



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química – Departamento de Química Analítica

TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO DE MATRIZ DE SÍLICA MODIFICADA COM ÓXIDOS MISTOS DISPERSOS COMO SORVENTE NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS USANDO SISTEMA FIA-FAAS

Giovana de Fátima Lima

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra

Uberlândia/MG
2012

Giovana de Fátima Lima

***AVALIAÇÃO DE MATRIZ DE SÍLICA MODIFICADA
COM ÓXIDOS MISTOS DISPERSOS COMO SORVENTE
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS USANDO SISTEMA FIA-FAAS***

Tese apresentada ao Programa de Doutorado da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra.

**Uberlândia/MG
2012**



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa Multi-institucional de Doutorado em
Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 21/COPGQ.

DATA: 05/09/2012

DISCENTE: Giovana de Fátima Lima

MATRÍCULA: 11013QMIO02

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação de matriz de sílica modificada com óxidos mistos dispersos como sorvente na pré-concentração e especiação de íons metálicos usando sistema FIA-FAAS[®].

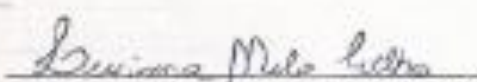
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada


PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Tecnologia de impressão química: aplicação na determinação de biomarcadores de câncer e desenvolvimento de métodos analíticos de especiação.

Às quatorze horas do dia cinco de setembro do ano dois mil e doze, no Auditório A do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luciana Melo Coelho, da Universidade Federal de Goiás; Letícia Malta Costa, da Universidade Federal de Minas Gerais; Eduardo Mathias Richter e Nívia Maria Melo Coelho, do Instituto de Química da UFU e César Ricardo Teixeira Tarley, professor (a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o (a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 02/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O melenço.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Profª Dra. Luciana Melo Coelho – UFG


Profª Dra. Letícia Malta Costa – UFMG


Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter – IQUFU


Profª Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU


Orientador(a) : Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley – IQUFU

Giovana de Fátima Lima

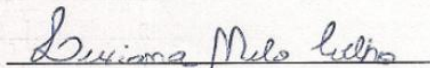
***AVALIAÇÃO DE MATRIZ DE SÍLICA MODIFICADA COM
ÓXIDOS MISTOS DISPERSOS COMO SORVENTE NA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS
USANDO SISTEMA FIA-FAAS***

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Tese apresentada ao Programa de Doutorado da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em:

Prof^a. Luciana Melo Coelho
Instituição: Universidade Federal de Goiás



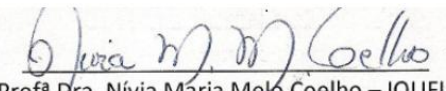
Prof^a Dra. Luciana Melo Coelho – UFG

Prof^a. Letícia Malta Costa
Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais



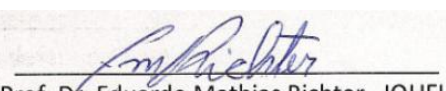
Prof^a Dra. Letícia Malta Costa – UFMG

Prof^a. Nívia Maria Melo Coelho
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia



Prof^a Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

Prof^o. Eduardo Mathias Richter
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter – IQUFU

Prof^o. César Ricardo Teixeira Tarley
Instituição: Universidade Estadual de Londrina



Orientador(a) : Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley – IQUFU

**Uberlândia/MG
2012**

Investir em conhecimento pode nos tornar sábios...

mas Amor e Fé nos tornam humanos!

(Oriza Martins)

Dedico este trabalho aos amigos
Aos que nasceram familiares,
Aos que se tornaram familiares,
E aos que conheci antes de ontem.

Dedico tanto aos que me deixam louco,
Quanto aos que enlouqueço.

Aos que me criticam em tudo,
E a um ou outro que atura
minha “chatura”.

Aos amigos que correm,
Aos amigos que contemplam.

Aos que me consideram muito,
E aos que, com razão, fazem pouco.

Aos que conhecem o que penso,
E aos que só conhecem o que faço.

Aos que passam o dia todo comigo,
E aos que estão todo tempo em mim.

Aos meus amados: Paizinho, Mãezinha,
Douglas, Grazielle e Kléryson ...
A vocês principalmente dedico.

Este trabalho é a soma de todos vocês.
E se ele não é melhor,
É por falta de memória,
Mas não por falta de amigos.

(Adaptado by R. B. Primack & E. Rodrigues)

AGRADECIMENTOS

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza chegará mais longe” (Érico Veríssimo). Por isso, a muitas pessoas eu devo meus sinceros agradecimentos. A elaboração desta tese só foi possível devido a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas, temo não dar conta desse “muitíssimo obrigada” como é merecido. A caminhada até aqui não foi fácil, principalmente pelas intercorrências que em alguns momentos me atropelaram. Porém, se o desafio era grande, as motivações mostraram-se enormes e somadas ao apoio de familiares e amigos me reconstruíram, quando forças me faltaram. Na verdade, vejo hoje que esta tese é o resultado mais visível desse processo de construção em meio a afetos e amizades. Assim, rumo ao final desta história, dedico aqui algumas palavras àqueles que direta ou indiretamente dela fazem parte.

Primeiramente agradeço à Deus, por chegar até aqui, pelo zelo, amor incomparável e por orientar meus caminhos feitos de lutas e incertezas, mas também de esperanças e sonhos. Obrigada Pai! Não consigo encontrar outras palavras senão muito obrigada. Um agradecimento muito especial reservo aos grandes Doutores da minha vida, meus pais, Donizete e Fátima. Ah! Como é difícil transformar em palavras tamanho agradecimento, admiração e a grandeza desse amor. Pai, Mãe, obrigada pelo carinho, pela família que me deram, pela amizade e apoio incondicional. Obrigada por acreditarem em mim, eu só cheguei tão longe porque tive vocês ao meu lado, me carregando no colo nos momentos que me faltaram pernas. AMO VOCÊS !

Agradeço também aos meus irmãos Grazielle e Douglas, vocês são sem dúvida o maior dos meus títulos, não há nada que supere meu amor por vocês. Obrigada pelo apoio, carinho e paciência, sei que não foi fácil viver comigo cada situação de angústia, mas tenho que dizer que a presença de vocês foi essencial e partilhar meus inúmeros momentos de alegrias com vocês tem outro sabor. Obrigada, amo muito vocês!

Ao meu esposo Kléryson, quero agradecer acima de tudo pela amizade, companheirismo, resignação e amor. Obrigada por me apoiar em todas as minhas escolhas, por vibrar comigo a cada conquista e principalmente por me manter de pé em momentos tão difíceis, me encontrando quando eu mesma me perdi. Te amo!

Ao meu orientador Prof. César Ricardo Teixeira Tarley, a quem devo a realização desta e outras conquistas ao longo de minha vida acadêmica, agradeço profundamente a oportunidade concedida, confiança, amizade e paciência durante todo este período. Minha admiração e meus sinceros agradecimentos por contribuir para o meu crescimento profissional desde a iniciação científica. Muito obrigada por tudo!

Ao Prof. Marcos de Almeida Bezerra, quero agradecer pela co-orientação e pelas valiosas contribuições no desenvolvimento desta tese, agradeço ainda pela amizade, confiança e incentivo. Sou inteiramente grata por suas colaborações e pelas portas que me abriu desde o acesso aos laboratórios até as produtivas conversas. Minha admiração e muito obrigada!

As pessoas com quem convivi nos mais diversos setores da Universidade Estadual de Londrina, professores, técnicos e alunos que direta ou indiretamente contribuíram e muito com a execução deste trabalho. Um agradecimento especial a Débora e Marcela que tanto me ajudaram, me socorrendo em várias situações, pelas inúmeras caronas ... rsrs. Ao amigo Vitor agradeço a imensa contribuição, mas acima de tudo agradeço a oportunidade de conhecê-lo, certamente foi uma das melhores pessoas que encontrei. Agradeço também ao Maycon pela efetiva participação nesta tese. Além disso, agradeço especialmente aos amigos Eduardo, Kris, Talita, Fernanda, Bruna, Arara, Nayara e Felipe, pelos momentos de descontração que tornaram meus dias menos solitários e mais divertidos. Agradeço ainda, a Professora Missefa pela confiança, amizade e acesso aos laboratórios.

Um agradecimento especial a Universidade Federal de Uberlândia, ao Programa de Pós-Graduação em Química, ao Prof. Reinaldo, a Maita e Profa. Nívia por disponibilizar os laboratórios, pela amizade e confiança. Aos professores Eduardo e Waldomiro pela experiência no estágio docente. Ione, Helen, Vanessa e todos os companheiros de laboratório, obrigada pela amizade.

Agradeço também as pessoas maravilhosas que tive o prazer de conhecer na Universidade Estadual da Bahia, em especial a Prof^a Regina, Keila, Islânia, Gisseli, Tamires, Léo, Catiule, Luana, Ariadna e Daniel, obrigada pelo carinho, amizade, pelas boas risadas e por acolherem tão bem esta mineirinha. Um agradecimento especial a amiga Thays, pela amizade, carinho e pelo suporte em vários momentos. Ainda na Bahia, expresso aqui meus sinceros agradecimentos aos professores César e Douglas, obrigada pelo carinho, apoio, amizade e pela torcida.

Agradeço afetuosamente a todos os amigos da Universidade Federal de Alfenas, professores, técnicos, pós-graduandos e aos meus saudosos amigos e queridas amigas da graduação, afinal foi com vocês que tudo começou. Ao professor Pedro sou inteiramente grata pela amizade e orientação que ultrapassou os limites acadêmicos, agradeço, sobretudo pelas grandes oportunidades e incentivo.

Na pessoa dos meus avós, Dodó e Sebastião fontes de sabedoria inigualável, manifesto um profundo reconhecimento à minha família pelo amor e apoio incondicional ao longo destes anos. E a minha segunda família, Karyna, Celino, Cleuza e D. Fiica expresso sentimento idêntico, sou muito agradecida pelo imenso carinho nos momentos de alegria e principalmente em tempos de dificuldade e dor.

A todos os meus amigos de longas datas, muitos deles conquistados dentro da C. J. Gênese, que embora não nomeados, me ajudaram a ser quem sou e estiveram presentes ao meu lado em distintos momentos, é a vocês que devo grande parte das minhas conquistas. Meu reconhecido e carinhoso muito obrigada. As minhas amigas Ayla e Poly, afeto inestimável, que se traduziram sempre em conversas animadíssimas e estímulo, agradeço pelo carinho desprendido e amizade sincera. Débora, Ana Paula e Renata, minhas amigas de república em Uberlândia, levo de vocês as melhores lembranças, sou imensamente grata pela amizade, carinho e pelos momentos regados a muitas risadas. Certamente poucas combinações são tão perfeitas. Na pessoa da D. Cida e da amiga Talita, agradeço também a todos meus companheiros de pensão em Londrina, que com carinho souberam suprir como ninguém a ausência dos meus.

Aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e INCT Bioanalítica, agradeço pelo suporte financeiro. Por fim, a todos aqueles que embora não nomeados, de alguma forma fizeram parte deste e de outros momentos da minha vida. OBRIGADA! Todos vocês são co-autores deste trabalho. Ah! Se os agradecimentos foram longos, só comprovam o quão privilegiada eu sou.

Metade de mim foi assim, de um lado a poesia o verbo a saudade, do outro a luta, a força e a coragem pra chegar ao fim. E o fim é belo, incerto... depende de como você vê e da fé que você deposita em você e só! (Fernando Anitelli)

RESUMO

O presente estudo descreve o desempenho analítico de sistemas de pré-concentração em linha usando sílica modificada com óxidos metálicos, preparada via processo sol-gel como adsorvente na extração/especiação de metais com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Os materiais foram caracterizados por FTIR, EDXRF, SEM, EDS, XRD, S_{BET} e EPR. Os parâmetros experimentais foram estudados usando técnicas de otimização multivariada como, planejamento fatorial, matriz de Doehlert e funções de desejabilidade. No Capítulo 1 empregou-se um novo adsorvente contendo partículas de óxido de manganês disperso em matriz de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$), visando melhorar a detectabilidade em FAAS para a determinação de traços de Cd^{2+} . As características analíticas encontradas foram: resposta linear de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9968$), limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), 0,20 e 0,68 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, fator de pré-concentração (FP) de 39,3, eficiência de concentração (EC) 19,7 min^{-1} , índice de consumo (IC) 0,51 mL, e frequência analítica (FA) 20 h^{-1} . O Capítulo 2, descreve o desempenho analítico do híbrido $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ como adsorvente para enriquecimento de Cu^{2+} . Foram alcançados, LD de 0,46 $\mu\text{g L}^{-1}$, LQ de 1,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ e curva analítica linear de 5,0 a 245,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9990$). Além disso, calculou-se: FP de 49,05, EC de 18,9 min^{-1} , IC de 0,26 mL e FA 23 h^{-1} . Finalmente, no Capítulo 3 foi proposto um sistema em linha, usando duas minicolunas contendo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/3-(2\text{-amino-etil-amino})\text{propil-trimetoxi-silano}$ ($\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$) na pré-concentração/especiação sequencial de Cr^{3+} e Cr^{6+} , respectivamente, com determinação por FAAS. As figuras de mérito para Cr^{3+} foram: LD de 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$, LQ de 2,21 $\mu\text{g L}^{-1}$, curva analítica linear de 10,0 a 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9981$). PF, CI, CE e FA de 17,62, 1,13 mL, 6,2 min^{-1} e 21 medidas h^{-1} , respectivamente. Para Cr^{6+} os valores encontrados foram: LD de 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$, LQ de 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$, curva analítica linear de 10,0 a 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9993$). Os PF, CI, CE, e FE encontrados foram 32,98, 0,6 mL, 11,54 min^{-1} e 21 medidas h^{-1} , respectivamente. A interferência de íons concomitantes foi investigada em todos os estudos e a exatidão verificada por meio da análise de materiais de referência certificados (CRM).

Palavras-chave: $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, Sílica/Alumina/Titânio, Sílica/AAPTMS, processo sol-gel, pré-concentração em linha, funções de desejabilidade.

ABSTRACT

The present study describes the analytical performance of on-line preconcentration systems using modified silica prepared by sol-gel as sorbent in the extraction/speciation metals, employed flow injection analysis and detection by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Materials were characterized by FTIR, EDXRF, SEM, EDS, XRD, S_{BET} and EPR. The experimental parameters were studied by multivariate analysis using factorial design, Doehlert design and desirability function. In Chapter I, it was employed a new adsorbent, containing manganese oxide particles dispersed in a silica matrix ($\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$) to improve the detectability of FAAS for Cd^{2+} determination. The analytical features were obtained: linear responses in the range of $1.0\text{--}50.0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.9968$), the detection (LOD) and quantification limits (LOQ) of 0.20 and $0.68\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, preconcentration factor (PF) of 39.3 , concentration efficiency (CE) of 19.7 min^{-1} , consumption index (CI) of 0.51 mL , and analytical frequency (AF) of 20 h^{-1} . The Chapter II, describes the analytical performance of the hybrid material ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) as an adsorbent for Cu^{2+} enrichment. LOD and LOQ of 0.46 and $1.43\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, and linear analytical curve from 5.0 up to $245.0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.999$), were achieved. Besides, the following parameters were calculated: PF of 49.05 , CI of 18.9 min^{-1} , IC of 0.26 mL and AF of 23 h^{-1} . Finally, in Chapter III, the on-line preconcentration system using two minicolumns containing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/3\text{-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane}$ ($\text{SiO}_2/\text{AAPTS}$) was proposed for sequential preconcentration/speciation of Cr^{3+} and Cr^{6+} and determination by FAAS. The LOD and LOQ were 0.66 and $2.21\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr^{3+} with a linear analytical curve from $10.0\text{--}375\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.9981$). PF, CI, CE and FA were 17.62 , 1.13 mL , 6.2 min^{-1} and $21\text{ measures h}^{-1}$, respectively. For Cr^{6+} the LOD and LOQ were 0.27 and $0.93\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ with a linear analytical curve from $10.0\text{--}375\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0.9993$). The PF, CI, CE and FE were 32.98 , 0.6 mL , 11.54 min^{-1} and $21\text{ measures h}^{-1}$, respectively. The accuracy of the preconcentration methods was checked using analysis of certified reference materials (CRM).

Keyword: $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, Silica/Alumina/Titanium, Silica/AAPTMS, sol-gel process, on-line preconcentration, desirability functions.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AAPTMS	- Aminopropiltrimetoxissilano
ANOVA	- Análise de Variância (do inglês, <i>Analysis of variance</i>)
ANP	- Agência Nacional de Produtos de Petróleo
BJH	- Barret, Joyner e Halenda
BP	- Bomba peristáltica
CCD	- Planejamento Composto Central (do inglês, <i>Central Composite Design</i>)
CE	- Concentração do eluente
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	- Concentração de tampão
EC	- Eficiência de concentração
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EDXRF	- Energia dispersiva de fluorescência de raios X (do inglês, <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>)
EPR	- Ressonância eletrônica paramagnética (do inglês, <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FAAS	- Espectrômetro de absorção atômica por chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FP	- Fator de pré-concentração
FT-IR	- Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>)
GFAAS	- Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
IC	- Índice de consumo
ICP OES	- Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometry</i>)
LOD	- Limite de detecção (do inglês, <i>Limit of Detection</i>)
LOQ	- Limite de quantificação (do inglês, <i>Limit of Quantitation</i>)

MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
NRCC	- Conselho Nacional de Pesquisa do Canada (do inglês, <i>National Research Council Canada</i>)
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
SPE	- Extração em fase sólida (do inglês, <i>Solid Phase Extraction</i>)
SRM	- Metodologia de Superfície de Resposta (do inglês, <i>Surface Response Methodology</i>)
TE	- Tipo de eluente
TEOS	- Tetraetoxissilano
UV-Vis	- Ultravioleta visível
VP	- Vazão de pré-concentração
XDR	- Difração Raios X (do inglês, <i>X Ray Diffraction</i>)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da superfície da sílica. (a) silanóis geminais, (b) vicinais, (c) isolados e (d) siloxanos.....	34
Figura 2: Rotas utilizadas para a imobilização de grupos organofuncional sobre uma superfície hidroxilada (A) heterogênea e (B) homogênea.....	37
Figura 3: Esquema representativo da classificação dos híbridos. (a) Híbrido de classe I, espécie orgânica imobilizada numa rede inorgânica; (b) Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.....	41
Figura 1.1: Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo.....	82
Figura 1.2. (A) Imagens de MEV do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ com aumento de 1600 (A) e 87500 (B).....	87
Figura 1.3: Imagem de MEV de várias partículas de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (a), imagem de EDS para manganês (b) e espectro de EDS (c).....	87
Figure 1.4: Espectro de infravermelho do material obtido pelo processo sol-gel.....	88
Figure 1.5: Difrátograma de raio X do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	88
Figura 1.6: Espectro UV-vis do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	90
Figura 1.7: Espectro EPR do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	90
Figura 1.8: Superfície de resposta relacionando: (a) pH x vazão de pré-concentração e (b) pH x concentração de tampão.....	93
Figura 1.9: Curva de Breakthrough de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	94
Figura 1.10: Efeito de íons concomitantes na recuperação do sinal analítico para Cd^{2+}	96
Figura 1.11: Efeito de espécies complexantes na recuperação do sinal analítico para Cd^{2+}	96
Figura 2.1: Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo.....	82
Figura 2.2: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: (a) Morfologia de várias partículas, magnitude de 100 vezes; Morfologia de uma única partícula (b) magnitude de 1600 vezes; (c) magnitude de 100000 vezes.....	119
Figura 2.3: Microscopia de energia dispersiva (EDS) do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: (a) Imagem do correspondente mapeamento dos elementos Si, Al e Ti; (b) Espectro de EDS.....	120

Figura 2.4: (a) Difratoograma de raio-X do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. (b) Espectro de infravermelho do SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.	122
Figura 2.5: Superfícies de Resposta obtida para: (a) vazão de pré-concentração vs. pH; (b) concentração de tampão vs. pH.	125
Figura 2.6: Curva de Breakthrough para o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.	126
Figura 2.7: Recuperação do sinal analítico (%) para pré-concentração de Cu^{2+} em presença de íons concomitantes.	127
Figura 2.8: Curva de calibração obtida com a etapa de pré-concentração em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ou SiO_2 .	128
Figura 2.9: Curva de calibração obtida sem a etapa de pré-concentração de Cu^{2+} .	129
Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema em fluxo para pré-concentração e especiação sequencial de Cr(III) e Cr(VI) usando duas fases sólidas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Amino}$, respectivamente.	147
Figura 3.2: Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$: (a) Magnitude, 100; (b) Magnitude, 1600; Magnitude, 100000.	151
Figura 3.3: Espectros de infravermelho da SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.	152
Figura 3.4: Diagrama de Especiação do íon Cromo (III).	153
Figura 3.5: Efeito do pH da amostra na absorbância de Cr^{3+} e Cr^{6+} $100 \mu\text{g L}^{-1}$ usando minicoluna de: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (b) $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.	154
Figura 3.6: Gráfico de função de desejabilidade para simultânea otimização dos sinais analíticos para as espécies de Cr^{3+} e Cr^{6+} .	157
Figura 3.7: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração usando desejabilidade global como resposta analítica. 95% de confiança.	157
Figura 3.8: Gráfico de probabilidade dos resultados obtidos com a aplicação das matrizes experimentais no estudo de interferentes para Cr^{3+} .	159
Figura 3.9: Curva de Breakthrough para Cr(III) (a) e Cr(VI) (b).	157

