O tubo foi agitado com o uso do vórtex por 2 min para assegurar a completa extração. A mistura foi centrifugada por 2 min a 2000 rpm. Após esse processo o solvente orgânico ficou na superfície da solução. O tubo foi transferido para um banho de gelo e o solvente orgânico solidificou na parede do mesmo após 10 min, formando um anel na superfície. A solução aquosa (fase pobre) foi descartada e o solvente orgânico foi liquefeito no mesmo tubo quando mantido à temperatura ambiente. Finalmente, a fase que continha o analito foi diluída com 500 µL de etanol para posterior determinação por FAAS com aspiração contínua e com aspiração discreta injetando manualmente um volume de 200 µL. Para o procedimento de extração em ponto nuvem, foi realizado inicialmente um planejamento fatorial 2⁴ com o intuito de otimizar as seguintes variáveis: tipo de agente complexante (PAN, 1 - (2-piridilazo) - 2-naftol e 8-HQ, 8-Hidroquinolina), volume (0,5 e 1 mL) das soluções dos agentes complexantes, concentração (0,1 e 0,5% m v⁻¹), e o pH (4,5 e 3,75). Posteriormente, foi realizado outro planejamento fatorial 2⁴, no qual foram analisadas as variáveis: volume (0,5 e 1 mL), tempo de complexação (10 e 20 min), concentração (5 e 10% v v⁻¹), e tipo do agente surfactante (Triton X-100 e Triton X-114). Após a identificação das melhores condições, foi realizado um estudo sobre o tipo (etanol, metanol e uma mistura 1:1 de etanol HNO₃) e o volume (200 e 400 µL) de solvente utilizado para diluição da fase rica.

Posterior à otimização, seguiu-se com o procedimento adicionando em tubos de polipropileno 10 mL da solução padrão de Mo 5 mg L⁻¹ com 1 mL da solução de tampão acetato pH 4,50 e 0,5 mL da solução do complexante 8-HQ, após 10 min adicionou-se 0,5 mL do surfactante Triton X-114 com concentração de 5% m v⁻¹ e os tubos foram levados ao banho termostatizado por 20 min sob uma temperatura de 45 °C. Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 3500 rpm por 10 min. Após a separação, a fase contendo predominantemente água (fase pobre) foi retirada com o auxílio de uma micropipeta e a fase rica em surfactante que continha o analito foi diluída com 200 µL de etanol.

Preparo de amostra

Para a aplicação dos procedimentos de microextração combinados com nebulização discreta foi realizada uma digestão total de uma amostra de complexo multivitamínico adquirido no comércio local de São Carlos – SP. Antes da digestão, a amostra foi moída manualmente utilizando almofariz e pistilo de ágata até homogeneização. Foi pesado 100 mg de amostra e transferidos para tubos do bloco digestor. Posteriormente, foram adicionados 3 mL de HNO₃ concentrado e aquecido sob temperatura de 100 °C por 1 h. Após o resfriamento dos tubos, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ e a temperatura do bloco foi aumentada vagarosamente até atingir 180 °C. Os digeridos foram retirados do bloco digestor quando o volume dos mesmos foi de aproximadamente 0,5 mL. Os digeridos foram transferidos para tubos de polipropileno com capacidade de 15 mL e o volume final ajustado com água deionizada até 10 mL para posterior extração e determinação de Mo. As amostras de água mineral não passaram por nenhum pré-tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Extração por ponto nuvem

Em todos os estudos para otimização das condições do procedimento de extração por ponto nuvem, a resposta monitorada foi o fator de enriquecimento (F.E.), o qual foi calculado pela relação

Tabela 1. Primeiro planejamento fatorial completo 2^4 para o estudo das variáveis tipo de agente complexante, volume e concentração das soluções dos agentes complexantes e pH

