

# EMPREGO DA TÉCNICA TS-FF-AAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Palavras-Chave: TS-FF-AAS, Nanopartículas de Prata, Cobre

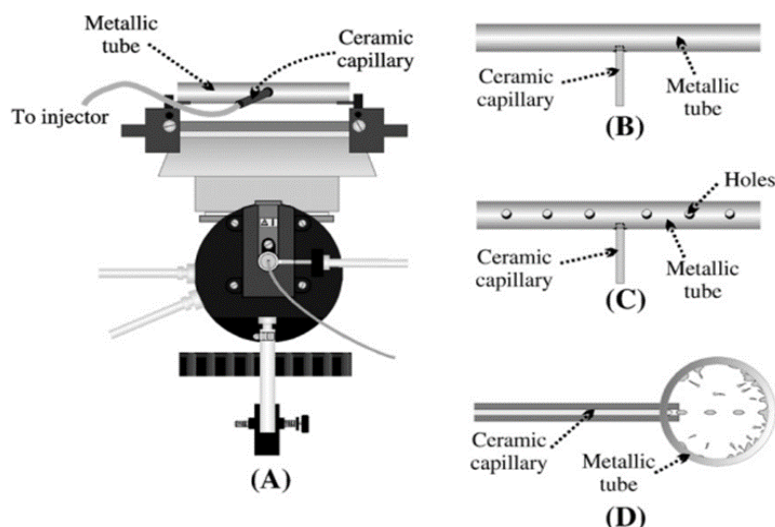
JOÃO FRANCISCO LOPES MALTA, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. MARCO AURELIO ZEZZI ARRUDA (orientador), IQ – UNICAMP

Me. ELISÂNIA KELLY BARBOSA FONSECA (aluna Dr.), IQ - UNICAMP

## 1. INTRODUÇÃO

A técnica TS-FF-AAS (*thermospray flame furnace absorption atomic spectrometry*) é uma alternativa à técnica de absorção atômica com chama (FAAS), uma vez que sua sensibilidade e detectabilidade apresentam valores significativamente melhores. A técnica TS-FF-AAS é composta por uma bomba peristáltica que transporta a amostra até um capilar de cerâmica, o qual é introduzido em um tubo metálico, comumente feito de ligas com alto teor de níquel, que atua como atomizador, e que é posicionado sob a chama do equipamento<sup>[1]</sup>. Uma representação do equipamento pode ser visualizada por meio da Figura 1.



**Figura 1** – Representação esquemática da técnica de TS-FF-AAS (A), em foco o atomizador visto de cima (B), de baixo (C) e lateralmente (D). Fonte: [2].

O método de análise por TS-FF-AAS se faz muito convidativo por ser uma variação considerada barata e que supera limitações da técnica de FAAS<sup>[3]</sup> além de alcançar melhores limites de detecção para diversos elementos, como Cd, Hg, Cu, Tl, Pb, entre outros<sup>[4]</sup>.

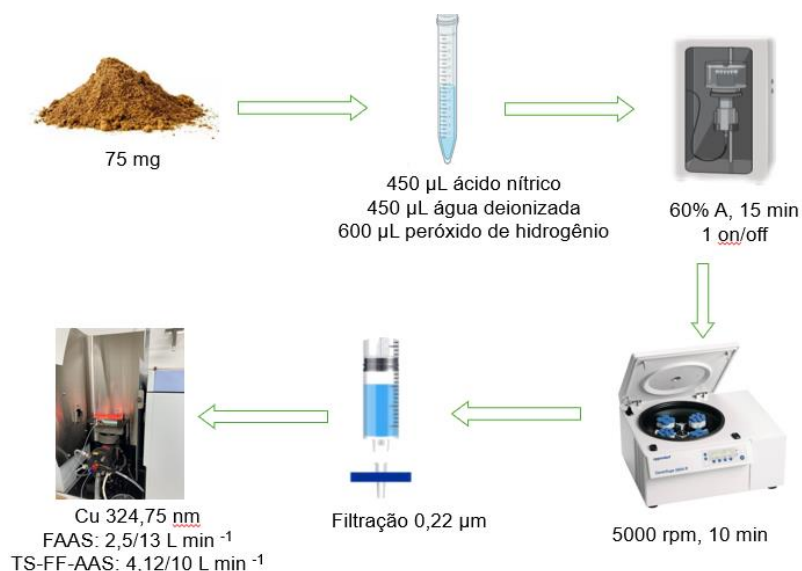
Além de apresentar bons parâmetros quantitativos, a técnica TS-FF-AAS também pode ser empregada em aplicações práticas, como por exemplo na distinção de nanopartículas de Prata (AgNPs) de acordo com seus diâmetros, uma vez que a absorvância dessas AgNPs pode ser relacionada com seus respectivos tamanhos, de acordo com Sirirat N. *et. al*<sup>[5]</sup>, onde o estudo da relação de tamanho e absorvância foi realizado diretamente em soluções de mesma concentração de nanopartículas, sem acidificação prévia.