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os processos de adsorção física e química.....	29
Tabela 2: Orientação na escolha de adsorventes a serem utilizados em SPE.	31
Tabela 3: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos.	40
Tabela 4: Organofuncionalização da sílica para pré-concentração de íons metálicos.....	40
Tabela 1.1: Níveis codificados e reais da matriz de doehlert para três fatores.	84
Tabela 1.2: Estudo do efeito de complexantes na sorção de cádmio em SiO ₂ /Mn ₃ O ₄	84
Tabela 1.3: Matriz de Doehlert empregada na otimização do sistema de pré-concentração em linha usando SiO ₂ /Mn ₃ O ₄ como fase sólida.	92
Tabela 1.4: Performance analítica de métodos reportados em pré-concentração em fase sólida de íons Cd ²⁺ ions por alumina e novos óxidos mistos dispersos em matriz de sílica com detecção por FAAS.....	100
Tabela 1.5: Adição e recuperação de Cd ²⁺ em amostras de água.....	100
Tabela 1.6: Determinação de cádmio em material de referência certificado usando o procedimento de pré-concentração em linha	100
Tabela 2.1: Níveis codificados e reais da matriz de Doehlert para três fatores.....	117
Tabela 2.2: Matriz de Doehlert usada na otimização do sistema de pré-concentração em linha de cobre.....	123
Tabela 2.3: Parâmetros analíticos de sistemas de pré-concentração em fase sólida para Cu ²⁺ usando diferentes adsorventes e técnicas.	131
Tabela 2.4: Resultados da aplicação do método proposto na determinação de Cu ²⁺ em amostras de água.....	132
Tabela 3.1: Níveis dos fatores pertinentes ao estudo usando planejamento fatorial 2 ⁴ ..	148
Tabela 3.2: Espécies potencialmente interferentes e seus níveis usados no planejamento fatorial.....	149
Tabela 3.3: Matriz e resultados do planejamento fatorial fatorial 2 ⁴	156
Tabela 3.4: Desempenho analítico do sistema de pré-concentração em linha usando duas minicolunas para sequencial pré-concentração/especiação de Cr ³⁺ e Cr ⁶⁺	162

Tabela 3.5: Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de cromo.....**163**

Tabela 3.6: Resultados analíticos para determinação de cromo em material de referência certificado usando o sistema de pré-concentração em linha e sequencial..... **165**

Tabela 3.7: Avaliação da recuperação para determinação de espécies de cromo em amostras de água..... **165**

Tabela 3.8: Avaliação da recuperação para determinação de espécies de Cr em amostras de solução parenteral e amostras biológicas..... **166**

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
 SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA.....	 27
1. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E MÉTODOS DE PRÉ- CONCENTRAÇÃO.....	28
1.1 Materiais adsorventes usados em extração em fase sólida.....	30
2. INTERESSES, USOS E VANTAGENS DA SÍLICA.....	32
2.1 Química de superfície da sílica pura	33
2.2 Modificação da superfície da sílica.....	33
2.2.1 <u>Modificação por impregnação</u>	35
2.2.2 <u>Modificação covalente por enxertia (grafting)</u>	36
2.2.3 <u>Modificação de superfície via sol-gel</u>	37
2.3 Sílica gel funcionalizada na extração de íons metálicos.....	40
2.3.1 Sílica e a modificação de sua superfície com óxidos metálicos.....	44
2.3.1.2 <i>Sílica modificada com óxido de alumina e titânio ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)</i>	46
2.3.1.2 <i>Sílica modificada com 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxissilano</i>	46
3 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA FIA-FAAS.....	47
4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO.....	49
4.2 Planejamentos fatoriais de dois níveis.....	50
4.2 Metodologia de superfície de resposta.....	51
4.2.1 <u>Planejamento ou matriz de Doehlert</u>	51
4.2.2 <u>Critério de Lagrange</u>	51
4.3 Funções de desejabilidade.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
 <i>CAPÍTULO I</i>	 75
1 INTRODUÇÃO.....	76
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	78

2.1. Instrumentação.....	78
2.2. Condições experimentais e procedimentos.....	79
2.2. Reagentes e soluções.....	80
2.3. Síntese do SiO ₂ /Mn ₃ O ₄ e preparo da minicoluna.....	80
2.4 Amostras.....	81
2.5. Sistema em linha para pré-concentração de Cd ²⁺	82
2.6. Avaliação da adsorção dinâmica (Curva de Breakthrough).....	82
2.7. Estratégia de otimização do sistema proposto.....	83
2.8. Avaliação de possíveis interferentes.....	84
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
3.1. Caracterização do SiO ₂ /Mn ₃ O ₄	86
3.2. Uso de matriz de doehlert para otimização do procedimento proposto....	91
3.3. Estudo da capacidade exaustiva (curva de <i>Breakthrough</i>).....	94
3.4. Estudo de possíveis interferentes.....	95
3.5. Parâmetros analíticos para validação do método.....	95
4. CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
 <i>CAPÍTULO II</i>	108
1. INTRODUÇÃO	109
2 PARTE EXPERIMENTAL	109
2.1 Instrumentação	111
2.2 Reagentes e soluções	111
2.3 Síntese do óxido misto Al ₂ O ₃ /TiO ₂ suportado em matriz de sílica	113
2.4 Preparo da minicoluna e sistema em linha de enriquecimento de cobre ..	113
2.5 Preparo das amostras	115
2.6 Avaliação da capacidade de adsorção sob condições dinâmicas	115
2.7 Otimização do sistema de pré-concentração usando matriz de Doehlert e metodologia de superfície de resposta	116
2.8 Avaliação de possíveis interferentes	118
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	118
3.1 Caracterização do SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /TiO ₂	118
3.2 Otimização do sistema de pré-concentração usando matriz de Doehlert..	122

3.3 Avaliação da capacidade de adsorção dinâmica	125
3.4 estudo de possíveis interferentes	126
3.5 Parâmetros analíticos, validação e aplicação do método de pré-concentração em linha	127
4 CONCLUSÕES	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
 <i>CAPÍTULO III</i>	137
1 INTRODUÇÃO	138
2 PARTE EXPERIMENTAL	141
2.1 Instrumentação	141
2.2 Condições experimentais e procedimentos	142
2.3 Reagentes e soluções.....	143
2.4 Síntese do óxido misto ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) disperso em matriz de sílica e funcionalização da sílica com AAPTMS.....	144
2.4.1 <u>Síntese do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$</u>	144
2.4.2 <u>Síntese do $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$</u>	144
2.5 Preparo das amostras	145
2.5.1 <u>Solução parenteral e saliva</u>	145
2.5.2 <u>Água natural, água de torneira, água de lago e água de rio</u>	145
2.6 Preparo das minicolunas e sistema de especiação sequencial em linha de Cr^{3+} e Cr^{6+} usando duas fases sólidas.....	145
2.7 Estratégia de otimização do sistema proposto.....	147
2.8 Análise multivariada de possíveis interferentes.....	148
2.9 Avaliação da capacidade exaustiva.....	
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	151
3.1 Caracterização dos adsorventes.....	151
3.1.1 Caracterização do $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$	151
2.8 Estudo da influência do pH.....	152
3.3 Otimização multivariada do sistema de especiação sequencial em linha...	155
3.4 Análise multivariada de possíveis interferentes.....	158
3.5 Estudo da capacidade exaustiva.....	159
3.6 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração/especiação.....	161

3.7 Exatidão do método e aplicação em amostras.....	164
4 CONCLUSÕES.....	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos a exposição humana aos metais potencialmente tóxicos aumentou consideravelmente. O excesso destes metais, mesmo em quantidades traços, pode causar efeitos danosos sobre os processos metabólicos normais, alterando a produção e atividade dos neurotransmissores, funções cerebrais, causando ainda a disfunção dos sistemas gastrointestinal, neurológico, cardiovascular e urológico[1]. Por outro lado, há também uma preocupação com relação aos metais essenciais, isso porque a maior parte dos metais encontrados no organismo humano (essenciais ou não essenciais) apresenta alta reatividade química e atividade biológica, quando na forma de íons, radicais ou complexos metálicos. Assim, podem tornar-se nocivos dependendo da quantidade ingerida e de outras condições associadas à exposição como tempo, frequência e susceptibilidade do organismo exposto[2].

Devido aos efeitos tóxicos para o ser humano, vida aquática e meio ambiente, a remoção e monitoramento destes íons vem sendo objeto de extensas pesquisas já há alguns anos [3]. Neste contexto, as ciências analíticas possuem um papel importante, por permitir a quantificação destas espécies nas mais variadas amostras. Contudo, apesar dos avanços instrumentais ocorridos nas últimas décadas, algumas técnicas ainda apresentam limitações no que diz respeito aos limites de detecção e tolerância a íons concomitantes. Desta forma, a determinação destes elementos em nível traços requer etapas de pré-concentração do analito, visando melhorar a detectabilidade das técnicas e, conseqüentemente, permitir seu monitoramento em amostras ambientais, alimentícias e biológicas. Dentre os métodos descritos na literatura para este fim, ressalta-se, a extração por ponto nuvem [4], extração em fase sólida [5-7], extração líquido-líquido [8], microextração em fase sólida [9] e extração por headspace [10].

Dentre todos os métodos supracitados, a extração em fase sólida é particularmente atrativa pela sua eficiência, simplicidade, elevado fator de pré-concentração, rápida separação de fase, ausência de emulsão, disponibilidade de vários adsorventes, custo relativamente baixo, flexibilidade, facilidade de automação e fácil adaptação em sistemas por análise em fluxo[6-17]. Assim sendo, existe uma busca crescente por novos materiais sintéticos eficazes e econômicos para serem utilizados como fases extratoras em sistemas de pré-concentração/especificação. Os materiais devem possuir uma matriz porosa insolúvel

com alta estabilidade química, elevada área superficial e grupos ativos que permitam a interação com íons metálicos [18-20]. A sílica gel é um material comumente usado em processos adsorptivos, isso porque além de possuir características desejáveis a um bom adsorvente, permite a modificação de sua superfície com vários grupos funcionais. Os grupos silanóis presentes em sua superfície permitem a adsorção física e reação química com moléculas orgânicas e inorgânicas. No entanto, trabalhos reportados na literatura mostram que a modificação de sua superfície com grupos funcionais possibilita obter materiais com características ainda melhores [21-22].

Neste contexto, procedimentos baseados na modificação da superfície da sílica com óxidos metálicos, vem apresentando resultados promissores. Trabalhos reportados na literatura demonstram a aplicação de óxidos metálicos no revestimento da sílica usando por exemplo, sílica-nióbia ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) [23], sílica-titânio ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) [24] sílica-zircônia ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$) [25], e sílica-alumina-nióbia ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$) como novos extratores em fase sólida para pré-concentração e determinação de metais [26,27]. Diante do exposto, acredita-se que os materiais preparados pela modificação da sílica com óxidos de alumina e titânio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), manganês ($\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$) e aminopropiltrimetoxissilano ($\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$) preparados via processo sol gel, associados ao sistema de análise em fluxo (FIA) acoplado ao espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS), podem resultar em procedimentos com detectabilidade melhorada, baixo custo, simplicidade, rapidez e seletividade para a pré-concentração/especiação de metais em amostras ambientais e biológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Parmigiani, M. P. C. V. D.; Mídio, A. F. Chumbo na alimentação da população infantil. **Caderno de Nutrição**, v. 9, p. 25-34, 1995.
- [2] Midio, A. F.; Martins, D. I. **Toxicologia de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2000.
- [3] Mulligan, C. N.; Yong, R. N.; Gibbs, B. F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60 p. 193–207, 2001.
- [4] Wardencki, W.; Curyo, J.; Namieoenik, J. Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 275-288, 2007.
- [5] Molina, M. F.; Nechar, M.; Bosque-Sendra, J. M. Determination of Zinc in environmental samples by solid phase spectrophotometry: optimization and validation study. **Analytical Sciences**, v. 14, p. 791-797, 1998.
- [6] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177–1233, 2003.
- [7] Nichkova, M.; Marco, M. P. Development and evaluation of C18 and immunosorbent solid-phase extraction methods prior immunochemical analysis of chlorophenols in human urine. **Analytica Chimica Acta**, v. 533, p. 67-82, 2005.
- [8] Wang, S. M.; Wang, T. C.; Giang, Y. S. Simultaneous determination of amphetamine and methamphetamine enantiomers in urine by simultaneous liquid-liquid extraction and diastereomeric derivatization followed by gas chromatographic-isotope dilution mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 816, p. 131-143, 2005.
- [9] Mayer, D. L.; Fritz, J. S. Semi-micro solid-phase extraction of organic compounds from aqueous and biological samples. **Journal of Chromatography A**, v. 773, p. 189-197, 1997.
- [10] Johns, D. O. Dillis, R. L. Morgan, M. S. Evaluation of dynamic headspace with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of 1,1,1-trichloroethane,

trichloroethanol, and trichloroacetic acid in biological samples. **Journal of Chromatography B**, v.817, p. 255-261, 2005.

[11] Prasad, M.; Saxena, S.; Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1512–1522, 2004.

[12] Liu, C. C.; Wang, M. K.; Li, Y. S. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1438–1445, 2005.

[13] Özcan, A. Özcan, A. S. Tunali, S.; Akar, T. Kiran, I. The equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal Hazardous Materials**, v. 124, p. 200 – 208, 2005.

[14] Kobya, M. Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) by hazelnut shell activated carbon. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 51–64, 2004.

[15] Meena, A. K.; Mishra, G. K.; Rai, P. K.; Rajagopal, C.; Nagar, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal Hazardous Materials**, v. 122, p. 161–170, 2005.

[16] Aksu, Z.; Igoglu, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3031–3044, 2005.

[17] Tabakci, M.; Yilmaz, M. Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel immobilized alix[4]arene polymer in aqueous solutions: batch and column studies, **Journal Hazardous Materials**, v. 151, p. 331–338, 2008.

[18] Barbosa, A. F.; Segatelli, M. G.; Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T.; Luccas, P. O.; Tarley, C. R. T. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 1515-1519, 2007.

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

- [20] Tabakci, M.; Erdemir, S.; Yilmaz, M. Preparation, characterization of ellulosegrafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. **Journal Hazardous Materials**, v. 148, p. 428–435, 2007.
- [21] Budziak, D.; Silva, E. L. S.; Campos, S. D.; Carasek, E. Application of Nb₂O₅–SiO₂ in Pre-Concentration and Determination of Copper and Cadmium by Flow System with Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Microchimica Acta**, v.141, p. 169–174, 2003.
- [22] Xie, F.; Lin, X.; Wu, X.; Xie, Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 836–843, 2008.
- [23] Martendal, E.; Maltez, H. F.; Carasek, E. J. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium (V) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 450 – 456, 2009.
- [24] Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomicemission spectrometry. **Talanta**, v. 68, p. 25 – 30, 2005.
- [25] Macarovscha, G. T.; Bortoleto, G. G.; Cadore, S. Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system. **Talanta**, v. 71, p. 1150 – 1154, 2007.
- [26] Costa, L. M.; Ribeiro, E. S.; Segatelli, M. G.; Nascimento, D. R.; Oliveira, F. M.; Tarley, C. R. T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 329 – 337, 2011.
- [27] Tarley, C. R. T.; Ávila, T. C.; Segatelli, M. G.; Lima, G. F.; Peregrino, G. S.; Scheeren, C. W.; Dias, S. L. P.; Ribeiro, E. S. Silica-Alumina-Niobia (SiO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅). Matrix Obtained by the Sol-gel Processing Method: New Material for Online Extraction of Zinc Ions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1106-1116, 2010.

SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Em face da necessidade de se monitorar metais presentes em amostras ambientais, alimentícias e biológicas, bem como as novas legislações, que exigem protocolos analíticos mais confiáveis e sensíveis, às etapas de pré-concentração têm sido consideradas ferramentas úteis na melhoria do desempenho das técnicas analíticas comumente encontradas em laboratórios. Dentre os métodos de pré-concentração frequentemente utilizados na determinação de metais traços, a adsorção sobre suportes sólidos (extração em fase sólida) modificados ou não, vem ganhando destaque ao longo dos últimos anos, em detrimento aos demais métodos de extração. O sucesso deste método se deve a vantagens tais como, fácil aplicação, menor consumo de reagente, rapidez e ampla aplicabilidade, sendo inclusive utilizada atualmente nos métodos padrão de análise ambiental [1-5].

Os procedimentos de pré-concentração/extração em fase sólida (SPE, do inglês, Solid Phase Extraction) são baseados na passagem da amostra líquida através de um cartucho, coluna, disco ou tubo, o qual está preenchido com o material adsorvente. Em uma etapa posterior o analito adsorvido na fase sólida é extraído mediante a passagem de uma solução eluente adequada [1]. Frequentemente, para extração de elementos traços, são utilizadas minicolumnas, que permitem o uso de pequenos volumes de eluente e fácil adaptação em sistemas de pré-concentração em linha [6-7]. As dimensões e volume da coluna, volume dos solventes e quantidade do adsorvente dependem da natureza do adsorvente, capacidade do mesmo, natureza e quantidade da amostra [4].

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), o enriquecimento de um ou mais componentes sobre uma camada interfacial é definido como adsorção, podendo ocorrer fisicamente (fisissorção) ou quimicamente (quimissorção) [8]. A fisissorção é um processo reversível em que naturalmente ocorre a deposição de camadas de adsorbato sobre o adsorvente. Nesta situação átomos ou moléculas ficam aderidos à superfície do sólido por meio de ligações de hidrogênio, liberando pouca quantidade de energia e atingindo rapidamente o equilíbrio. Já a quimissorção se dá através de ligação covalente ou iônica, formando uma única camada sobre a superfície do adsorvente e caracteriza-se por

ser um processo irreversível altamente exotérmico (equivalente à energia liberada em uma reação química) [9,10]. A Tabela 1 apresenta uma breve comparação entre as características dos processos de adsorção física e química.

Tabela 1: Comparação entre os processos de adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Calor de adsorção = 2 a 6 Kcal mol ⁻¹	Calor de adsorção = 10 a 200 Kcal mol ⁻¹
Adsorção genérica	Reação específica e seletiva
A camada adsorvida pode ser removida sob vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida sob vácuo à temperatura acima da temperatura de adsorção
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Ocorre somente em baixas temperaturas	Ocorre também em altas temperaturas
O adsorvente não é afetado	A superfície do adsorvente é altamente modificada

Fonte: Coutinho e colaboradores¹¹.

A capacidade de adsorção depende de vários fatores como: características do analito, tipo de ligante, solvente, tempo de contato do analito com a superfície do suporte e quantidade do adsorvente [12]. Além disso, Segundo Camel [7], a sorção do analito na SPE está intimamente relacionada ao mecanismo de retenção, que pode se dar por meio de: (1) Partição, onde a retenção ocorre por interações hidrofóbicas, por meio da solubilização do analito pelo adsorvente [13]; (2) Quelação, quando se faz uso de agentes quelantes com afinidade pelo analito [14]; (3) Par-iônico, que baseia-se no emprego de reagentes contendo porções apolares (longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos) e polares (grupamentos ácido ou básico) visando favorecer a adsorção [15]; (4) Troca iônica, os adsorventes são aniônicos ou catiônicos, e permitem a troca do contra-íon pelo analito [6].

Visto que, as vias de adsorção do analito no suporte sólido acontecem por interações ou ligação do analito com os sítios ativos do material adsorvente, conclui-se que a escolha da fase extratora é uma etapa determinante. Deste modo, a seleção da fase sólida

a ser utilizada em determinado procedimento de extração deve levar em conta características como: estrutura do suporte, o qual deve apresentar sítios de ligação ativos facilmente acessíveis e bem distribuídos pela superfície do material; estabilidade térmica e química no decorrer do processo reacional e elevada área superficial com estrutura mesoporosa que facilite a difusão nas reações dos sítios ativos [16].

1.1 Materiais adsorventes usados em extração em fase sólida

Há um vasto número de materiais adsorventes disponíveis comercialmente. Dentre eles tem-se a alumina, carvão ativado, sílica gel, silicato de magnésio (Florisil), fases quimicamente ligadas e resinas poliméricas. Contudo, são reportados alguns inconvenientes como o comportamento da sílica para uma estreita faixa de pH e a baixa seletividade de algumas resinas poliméricas [17]. Para contornar estas limitações, recentes desenvolvimentos em extração em fase sólida apontam para a síntese de adsorventes alternativos, de baixo custo e mais seletivos. Dentre os quais merecem destaque os materiais celulósicos incluindo farelo de arroz [18], casca de pinheiro [19], semente de palma [20], celulose modificada [21], bagaço de cana [22] e os materiais sintéticos, tais como espuma de poliuretano [23] e os nanomateriais como dióxido de titânio e alumina [24,25]. Os nanotubos de carbono também têm sido frequentemente aplicados como material adsorvente, demonstrando bom desempenho na adsorção de metais [26-29].