Experimento	Complexante	Vol _{complexante}	[Complexante]	pH	F. E.
1	-1 (PAN)	-1 (0,5 mL)	-1 (0,1 % m v ⁻¹)	-1 (4,5)	0,6
2	1 (8-HQ)	-1	-1	-1	8,9
3	-1	1 (1 mL)	-1	-1	0,4
4	1	1	-1	-1	3,9
5	-1	-1	1 (0,5 % m v ⁻¹)	-1	0,5
6	1	-1	1	-1	20,4
7	-1	1	1	-1	0,0
8	1	1	1	-1	14,1
9	-1	-1	-1	1 (3,75)	0,4
10	1	-1	-1	1	7,9
11	-1	1	-1	1	0,4
12	1	1	-1	1	0,2
13	-1	-1	1	1	0,7
14	1	-1	1	1	8,4
15	-1	1	1	1	0,0
16	1	1	1	1	0,8

Tabela 2. Segundo planejamento fatorial completo 2^4 para o estudo das variáveis volume de agente surfactante, tempo de complexação, concentração e tipo de agente surfactante

Experimento	Vol _{surfactante}	Tempo _{complexação}	[surfactante]	Tipo de surfactante	F. E.
1	-1 (0,5 mL)	-1 (10 min)	-1 (5% v v ⁻¹)	-1 (Triton X-100)	11,8
2	1 (1 mL)	-1	-1	-1	13,8
3	-1	1 (20 min)	-1	-1	3,6
4	1	1	-1	-1	10,6
5	-1	-1	1 (10% v v ⁻¹)	-1	10,8
6	1	-1	1	-1	5,8
7	-1	1	1	-1	7,3
8	1	1	1	-1	6,9
9	-1	-1	-1	1 (Triton X-114)	15,1
10	1	-1	-1	1	11,9
11	-1	1	-1	1	13,8
12	1	1	-1	1	9,5
13	-1	-1	1	1	15,1
14	1	-1	1	1	15,0
15	-1	1	1	1	12,0
16	1	1	1	1	12,6

das absorbâncias médias da solução padrão antes e após a extração. As Tabelas 1 e 2 mostram as respostas para os dois planejamentos fatoriais 2^4 realizados.

Avaliando os resultados obtidos no primeiro planejamento, podemos perceber que os maiores efeitos observados foram para o tipo de complexante (efeito = 8) e o pH (efeito = -4). Desta forma, a situação ideal seria utilizar a 8-HQ (nível 1) e o pH 4,5 (nível -1). No segundo planejamento as variáveis mais importantes foram o tipo de surfactante (efeito = 4) e tempo de complexação (efeito = -3). Novamente a melhor condição de trabalho é obtida ao utilizar o Triton X-114 (nível 1) e o tempo de 10 min (nível -1). As demais variáveis de ambos planejamentos não apresentaram efeitos significativos nas faixas estudadas.

A Tabela 3 apresenta as respostas para o estudo sobre o tipo e volume de solvente utilizado na etapa de diluição.

A melhor condição da diluição da fase rica foi quando se utilizou 200 μ L de etanol.

O estudo do efeito do volume sobre os sinais analíticos das soluções introduzidas por nebulização discreta foi necessário devido

Tabela 3. Estudo da etapa de diluição da fase rica

Solvente utilizado	
Etanol	F. E.
200 μ L	30,9
400 μ L	21,6
Etanol + HNO₃	F. E.
200 μ L	23,9
400 μ L	18,4
Metanol	F. E.
200 μ L	29,1
400 μ L	21,3

à dificuldade de introduzir pequenos volumes no FAAS, pois a formação de microbolhas de ar na amostra pode alterar o perfil dos sinais transientes.

A Tabela 4 apresenta as condições finais otimizadas empregadas na pré-concentração por ponto nuvem para determinação de Mo.