De maneira geral, a técnica apresenta funcionamento muito simples atrelado a melhores sensibilidades e detectabilidades, quando comparada à outras técnicas de quantificação, como a de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e técnicas de caracterização de nanopartículas em geral, como UV-Vis e DLS (*dynamic light scattering*). Diante disso, o objetivo desse trabalho é desenvolver métodos para a quantificação de cobre e caracterização de nanopartículas de prata utilizando a técnica TS-FF-AAS.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Quantificação de Cobre

Com a finalidade de comparar as técnicas FAAS e TS-FF-AAS, o material certificado SRM NIST 1577b de fígado bovino foi utilizado, e ambas as técnicas foram utilizadas para a quantificação de cobre. A metodologia de preparo de amostra empregada pode ser observada na Figura 2.



**Figura 2** - Metodologia utilizada para quantificação de Cobre por FAAS e TS-FF-AAS

Pesou-se cerca de 75 mg de amostra e adicionou-se 450 µL de água deionizada, 450 µL de ácido nítrico e 600 µL de peróxido de hidrogênio a fim de realizar a extração de cobre da amostra auxiliada por Cup-horn (amplitude de 60%, 15 minutos, 1 on/off). Após extração, a amostra foi centrifugada (5000 rpm, 10 minutos) e filtrada (0,22 µm), e, então, submetida à análise por ambas as técnicas: FAAS e TS-FF-AAS.

As condições utilizadas para ambas as técnicas foram otimizadas previamente, sendo utilizadas vazões acetileno/ar de 2,5/13 L min<sup>-1</sup> e 4,12/10 L min<sup>-1</sup> para FAAS e TS-FF-AAS

respectivamente. Além disso, o comprimento de onda utilizado para a lâmpada de cátodo oco para o Cobre foi de 324,75 nm. A mesma curva analítica de calibração foi aplicada para ambas as técnicas (0,1 a 2 mg L<sup>-1</sup>).

### 2.2. Caracterização Nanopartículas de Prata

A caracterização de nanopartículas de prata foi realizada pela técnica TS-FF-AAS, utilizando uma chama de 1,8/10 L min<sup>-1</sup> acetileno-ar e um comprimento de onda de 328,07 nm, parâmetros que foram otimizados anteriormente, a fim de verificar uma correlação entre os diferentes diâmetros de AgNPs (10 a 80 nm) e absorvâncias.

Para isso, as amostras foram preparadas de modo que foram adicionados 2 mL dos padrões de diferentes diâmetros de AgNPs juntamente a 0,4 mL de ácido nítrico. Essa solução permaneceu sob aquecimento a 80°C por 30 minutos e após essa etapa, a solução foi avolumada para concentração final de 1 mg L<sup>-1</sup>. A análise foi realizada para os diferentes diâmetros de AgNPs com um volume fixado de 260 µL sob um fluxo de 0,4 mL min<sup>-1</sup> durante 180 segundos.

A metodologia utilizada pode ser visualizada pelo esquema representado na Figura 3.