Outra abordagem um pouco mais recente, que utiliza bioadsorventes (anticorpos) e polímeros com impressão molecular (MIP) ou iônica (IIP), baseados no princípio da interação antígeno-anticorpo, tem demonstrado sucesso em sistemas de extração em fase sólida [30-32]. Ainda na busca por novas fases sólidas, a sílica merece destaque uma vez que materiais extratores baseados na modificação de sua superfície têm sido investigados e mostram a grande potencialidade da sílica modificada para extração de elementos traços. Alguns exemplos são: a sílica modificada com fosfato de zircônio³³, óxido de nióbio(V)³⁴, óxido de titânio(IV) [35], óxido de zircônio (IV) [36], óxido de alumina e nióbio [24-28], sílica(tiofeno-2carbaldeído [39], sílica(2-mercaptopmercaptopirimidina) [40], sílica (3-2-amino-etil-amino-propil-trimetoxi-propil-trimeto-trimetoxi-silano) [41] e sílica (3-mercaptop-propil-trimetoxi-silano) [42].

Cabe lembrar, que mesmo com o extenso número de adsorventes disponíveis, a escolha da fase sólida não é uma tarefa fácil e requer cuidado no sentido de se obter um bom desempenho dos sistemas de pré-concentração. A Tabela 2 apresenta uma orientação na escolha de adsorventes a serem utilizados em extração em fase sólida para moléculas e íons metálicos.

Tabela 2: Orientação na escolha de adsorventes a serem utilizados em SPE.

Aplicações	Grupo Funcional do analito	Matriz	Sorventes	Eluente
Extração não-polar	Grupos hidrofóbicos	Aquosa	Octadecil	Metanol
			Octil	Acetonitrila
• Drogas de abuso		Água	Etil	Acetato de etila
• Peptídeos	Anéis aromáticos	Tampões	Cicloexil	Clorofórmio
• Pesticidas	Cadeias alquil	Fluídos	Fenil	Metanol
• Monitoramento de drogas		biológicos	Cianopropil	acidificado
• Terapêutica				Hexano
Extração polar	Grupos hidrofílicos	Não polares	Cianopropil	
			Diol	Metanol
• Metabólitos da vitamina D	Hidroxilas	Hexano	Sílica	Isopropanol
• Separações de líquidos	Aminas	Óleos	Aminopropil	Acetona
• Carboidratos	Hereroátomos	Clorofórmio	Amina	
• Fenóis		Lipídeos		
Extração por troca catiônica	Cátion	Aquosa		
		Água		Tampões
• Catecolaminas		Tampões	Trocador forte	básicos
• Herbicidas	Aminas	ácidos	ou fracamente	Tampões com
• Fármacos	Pirimidinas	Fluídos	catiônico	elevada força
		biológicos		iônica
Extração por troca aniônica	Ânions	Aquosa		
		Água		Tampões ácidos
• Ácidos orgânicos	Ácidos	Água	Trocador forte	Tampões com
• Vitaminas	Carboxílicos	Tampões	ou fracamente	elevada força
• Ácidos Graxos	Ácidos sulfônicos	básicos	aniônico	iônica
• Fosfatos	Fosfatos	Fluídos		
	Aquoso	biológicos		

Fonte: Lingeman e colaboradores⁴³.

2 INTERESSES, USOS E VANTAGENS DA SÍLICA

Como já mencionado, a sílica gel é um material de grande interesse em diversos campos de pesquisa, sendo uma das matrizes mais utilizadas como precursora na síntese de novos materiais⁴⁴. Nos últimos anos, tem havido uma tendência pronunciada na sua utilização como matrizes sólidas em muitas aplicações, tais como fase quimicamente ligada em cromatografia, extração de cátions em solventes aquosos e não aquosos, eletrônicos, cerâmicas, bioengenharia, reações catalíticas e de troca iônica [45]. A considerável importância deste polímero inorgânico justifica-se tendo em vista suas propriedades atrativas como: estabilidade mecânica e térmica, mantendo sua estrutura mesmo a pressões elevadas, inércia ao meio reacional, podendo ser regenerada para uso posterior [46-48]; fácil disponibilidade; baixo custo; disponibilidade em formas com partículas finamente divididas; propriedades elétricas e ópticas e natureza fortemente higroscópica de sua superfície [49].

Uma das importantes propriedades exploradas deste suporte sólido, diz respeito à adsorção de elementos traço em sua superfície por meio da pré-concentração ou separação, onde a partir de uma mistura complexa, é possível separar e determinar um único ou uma série de elementos semelhantes. Nos estudos de elementos traços, os métodos de extração e separação por troca iônica são os mais utilizados. Na tradicional extração com solvente, a eficiente extração de elementos traço em um volume reduzido de solvente orgânico, a partir de um grande volume de solução aquosa, é dificultada pela solubilidade mútua de ambas as fases. A separação por troca iônica frequentemente faz uso de materiais para separação dos íons metálicos, contudo, antes da análise os íons adsorvidos necessitam ser eluídos, provocando considerável diluição e, conseqüentemente, uma queda na sensibilidade da análise. Assim, visando contornar este problema surgem os métodos de extração em fase sólida baseados na modificação de adsorventes para pré-concentração de íons metálicos em quantidades traço em matrizes complexas, visando, sobretudo, aumento de sensibilidade e seletividade [45].

Neste contexto, metodologias envolvendo a modificação de superfícies poliméricas, onde solventes extratores ou grupos quelantes são impregnados nos poros da matriz polimérica ou covalentemente ligados a sua superfície, tem recebido substancial atenção. Estes grupos ao ser incorporados a superfície melhoram a capacidade de adsorção,

favorecendo a extração de íons metálicos em solução, conferindo especificidade em relação a um determinado íon metálico, podendo ainda reduzir o tempo de equilíbrio de adsorção desses cátions [50]. Normalmente, os íons metálicos existem em sua forma hidratada ou como complexos associados a ânions com pouca ou nenhuma tendência de transformação da matriz polimérica. Assim, com o objetivo de extrair o íon metálico sua carga deve ser neutralizada e algumas ou toda a água de hidratação pode ser substituída. Daí a importância das características dos íons metálicos e grupos funcionais e/ou átomos doadores, que formam complexos com os íons metálicos em solução [51].

2.1 Química de superfície da sílica pura

A sílica gel é um suporte inorgânico constituído de unidades tetraédricas de SiO_4 , aleatoriamente distribuídas e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), apresentando elevada quantidade de grupos silanóis (Si-OH) em toda sua superfície. Estes grupos são particularmente importantes, pois além de permitir a adsorção física de inúmeras substâncias, sob condições adequadas, reagem quimicamente com alguns grupos, modificando suas propriedades originais e produzindo materiais com aplicações tecnológicas diversas. A presença dos grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 e desde então, surgiram vários estudos visando determinar o número de grupos silanóis na superfície da sílica gel. Baseado em estudos usando técnicas como espectroscopia de infravermelho[52-54], análise térmica [55] e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) [56] e, por meio do método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massa e termogravimetria, é possível dizer que a quantidade de grupos silanóis, representado por α_{OH} , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em nm^2 , chega a um valor aproximado de α_{OH} na ordem de $5,0 \text{ OH/nm}^2$ [57-60].

O valor de α_{OH} é considerado uma constante físico-química da sílica e independe de sua origem, área superficial, empacotamento, estrutura, tamanho e tipo de poros [60]. A quantidade e distribuição dos grupos silanóis na superfície da sílica é determinante nas interações de adsorção do material, uma vez que estes são responsáveis pela reatividade da sílica [61,62]. Entretanto, estes grupos silanóis não apresentam uma distribuição regular, criando uma irregularidade na densidade eletrônica, que induz o comportamento ácido

fraco de Brønsted – Lowry da superfície da sílica ($\sim \text{pK}_a = 7$), conferindo à sílica propriedades polares que são responsáveis pelos sítios de adsorção eficiente [63,64]. As hidroxilas dos grupos silanóis podem ser classificadas em: Isolada, onde um átomo de silício liga-se a apenas uma hidroxila; geminal, um único átomo de silício está ligado a dois grupos hidroxilas; vicinal quando dois átomos de silício estão ligados a duas hidroxilas.

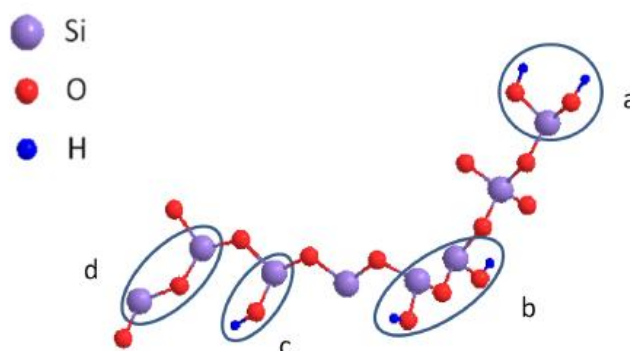


Figura 1: Esquema da superfície da sílica. (a) silanóis geminais, (b) vicinais, (c) isolados e (d) siloxanos. Fonte: Vansant et. al, 1995 [65].

Talvez o maior interesse nestes materiais, surge porque a maioria deles podem ser facilmente fabricados a temperatura ambiente via processo sol-gel, através da hidrólise e condensação de precursores alcóxido de silício [66]. A superfície da sílica interage com o reagente silano formando ligação covalente com a superfície, pela introdução de grupos organofuncionais. Há uma conversão parcial dos grupos silanol da superfície para a nova superfície organofuncional, a qual adquire propriedades organofílicas. Deste modo, a sílica modificada origina um material com um conjunto de propriedades consideravelmente diferentes da matriz original [54,67,68].

2.2 Modificação da superfície da sílica

A imobilização de grupos funcionais específicos adequados na matriz polimérica, permite o material reagir com espécies metálicas sob condições favoráveis. Dentre os

suportes utilizados, a matriz de sílica desperta interesse por ser um sólido inorgânico, robusto com elevada área superficial próximo a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma estrutura tridimensional com lacunas altamente interligadas umas as outras. Tal característica, confere rápida difusão do analito alvo por um grande número de sítios acessíveis de ligação. No processo de modificação, reagentes orgânicos ou moléculas orgânicas sintetizadas, contendo o grupo funcional desejado são diretamente ligados ao suporte, ou ligados a cadeia original através de uma sequência de reações, para aumentar a cadeia principal, onde outros centros podem ser adicionados para garantir uma adsorção específica [74].

A superfície da sílica pode ser modificada, por meio de tratamento físico (térmico ou hidrotérmico), que altera a proporção de grupos silanóis e concentração de siloxano, ou através de tratamento químico, que modifica as características químicas da superfície. Os processos de modificação baseiam-se em: organofuncionalização, onde o agente modificador é um grupo orgânico, geralmente $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ (R=grupo orgânico) e o processo de inorganofuncionalização, em que o grupo ancorado pode ser um óxido metálico ou um composto organometálico [45].

Há uma grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas de reatividade definida que são capazes de modificar a superfície da sílica, dentre as quais podem ser citadas as aminas [69], ácido carboxílicos [70], cetonas [71], enzimas [72], tiol [48], fosfatos [73], óxidos [74], e grupos contendo mais de um grupo funcional ancorado [75]. No entanto, a seletividade do material contendo grupos funcionais imobilizados depende de fatores como as características ácido-base [76,77], tamanho do modificador [78] e atividade dos grupos carregados [14,79]. Os principais processos que permitem a modificação da matriz sílica são a modificação por impregnação, modificação covalente por enxertia (Grafting) e modificação de superfície via Sol-gel, os quais serão abordados mais detalhadamente nos itens seguintes.

2.2.1 Modificação por impregnação

Trata-se de impregnação com interações físicas entre o modificador e o suporte sólido, por qualquer inclusão nos poros do material suporte ou processo de aderência ou interação eletrostática [80-83].

2.2.2 Modificação covalente por enxertia (Grafting)

A enxertia envolve a imobilização de grupos orgânicos ou compostos organometálicos por meio de reação entre os grupamentos lábeis do reagente de interesse (como alcóxidos, haletos ou hidretos) e o hidrogênio dos grupos silanóis dispersos na superfície da sílica. O método de enxertia é uma boa forma de explorar a reatividade dos grupos silanóis e geralmente ocorre via silanização [84]. Através do enxerto, os átomos de H ativos dos grupos silanol dispersos na superfície da sílica gel são substituídos por grupos organosilil, conferindo assim uma natureza orgânica a matriz inorgânica de sílica gel [85]. No entanto, considerável número de quelantes não possui grupo funcional adequado para ligar-se quimicamente à superfície silanizada. Nestes casos, a adsorção física do agente quelante sobre o suporte é bastante utilizada, e pode ser conseguida por meio de interações hidrofóbicas, tal como as interações de Van der Waals, entre o grupos metil na superfície silanizada e a cadeia carbônica do agente quelante. Este tipo de interação tem sido descrito por vários autores [86-88].

A organofuncionalização da superfície de sílica, normalmente é usada para introduzir grupos básicos através do ancoramento de uma cadeia [44,89]. A quantidade de moléculas ancoradas é dependente da acessibilidade e do número de grupos silanóis disponíveis para formar ligações covalentes com o agente sililante na superfície, podendo esta depender do impedimento estérico causado pelas moléculas anteriormente imobilizadas na superfície. Assim, para que ocorra uma eficiente organofuncionalização é necessário ativar os grupos silanóis, visando facilitar a ligação entre os compostos organossilanos e a estrutura da sílica. A ativação da sílica consiste basicamente em aquecer para retirar possíveis impurezas e água ligada aos grupos silanóis [64]. Devido à sensibilidade do grupo alcóxido à hidrólise, a imobilização deve ocorrer sob atmosfera inerte, e meio não aquoso. A organofuncionalização une em um só material, a rigidez e estabilidade térmica do óxido inorgânico com as características químicas do grupo orgânico imobilizado covalentemente.

Convencionalmente, os métodos de modificação da superfície de sílica por rotas químicas, envolvem reação do grupo hidroxila da superfície com reagentes silano de acoplamento que atuam como precursores para a imobilização de moléculas orgânicas. Estes agentes de sililação reagem com os grupos silanol da superfície, permitindo a

aderência desta ao grupo funcional terminal. Por esta rota de modificação de superfície, a fração de Si-O-Si-C formada possui estabilidade química elevada e natureza bifuncional, a qual promove forte ligação à matriz de sílica, permitindo ainda sua modificação [45].

A organofuncionalização usando agentes sililantes intermediários pode ser realizada por duas rotas (Figura 2). Na rota heterogênea (A), inicialmente acontece a reação entre o agente sililante e a sílica e posteriormente, a reação desta superfície modificada com a espécie química contendo o grupo funcional. Já na rota homogênea (B), inicialmente ocorre a reação entre o agente sililante e a espécie a ser ancorada. Embora a rota homogênea possa resultar em uma maior densidade de grupos funcionais por área de superfície, a rota heterogênea frequentemente é mais utilizada por apresentar maior facilidade [53].

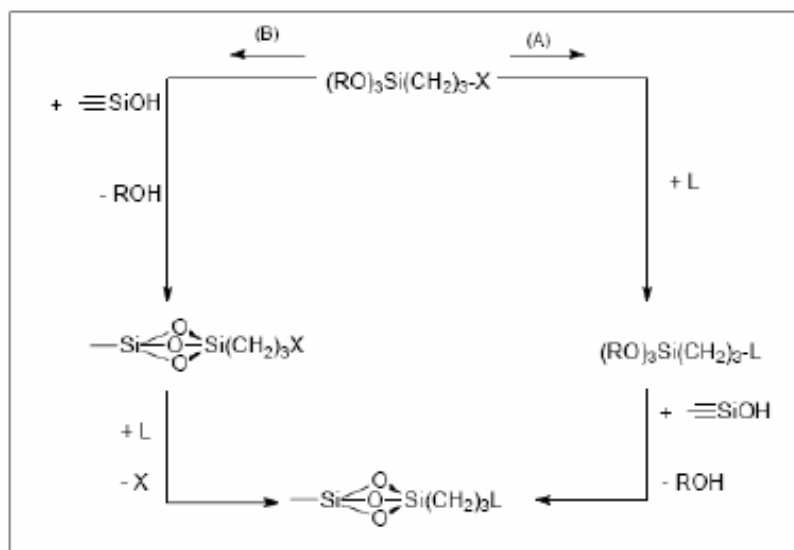


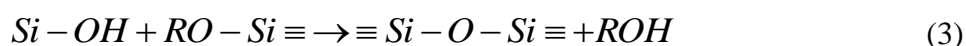
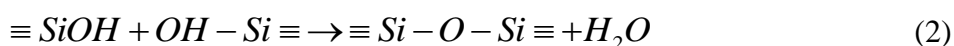
Figura 2: Rotas utilizadas para a imobilização de grupos organofuncional sobre uma superfície hidroxilada (A) heterogênea e (B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

2.2.3 Modificação de superfície via sol-gel

O método sol-gel baseia-se na síntese de uma rede polimérica inorgânica a partir de reações de gelificação a baixas temperaturas. No decorrer do processo as reações de gelificação levam à formação de um estado sol (cadeias coloidais e partículas primárias

dispersas formadas pelos oligômeros) [90]. A policondensação dessas espécies origina o gel (rede sólida tridimensional entrelaçada), que sob condições brandas de evaporação dos solventes transforma-se no xerogel [56,90]. Devido a dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1-10³nm, o gel resultante pode apresentar poros nanométricos ou micrométricos [91].

Os precursores podem ser um metal ou não-metal rodeado de espécies ligantes reativas. Embora seja possível a síntese de alcóxidos dos mais variados elementos metálicos ou semi-metálicos, os reagentes precursores dos componentes, orgânico e inorgânico, geralmente são os alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio, zircônio e encontram-se inicialmente dissolvidos na fase líquida [92]. As principais reações de gelificação envolvidas no método de síntese sol-gel são a hidrólise e condensação. O mecanismo de tais reações caracteriza-se por possuir elevado número de reações simultâneas, e uma etapa de condensação que se inicia antes do fim da hidrólise e por isso é bastante difícil de ser elucidado, sendo bem conhecida somente sua etapa de hidrólise [90]. O método sol-gel para precursores do tipo ortossilicato de tetra-alkila pode ser descrito por meio das reações apresentadas nas equações 1 a 3.



As reações de gelificação de alcóxidos de silício são consideravelmente lentas, e por isso em geral utilizam-se catalisadores, que podem ser: ácidos, onde ocorre a gelificação em meio ácido de Bronsted, e o ácido reage com o oxigênio ligado ao silício (Si - OH ou Si - OR), provocando sua saída e facilitando o ataque nucleofílico ao silício, de grupos H₂O (hidrólise) ou Si - OH (condensação); e básicos, com o ataque nucleofílico ao silício, pelo OH⁻ (hidrólise) ou Si-O (condensação), o ataque ocorre no silício mais ácido (mais reticulado) [93,94]. As características ácidas ou básicas do catalisador influenciam fortemente o material resultante, podendo com o uso de catalisadores ácidos, dar origem a matriz compacta com baixo volume e tamanho de poros, geralmente menor

que 2 nm de diâmetro (microporos) [95], enquanto o uso de catalisadores básicos resulta em uma matriz com maior porosidade que o gel polimérico, com largas frações de poros entre 2 e 50 nm de diâmetro (mesoporos) [95,96].

O ânion fluoreto na forma de HF é outro catalisador bastante empregado, e tem mostrado elevada eficiência no processo de gelificação de híbridos à base de sílica, podendo ainda ser utilizado tanto em meio ácido ou básico. Embora não se tenha totalmente compreendido seu mecanismo de ação, sabe-se que devido ao tamanho pequeno do ânion fluoreto, este difunde-se com facilidade no sistema e coordena-se ao silício através de um ataque nucleofílico, promovendo as reações subsequentes [97]. Além do tipo de catalisador, outros fatores como a quantidade deste catalisador, o tipo de precursor alcóxido utilizado, solvente, temperatura, quantidade de água (razão molar água:silano) e as condições de gelificação também conduzem a diferentes morfologias [98,99].

A síntese pelo processo sol-gel apresenta características vantajosas como: elevada dispersão dos componentes orgânico e inorgânico; baixas temperaturas das reações de gelificação, permitindo inserir biomoléculas como anticorpos, enzimas e proteínas à matriz sólida, condição difícil de ser alcançada por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas; possibilitar a obtenção de uma diversidade de materiais como filmes, membranas, pós, fibras, corpos cerâmicos e monolitos [100,101].

Como limitação este processo apresenta: número restrito e o elevado custo de alguns precursores disponíveis comercialmente, longos tempos de processamento e necessidade de um controle minucioso das condições experimentais de síntese, para melhorar a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais [102]. Porém, uma importante propriedade que prevalece é permitir a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica. Este tipo de procedimento tem a vantagem de permitir a síntese com baixo custo e sob condições brandas de temperatura e pressão, originando materiais com diferentes propriedades físicas, com grau de incorporação orgânica, área superficial, distribuição de tamanho de poros, tamanho e forma de partículas controlados pelos precursores e condições de reação [103].