Tabela 4. Condições de compromisso adotadas para a pré-concentração em Ponto Nuvem

Variáveis	Condições de compromisso adotadas
Agente complexante	8-HQ
Volume e concentração da solução de 8-HQ	0,5 mL e 0,5% m v ⁻¹
pH da solução de tampão acetato	4,5
Volume, tipo e concentração da solução surfactante	0,5 mL, Triton X-114 e 5% v v ⁻¹
Tempo de complexação	10 min
Volume de solução	10 mL
Volume da solução de tampão acetato	1 mL
Tempo de aquecimento	20 min a 45 °C
Condições de centrifugação	10 min a 3500 rpm
Volume utilizado na diluição com etanol	200 µL

O procedimento CPE foi aplicado em soluções contendo 5 mg L⁻¹ de Mo e utilizou-se uma ponteira de micropipeta conectada diretamente ao tubo de aspiração do nebulizador. Volumes variáveis entre 50 a 300 µL dessa solução foram inseridos. Quando a introdução da amostra foi feita de forma discreta, os sinais transientes gerados foram medidos em área de pico e quanto maior o volume de injeção, maior o valor de absorbância integrada. A Figura 1 mostra os perfis dos sinais analíticos obtidos para Mo empregando diferentes volumes de injeção.

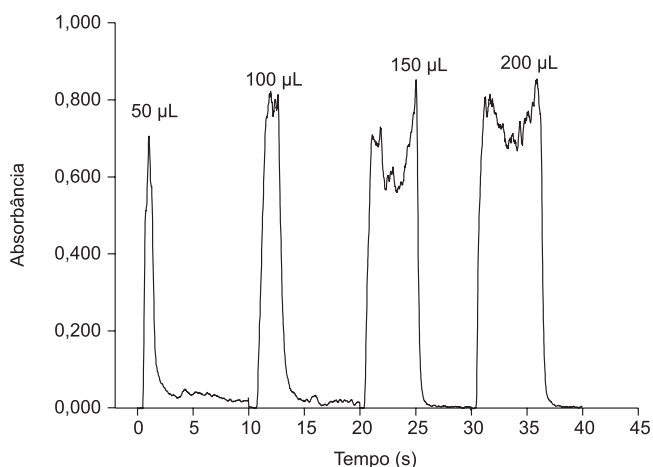


Figura 1. Perfis dos sinais analíticos obtidos para Mo (5 mg L⁻¹) para diferentes volumes de injeção com a extração por ponto nuvem

Uma desvantagem quando a introdução de amostra foi feita de forma discreta é o maior desvio nas medidas devido principalmente às injeções manuais. Neste trabalho, a introdução de 200 µL foi mais

adequada considerando-se a boa repetibilidade e o baixo desvio padrão relativo. Os desvios padrão relativos variaram de 7,5 a 18% (n = 3). A melhora na sensibilidade do procedimento CPE combinado à nebulização discreta foi comprovada estudando-se as curvas analíticas de calibração obtidas com soluções padrão inorgânicas (soluções aquosas convencionais) e orgânicas (fase rica diluída em etanol) para o Mo e introduzindo as soluções no FAAS de forma discreta e contínua. Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros de desempenho obtidos das curvas analíticas de calibração para concentrações de 0,3 a 4,0 mg L⁻¹.

Os parâmetros de desempenho do procedimento desenvolvido foram avaliados por meio do cálculo dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) definidos como: LOD = 3σ/s e LOQ = 10σ/s, onde s é o coeficiente angular (sensibilidade) das curvas analíticas, e σ é o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco. Os menores limites de detecção e quantificação, 0,02 e 0,1 mg/L respectivamente, foram obtidos com o procedimento CPE utilizando nebulização discreta (injeção de 200 µL da fase rica). A razão dos coeficientes angulares da curva analítica de calibração com soluções em meio orgânico com nebulização discreta e da curva analítica de calibração em meio aquoso com nebulização contínua forneceu o fator de enriquecimento de 31 vezes.