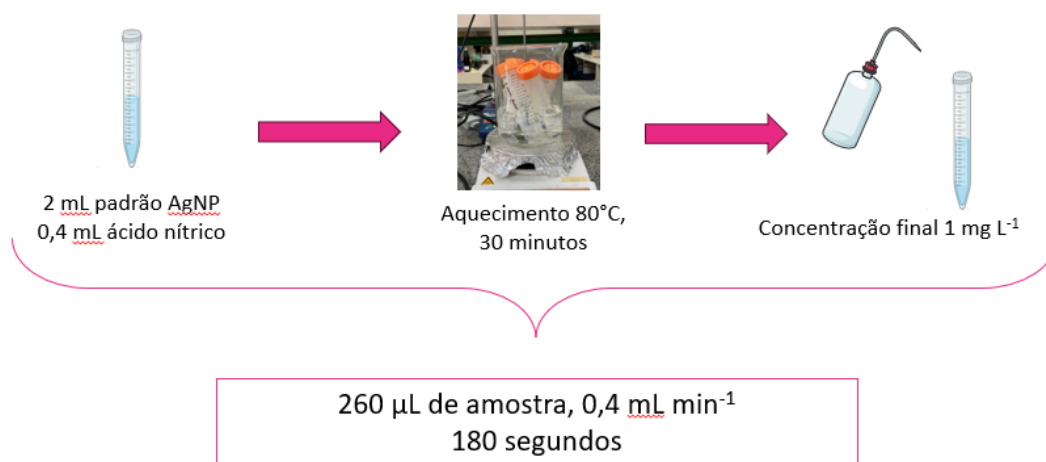


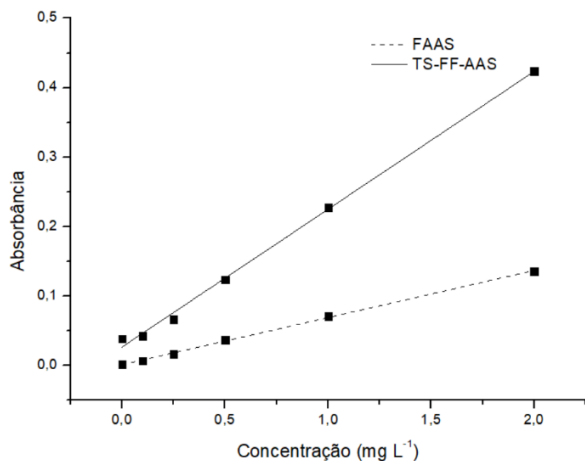
Figura 3 - Metodologia utilizada para preparo de amostra de AgNPs.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Quantificação de Cobre

O comparativo de resultados de absorvância para diferentes concentrações de cobre pode ser visualizado através da mesma curva analítica obtida por diferentes técnicas, conforme Figura 4. A sensibilidade para a técnica TS-FF-AAS foi quase 3 vezes maior que para o FAAS, o que pode ser visualizado pela inclinação das equações das retas das curvas analíticas, que foram respectivamente  $y = 0,198x + 0,027$  ( $R^2 = 0,997$ ) e  $y = 0,067x + 0,001$  ( $R^2 = 0,999$ ).

A técnica TS-FF-AAS também apresentou melhores resultados para detectabilidade, onde foi possível obter menores limites de detecção e de quantificação (LD e LQ respectivamente) quando comparados ao FAAS, conforme tabela 1.



**Figura 4** – Curvas analíticas de calibração para as técnicas TS FF-AAS e FAAS.

**Tabela 1** - Comparativo de detectabilidades das técnicas TS-FF-AAS e FAAS para a mesma curva de calibração. (\*Valor certificado: 160  $\mu\text{g g}^{-1}$ )

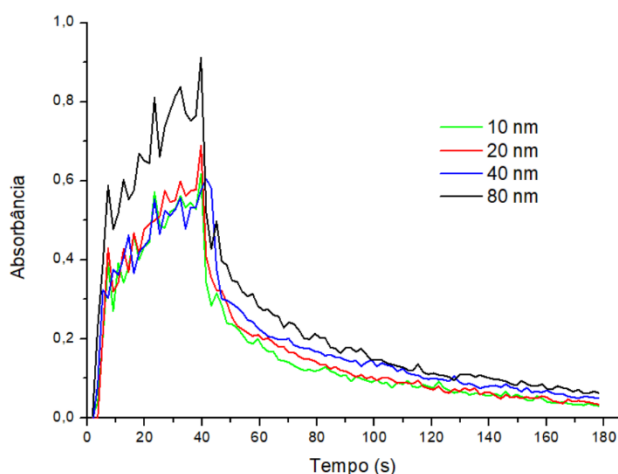
Técnicas	TS-FF-AAS	FAAS
LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,03	0,06
LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,10	0,19
Recuperação (%)*	90 $\pm$ 6	112 $\pm$ 7

Os valores de concentração de cobre encontrados para ambas as técnicas foram de  $144 \pm 9 \mu\text{g g}^{-1}$  para o FAAS enquanto para o TS-FF-AAS a concentração foi de  $180 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo o valor certificado de cobre no material igual a  $160 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$ .