Este método permite ainda preparar, através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, híbridos a base de sílica, originando materiais com uma fase orgânica covalentemente ligada, elevada pureza, homogeneidade, porosidade e área superficial, onde suas características são diferenciadas daquelas que lhe deram origem [104]. Estes híbridos surgiram como uma alternativa de suprir as limitações dos materiais

convencionais e, devido as propriedades obtidas, são os mais estudados e aplicados tecnologicamente [105]. Devido à possibilidade de preparo “in situ”, através de alcóxidos metálicos adequados, a sílica, alumina e titânio são os híbridos preferidos dentre os compostos inorgânicos [106]. Uma breve comparação entre as diferenças observadas em algumas propriedades de polímeros orgânicos e óxidos metálicos é descrita na Tabela 3 [107].

Tabela 3: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos.

Propriedades mecânicas	Polímeros Orgânicos	Óxidos metálicos
Resistência	Fraca	Forte
Alongamento	Alto	Baixo
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Expansão térmica	Alta	Baixa
Índice de refração	1,4 – 8,0	1,4 – 4,0
Constante dielétrica	1,0 – 8,0	40
Espectro de cor	Largo	Estreito
Dureza	Mole	Duro
Molhabilidade	Controlável	Incontrolável

Fonte: Chiang e colaboradores [107].

As propriedades dos materiais híbridos sofrem um sinergismo que depende da natureza química dos componentes orgânicos e inorgânicos, e por isso as características resultantes não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes. As propriedades dos segmentos orgânicos como tenacidade e flexibilidade podem ser combinadas à alta estabilidade térmica, química e mecânica, resistência a solventes e ácidos provenientes do componente inorgânico [108]. Os constituintes orgânicos e inorgânicos podem estar quimicamente ligados ou simplesmente interagindo por meio de forças intermoleculares. Os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes de acordo com a natureza da interface orgânica/inorgânica. Na classe I (Figura 3a), a interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos se dá por meio de forças fracas do tipo ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Na classe II (Figura 3b), o material possui estruturas nas quais os componentes orgânico e inorgânico estão covalentemente ligados [109,110].

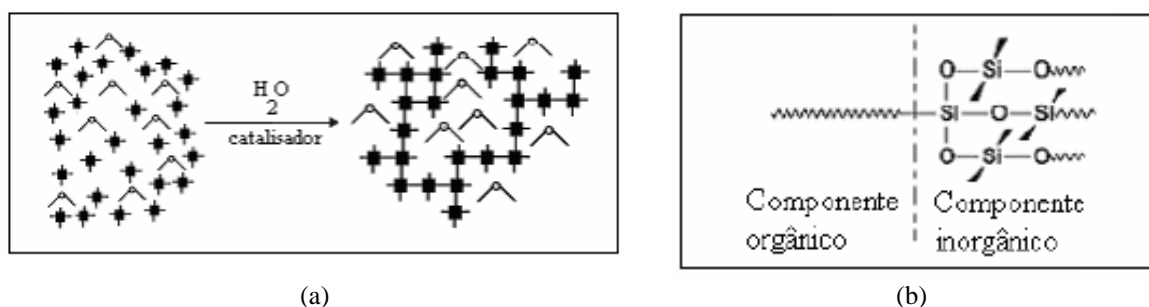


Figura 3: Esquema representativo da classificação dos híbridos. (a) Híbrido de classe I, espécie orgânica () imobilizada numa rede inorgânica (); (b) Material híbrido de classe II orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

Nesse trabalho o método de processamento sol-gel, devido as vantagens anteriormente apresentadas, foi utilizado para promover a modificação da superfície da sílica com óxidos de alumina e titânio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), manganês ($\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$) e aminopropiltrimetoxissilano ($\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$).

2.3 Sílica gel funcionalizada na extração de íons metálicos

Apesar das modernas técnicas instrumentais de análise terem apresentado grande melhoria em termos de sensibilidade e seletividade na determinação de metais traços em matrizes complexas, o “calcanhar de Aquiles” ainda é a separação do analito a partir de grandes volumes de matriz, seguido da concentração antes da detecção instrumental. Dentre as técnicas amplamente utilizadas para eliminar a interferência de matriz e concentrar analitos, merecem destaque a precipitação, extração por solvente, separação por troca iônica e extração em fase sólida. A extração dos íons metálicos na superfície da sílica, utilizando ligação química e quelatos orgânicos como aplicação e controle da poluição ambiental aumentou bastante nos últimos anos. Uma das mais eficazes aplicações da sílica gel imobilizada consiste em explorar as potencialidades dos átomos básicos ancorados, para pré-concentração de cátions dispersos em solução [45].

O desenvolvimento de novos materiais com moléculas covalentemente enxertadas na superfície da sílica desempenha um papel importante na eliminação de substâncias tóxicas e elementos pesados de águas residuais, levando a uma diminuição no limite de

detecção devido à extração do analito na fase adsorvente, a partir de um volume relativamente grande de solução. Também é possível melhorar a seletividade, dependendo das características dos grupos quelantes incorporados a superfície da sílica e das propriedades formadoras de complexo do grupo quelante. O uso de sílica ligada a octadecil (C_{18}), sílica gel funcionalizada com reagentes silano e/ou grupos orgânicos quelantes tem sido frequente em etapas de pré-concentração.

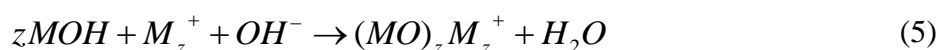
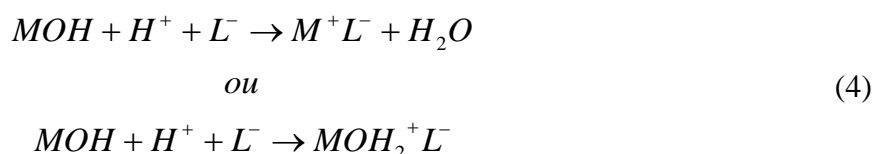
Uma importante característica dos materiais baseados em sílica modificada, é a possibilidade de adsorver em meio aquoso [111,112] ou solventes não aquosos, como etanol [113,114] e acetona [64,115], permitindo por exemplo o controle de metais pesados em álcool combustível. Outros exemplos da aplicação da sílica modificada, por reagentes e grupos orgânicos para pré-concentração de íons metálicos são reportados na Tabela 4

Tabela 4: Organofuncionalização da sílica para pré-concentração de íons metálicos.

Agente modificador	Objetivo	Aplicação	Ref.
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Adsorção de cádmio Cd^{2+}	Água, cigarro e biológicas	[38]
3-(2-Aminoetilamino) propiltrimetoxissilano	Separação e pré-concentração de Arsênio inorgânico	Água	[27]
N, N, N, N,-tetrakis(2-amino fenil) etilenodiamina	Sorção de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	Água e esgoto industrial	[116]
4-(4-nitrofenilazo)-1-naftol e CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio).	Pré-concentração de Fe^{2+} e Cd^{2+}	Água	[117]
Ditizona	Adsorção Ag^+ , Hg^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa	Água	[118]
1-Aminoantraquinona	Seletiva extração em fase sólida e pré-concentração de Cu^{2+} e Cr^{3+}	Água	[119]
Al_2O_3	Pré-concentração de Cd^{2+}	Água	[120]
N-(3-trietoxissililpropil)-4,5-dihidroimidazol	Extração de Pd^{2+} e Pt^{2+}	Água	[121]
Aminopropiltrimetoxissilano	Seletiva remoção de cobre	Água	[122]
1-(2-Tiasolilazo)-2-naftol	Pré-concentração de metais de transição	Água	[123]
Nb_2O_5	Pré-concentração de Cd^{2+}	Água e amostras biológicas	[124]
$\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	Pré-concentração de Cd^{2+}	Água e folhas de chá	[125]
2-aminoetil e 3-aminopropiltrimetoxissilano	Afinidade por UO_2^{2+} , Fe e Cu	Água	[126]
3-aminopropiltrimetoxissilano e etileno sulfeto	Sorção de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+}	Água	[127]
2,4-dihidroxiacetofenona	Préconcentração de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+}	Água e vitamina em cápsulas	[128]
4-fenilenodiaminepropilsilica	Pré-concentração de Cu^{2+}	Água	[129]
3-(1-imidazolil)propil	Pré-concentração dos metais de transição	Etanol comercial	[130]
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Pré-concentração “on-line” íons Zn^{2+}	Água e amostras biológicas	[37]

2.3.1 Sílica e a modificação de sua superfície com óxidos metálicos

Uma importante característica dos óxidos metálicos dispersos na superfície da sílica porosa é a presença de ácidos de Lewis, podendo estes aceitar um par de elétrons. Devido aos grupos MOH (óxido metálico ancorado na superfície da sílica), que possuem hidroxilas doadoras de prótons eles apresentam também sítios ácidos de Brönsted. Muitas espécies moleculares, podem ser adsorvidas nestes sítios por meio de ligações covalentes ou interações eletrostáticas [131]. Muitos destes óxidos apresentam caráter anfótero em solução aquosa e por isso é possível atrair seletivamente cátions ou ânions, dependendo do valor de pH e do ponto isoelétrico (pH onde a carga total é nula, pH_{pzc}) do óxido [132-133]. Deste modo, espécie carregada negativamente pode ser adsorvida em solução com pH menor que o ponto isoelétrico (Equação 4). Já a adsorção de espécie carregada positivamente pode ocorrer quando o pH está acima do ponto isoelétrico (Equação 5).



2.3.1.1 *Sílica Modificada com óxido de manganês (SiO₂/Mn₃O₄)*

Os óxidos de manganês (MnOx) apresentam excelente oxidação e atividade de catálise, o que explica sua ampla utilização em reações catalíticas, eletroquímica e baterias [134]. Alguns estudos também têm demonstrado a utilização destes óxidos como bons adsorventes na remoção de íons metálicos a partir de meio aquoso, pois eles apresentam sítios ácido forte, elevadas propriedades de troca catiônica, alta capacidade de adsorção e grande área superficial [134-142]. Os óxidos de manganês possuem propriedades anfotéras

dependentes do pH [143], e grupos hidroxila em sua superfície microporosa que são responsáveis pela forte interação com íons metálicos.

Apesar destas características, estudos sobre o óxido de manganês como extrator em fase sólida em análise por injeção em fluxo, com o objetivo de preconcentrar/determinar íons metálicos através de técnicas espectroanalíticas, ainda não foi investigado. Provavelmente, a falta de estudos nesta área podem estar relacionados com a forma física dos óxidos de manganês, que são encontrados na forma de pó fino caracterizado por um elevado efeito de inchaço, que quando inseridos em uma coluna de separação, originam flocos ou géis com baixa resistência à passagem de fluidos sob alta vazão [144], normalmente de $10,0 \text{ mL min}^{-1}$, em um sistema adsorvente de pré-concentração em fluxo.

Além disso, o uso de pó fino com propriedades de inchamento também diminui significativamente as propriedades ácidas dos óxidos, devido à orientação desfavorável dos grupos ativos. Assim, os procedimentos baseados em óxidos de metal revestido sobre um suporte sólido (principalmente matriz de sílica), visam melhorar a utilização destes óxidos de metal [145]. O processo de enxertia tem representado condições experimentais reprodutíveis na obtenção de monocamadas, altamente dispersas de óxidos de metais em uma matriz de sílica, em detrimento aqueles obtidos pela co-precipitação e técnicas de impregnação [146]. Como consequência, requisitos em termos de seletividade e atividade podem ser alcançados através do controle da morfologia da superfície.

Uma revisão de literatura demonstrou a aplicação de óxidos de metal revestidos sobre a superfície de sílica, como novos extratores em fase sólida para a pré-concentração e determinação de metais [37,38]. Contudo, o uso de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ para fins analíticos, como já mencionado, não foi investigado, uma vez que os estudos têm sido focados somente em suas propriedades magnéticas [147] e no comportamento catalítico para a produção de combustível solar [148]. Trabalhos reportados na literatura demonstram também a possibilidade de modificar a superfície da sílica usando óxidos mistos, como por exemplo a modificação da sílica utilizando óxidos de alumina e titânio.

2.3.1.2 Sílica Modificada com óxido de alumina e titânio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)

A sílica gel é um suporte inorgânico que apresenta boas propriedades mecânicas e pode ser facilmente derivatizada a uma variedade de funcionalidades orgânicas por acoplamentos químicos [149-151]. O sistema ternário contendo SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 obtido pelo processo sol-gel têm sido relatados por vários grupos. Wan et al. prepararam o material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ para utilização como suporte para catalisador bimetálicos Pt-Pd, para diesel de hidroaromatização e hidrodessulfurização [7].

Yoshida et al. mostram que o sistema ternário de óxido de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, exibiram alta atividade fotocatalítica na fotoindução direta do acoplamento metano à temperatura ambiente, para produzir H_2 e etano [152]. Crisan et al. mostram que o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtidos pelo método sol-gel, apresentou alta reatividade, melhorando ainda a formação de tialite [153]. Economidis et al. mostram que nanocompósitos de $\text{AlO}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ revestidos com vanádio, são cataliticamente seletivos na redução de NO_x usando amônia como um redutor [154]. Este sistema ternário também foi preparado por outros autores [155-159]. No entanto, a literatura mostra uma ausência da utilização do sistema ternário contendo SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 obtidos pelo processo sol-gel como adsorvente de íons metálicos, apesar do grande potencial deste material para esta aplicação.

2.3.1.3 Sílica Modificada com 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilano (AAPTMS)

Um dos primeiros estudos de adsorção com cátions metálicos baseia-se na sílica gel funcionalizada com moléculas de aminopropyltrimetoxisilano (APTMS). A capacidade de adsorver íons metálicos é devido aos centros básicos de Lewis das moléculas ancoradas na superfície da sílica. Assim, a capacidade de adsorção é relativamente proporcional ao número de moléculas contendo sítios básicos ancoradas na sílica. A molécula de 3-(2-aminoetilamino)propyltrimetoxisilano (AAPTMS) é um tipo de sililação e reagente de acoplamento usado para modificar a superfície de materiais inorgânicos e polímero orgânico. Devido à afinidade de seu grupo funcional terminal $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ por

determinados íons metálicos, o AAPTMS pode ser utilizado para modificar a sílica e consequentemente melhorar sua seletividade [160].

Os grupos OH da superfície da sílica podem ser facilmente modificados pelo acoplamento com um organoalcóxissilano [161]. Geralmente a funcionalização destes materiais pode ser realizada por dois métodos. O primeiro é a simultânea co-condensação entre um precursor de sílica e do organoalcóxissilano para formar sílica funcionalizada em uma única etapa do processo [162-165]. No segundo método, um grupo funcional é ligado ao substrato de sílica por meio de uma reação de acoplamento entre os grupos silanol na superfície da sílica, o organossilano [166-170]. Dependendo do material a funcionalização pode ser realizada em duas ou três etapas [171,172]. Estudos indicaram que, materiais sintetizados utilizando o método de co-condensação mostraram uma capacidade de remoção de cobre menor que a dos materiais sintetizados pelo método de enxerto. Esta redução da capacidade, pode ser explicada devido a menor quantidade de nitrogênio dos materiais funcionalizados pelo método de co-condensação, bem como a acessibilidade limitada dos íons metálicos aos sítios do grupo amino [173].

D. Chen et al.. descreveram a sílica mesoporosa modificada com 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxissilano para pré-concentração e especiação das espécies inorgânicas de As(III) e As(V) em amostras de água e detecção por ICP-OES. Os resultados de estabilidade química do adsorvente mostraram uma cinética rápida para as espécies estudadas e elevada capacidade de adsorção [41]. D.V. Quang e colaboradores compararam a sílica funcionalizada com grupos amino, dentre os grupos avaliados, a máxima adsorção de cobre em amostras de água foi confirmada usando o 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxissilano como modificador [165]. Diante dos resultados promissores demonstrados em trabalhos anteriores e levando em conta as proeminentes vantagens, a aplicação de materiais extratores baseados em SiO₂/AAPTMS é atrativa no sentido de possibilitar a pré-concentração/especiação de metais como o cromo.

3 SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA FIA-FAAS

Os sistemas de pré-concentração em fase sólida podem ser realizados de duas maneiras: (1) Sistema em batelata, que consiste na agitação de uma solução contendo o

analito e determinada quantidade do material adsorvente, onde o analito é retido e posteriormente separado da fase líquida [174]; (2) Sistema em fluxo, baseia-se na passagem de um fluxo de amostra a uma vazão previamente determinada através de uma coluna adsorvente, o analito é então adsorvido e na sequência extraído usando-se uma solução eluente. Os sistemas de pré-concentração quando efetuados em batelada são lentos e apresentam riscos de perdas e contaminação [175], no entanto, um desempenho efetivamente melhor pode ser alcançado quando a pré-concentração/extração é realizada em linha. Neste contexto, a análise por injeção em fluxo (do inglês, *Flow Injection Analysis - FIA*), proposta por Ruzicka e Hansen em 1975 [176,177], proporciona um amplo número de possibilidades de adaptação e por isso tem sido frequentemente empregada em sistemas de pré-concentração/extração em linha.

Os sistemas FIA são fundamentados na combinação da injeção da amostra, dispersão controlada e tempo exato, assumindo diferentes configurações de acordo com o procedimento. Nesta técnica, amostra e reagentes são inseridos em um fluxo carregador a uma vazão constante e previamente definidas. A dispersão da amostra no caminho até o detector gera um gradiente de concentração, que é mensurado e correspondente ao sinal analítico [178,179]. Estes sistemas permitem o uso de diversos componentes como: bomba peristáltica, amostradores, colunas de sorção, válvulas solenóides, comutadores, alça de amostragem, filtros, bobina reacional, pontos de adição de reagentes, dentre outros [177,179,180]. As principais vantagens desta técnica estão na versatilidade, rapidez, reprodutibilidade, simplicidade, pequena manipulação da amostra e, portanto menor risco de contaminação, baixo consumo de reagentes e amostra, e consequentemente, uma baixa geração de resíduos [177,178,181].

Tendo em vista as características supracitadas e a fácil adaptação, os sistemas de análise em fluxo são utilizados em conjunto com diferentes detectores. Dentre estes a espectrometria de absorção atômica (FAAS) é destacada, pois além de possibilitar facilmente o acoplamento FIA-FAAS, apresenta custo relativamente baixo, fácil operação e controle de interferência, estando disponível em grande parte dos laboratórios [182]. Devido a sua vasta aplicabilidade para uma variedade de amostras, a espectrometria de absorção atômica em chama pode ser empregada na determinação de muitos metais e semimetais [183]. E por isso, vários procedimentos utilizando sistemas FIA-FAAS são descritos na literatura e confirmam a melhoria no desempenho da técnica, quando associada aos sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) [184-189]. Contudo, o bom

desempenho dos métodos de pré-concentração em linha FIA-FAAS dependem diretamente das condições experimentais que envolvem os fatores pertinentes ao sistema proposto, e, portanto requer especial cuidado na etapa de otimização.

4 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

Os principais parâmetros que exercem influência sobre o sistema de pré-concentração em linha são: vazão da amostra, pH da amostra, volume de amostra a ser pré-concentrado, vazão do eluente, o tipo de eluente, a concentração do eluente, o volume do eluente ou tempo de eluição, a regeneração do material adsorvente, o tempo de limpeza do sistema entre outros, que variam de acordo com o sistema proposto [190]. Deste modo, visando obter um procedimento analítico eficiente e reprodutível, a otimização destes fatores é de fundamental relevância e possivelmente a etapa mais crítica do trabalho. A técnica univariada é um dos procedimentos frequentemente utilizados na investigação dos fatores. Porém, os fatores são avaliados separadamente, consumindo tempo, grande quantidade de reagentes, além de levar a resultados que podem não corresponder ao ótimo verdadeiro, isso devido à técnica univariada negligenciar as interações existentes entre os fatores.

Uma nova abordagem aplicada à otimização de métodos analíticos é baseada na utilização de técnicas multivariadas no delineamento experimental e têm conquistado espaço, substituindo os dispendiosos procedimentos univariados [191]. A otimização multivariada avalia simultaneamente todos os fatores selecionados levando em consideração também suas interações, além de exigir menor número de experimentos, menor tempo de execução e conseqüentemente menor consumo de reagentes [192]. Em geral, na otimização multivariada aplica-se primeiramente um planejamento fatorial e num segundo passo, utiliza-se de planejamentos mais complexos, como a metodologia de superfície de resposta, para obter a função matemática entre os fatores significantes e a resposta analítica, a partir da qual é possível calcular a condição ótima [191].

As estratégias de otimização multivariada permitem ainda otimizar simultaneamente mais de uma resposta por meio de uma função de desejabilidade ou outra abordagem para tratar multi-respostas, deste modo a otimização simultânea de várias

respostas fica reduzida à maximização de uma única resposta (como a desejabilidade global) que é uma combinação de todas as outras [193]. Recentemente, tem surgido outra aplicação desta ferramenta estatística e, diz respeito à utilização de procedimentos multivariados na análise de interferentes, uma vez que ela torna possível avaliar simultaneamente os efeitos de vários concomitantes sobre o sistema em estudo¹⁹⁴.