Microextração com gota orgânica solidificada

As microextrações com gota foram realizadas em soluções com concentração de 1,5 mg L⁻¹ de Mo. Da mesma forma que para o procedimento de CPE, avaliou-se o efeito do volume de injeção para a microextração com gota. Foram testados volumes entre 50 e 300 µL. Na Figura 2 observa-se um aumento gradual na absorbância integrada para volumes maiores injetados. Nesse caso, os desvios padrão relativos variaram de 1,6 a 20% (n = 3). Os volumes de 150 e 200 µL apresentaram melhor repetibilidade entre as medidas. O volume de amostra escolhido para a microinjeção manual foi de 200 µL,

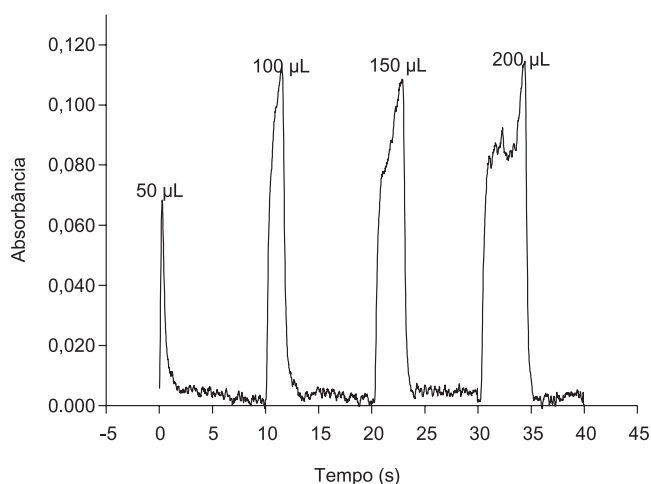


Figura 2. Perfis dos sinais analíticos obtidos para Mo para diferentes volumes de injeção com a microextração com gota

Tabela 5. Parâmetros de desempenho obtidos por CPE

Condição	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Sensibilidade (L mg ⁻¹)s	R ²
Meio aquoso com nebulização contínua	0,3	0,9	0,014	0,992
Meio aquoso com nebulização discreta	0,2	0,8	0,043	0,994
Meio orgânico com nebulização contínua	0,1	0,2	0,045	0,897
Meio orgânico com nebulização discreta	0,02	0,1	0,435	0,995

Tabela 6. Parâmetros de desempenho obtidos por VA-SFODME

Condição	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Sensibilidade (L mg ⁻¹)s	R ²
Meio aquoso com nebulização contínua	0,2	0,6	0,014	0,999
Meio aquoso com nebulização discreta	0,2	0,8	0,043	0,998
Meio orgânico com nebulização contínua	0,2	0,8	0,085	0,999
Meio orgânico com nebulização discreta	0,005	0,02	0,939	0,998

que apresentou um sinal mensurável com boa repetibilidade (RSD = 1,6%) entre injeções e se mostrou adequado para a obtenção das curvas analíticas de calibração.

Para estudar o aumento na sensibilidade após o método de microextração com gota na determinação de Mo por FAAS devida à nebulização discreta, compararam-se os coeficientes angulares obtidos para as curvas analíticas de calibração para Mo em meio ácido (curva em meio aquoso) e após a microextração com gota, introduzindo a solução no nebulizador de forma discreta e contínua. Na Tabela 6 estão apresentadas os parâmetros de desempenho obtidos para as curvas analíticas de calibração em meio aquoso e em meio orgânico para soluções contendo de 0,3 a 4,0 mg L⁻¹. Pode-se observar, quando comparados os coeficientes angulares, que há um aumento na sensibilidade quando a introdução da solução é feita de forma discreta, sendo que esse aumento é mais significativo quando se faz a determinação após a microextração do Mo.