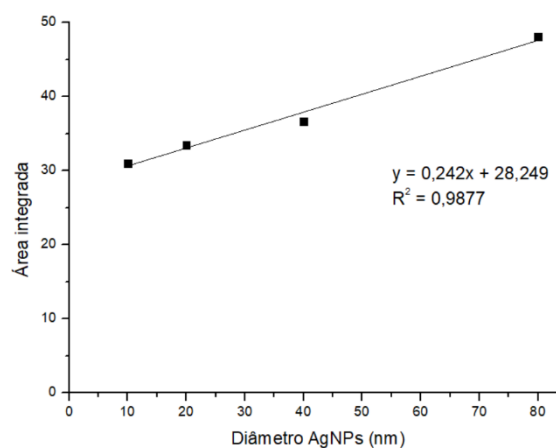
### 3.2. Caracterização de Nanopartículas de Prata

A partir das análises de absorbâncias de diferentes diâmetros de AgNPs em função do tempo, foi possível construir um gráfico que mostrando o comportamento para as diferentes nanopartículas, conforme Figura 5.

Após a construção do gráfico, ao integrar cada uma das curvas, a área encontrada para cada diâmetro de nanopartícula de prata foi correlacionada com seu respectivo diâmetro, sendo possível estabelecer uma relação linear entre esses parâmetros, conforme ilustrado na Figura 6.



**Figura 5** - Gráfico de absorbância vs. tempo para os diferentes diâmetros de AgNPs.



**Figura 6** - Relação linear entre a área integrada e o diâmetro.

Com base nos resultados obtidos, a relação entre absorbância e o diâmetro da nanopartícula é proporcional, com o sinal analítico aumentando de acordo com o tamanho da AgNP, diferentemente do que foi observado por Sirirat N. *et al*<sup>[5]</sup>, onde foi observado uma relação inversa, sendo as menores nanopartículas as que obtiveram

maiores picos de absorvância. Possivelmente essa diferença se dá pela digestão ácida realizada anteriormente nesse estudo, o que incentiva também a verificação do efeito do ácido no estudo de AgNPs por TS-FF-AAS.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos para quantificação de Cobre por TS-FF-AAS, a técnica mostrou-se mais sensível e apresentou melhor detectabilidade quando comparada ao FAAS, sendo uma alternativa de baixo valor agregado que pode ser empregada para determinação de demais elementos em menores faixas de concentração.

Quanto aos resultados para caracterização de nanopartículas de prata, a utilização da técnica TS-FF-AAS permitiu estabelecer uma correlação entre diferentes diâmetros de nanopartículas e respectivas áreas integradas para absorções vs. tempo. Estes resultados incentivam o emprego desta técnica frente demais técnicas de caracterização de nanopartículas em geral, como DLS e UV-Vis, uma vez que além de apresentar um baixo custo, é uma técnica de maior facilidade frente as demais. Abre-se, também, a possibilidade das análises das nanopartículas sem qualquer tratamento prévio, como aquele realizado nesse trabalho, sendo esse um objetivo a ser seguido a partir de agora.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] MATOS, Geraldo Domingues; ARRUDA, Marco Aurelio Zezzi. Improvements in cobalt determination by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry using an on-line derivatization strategy. *Talanta*, v. 75, n. 2, p. 468-472, 2008;
- [2] ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi; FIGUEIREDO, Eduardo Costa. Atomic spectrometry based on metallic tube atomizers heated by flame: Innovative strategies from fundamentals to analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 64, n. 2, p. 83-99, 2009. DOI: 10.1016/j.sab.2009.01.007;
- [3] BEZERRA, Marcos Almeida et al. Thermospray generation directly into a flame furnace—An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 82, p. 437–443, 2010;
- [4] GÁSPAR, Attila; BERNDT, Harald. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the mg/L concentration range. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 55, p. 587-597, 2000;
- [5] SIRIRAT, Natnicha; TETBUNTAD, Kornrawee; SIRIPINYANOND, Atitaya. Application of thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry for investigation of silver nanoparticles. *Anal Bioanal Chem*, DOI: 10.1007/s00216-016-0138-0, 2017.