4.1 Planejamentos fatoriais de dois níveis

Os planejamentos fatoriais de dois níveis são bastante úteis em investigações preliminares, quando o foco ainda não é a descrição rigorosa do sistema e sim uma avaliação preliminar a cerca da influência dos fatores sobre a resposta analítica. Os experimentos são esquematizados com base em uma matriz de planejamento, que são tabelas utilizadas na organização das informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Convencionalmente, os níveis são codificados, (+) para o nível superior e, (-) para o nível inferior, combinando-se k fatores estudados em dois níveis têm-se um planejamento fatorial completo composto de 2^k experimentos. A partir dos resultados destes planejamentos é possível saber o que acontece com a resposta, ou seja, qual o efeito sobre o sistema quando determinado fator passa do nível inferior (-) para o nível superior (+). Estes efeitos são ditos principais quando causado por um dos fatores e de interação quando causado pela interação entre dois ou mais fatores (segunda, terceira ou de ordem superior) [191].

O número de ensaios (N) em um planejamento aumenta com o valor de k ($k = 3$; $N = 2^3 = 8$ ensaios; $k = 6$; $N = 2^6 = 64$ ensaios). Assim quando se tem um número elevado de fatores, o mais indicado é utilizar planejamentos fatoriais fracionários, onde o número de ensaios (N) é dado por 2^{k-b} , em que b é o tamanho da fração. Estes planejamentos são válidos considerando que, os efeitos das interações de ordem elevada, na maioria dos casos, são valores pequenos e, portanto podem ser desconsiderados sem prejuízo de informação. Além disso, com o aumento do número de fatores, crescem também as chances de um ou mais fatores não afetar significativamente a resposta, seja por meio dos efeitos principais, seja por meio de efeitos de interações [192].

Por possuírem somente dois níveis estes planejamentos fatoriais resultam em equações de primeira ordem, que indicam apenas uma tendência do efeito que os fatores exercem sobre a resposta, sendo raro obter condições ótimas experimentais de forma precisa. Contudo, técnicas mais complexas como a Metodologia de Superfície de Resposta, baseados em funções polinomiais contendo termos quadráticos, podem ser efetuados para encontrar um ponto ótimo a partir das informações recolhidas nos estudos preliminares.

4.2 Metodologia de Superfície de Resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR, do inglês, *Surface Response Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em matrizes experimentais que apresentam pelo menos três níveis e inclui procedimentos estatísticos na modelagem matemática de respostas, permitindo explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização [195-197]. Para tanto, o planejamento experimental escolhido para estimar coeficientes deve proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigir poucos experimentos e, fornecer condições de avaliar a qualidade do modelo ajustado, ou seja, verificar se a regressão é estatisticamente significativa e/ou se apresenta falta de ajuste.

Dentre as classes de planejamentos mais utilizados para este fim destaca-se o planejamento Composto Central (CCD, do inglês, *Central Composite Design*) e planejamento ou matriz de Doehlert (do inglês, *Doehlert Design*) [195,196]. Através de um grupo de técnicas matemáticas/estatísticas é possível selecionar, através de modelos matemáticos de segunda ordem, a combinação de níveis mais favorável para obter a melhor resposta para uma dada situação.

4.2.1 Planejamento ou Matriz Doehlert

O planejamento Doehlert possui um desenho assimétrico, ou seja, desenhos em que diferentes fatores são estudados em diferentes níveis e esta característica é de grande importância em termos práticos. Por exemplo, para um sistema com quatro fatores, o

número de níveis possíveis para cada variável é 5, 7, 7 e 3. Assim é possível avaliar os fatores considerados mais relevantes, ou seja, que apresentam efeitos mais pronunciados em um número maior de níveis do intervalo experimental estudado [191,195]. Aliado a isso, o planejamento Doehlert apresenta ainda, uma maior eficiência (ϕ). Este valor pode ser determinado dividindo-se o número de coeficientes da equação quadrática (p) pelo número de experimentos (N) requeridos no experimento. Assim, em um planejamento Doehlert com 3 fatores ($k = 3$), são necessários 13 experimentos. Como p (número de coeficientes) é 10, o valor de eficiência é de 0,77. Comparando com o planejamento Composto Central para um mesmo número de fatores ($k = 3$), o N é 15 e $p = 10$ obtêm-se uma eficiência menor de 0,67 [191].

Deste modo, quando comparado ao planejamento Composto Central o planejamento Doehlert mostra-se mais adequado e vantajoso devido ao menor número de experimentos requeridos e por permitir investigar fatores mais significativos ou problemáticos, de uma maneira mais cuidadosa com um maior número de níveis. A combinação de planejamento fatorial e matriz de Doehlert têm sido frequentemente empregada como uma ferramenta estatística importante na otimização de métodos analíticos.

Os resultados obtidos (resposta experimental) usando planejamentos como a matriz de Doehlert fornecem uma função polinomial, a qual é empregada na construção de superfícies de respostas. Visando obter os valores ótimos, iguala-se a equação obtida do planejamento a zero e em seguida deriva-se em função do fator de interesse. Porém, é possível ainda averiguar a presença de pontos máximos ou mínimos através do critério de Lagrange [198].

4.2.2 Critério de Lagrange

O critério de Lagrange baseia-se no cálculo do determinante de Hessian, e pode ser descrito pela equação 6 para uma situação onde se possui dois fatores (A e B) e uma resposta Y . Se o valor da determinante for maior que zero, $H(a_0, b_0) > 0$ e ainda, $\delta^2 Y / \delta A^2 (a_0, b_0) < 0$, tem-se um ponto crítico (a_0, b_0) máximo, e $H(a_0, b_0) > 0$ e $\delta^2 Y / \delta A^2 (a_0, b_0) > 0$,

o ponto é mínimo. Um pnto de cela existe quando $H(a_0, b_0) < 0$. Assim, para encontrar o ponto de máximo basta resolver o sistema mostrado na equação 7.

$$H(A,B) = \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial A^2} \right) \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial B^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial A \partial B} \right)^2 \quad (6)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial A} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial Y}{\partial B} = 0 \quad (7)$$

4.3 Funções de desejabilidade

As funções de desejabilidade (do inglês, desirability) apresentadas por Derringer e Suich (1980) [193,199], propõe uma ferramenta para otimização de experimentos multi-resposta. Com o intuito de obter um resultado global, a desejabilidade global é obtida a partir de respostas individuais. De um modo geral, esta ferramenta consiste em primeiramente converter as diversas respostas y_i ($i = 1, 2, \dots, m$) em funções de desejabilidade individuais d_i que varia de $0 \leq d_i \leq 1$. A condição $d_i=1$ é atribuída à resposta desejada e $d_i=0$ para a resposta que estiver fora da região aceitável. A função de desejabilidade individual é calculada pela equação 8 para o caso de se desejar a maximização das respostas estudadas.

$$d_i = \left(\frac{y_i - L}{H - L} \right) \quad (8)$$

Onde, y_i é a resposta, observada em um experimento particular, L e H são a maior e menor resposta, respectivamente, observada no conjunto de respostas consideradas. As variáveis independentes são escolhidas de maneira a maximizar a desejabilidade global

(D), que é definida como a média geométrica ponderada das funções de desejabilidade individuais (d_i), de acordo com a equação 9:

$$D = \sqrt[m]{d_1^{P_1} \times d_2^{P_2} \times \dots \times d_n^{P_n}} \quad (9)$$

Onde m é o número de respostas e P_i é o peso correspondente a cada uma delas. Em se tratando da otimização de determinado sistema, as funções de desejabilidade são desenvolvidas adotando como critério as respostas máximas (sinais de absorbância) obtidas para as duas respostas, atribuindo a mesma importância para ambas respostas. Assim, os menores valores para cada conjunto de duas respostas foram assumidos como não aceitável (desejabilidade zero) e para os valores máximos, considerados como valores ótimos, uma desejabilidade 1 ($D=1$) foi atribuída. Para se obter os perfis de desejabilidade atribui-se peso unitário para todas as funções de desejabilidade individuais. A aplicação de funções de desejabilidade oferece vantagens como objetividade, economia e eficiência na otimização de procedimentos de resposta múltipla [199,200].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LISKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 3-16, 2000.
- [2] Pichon. V. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 195 - 215, 2000.
- [3] Settle, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**, Pretice Hall: Nova Jersei, 1997
- [4] Fritz, J. **Analytical Solid-Phase Extraction**, John Wiley: Nova Iorque, 1999.
- [5] Wells, M. J. M.; Yu, L. Z. Solid-Phase extraction of acid herbicides. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 237 -, 2000.
- [6] F. M. Lanças. **Extração em fase sólida**. São Carlos: Editora RiMa, 2004.
- [7] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177–1233, 2003.
- [8] IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry). **Compendium of Chemical Terminology**, 2 ed., Oxfor, Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [9] Greg, S. J.; Sing, K. S. W. **Adsorption surface and porosity**. Nova Iorque: Academic Press, 1967.
- [10] Ruthven, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova Iorque: Jonh Wiley, 1984
- [11] Teixeira, G. V.; Coutinho, B. M. F.; Gomes, S.A.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
- [12] Macquarie, D. J.; Organically modified hexagonal mesoporous silicas . clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials. **Green Chemistry**, v. 1, p. 195-198, 1999.

- [13] Chaves, R. C.; Queiroz, M. E. C. Stir-bar sorptive extraction for drugs analysis in biological fluids. **Química Nova**, v. 31, p. 1814-1819, 2008.
- [14] Mahmoud, M. E. Silica gel-immobilized Eriochromeblack-T as a potential solid phase extractor for zinc (II) and magnesium (II) from calcium (II). **Talanta**, v. 45, p. 309-315, 1997.
- [15] CARSON, M. C. Ion-pair solid-phase extraction. **Journal Chromatography A**, v. 885, p. 343-350, 2000.
- [16] Khoroshevskiy, Y.; Korneev, S.; Myerniy, S.; Kholin, T. V.; Pavan, F. A.; Schifino, J.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. A mathematical simulation of H^+ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 424 – 431, 2005.
- [17] Liu G, Wang J, Zhu Y, Zhang X. Application of multiwalled carbon nanotubes as a solid phase extraction sorbent for chlorobenzenes. **Analytical Letters**, v. 14, p. 3085–3104, 2004.
- [18] Akhtar, M.; Hasany, S. M.; Bhanger, M. I.; Iqbal, S. Low cost sorbents for the removal of methyl arathion pesticide from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 66, p. 1829-1838, 2007.
- [19] Ratola, N.; Botelho, C.; Alves, A. The use of pine bark as a natural adsorbent for persistent organic pollutants – study of lindane and heptachlor adsorption, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 78, p. 347–351, 2003.
- [20] Rengarag, S.; Moo, S. H.; Sivabalan, R. Agricultural solid waste for the removal of organics from water and waste water by palm seed coated activated carbon. **Waste Manage**, v. 22, p. 543–548, 2002.
- [21] Oliveira, F. M.; Somera, B. F.; Corazza, M. Z.; Yabe, M. J. S.; Segatelli, M. G.; Ribeiro, E. S.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Tarley, C. R. T. Cellulose microfiber functionalized with N,N'-bis (2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine as a solid sorbent for the fast preconcentration of Cd(II) in flow system analysis. **Talanta**, v. 85, p. 2417 - 2424, 2011.
- [22] Santos, V. C. G.; Tarley, C. R. T. ; Caetano, J; Dragunski, D. C. Assesment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 457-465, 2010.

[23] Araújo, N. M. L.; Ferreira, S. L. C.; Santos, H. C.; Jesus, D. S.; Bezerra, M. A. Factorial and Doehlert designs in the optimization of a separation procedure using polyurethane foam as a solid phase extractant for platinum determination in ferrous matrices using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytical Methods**, v. 4, p. 1-7, 2012.

[24] Liang, P; Shi, T; Jing, L I. Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 84, p. 315–321, 2004.

[25] Hang, C.; Hu, B; Jiang, Z; Zhang, N. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES. **Talanta**, v. 71, p. 1239–1245, 2007.

[26] Lima, G. F.; Souza, P. M. J.; Segatelli, M. G.; Luccas, P. O.; Tarley, C. R. T. Spectrophotometric Flow-Injection System Using Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Preconcentrator for Copper Monitoring in Water Samples. In: Maohong Fan, C.P. Huang, Alan Bland, Zhonglin Wang, Rachid Slimane, Ian Wright. **Environanotechnology**. 1 ed., p. 177-198, 2010.

[27] Lago, A. C. ; LIMA, G. F. ; SEGATELLI, M. G. ; Tarley, C. R. T. Segatellie and 5 César R.T. Tarleyabc*Highly sensitive UO_2Y_2 ion preconcentration method based on flow sorbent extraction using multiwall carbon nanotubes. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, v. 92, p. 1–6, 2011.

[28] Barbosa, A. F.; Segatelli, M. G.; Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T.; Luccas, P. O.; Tarley, C. R. T. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment basedon multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 1515-1519, 2007.

[29] Costa, H. H. V.; Lima, G. F.; Nacano, L. R; Tarley, C. R. T. Preconcentration/Cleanup Studies of Tin from Environmental Water Samples by Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes Packed Column and its Determination by ETAAS. **Water Air Soil Pollut**, v. 217, p. 557–565, 2011.

[30] Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T.; Kubota, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. parte 1: preparo e aplicações de mip (“molecularly imprinted polymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p. 1076-1086, 2005.

[31] Tarley, C. R. T.; Andrade, F. N.; Oliveira, F. M.; Corazza, M. Z.; Azevedo, L. F. M.; Segatelli, M. G. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb^{2+} determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 145 – 151, 2011.

[32] Figueiredo, E. C.; Sparrapan, R.; Sanvido, G. B.; Santos, M. G.; Arruda, M. A. Z.; Eberlin, M. N. Quantitation of drugs via molecularly imprinted polymer solid phase extraction and electrospray ionization mass spectrometry: benzodiazepines in human plasma. **Analyst**, v. 136, p. 3753 - 3757, 2011.

[33] Nagata, N.; Kubota, L. T.; Buen, M. I. M. S.; Zamora, P. G. P.; Adsorption parameters of Cd(II), Pb(II), and Hg(II) on zirconium(IV) phosphate chemically grafted onto silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 121-125, 1998.

[34] Denofre, S.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U. Adsorption property of Nb(V) oxide grafted on silica gel surface. **European Journal Solid State Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 1295-1305, 1991.

[35] Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Adsorption of chromium(VI) by titanium(IV) oxide coated on silica surface. **Analyst**, v. 116, p. 281-283, 1991.

[36] Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Bacchan, N.; Selective spectrophotometric determination of trace amounts of chromium(VI) using a flow injection system with a microcolumn of zirconium(IV) oxide modified silica gel. **Analyst**, v. 117, p. 1029-1032, 1992.

[37] Tarley, C. R. T.; Ávila, T. C.; Segatelli, M. G.; Lima, G. F.; Peregrino, G. S.; Scheeren, C. W.; Dias, S. L. P.; Ribeiro, E. S. Silica-Alumina-Niobia ($SiO_2/Al_2O_3/Nb_2O_5$). Matrix Obtained by the Sol-gel Processing Method: New Material for Online Extraction of Zinc Ions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1106-1116, 2010.

[38] Costa, L. M.; Ribeiro, E. S.; Segatelli, M. G.; Nascimento, D. R.; Oliveira, F. M.; Tarley, C. R. T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al_2O_3/Nb_2O_5 mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 329 – 337, 2011.

[39] Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, M. Salavati-Niasari, Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination, **Talanta**, v. 71, p. 1524–1529, 2007.

[40] Pérez-Quintanilla, D.; Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine. **Journal Materials Chemistry**, v. 16, p. 1757–1764, 2006.

[41] Chena,D.; Huang, C.; Hea, M.; Hua, B. Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1146–1151, 2009.

[42] Zheng, F.; Hu, B. Dual silica monolithic capillary microextraction (CME) on-line coupled with ICP-MS for sequential determination of inorganic arsenic and selenium species in natural waters. **Journal of Analytical Spectrometry**, v. 24, p. 1051–1061, 2009.

[43] Lingeman, H.; Hoekstra-Oussoren, S. J. F. Particle-loaded membranes for sample concentration and/or clean-up in bioanalysis. **Journal of Chromatography B**, v. 689, p. 221 – 237, 1997.

[44] Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Modified silicas for clean technology. **Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions**, p. 101 – 110, 2000.

[45] Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, p. 1005–1028, 2004.

[46] Macquarie, D. J. Chemistry on the inside: green chemistry in mesoporous materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 358, p. 419 - 430, 2000.

[47] Macquarie, D. J.; Maggi R.; Mazzacani A.; Sartori G.; Sartorio R. Understanding the influence of the immobilization procedure on the catalytic activity of aminopropylsilicas in C–C forming reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 183 - 188, 2003.

[48] Arakaki, L. N. H.; Espínola, J. G. P.; Fonseca, M. G.; Oliveira, S. F.; Sousa, A. N.; Arakaki, T.; Airoidi, C. Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, p. 211 - 217, 2004.

[49] Pearce, C. A., **Silicon Chemistry and applications**, The Chemical Society, London, 1972.

- [50] José, N. M.; Prado, L. A. S DE A.; Materiais híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281 - 288, 2005.
- [51] Kantipudi, C. J.; Katragadda, S.; Chow, A.; Gesser, H.D. Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. **Talanta**, v. 37, p. 491-517, 1990.
- [52] Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, M. P. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 3, p. 544 - 547, 2005.
- [53] Wang, X. X.; Veyre, L.; Lefebvre, F.; Patarin, J.; Basset, J. M. Preparation and characterization of zirconium containing mesoporous silicas. II. Grafting reaction of tetra-n-pentyl zirconium on MCM-41 and characterization of the grafted species and of the resulting materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 169 – 179, 2003.
- [54] Iller, R. K. **The Chemistry of Silica**. New York, John Wiley & Sons, 1979
- [55] Franken, L.; Santos, L. S.; Caramão, E. B. Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. Xerogel p-anisidinapropilsilica. estudo da estabilidade térmica e da resistência à lixiviação com solventes. **Química Nova**, v. 25, p. 563 – 566, 2002.
- [56] Nakata, S.; Tanaka, Y.; Asaoka, S.; Nakamura, M. Recent advances in applications of multinuclear solid-state NMR to heterogeneous catalysis and inorganic materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 441, p. 267 – 281, 1998.
- [57] Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model, **Colloids and Surfaces A**, v. 173, p. 1 – 38, 2000.
- [58] Farias, R. F.; Airoidi, C. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, p. 751 - 756, 1998.
- [59] Chung, L. S.; Macial, G. E. A detailed model of local structure and silanol hydrogen bonding of silica gel surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 101, p. 3052 - 3064, 1997.
- [60] Zhuravlev, L. T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, v. 3, p. 316 – 318, 1987.

- [61] Etienne, M.; Walcarius, A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. **Talanta**, v. 59, p. 1173 – 1188, 2003.
- [62] Farias, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. São Paulo, Átomo, 2005.
- [63] UNGER, K. K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P. Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography. **Journal Chromatography**, v. 1125, p. 115 – 127, 1976.
- [64] Airoidi, C.; Farias, R. F. O uso de silica organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, p. 496 – 503, 2000.
- [65] E. F. Vansant; Pascal, V.; Vrancken, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, 1995
- [66] Brykina, G. D.; Krysina, L. S.; Ivanov, V. M. **Zh. Anal. Khim.** 43 (1988) 1547.
- [67] Pasucci, P.; Senddon, Y. **In Pittsburgh Conference Presents**, New Orleans, 1992.
- [68] Pyell, U.; Stork, G.; **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 343, p. 576 – 581, 1992.
- [69] Sales, J.A.A.; Airoidi, C. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel. **Themrochimica Acta**, v. 427, p. 77 - 83 , 2005.
- [70] Castro, G. R.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Bozano, D. F.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O.; Rocha, J. C. **Materials Research Bulletin**, v. 7, p. 329 - , 2004.
- [71] Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Lemus, W. E. S., Souza, A. G., Airoidi, C., Moreira, J. C. A. Chemisorption of Cu^{II} and Co^{II} chlorides and β-diketonates on silica gel functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane. **Colloids and Surfaces A**, v. 166, p. 45 - 50, 2000.
- [72] CaO, Y., Tan, H. The properties of enzyme-hydrolyzed cellulose in aqueous sodium hydroxide. **Carbohydrate Research**, v. 337, p. 1453 - 1457, 2002.

- [73] Padilha, P. M., Rocha, J. C., Moreira, J. C., Campos, J. T. S., Federici, C. C. Preconcentration of heavy metals ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: an application in water analysis. **Talanta**, v. 45, p. 317 - 323, 1997.
- [74] Abrantes, M., Gago, S., Valente, A.A., Pillinger, M., Gonçalves, I.S., Santos, T.M., Rocha, J., Romão, C.C. Incorporation of a (Cyclopentadienyl)molybdenum Oxo Complex in MCM-41 and Its Use as a Catalyst for Olefin Epoxidation. **European Journal Inorganic Chemistry**, v. 2004, p. 4914 - 4920, 2004.
- [75] Gurnani, V.; Singh, A. K.; Venkataranami, B. 2,3-Dihydroxypyridine-loaded cellulose: a new macromolecular chelator for metal enrichment prior to their determination by atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 1079 - 1086, 2003.
- [76] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533 – 3539, 1963.
- [77] Mayers, R. T. Thermodynamics of chelation. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 952 – 958, 1978.
- [78] Bruening, M. L.; Mitchell, D. M.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Bruening, R. L. Effect of organic solvent and anion type on cation binding constants with silica gel bound macrocycles and their use in designing selective concentrator columns. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 21 – 24, 1991.
- [79] Mahmoud, M. E. Comparison of Metal Uptake Properties of Silica Gel-Bound Ion Exchangers and Some Amine Derivatives. **Analytical Letters**, v. 29, p. 1791 - 1804, 1996.
- [80] Dias Filho, N. L.; Polito, W. L.; Gishikem, Y. Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. **Talanta**, v. 42, p. 1031 – 1036, 1995.
- [81] Kasahara, I.; Willie, S. N.; Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Taguchi, S.; Goto, K. Preparation of 8-quinolinol immobilized adsorbents with minimum contamination for the preconcentration of trace metals in water. **Bunseki Kagaku**, v. 42, p. 107 - 110 , 2009.
- [82] Shtokalo, M. I.; Kostenko, E. E.; Zhuk, I. Z. **Zh. Anal. Khim.** 46 (1991) 1093.