O LOD para a curva analítica obtida com soluções em meio aquoso com aspiração discreta é maior quando comparado com a aspiração contínua; a sensibilidade aumentou, porém o desvio do branco é maior devido às injeções manuais. Para as curvas de calibração com soluções em meio orgânico observou-se que quando se combinou a VA-SFODME com a introdução discreta de amostra, obteve-se um ganho de sensibilidade de 11 vezes comparado com o obtido por nebulização contínua, o que leva à obtenção de baixos LOD que viabilizariam a determinação de Mo em níveis traço. O fator de enriquecimento do procedimento desenvolvido combinando microextração e nebulização discreta foi de 67. Neste ponto é importante mencionar que para a nebulização contínua e discreta a forma de aquisição dos sinais é diferente. No primeiro caso as medidas são efetuadas com o monitoramento da altura dos sinais analíticos e as medidas para nebulização discreta foram realizadas levando em consideração a área dos sinais e, provavelmente a precisão com nebulização contínua deveria ser maior pelo fato de não necessitar de injeção manual. Entretanto, os parâmetros de desempenho medidos (Tabelas 5 e 6) tanto no procedimento de SFODME como no CPE foram bem melhores com a nebulização discreta, mostrando que a variabilidade das medidas nessa forma de aquisição de sinais não comprometeu a qualidade dos resultados.

Determinação de Mo em amostras de água mineral e complexo multivitamínico

Após aperfeiçoar o processo de injeção discreta e adotando as melhores condições de extração de Mo, foram escolhidas três amostras de água mineral e efetuados testes de adição-recuperação (Tabela 7). Uma concentração de 1,66 mg L⁻¹ foi adicionada previamente à extração CPE e uma concentração de 0,60 mg L⁻¹ de Mo previamente à VA-SFODME. As recuperações obtidas variaram de 97 a 112 % evidenciando a exatidão dos procedimentos. As concentrações basais de Mo ficaram abaixo dos LOD para ambos os métodos propostos.

Molibdênio também foi determinado em amostra de complexo multivitamínico que, de acordo com o valor rotulado, continha 15 µg g⁻¹ de Mo (Tabela 8). Para VA-SFODME e CPE, as porcentagens de recuperação ficaram em 94 e 98 %, respectivamente, mostrando a aplicabilidade dos procedimentos desenvolvidos para diferentes tipos de amostras e matrizes complexas.

Tabela 7. Experimento de adição-recuperação de Mo em amostras de água mineral (concentrações médias, desvio padrão e recuperação)

Amostra	Ponto Nuvem (n = 3)		Microextração com gota (n = 6)	
	Teor determinado (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	Teor determinado (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	1,61 ± 0,19	97	0,67 ± 0,14	112
2	1,71 ± 0,18	103	0,58 ± 0,05	97
3	1,82 ± 0,20	109	0,61 ± 0,14	102

Tabela 8. Concentração de Mo obtida por VA-SFODME e CPE na amostra de complexo multivitamínico (concentrações médias, desvio padrão e recuperação)

Procedimento	Valor determinado (µg g ⁻¹)	Recuperação (%)
VA-SFODME (n = 8)	14,10 ± 1,25	94
CPE (n = 6)	14,65 ± 1,61	98

CONCLUSÃO

A nebulização discreta como uma alternativa de introdução de amostra na chama mostrou-se eficiente e sensível para a determinação de Mo em diferentes tipos de amostras.

Os parâmetros analíticos calculados nas Tabelas 5 e 6 mostraram uma diferença para os dois procedimentos de extração utilizados. Essa diferença pode ser devido ao fato de que a afinidade do complexo formado com o solvente orgânico (SFODME) é maior do que quando se faz o uso de surfactantes (CPE) ocorrendo assim à extração de maneira mais eficiente nos procedimentos de microextração (SFODME). Esses fatores são o que levaram às diferentes características analíticas (entre elas o fator de enriquecimento) entre os procedimentos de CPE e SFODME.