- [83] Vanderheyden, E.; Vansant, E. F.; Ptulippaerts, J. FTIR-PAS analysis of silica gel modified with amines for the treatment of natural gases contaminated with sulphur compounds. **Microchimica Acta**, v. 95, p. 145 – 148, 1988.
- [84] Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V. FTIR Thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 159 -164, 2001.
- [85] Wheals, B. B. Simple preparation of a bonded cation-exchange packing material and its application to the separation of phenothiazines by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 177, p. 263 -270, (1979) 263.
- [86] A. Warshawsky. In: J. Marinsky, Y. Marcus (Ed.), **Ion Exchange and Solvent Extraction**, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [87] Deorkar, N. V.; Tavlarides, L. L. **Industrial and Engineering and Material Research**, v. 36, p. 399 – 406, 1997.
- [88] Stumm, W. **Chemistry of the Solid Water Interface**, Wiley, 1992.
- [89] Voronkov, M. G.; Vlasova, N. N.; Pozhidaev, Y. N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 14, p. 287 – 303, 2000.
- [90] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press: San Diego, 1990.
- [91] Hench, L. L.; West, J. K.; **The Sol-Gel Process. Chemical Reviews**, v. 90, p. 33 – 72, 1990.
- [92] Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J. Organically Modified Sol-Gel Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 22 - 30, 1995.
- [93] Silva, C. R.; Airoidi, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, p. 381 – 387, 1997.
- [94] Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, p. 27 – 31, 2002.

- [95] Sing, K. S. W. Adsorption methods for the characterization of porous materials. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 76, p. 3 – 11, 1998.
- [96] Ariga, K.; Vinu, A.; Hill, J. P.; Mori, T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2562 – 2591, 2007.
- [97] Pavan, F. A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. The influence of Na⁺ on the anilinepropylsilica xerogel synthesis by using the fluoride nucleophilic catalyst. **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 173 – 177, 2003.
- [98] Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 83 – 114, 2003.
- [99] Cerceau, G. Corriu, R. J. P.; Framery, E. Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Materials: Kinetic Control of the Texture. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3373 – 3388, 2001.
- [100] Coradin, T.; Allouche, J.; Boissiere, M.; Livage, J.; **Current Nanoscience**. 2006, 2, 219.
- [101] Kickelbick, G. The search of a homogeneously dispersed material—the art of handling the organic polymer/metal oxide interface. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 46, p. 281 – 290, 2008.
- [102] Collinson, M. M.; Sol-Gel Strategies for the Preparation of Selective Materials for Chemical Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 289 – 311, 1999.
- [103] Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H. 3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica hybrid polymer. A morphologic study in relation to the organic content. **Polymer**, v. 44, p. 5521 – 5525, 2003.
- [104] Buckley, A. M.; Greenblatt, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. 599, 1994..
- [105] Kenneth, G. S.; Inorganic/Organic Hybrid Materials. **Advance Materials**, v. 10, p. 1243 – 1248, 1998.

- [106] Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V.; Costa, T. M. H.; 3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride Silsesquioxane: A New Water Soluble Polymer. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 28, p. 51 - 56, 2003.
- [107] Chiang, C.; Ma, C. M.; Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, p.207 – 214, 2004.
- [108] Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Jacques, R. A.; Córdova, M. C. Extração de Al(III) Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsílica. **Química Nova**, v. 27, p. 730 – 733, 2004.
- [109] José, M. N.; Prado, L. A. S. A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, v. 28, p. 281 – 288, 2005.
- [110] Gómez-Romero, P.; Sanches, C. **Functional Hybrid Materials**, Wiley-VCH, 2004.
- [111] 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 absorption spectrometry. **Talanta**, v. 60, p. 1105 – 1111, 2003.
- [112] Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, Moraes, F. V.; Silva, F. A.; Padilha, C. C. F.; Oliveira, J. D.; Padilha, P. M.; Determination of Cadmium in River Water Samples by Flame AAS after On-line Preconcentration in Mini-Column Packed with 2-Aminothiazole-modified Silica Gel. **Analytical Sciences**, v. 20, p. 1029 -. 2004, 20, 1029 - 1032.
- [113] Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 574 – 577, 2003.
- [114] Prado, A. G. S.; Airolidi, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, p. 201 – 211, 2001.
- [115] Dias Filho, N. L.; Gushikem, Y.; Franco, D. W.; Schultz, M. S.; Vasconcellos, L. C. G. Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole. **Colloids and Surfaces A**, v. 141, p. 181 – 187, 1998.

- [116] Chambaz, D.; Haerdy, W. Determination of divalent trace metals in natural waters by preconcentration on N,N,N',N'-tetra(2-aminoethyl)ethylenediamine-silica followed by on-line ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 600, p. 203 – 210, 1992.
- [117] P. Rychlovsky, J. Bily, E. Bazakasova. Preconcentration and Determination of Cadmium and Lead by Ion-Pair Solid Phase Extraction on Silica Gel Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 60, p. 76 – 84, 1995.
- [118] O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan, Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate. **Talanta**, v. 50, p. 865 – 873, 1999.
- [119] Mahmoud, M.E. Comparison of metal sorption properties of three silica gel phases—physically adsorbed and chemically immobilized- 1-aminoanthraquinone. **Analytical Letters**, v. 35, p. 1251 – 1267, 2002.
- [120] Souza, E. S.; Martins, A. O.; Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D.; Carasek, E. Use of Al₂O₃ in an automated on-line pre-concentration system for determination of cadmium(II) by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 328 – 334, 2008.
- [121] Kang, T.; Park, Y.; Park, J. C.; Cho, Y. S.; Yi, J.; Preparation of Chemically Active Mesoporous Adsorbent for Pt(II) and Pd(II) Adsorption from Aqueous Solutions, **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 685 – 687, 2002.
- [122] Kim, J. S.; Yi, J.; Selective removal of copper ions from aqueous solutions using modified silica beads impregnated with LIX 84. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 544 – 550, 1999.
- [123] Zaporozhets, O.; Petruniok, N.; Bessarabova, O.; Sukhan, V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol. **Talanta**, v. 49, p. 899 – 906, 1999.
- [124] Silva, E. L.; Ganzarolli, E. M.; Carasek, E. Use of Nb₂O₅–SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS. **Talanta**, v. 62, p. 727–733, 2004.
- [125] Yalçinkaya, O.; Kalfa, O. M.; Turker, A. R. Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO₂/B₂O₃). **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 332 – 339, 2011.

- [126] T. Seshadri, A. Kettrup, Fresenius Z. **Analytical Chemistry**, v. 296, p. 247, 1979.
- [127] Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. (2001) 2206.
- [128] Goswami, A.; Singh, A. K. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 454, p. 229 – 240, 2002.
- [129] Vaghetti, J. C. P.; Zat, M.; Bentes, K. R. S.; Ferreira, L. S.; Benvenutti, E. V.; Lima, É. C. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 376, 2003.
- [130] Kim, J. S.; Park, J. C.; Yi, J. Zinc Ion Removal from Aqueous Solutions Using Modified Silica Impregnated with 2-Ethylhexyl 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid. **Separation Science and Technology**, v. 35, p. 1901 – 1916, 2000.
- [131] 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 – 705, 2001.
- [132] Posta, J.; Alimonti, A.; Petrucci, F.; Caroli, S. On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 185-193, 1996.
- [133] James, R. O.; Healy T. W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 40, p. 42 – 52, 1972.
- [134] Han, Y. F.; Chen, F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, L.; Widjaja, E. Controlled synthesis, characterization, and catalytic properties of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 24450 – 24456, 2006.
- [135] Kanungo, S. B.; Tripathy, S. S.; Mishra, S. K.; Rajeev, S. B. Adsorption of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 11 – 21, 2004.

- [136] Tripathy, S. S.; Bersillon, J. L.; Gopal, K. Adsorption of Cd^{2+} on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. **Desalination**, v. 194, p. 11 – 21, 2006.
- [137] Feng, X. H.; Zhai, L. M.; Tan, W. F.; Liu, F.; He, J. Z. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 366–373, 2007.
- [138] Mishra, S. P.; Dubey, S. S.; Tiwari, D. Inorganic particulates in removal of heavy metal toxic ions: IX. Rapid and efficient removal of Hg(II) by hydrous manganese and tin oxides, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 61 - 67, 2004.
- [139] Mishra, S. P.; Vijaya. Removal behaviour of hydrous manganese oxide and hydrous stannic oxide for Cs(I) from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 10 – 17, 2007.
- [140] Gadde, R. R.; Laitinen, H. A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. **Analytical Chemistry**, v. 46, p. 2022 – 2026, 1974.
- [141] Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Siddiqui, B. A. Adsorption studies and the removal of dissolved metals using pyrolusite as adsorbent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 38, p. 25 – 35, 1995.
- [142] Nour, S.; Ei-Sharkawy, A.; Burnett, W. C.; Horwitz, E. P. Radium-228 determination of natural waters via concentration on manganese dioxide and separation using diphonix ion exchange resin. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 61, p. 1173 – 1178, 2004.
- [143] Morgan, J.; Stumm, W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 19, p. 347 – 359, 1964.
- [144] Tiwari, D.; Laldanwngliana, C.; Choi, C. H.; Lee, S. M. Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 958 - 966, 2011.
- [145] Gushiken, 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 – 705, 2001.

- [146] Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C. Adsorption of chromium(VI) by titanium(IV) oxide coated on a silica gel surface. **The Analyst**, v. 116, p. 281 – 283, 1991.
- [147] Milivojevic, D.; Babic-Stojic, B.; Jokanovic, V.; Jaglicic, Z.; Makovec, D. Magnetic properties of Mn-oxide nanoparticles dispersed in an amorphous SiO₂ matrix. **Journal of Magnetism and Materials**, v. 323, p. 805 – 812, 2011.
- [148] Jiao, F.; Frei, H. Nanostructured manganese oxide clusters supported on mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, p. 2920 – 2922, 2010.
- [149] Martinez-Bravo, Y.; Roig-Navarro, A. F.; Lopez, F. J.; Hernandez, F. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 926, p. 265 - 274 , 2001.
- [150] Canevari, T. C., Arguello, J., Francisco, M., S. P., Gushikem, Y. Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol–gel derived SiO₂/SnO₂ mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 61 - 67, 2007.
- [151] Economidis. N.; Coil, R. F.; Smirniotis, P. G.; Catalytic performance of Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ loaded with V₂O₅ for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia. **Catalysis Today**, v. 40, p. 27 - 37, 1998.
- [152] Yue, Z.; Bender, S. E.; Wang, J.; Economy, J. Removal of chromium Cr (VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 74–78, 2009.
- [153] Duran, C.; Senturk, H. B.; Elci, L.; Soylak, M.; Tufeci, M. Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 292–299, 2009.
- [154] Budziak, D.; Silva, E. L. S.; Campos, S. D.; Carasek, E. Application of Nb₂O₅–SiO₂ in preconcentration and determination of copper and cadmium by flow system with flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 69–174, 2003.

- [155] Xie, F.; Lin, X.; Wu, X.; Xie, Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 836 – 843, 2008.
- [156] Martendal, E.; Maltez, H. F.; Carasek, E. J. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium (V) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 450 – 456, 2009.
- [157] Liu, Y.; Liang, P.; Guo, L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 68, p. 25 – 30, 2005.
- [158] Macarovscha, G. T.; Bortoleto, G. G.; Cadore, S. Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system. **Talanta**, v. 71, p. 1150 – 1154, 2007.
- [159] Liang, P.; Ding, Q.; Liu, Y. Speciation of chromium by selective separation and preconcentration of Cr (III) on an immobilized nanometer titanium dioxide microcolumn. **Journal Separation Science**, v. 29, p. 242 – 247, 2006.
- [160] Zheng, F.; Hu, B. Novel bimodal porous N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane-silica monolithic capillary microextraction and its application to the fractionation of aluminium in rainwater and fruit juice by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 9 – 18, 2008.
- [161] Lee, C. H.; Park, S. H.; Chung, W.; Kim, J. Y.; Kim, S. H. Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles with organo-silane compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, p. 318 - 322, 2011.
- [162] Amgoune, A.; Krumova, M.; Mecking, S. Nanoparticle-supported molecular polymerization catalysts. **Macromolecules**, v. 41, p. 8388 - 8396, 2008.
- [163] Obrey, S. J.; Barron, A. R. A chemically functionalized carboxylate-alumoxane nanoparticle support for olefin polymerization catalysts. **Macromolecules**, v. 35, p. 1499 - 1503, 2002.

- [164] Lou, L. L.; Jiang, S.; Yu, K.; Gu, Z.; Ji, R.; Dong, Y.; Liu, S. Mesoporous silicas functionalized with aminopropyl via co-condensation: Effective supports for chiral Mn(III) salen complex. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 214–220, 2011.
- [165] Viet, D.; Quang; Kim, J. K.; Sarawade, P. B.; Tuan, D. H.; Kim, H. T. Preparation of amino-functionalized silica for copper removal from an aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 83 – 87, 2012.
- [166] Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A. Montana, L.; Gascón, V., Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 213 - 221, 2009.
- [167] Bari, F.; Begum, N.; Jamaludin, S. B.; Hussin, K. Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol–gel silica immobilized with Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 96, p. 140 – 147, 2009.
- [168] Yang, H.; Xu, R. Xue, X.; Li, F.; Li, G. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 690 - 698, 2008.
- [169] Oliveira, F. J. V. E.; Filho, E. C. D. S.; Melo Jr, M. A.; Airoidi, C. **Surface Science**, v. 603, p. 2200, 2009.
- [170] Kim, J. K.; Park, J. K.; Kim, H. K. Synthesis of silica support for biocatalyst immobilization. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 146, p. 513 - 516, 2003.
- [171] Sales, J. A. A.; Faria, F. P.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polyhedron**, v. 23, p. 719 – 725, 2004.
- [172] Zhang, Y.; Qu, R.; Sun, C.; Chen, H.; Wang, C.; Ji, C.; Yin, P.; Sun, Y.; Zhang,; Niu, Y. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions. **Journal Hazardous Materials**, v. 163, p. 127 – 135, 2009.
- [173] Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. **Journal Hazardous Materials**, v. 163, p. 213 - 221, 2009.

[174] Ngeontae, W.; Aeungmaitrepirom, W.; Tuntulani, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v. 71, p. 1075 – 1082, 2007.

[175] Hosten, E.; Welz, B. Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 392, p. 55 - 65, 1999.

[176] 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.

[177] Fang, Z. **Flow injection Separation and preconcentration**. Nova York, EUA, Ed. VHC 1993.

[178] Ruzicka, J.; Hansen, E. H. **Flow injection analysis**. Nova York, 2^a Edição, Ed. Willey, EUA, 1988.

[179] Melchert, W. R.; Reis, B. F.; Rocha, F. R. P.;. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 714, p. 8 – 19, 2012.

[180] Trojanowicz, M. **Flow Injection Analysis Instrumentation and Applications**, USA: World Scientific Publishing, 2000.

[181] Karlberg, B.; Pacey, G. E. **Flow injection analysis: a practical guide**, New York: Elsevier, 1989.

[182] The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 108 – 117, 1955.

[183] Welz, B.; Spering, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, Nova Iorque, Wiley, 1990.

[184] Liang, H. D.; Han, D. M.; Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and copper. **Analytical Letters**, v. 39, p. 2285 – 2295, 2006.

[185] Bogacheva, L. V.; Kovalev, I. A.; Tsysin, G. I.; Formanovsky, A. A.; Zolotov, Y. A. On-line sorption preconcentration and FIA-FAAS determination of palladium and platinum in solution. **Mendeleev Communications**, v. 8, p. 171 – 173, 1998.

[186] Chamjangali, M. A.; Farooji, S. T.; Bahramian, B. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 843 – 850, 2010.

[187] Chamjangali, M. A.; Bagherian, G.; Mokhlesian, A.; Bahramian, B. Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1641-1649, 2011.

[188] Chamjangali, M. A.; Farooji, S. T.; Bahramian, B. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 843 – 850, 2010.

[189] Tobiasz, A.; Walas, S.; Hernández, A. S.; Mrowiec, H. Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldehyde for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. ?, p. ?, 2011.

[190] 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 - 39, 2000.

[191] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp, 2 ed., 1996.

[192] Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; Neto, B. B.; Bosque-Sendra, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

[193] G. Derringer, R. Suich. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214 – 219, 1980.

- [194] Miranda, K.; Bueno, Silveira, M. I. M.; Pereira-Filho, E. R. Relevant information of concomitants obtained from background signal using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) and chemometric tools. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 304-309, 2009.
- [195] Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.
- [196] Ferreira, S. L. C.; Santos, W. N. L.; Bezerra, M. A.; Lemos, V.A.; Bosque- Sendra, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 443 – 449, 2003.
- [197] Ferreira, S. L. C.; Bezerra, M. A.; Santos, W. N. L. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 61, p. 295 - 303, 2003.
- [198] Lundstedt, L. et al. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3 – 40, 1998.].
- [199] Calado, V.; Montgomery, D. C.; **Planejamento de Experimentos usando Statística**. Rio de Janeiro, 2003.
- [200] Bezerra, M. A. ; Castro J. T. ; Macedo, R. C. ; Silva, D. G. . Use of constrained mixture design for optimization of method for determination of zinc and manganese in tea leaves employing slurry sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 670, p. 33 - 38, 2010.

CAPÍTULO 1

**ESTUDO DE $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (HÍBRIDO DE SÍLICA–
ÓXIDO DE MANGANÊS) COMO UMA NOVA FASE
SÓLIDA PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA
DE Cd^{2+} EM SISTEMA FIA-FAAS**

1 INTRODUÇÃO

O cádmio foi descoberto por F. Stromeyer em 1817 na Alemanha destacando-se rapidamente nas tintas amarelas de Vicent Van Gogh em 1850. Este elemento encontra-se predominantemente na forma de CdS nos minerais e suas primeiras aplicações industriais datam do século XIX e início do século XX, sendo amplamente utilizado em indústrias de baterias, pigmentos, revestimento de metal e plásticos [1, 2]. O cádmio pode ser liberado ao ambiente como produto da decomposição vegetal e outras fontes de contaminação estão associadas à deposição atmosférica, atividades de mineração, aplicação de fertilizantes e lodos de esgoto contaminados em terras agrícolas, o que pode levar à contaminação dos solos e um aumento na absorção de cádmio em culturas e legumes cultivados para consumo humano [3].

A exposição a este elemento ocorre principalmente em ambientes de trabalho onde se fabricam produtos à base de cádmio. Contudo, para a população em geral as maiores fontes de exposição são os alimentos e a fumaça de cigarro [4]. As folhas de tabaco acumulam cádmio, assim um cigarro pode conter cerca de 1-2 µg de cádmio, podendo variar dependendo do tipo e marca. Em uma análise grosseira 10% do cádmio presente no cigarro é inalado e destes 50% é absorvido no pulmão. Estima-se que uma pessoa ao fumar 20 cigarros por dia irá absorver cerca de 1 µg de Cd/dia [3].

Estudos crescentes relacionados à toxicidade deste elemento reportam efeitos adversos à saúde mesmo em níveis muito baixos de exposição. Embora as investigações tenham se voltado aos efeitos sobre rim, pulmões e ossos, estudos recentes também relataram considerável risco de câncer. A Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC, 1993) classifica o cádmio como um carcinógeno humano (grupo I), enquanto a Comissão Europeia considera alguns compostos de cádmio possíveis carcinogênicos (Carcinogênico Categoria 2; Anexo 1 da Diretriz 67/548/EEC1) [5]. O cádmio está presente em praticamente todos os alimentos, mas as concentrações variam de acordo com o alimento e nível de contaminação ambiental [3]. Em função disso, os níveis máximos em água potável, estabelecidos pelas diretrizes norte-americanas, variam de 5,0 a 10 µg L⁻¹ de cádmio [6]. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite um máximo de 3 µg L⁻¹ de cádmio em águas naturais e potável [7]. Em amostras alimentícias,

a ingestão diária tolerável de cádmio pode variar de 1,0 a 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de peso corporal (FAO/WHO) [8].

Portanto, tendo em vista as baixas quantidades toleráveis de cádmio estabelecidas por diretrizes como CONAMA [9] e ANVISA e considerando-se que a contaminação por cádmio, mesmo em concentrações traço, é um problema de saúde pública, bem como a necessidade de realizar pré-concentração para tornar viável a sua quantificação por técnicas mais acessíveis, o presente estudo teve como objetivo, o preparo de Mn_3O_4 uniformemente dispersos como monocamadas finas sobre a sílica por meio do processo sol-gel e avaliação de sua viabilidade como um novo adsorvente. Para tal proposta e visando obter um sistema sensível e rápido para determinação de cádmio em amostras aquosas e biológicas, utilizou-se um sistema de pré-concentração em linha FIA-FAAS.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

O sistema de extração e determinação FIA-FAAS foi composto por uma bomba peristáltica (Ismatec IPC-8, Glattzbrugg), equipada com tubos de Tygon[®] para impulsionar as amostras e reagentes. Procedimentos de pré-concentração e eluição foram realizados usando um injetor comutador de polimetacrilato de metila. Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro foram utilizados para o transporte de amostra e eluente. O pH da amostra foi ajustado com um pH Metrohm 826 digital (Herisau, Suíça). Foi usado um espectrômetro de absorção atômica com chama (Tóquio, Japão) duplo atomizador, equipado com lâmpada de cátodo oco (8,0 mA) de Cd(II) e uma lâmpada de deutério para a correção de fundo. O espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite foi empregado em estudos de comparação.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 6360-LV (Tóquio, Japão). As amostras foram dispersas em uma fita dupla face, fixadas em um suporte de latão e revestidas com ouro (30 nm de espessura) usando o equipamento Bal-Tec SCD Sputter Coater (New York, EUA). Um espectrômetro Shimadzu FTIR-8300 foi empregado a fim de elucidar os grupos funcionais presentes no adsorvente.

A área superficial (S_o) e tamanho médio de poros obtido através do método BJH (Barret, Joyner e Halenda) foram avaliados a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio, por meio do método de adsorção física, usando um instrumento de adsorção automática de gás nitrogênio modelo Quantachrome Nova (Boynton Beach, Florida, USA). O valor de área específica foi determinado por isotermas de adsorção através da aplicação do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e submetendo as amostras à ativação anterior sob vácuo a 250°C por 2h.

O conteúdo de óxido de silício e óxido manganês nas amostras foi determinado por fluorescência de raios X (EDXRF), utilizando um instrumento modelo Rigaku RIX 3100 (Woodlands, Texas, USA). As medidas de raios-X por pó de (XRD) foram realizadas um

equipamento Rigaku Miniflex (Woodlands, Texas, USA). A digestão dos materiais de referência certificados NIST SRM 1643e e TORT-2, foi realizada usando um bloco digestor Marconi (Piracicaba, Brazil). O programa STATISTICA versão 6.0 foi utilizado para análise estatística. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), foram realizadas em um espectrômetro EPR Bruker (Foster City, USA) ESP 300E. O espectro de UV-visível do material foi obtido em espectrofotômetro Varian Cary 1E.

2.2 Condições experimentais

A corrente e comprimento de onda da lâmpada de cátodo oco foram fixos em 8,0 mA e 228,8 nm, respectivamente. A chama foi obtida com vazão de 1,8 L min⁻¹ de acetileno e 10,0 L min⁻¹ de ar. O programa de aquecimento em forno de grafite foi realizado da seguinte forma: temperatura de secagem a 110°C (30 s), segunda temperatura de secagem a 130° C (20 s), temperatura de pirólise a 650°C (30 s), temperatura de atomização 1700°C e temperatura de limpeza 2000°C (3 s). Alíquotas of 20 µL de amostra com 5 µL de mistura (1:1 v/v) de Mg(NO₃)₂ 0,03% (m/v) e Pd 0,05 % (m/v) foram injetadas dentro do tubo de grafite por meio de um autoamostrador. O tempo de integração foi fixo em 4s.

O espectrômetro Shimadzu FTIR-8300 foi operando em modo de transmissão na faixa de 4000-400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ e usando a técnica convencional KBr. As medidas de raios-X por pó (XRD) foram realizadas à temperatura ambiente, empregando um equipamento Rigaku Miniflex (Woodlands, Texas, USA) com radiação CuK_α (1.5418 Å), uma tensão de aceleração de 30 kV e uma corrente de 15 mA. Padrões de difração foram coletados na faixa de 10° < 2θ < 70° com uma com resolução de 0.05° e um tempo de contagem de 1s.

Nas medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), foram realizadas com o espectrômetro EPR Bruker à temperatura ambiente ou a 77 K (usando N₂ líquido) com concavidade padrão de 4102-SP, frequência de banda X 9.5 GHz. O espectro de UV-visível do material foi obtido com óleo mineral entre as placas de quartzo e comprimento do caminho 0,1 mm.

2.3 Reagentes e soluções

Todas as vidrarias empregadas neste trabalho foram previamente mantidas em uma solução de HNO_3 10% (v/v) por 24 h e posteriormente enxaguadas com água ultrapura. As soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada ($> 18,2 \text{ MW cm}$) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Etanol, tetraetoxissilano (TEOS, 98%) e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) e usados sem purificação prévia. Todas as soluções de $\text{Cd}(\text{II})$, usadas no estudo de pré-concentração, foram preparadas a partir de padrões de $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}(\text{II})$ (Merck, Darmstadt, Alemanha). Soluções de íons concomitantes [$\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Ca}(\text{II})$ e $\text{Mg}(\text{II})$] empregadas nos estudos de interferência foram preparadas a partir de soluções padrão de 1000 mg L^{-1} (Merck), e os sais de NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_2 , NaNO_3 e Citrato de sódio e NaBr , também avaliados quanto a inerteferência, foram adquiridos da Merck. HNO_3 concentrado (Merck) e H_2O_2 30% (v/v) (Merck) foram utilizados para decomposição dos materiais de referência certificado em um bloco digestor. Diferentes soluções tampão, ácido acético/acetato (pH 5,5), fosfato (pH 6,5), Tris-HCl (pH 7,5 e 8,5), e amoniacal (pH 9,5), foram preparadas a partir de seus respectivos sais, sem purificação. O pH das soluções tampão foi ajustado com hidróxido de sódio e/ou ácido nítrico.

2.3 Síntese do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ e preparo da minicoluna

O processo sol-gel foi empregado na preparo do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$. A pré-hidrólise do TEOS foi realizada com 4,5 mL de HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ como catalisador, e 52 mL de etanol/TEOS 50% (v/v). A mistura foi agitada mecanicamente a 60°C por 3 h. Posteriormente, 9,9 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvido em 10,0 mL de etanol foram adicionados à mistura, seguidos da adição de 2,3 mL de HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, e mantidos sob agitação por 2 h. Após esta etapa, a fim de garantir a hidrólise total do TEOS e formação do gel, a mistura foi deixada em repouso por 72 h. O etanol foi lentamente evaporado a 60°C até a formação do xerogel, quando o material foi seco a 230°C em

estufa por 4 h. O material resultante foi moído, peneirado (tamanho de partícula entre 20 e 250 μm) e lavado com 50 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} , água e etanol. Finalmente, as partículas foram lavadas com etanol em um extrator Soxhlet por 8 h, seco a vácuo (10^{-3} torr) em temperatura ambiente por 2 h, e armazenadas até o uso. Uma minicoluna cilíndrica de polietileno (2,0 x 1,0 cm d.i.) foi empacotada com 320 mg de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$. A fim de evitar perda de adsorvente um pequeno pedaço de tecido de algodão foi colocado na extremidade da minicoluna, inserindo a extremidade superior de uma ponteira de micropipeta na extremidade e esta foi usada durante todo o estudo.

2.4 Amostras

Nos estudos de exatidão foram analisados dois materiais de referência certificados obtidos do National Research Council Canada (NRCC) TORT-2 (Lobster Hepatopancreas) e NIST SRM 1643e (“Trace elements in natural waters”). O preparo da amostra certificada TORT-2 (Lobster Hepatopancreas) foi realizado através da mistura de 110 mg do material com 20,0 mL de HNO_3 concentrado e 5,0 mL de H_2O_2 , deixando a mistura em repouso por 12h. Após este período de pré-digestão, a amostra foi submetida ao procedimento de digestão a 120° C por 4 h. A amostra foi então quantitativamente transferida para um béquer, e aquecida até quase secura com o auxílio de uma chapa de aquecimento; em seguida, resfriou-se a temperatura ambiente e tamponou-se a amostra com Tris-HCl 0,20 mol L^{-1} (pH 9,0) a fim de garantir pH adequado para adsorção de cádmio. Testes de adição e recuperação também foram realizados usando amostras de água mineral, água de torneira e água do Lago Igapó. A água de torneira foi obtida no Campus da Universidade Estadual de Londrina (Brasil) e a água mineral em um supermercado local. A água de lago, foi obtida do Lago Igapó (Londrina-PR), colocada em garrafas de polietileno e imediatamente filtrada com uma membrana de acetato celulose 0,45 μm , e acidificada a pH 2,0 com HNO_3 concentrado, para evitar a adsorção de cádmio nas paredes do frasco e armazenada a baixa temperatura até o uso.

2.5 Sistema em linha para pré-concentração de Cd(II) com determinação por FAAS

O diagrama esquemático representado na Figura 1.1 baseou-se na pré-concentração em fase sólida em linha de íons Cd(II). O experimento foi realizado percolando-se alíquotas de 20,0 mL de amostra, tamponada a pH 9,0 com Tris-HCl 0,2 mol L⁻¹, através da minicolumna (320 mg de SiO₂/Mn₃O₄) com o injetor na posição de amostragem. Durante a etapa de pré-concentração, o eluente, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, foi continuamente bombeado para o detector FAAS a uma vazão de 4,8 mL min⁻¹. Os testes de dessorção de íons cádmio foram realizados por comutação do injetor para a posição de eluição. A altura de pico (absorbância) foi avaliada como resposta analítica. Experimentos com soluções em branco foram executados nas mesmas condições.

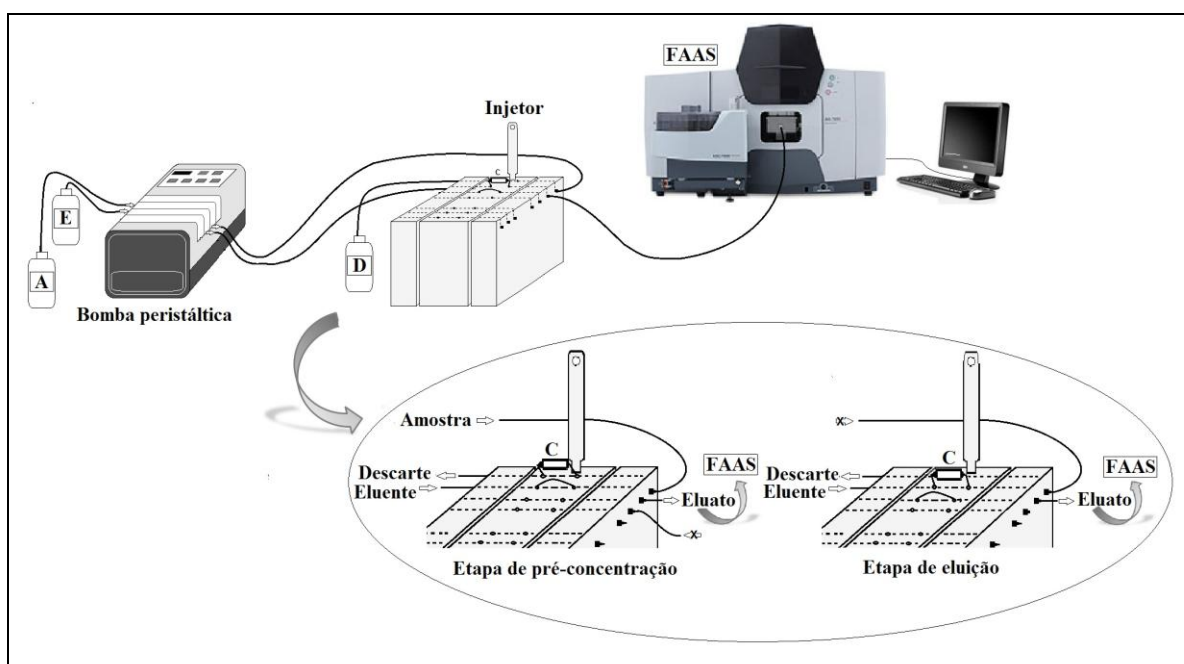


Figura 1.1: Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo. A= Amostra, solução de íons Cd²⁺; Eluente = HNO₃ 0,5 mol L⁻¹; Volume de pré-concentração = 20 mL.

2.6 Avaliação da capacidade adsorção sob condições dinâmicas (curva de *breakthrough*)

A curva de *breakthrough*, mais conhecida como curva de ruptura permite determinar a adsorção quantitativa do analito quando um volume definido de amostra passa pela minicoluna, sob vazão constante. Para isso, a minicoluna contendo 320 mg de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, foi submetida a percolação de sucessivas alíquotas de 5,0 mL de solução de Cd(II) na concentração de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$. Cada alíquota foi recolhida na saída da minicoluna e a quantidade de Cd(II) foi determinada por FAAS.

2.7 Estratégia de otimização do sistema proposto

A otimização multivariada tem sido amplamente utilizada para otimizar os métodos de análise, uma vez que esta apresenta vantagens sobre a forma univariada [10]. Usualmente, planejamentos de dois níveis completos ou fracionários são aplicados de forma eficiente em etapas de triagem visando encontrar os fatores que afetam significativamente o sistema em estudo. Por outro lado, uma vez que os fatores são avaliados em dois níveis, estes planejamentos não permitem a localização exata de condições ótimas dentro da região experimental investigada. Além disso, a etapa de triagem pode ser omitida em um estudo de otimização, quando existe um conhecimento prévio suficiente dos fatores no sistema investigado. Nestes casos, as matrizes experimentais mais adequadas a topologia dos dados estudados, como composto central, Box-Behnken e Doehlert, podem ser aplicados diretamente, uma vez que eles são mais eficientes e permitem obter um modelo estatístico quadrático apropriado e a construção de superfícies de resposta que se ajuste melhor a estes dados. No presente estudo, os fatores que desempenham um papel importante no sistema de pré-concentração em linha incluem o pH da amostra, a vazão de pré-concentração, a concentração do tampão, a massa de adsorvente, a concentração e o tipo de eluente. No entanto, embasando-se em revisão bibliográfica e pesquisas realizadas anteriormente pelo nosso grupo, optou-se por fixar a massa de adsorvente em 320 mg, o tipo e

concentração de eluente em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Massa de adsorvente superior a 320 mg não foi testada, a fim de evitar vazamentos na minicoluna. Estas condições permitiram realizar a eluição dos íons cádmio sem nenhum efeito de memória. Portanto, o procedimento de otimização foi realizado utilizando um planejamento Doehlert para 3 fatores, a Tabela 1.1 apresenta os níveis reais e codificados.

Tabela 1.1: Níveis codificados e reais da matriz de Doehlert para três fatores.

Fatores		Níveis Codificados e Reais					
pH		-1	-0,5	0	0,5	1	
		(5,5)	(6,5)	(7,5)	(8,5)	(9,5)	
CT	-0,866	-0,577	-0,289	0	0,289	0,577	0,866
(mol L^{-1})	(0,08)	(0,10)	(0,12)	(0,14)	(0,16)	(0,18)	(0,20)
VP			-0,817	0	0,817		
(mL min^{-1})			(2)	(6)	(10)		

Valores entre parênteses correspondem aos níveis reais. CT, Concentração do tampão; VP, vazão de pré-concentração.

2.8 Avaliação de possíveis interferentes

A influência de íons concomitantes foi avaliada por meio da comparação do sinal analítico obtido para uma solução de Cd(II) com aquela contendo possíveis interferentes comumente encontrados nas amostras analisadas (que podem estar presentes como micronutrientes ou metais tóxicos). O estudo foi realizado pré-concentrando sob condições otimizadas, soluções binárias constituídas por Cd (II) a uma concentração de $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cu (II) , Zn (II) , Ni (II) , Co (II) , Mn (II) , Pb (II) , Hg (II) , Sb (III) , Ca (II) ou Mg (II) nas proporções 1:1, 1:10 e 1:100 (m/v). Esses íons concomitantes foram testados em concentrações até $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, porém o Mg (II) foi testado até 20 mg L^{-1} . A Tabela 1.2 apresenta os níveis avaliados no estudo do efeito de espécies complexantes. Considerou-se que recuperações entre 85 e 115% indicam a não interferência dos elementos.

Tabela 1.2: Estudo do efeito de complexantes na sorção de cádmio em $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

Concomitantes	Concentrações estudadas (mg L^{-1})	
NaCl	250	500
Na_2SO_4	250	500
NaNO_2	10	100
NaNO_3	10	500
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	10	100
Na_2HPO_4	10	500
NaBr	10	100
NaF	10	250

*A concentração de cádmio nas soluções binárias foi mantida em $40 \mu\text{g L}^{-1}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$

O adsorvente sintetizado, $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ foi física e quimicamente caracterizado a fim de obter informações complementares sobre suas propriedades de adsorção para íons Cd(II) . As quantidades do óxido de silício e de óxido manganês (quando usa-se como base MnO_2) foram determinadas a partir da análise EDXRF, e os valores obtidos foram 79,6 e 20,4 (% em massa), respectivamente. As quantidades iniciais utilizadas na rota sintética 70 e 30 (% em massa), para SiO_2 and MnO_2 , respectivamente, foram ligeiramente diferentes dos resultados experimentais. Esse resultado pode ser explicado levando-se em consideração que, apenas uma parte do óxido de manganês foi extraído quando o material foi lavado com etanol em extrator Soxhlet, sugerindo que uma parte do nitrato de manganês não foi hidrolisada, sendo parcialmente lixiviada durante a lavagem. De qualquer forma, a concentração de óxido de manganês no material final foi consideravelmente alta, e foi capaz de proporcionar um aumento satisfatório no desempenho do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ como um adsorvente para Cd(II) , como será mostrado mais adiante.

A Figura 1.2 mostra a microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente. Uma característica física do adsorvente foi a fragilidade e por isso o processo de pulverização originou partículas de tamanhos diferentes e sem forma esférica. Contudo, em sistemas de pré-concentração em linha esta característica não é considerada uma desvantagem. Observou-se também que quanto menor o tamanho da partícula, maior a rugosidade (Figura 1.2b). A rugosidade é um fator que pode causar um aumento da área superficial e facilitar o transporte em massa de Cd(II) pelo adsorvente. Apesar dessa característica vantajosa, a escolha de partículas de tamanho reduzido foi evitada para evitar elevada pressão na minicoluna e, como consequência possíveis vazamentos. A imagem de EDS mostrada na Figura 1.3 (b) foi realizada a fim de obter informação a respeito da dispersão dos átomos de manganês na matriz de sílica. Como observado, há uma ausência de segregação de fase detectável e ilhas de partículas de óxido, mostrando uma dispersão altamente uniforme da camada de óxido do metal, devido a uma forte interação covalente

com os grupos siloxano na matriz de sílica. Esta dispersão é de grande importância em sistema de pré-concentração em linha, uma vez que aumenta o número de sítios na superfície do adsorvente e facilita o acesso do íon metálico aos sítios de ligação. O espectro de EDS é apresentado na Figura 1.3 (c), e mostra os picos referentes aos átomos de Si e Mn. Nota-se uma maior intensidade de átomos de silício (cerca de 84%) em relação com aos de Mn (cerca de 14%), estes resultados corroboram os dados de EDXRF.

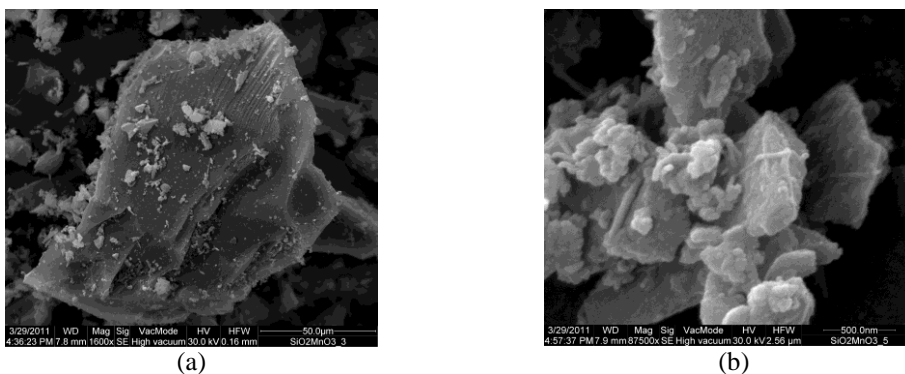


Figura 1.2: Imagens de MEV do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ com aumento de 1600 (a) e 87500 (b). Condições: voltagem de aceleração de 30,0 kV.