As vantagens mais importantes que podem ser observadas na combinação da nebulização discreta com processos de microextração e pré-concentração são a obtenção de menores LOD e a necessidade de menores quantidades de amostra para a determinação de Mo. Além disso, são procedimentos simples com potencial para aplicações em análises de rotina.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Kaiser, B. N.; Gridley, K. L.; Brady, J. N.; Phillips, T.; Tyerman, S. D.; *Annals of Botany* **2005**, *96*, 745.
- Ivanov, V. M.; Kochelaeva, G. A.; Prokhorova, G. V.; *J. Anal. Chem.* **2002**, *57*, 758.
- Tunçeli, A.; Rehbe, T. A.; *Microchim. Acta* **2004**, *144*, 69.

4. Comitre, A. L.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 185.
5. Madrakian, T.; Afkhami, A.; Siri, R.; Mohammadnejad, M.; *Food Chem.* **2011**, *127*, 769.
6. Andrade, J. C.; Bruns R. E.; Eiras, S. P.; *Analyst* **1993**, *118*, 213.
7. Oliveira, S. R.; Gomes, Neto J. A.; Nóbrega, J. A.; Jones, B. T.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2010**, *65*, 316.
8. Canfranc, E.; Abarca, A.; Sierra, I.; Marina, M. L.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2001**, *25*, 103.
9. Filik, H.; Çengel, T.; Reşat, A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 766.
10. Shijo, Y.; Suzuki, M.; Shimizu, T.; Aratake, S.; Uehara, N.; *Anal. Sci.* **1996**, *12*, 953.
11. Matsusaki, K.; Nomi, M.; Higa, M.; Sata, T.; *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 145.
12. Liang, P.; Liu, Y.; Guo, Li.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 1006.
13. Bettallo, A. C.; Gervasio, A. P.; Giné, M. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20*, 535.
14. Sun, Y-C.; Mierzwa, J.; Lan, C-R.; *Talanta* **2000**, *52*, 417.
15. Andrade, J. C.; Almeida, A. M.; Aleixo, L. M.; Coscione, A. R.; Abreu, M. F.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *487*, 243.
16. Andrade, J. C.; Almeida, A. M.; Coscione, A. R.; Aleixo, L. M.; *Analyst* **2001**, *126*, 892.
17. Şendil, O.; Türker, A. R.; Somer, G.; *J. Anal. Chem.* **2008**, *63*, 734.
18. Dadfarnia, S.; Shabani, A. M.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *658*, 107.
19. Pereira, M.; Arruda, M. A.; *Microchim. Acta* **2003**, *141*, 115.
20. Raynie, D. E.; *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4911.
21. Zanjani, M. R. K.; Yamini, Y.; Shariati, S.; Jönsson, J.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *585*, 286.
22. Ma, J.; Zhang, J.; Du, X.; Lei, X.; Li, J.; *Microchim. Acta* **2010**, *168*, 153.
23. Şahin, Ç. A.; Tokgöz, I.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *667*, 83.
24. Rivas, R. E.; López, I.; Hernández, M.; *Anal. Methods* **2010**, *2*, 225.
25. Bezerra, M. A.; Conceição, A. L. B.; Ferreira, S. L. C.; *Microchim. Acta* **2006**, *154*, 149.
26. Al-Saidi, H. M.; Emara, A. A. A.; *J. Saudi Chem. Soc.* **2011** Aceito para publicação. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.11.005
27. Gharehbaghi, M.; Shemiran, F.; *Food Chem. Toxicol.* **2011**, *49*, 423.
28. Guisi, M.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Curtius, A. J.; *Revista Analytica* **2007**, *28*, 58.
29. Sarica, D. Y.; Akim, D.; Özden, T.; *Turk. J. Chem.* **2002**, *26*, 263.
30. Kmetov, V.; Stefanova, V.; Hristozov, D.; Georgieva, D.; Canals, A.; *Talanta* **2003**, *59*, 123.
31. Amais, R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nóbrega, J. A.; *Fuel* **2012**, *93*, 167.
32. Oviedo J. A.; Fialho L. L.; Nóbrega J. A.; *Spectrochim. Acta, Part B.* Online publication complete: 15-Mar-2013, DOI information: 10.1016/j.sab.2013.02.005