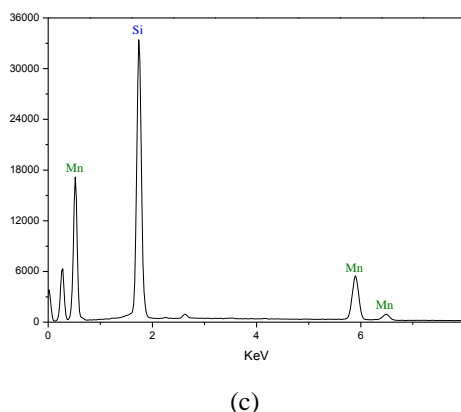
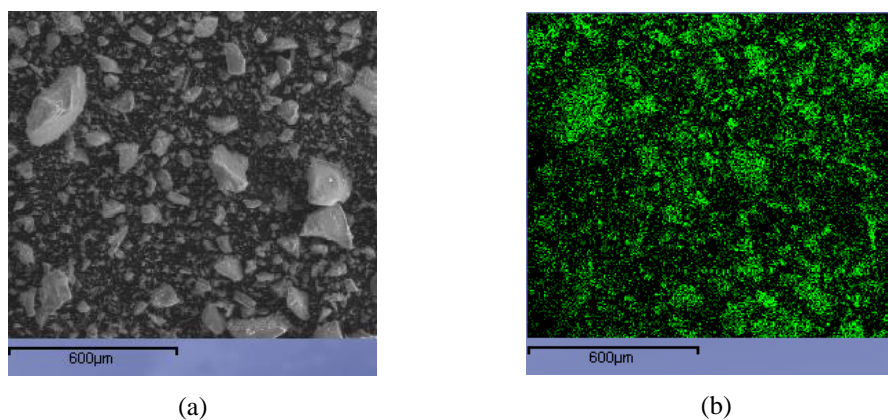


Figura 1.3: Imagem de MEV de várias partículas do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (a), imagem de EDS para manganês (b) e espectro de EDS (c).

Com base na espectroscopia de infravermelho do SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ apresentada na Figura 1.4, é possível observar uma similaridade entre os espectros. A interpretação detalhada do espectro da matriz SiO_2 já foi bem descrita na literatura [11-13]. No espectro de IR do $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, pode-se observar em cerca de 3440 cm^{-1} uma banda larga atribuída à vibração de estiramento da ligação OH, indicando a presença de grupos silanol e água adsorvida formando ligações de hidrogênio. A mesma banda foi observada para a sílica pura. Em 1635 cm^{-1} pode-se também constatar a deformação da água adsorvida no material, porém, o deslocamento do sinal para 1643 cm^{-1} com intensidade levemente diferente é uma evidência da modificação da superfície de sílica pelo óxido de manganês. Em ambas as amostras, a banda atribuída ao estiramento assimétrico de grupos SiO_4 foi observada próximo a 1080 cm^{-1} , e a banda, atribuída ao estiramento simétrico foi observada em torno de 795 cm^{-1} . O sinal em cerca de 960 cm^{-1} , presente em ambas amostras, pode ser atribuída à deformação dos grupos SiO-H. As bandas atribuídas à deformação da ligação Si-O-Si foram observadas em cerca de 565 e 455 cm^{-1} . Estes resultados indicam que a rede de SiO_2 não é perturbada pela incorporação de óxido de manganês, o que também sugere uma boa dispersão do óxido sobre a superfície da matriz de SiO_2 .

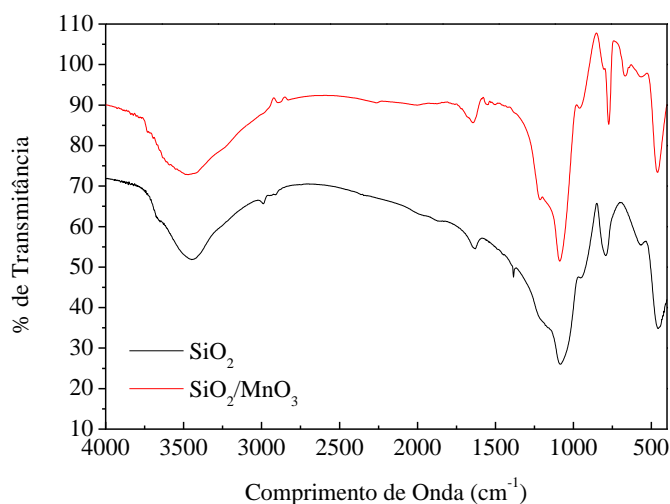


Figure 1.4: Espectro de infravermelho do material obtido pelo processo sol-gel.

Pelo difratograma de raios-X do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, mostrado na Figura 1.5, percebe-se um halotípico para a rede de sílica de vidro em torno de $2\theta = 23^\circ$ [14]. O segundo halo, menos intenso, foi visto em torno de $2\theta = 35^\circ$, e que pode ser atribuído à

presença de óxido de manganês, cuja posição é consistente com o pico mais intenso de hausmannite Mn_3O_4 (JCPDS 80-0382) [1,14]. Portanto, é razoável supor a formação de nanocristalitos de Mn_3O_4 , dispersos na superfície da matriz de SiO_2 . Estes resultados indicam a formação de espécies de óxido de manganês que cobrem a superfície de partículas de sílica para o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, como sugerido pela microscopia MEV/EDS e espectroscopia de FT-IR.

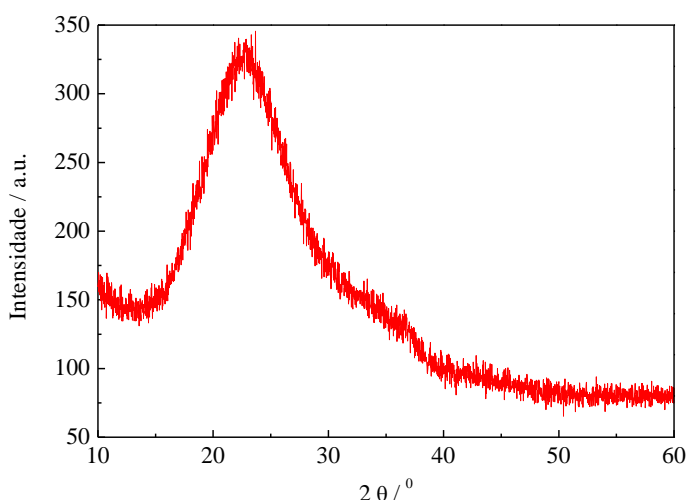


Figura 1.5: Difratograma de raios- X do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

O espectro UV-vis apresentado na Figura 1.6 possui uma banda larga com um máximo em aproximadamente 325 nm, esta banda pode ser atribuída a transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ observada no espectro de Mn_3O_4 . Uma vez que esta banda é muito ampla, não pode-se excluir a presença de outra banda em torno de 250 nm que pode estar associada com a transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ [15]. Estes resultados são consistentes com a presença de manganês nos estados de oxidação 3+ e 2+ neste material híbrido de óxido de silício e manganês.

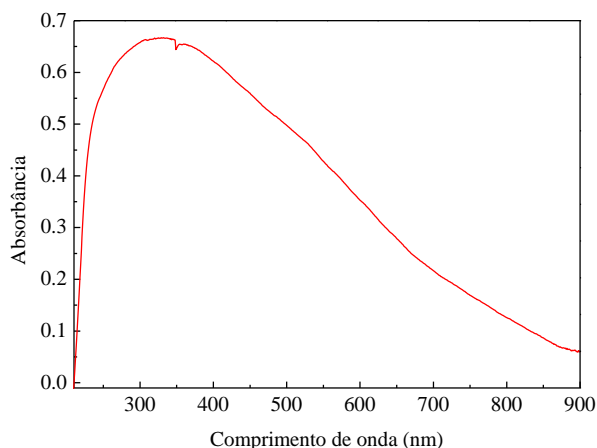


Figura 1.6: Espectro UV-vis do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

A espectroscopia de EPR (Figura 1.7) foi aplicada a fim de esclarecer o estado de oxidação dos átomos de manganês no material. O íon Mn^{3+} foi sugerido por espectroscopia UV-vis, mas de acordo com a literatura, o espectro de EPR para um composto contendo Mn(III) deveria apresentar um espectro spin-integer $S=2$ [16,17]. Porém, o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ exibiu uma espécie ativa EPR com 6 linhas pronunciadas ($2nI + 1$) hiperfinos $A^{\text{Mn}} \approx 90 \text{ G}$ (A_{iso}) pelo ^{55}Mn ($I=5/2$) núcleo em $g=2,0$ (g_{iso}) (Figura 1.7) [17]. Este espectro é indicativo de uma espécie monomérica Mn $2+$ ou $4+$, d^5 , $S=5/2$ ou d^3 , $S=3/2$ respectivamente e é do mesmo tipo apresentado para complexo monomérico de Mn reportados na literatura [18,19]. A observação do sinal de EPR não exclui a presença de espécies de manganês $3+$, mas confirma que espécies de manganês ativas EPR estão presentes no material.

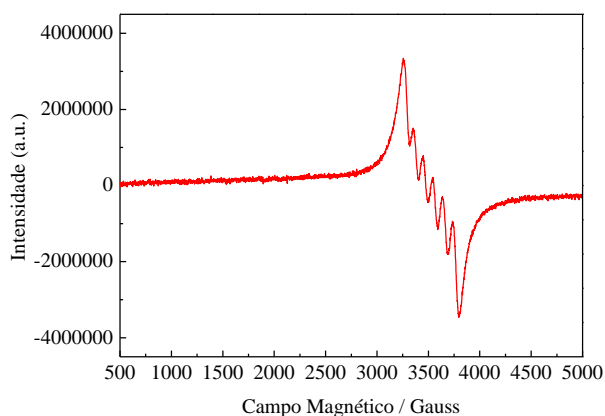


Figura 1.7: Espectro EPR do material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

Os valores de área superficial específica, volume médio de poro e tamanho dos poros no adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ foram iguais a $232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,0303 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and $1,7 \text{ nm}$, respectivamente. A isoterma de absorção/dessorção em N_2 para o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ revelou uma forma intermediária entre isoterma tipo I e tipo IV [20-22]. Este resultado indica que o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ preparado pelo processo sol-gel, apresentou uma distribuição de poros na faixa de microporos e mesoporos. A partir da distribuição de tamanho de poros BJH, pode-se inferir que cerca de 73% dos tamanhos de poros são constituídos por microporos (menos de $2,0 \text{ nm}$ de largura), e 27% são atribuídos a mesoporos (entre $2,0$ e $50,0 \text{ nm}$ de largura). Para a sílica pura (SiO_2) obtidas por processo sol-gel os valores de área superficial específica, volume médio de poros e o tamanho dos poros foram iguais a $292 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,0096 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $1,5 \text{ nm}$, respectivamente. Como pode ser visto, o material $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ apresenta menor área superficial específica e tamanho de poros que a SiO_2 pura.

3.2 Uso de matriz de Doehlert para otimização do procedimento proposto

Os resultados experimentais obtidos aplicando a Matriz de Doehlert para três fatores estão apresentados na Tabela 1.3. Os ensaios foram executados aleatoriamente, evitando erros sistemáticos sendo pré-concentrados 20 mL de uma solução de Cd (II) $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e os dados foram processados pelo software STATISTICA (versão 6.0). O planejamento Doehlert permitiu modelar o sinal analítico (absorbância), empregando o modelo de segunda ordem mostrado na equação 1.1:

$$\text{Absorbância} = -0,8062 + 0,2508\text{pH} - 0,0162\text{pH}^2 - 5,004\text{BC} - 11,00\text{BC}^2 + 1,0675\text{pHxBC} \quad (1.1)$$

Tabela 1.3: Matriz de Doehlert empregada na otimização do sistema de pre-concentração em linha usando $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ como fase solida.

Ensaio	pH	Concentração do tampão (mol L^{-1})	Vazão de pré-concentração (mL min^{-1})	Absorbância
1	7,5 (0)	0,14 (0)	6 (0)	0,3155/0,3102/0,3207
2	9,5 (1)	0,14 (0)	6 (0)	0,4656
3	8,5 (0,5)	0,20 (0,866)	6 (0)	0,4853
4	8,5 (0,5)	0,16 (0,289)	10 (0,817)	0,5054
5	5,5 (-1)	0,14 (0)	6 (0)	0,036
6	6,5 (-0,5)	0,08 (-0,866)	6 (0)	0,1622
7	6,5 (-0,5)	0,12 (-0,289)	2 (-0,817)	0,1355
8	8,5 (0,5)	0,08 (-0,866)	6 (0)	0,2953
9	8,5 (0,5)	0,12 (-0,289)	2 (-0,817)	0,5465
10	6,5 (-0,5)	0,20 (0,866)	6 (0)	0,096
11	7,5 (0)	0,18 (0,577)	2 (-0,817)	0,2974
12	6,5 (-0,5)	0,16 (0,289)	10 (0,817)	0,056
13	7,5 (0)	0,10 (-0,577)	10 (0,817)	0,3042

O primeiro número representa os valores reais, enquanto os números entre parênteses representam os valores codificados da matriz Doehlert. Os tampões utilizados foram: acético /acetato (pH 5,5), fosfato (pH 6,5), Tris-HCl (pH 7,5 e 8,5), e amoniacal (pH 9,5).

De acordo com os resultados da análise de variância, o modelo quadrático explica 90,6% da variabilidade da resposta analítica com 95% de confiança. A ausência da vazão de pré-concentração (VP) no modelo é explicada por este fator não influenciar significativamente o sistema proposto, dentro do domínio experimental estudado ($2,0$ - $10,0 \text{ mL min}^{-1}$). Esta informação pode ser observada graficamente na Figura 1.8 (a), que apresenta a superfície de resposta relacionando absorbância, pH e vazão de pré-concentração, mantendo a concentração do tampão em seu ponto central ($0,14 \text{ mol L}^{-1}$). A independência da vazão de pré-concentração mostra claramente a rápida cinética de transferência de Cd(II) sobre a superfície $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ e a alta acessibilidade dos sítios de ligação. Assim, com o objetivo de atingir alta frequência analítica, a vazão de pré-concentração foi fixada em $10,0 \text{ mL min}^{-1}$. Estabelecendo este valor, obteve-se a superfície de resposta mostrada na Figura 1.8 (b), que relaciona absorbância versus pH versus concentração de tampão. Como pode ser visto, não há um ponto máximo o que foi confirmado também pelo critério de Lagrange [23]; contudo uma melhor resposta analítica é observada em torno de pH 9,0 e concentração de tampão (Tris-HCl) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

¹. Sendo assim, empregou-se essas condições no desenvolvimento de todo trabalho. Tendo em vista que o sinal analítico aumenta com o aumento do pH da amostra, pode-se concluir que o adsorvente apresenta um elevado potencial de carga zero. Estudos em maiores valores de pH não foram realizados, a fim de evitar a precipitação de Cd (II) na forma de hidróxido. De acordo com a literatura [24], o material sintetizado apresentava Manganês no centro monomérico (Si-O-Mn-OH) e pequenos *clusters* MnOx (Si-O-Mn-O-Mn-OH) disperso na matriz de sílica. Portanto, a retenção de Cd (II) sobre o óxido de manganês enxertado na superfície da sílica é realizada por interações eletrostáticas com os átomos de oxigênio ligados ao manganês. Consequentemente, a menor sorção em valores baixos de pH pode ser atribuída a protonação dos átomos de oxigênio ligados ao manganês, observando uma maior adsorção de Cd²⁺ em meio alcalino. É importante de salientar que o átomo de oxigênio ligado apenas ao manganês é mais polarizável do que o ligado ao silício, e tornou-se mais macio de acordo com a teoria ácido-base de Pearson [24]. Explicando assim a boa retenção de Cd²⁺ e o aumento de 2,15 vezes no sinal analítico

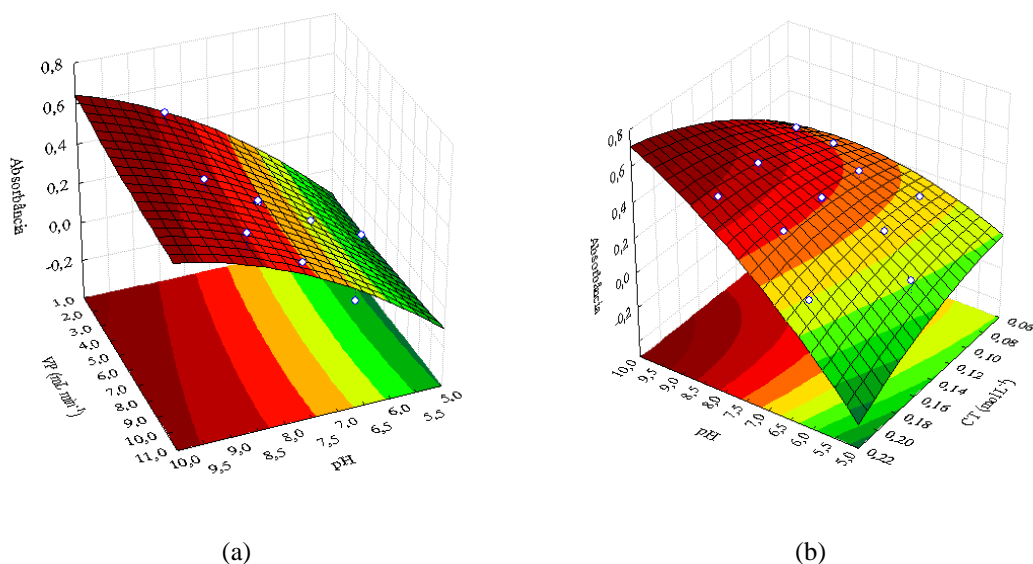


Figura 1.8: Superfície de resposta relacionando: (a) pH x vazão de pré-concentração e (b) pH x concentração de tampão.

3.3 Estudo da capacidade exaustiva (curva de *Breakthrough*)

Após determinar a concentração de Cd^{2+} em cada alíquota de efluente, calculou-se com base na equação 1.2 a quantidade de Cd^{2+} retida no adsorvente.

$$Q = \frac{(C_o - C) * V}{m} \quad (1.2)$$

onde Q é a massa de Cd^{2+} adsorvido na minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, C_o e C são, respectivamente, a concentração inicial e concentração de cádmio no efluente após percolar a mini-coluna, V (mL) é o volume percolado através minicoluna e m é a massa de material (g). Neste experimento, a minicoluna contendo 320 mg de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$, foi submetida a percolação de sucessivas alíquotas de 5,0 mL de solução de $\text{Cd}(\text{II})$ na concentração de $3,2 \text{ mg L}^{-1}$. Cada alíquota foi recolhida na saída da minicoluna e a quantidade de $\text{Cd}(\text{II})$ foi determinada por FAAS. Com estes dados construiu-se um gráfico de C/C_o em função do volume de efluente (mL), como mostra a Figura 1.9. Observa-se que a quantidade de Cd^{2+} retida no adsorvente sob condições dinâmicas não foi quantitativa na primeira alíquota de 5 mL de Cd^{2+} $3,2 \text{ mg L}^{-1}$. Por outro lado, a saturação da minicoluna foi alcançada usando 75,0 mL de solução de Cd^{2+} , resultando assim em uma capacidade adsorvida de $0,0751 \text{ mg g}^{-1}$.

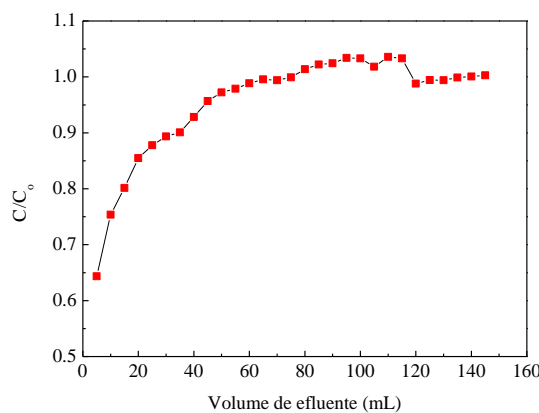


Figura 1.9: Curva de Breakthrough de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$. C = concentração de cádmio no efluente da minicoluna e C_o = concentração inicial de cádmio.

3.4 Estudo de possíveis interferentes

A seletividade é uma importante propriedade a ser considerada nos processos adsorptivos, e depende da natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do material e da interação entre os íons metálicos e o adsorvente, podendo assim influenciar consideravelmente a retenção da espécie de interesse. As diferenças na adsorção dos íons metálicos em determinado adsorvente podem ser explicadas pela teoria introduzida por Pearson.

Segundo a teoria de Pearson a associação cátion (ácido)/ânion (base) fundamenta-se na relação carga/raio, expressa como potencial iônico: $Ze^2/2r$, sendo Ze = carga iônica e r = raio iônico. Íons são ditos “duros” quando exibem elevado potencial iônico, ou seja possuem carga elevada (alta polarisabilidade) e pequeno raio atômico. Estes íons incluem os metais alcalinos (H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+), alcalinos-terrosos (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) e outros como Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ti^{4+} e formam ligações preferencialmente por interações eletrostáticas. Íons deste tipo interagem com base duras como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , NH_3 , R_3N , H_2O .

Íons volumosos com carga pequena (pouco polarisáveis) são ditos íons “moles”, e formam ligações covalentes. Estes ácidos moles interagem com bases moles como R_3P , R_3As , R_2O , R_3S . Já os íons que possuem carga iônica e raios atômicos intermediários são chamados íons “intermediários” e podem associar-se tanto a ligantes duros quanto macios. Exemplos de íons intermediários são Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , os quais interagem preferencialmente com bases intermediárias como $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N_2N_3^-$, N_2 , OH^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- [25]

O estudo foi realizado pré-concentrando sob condições otimizadas, soluções binárias constituídas por Cd^{2+} a uma concentração de $40,0 \mu g L^{-1}$ e Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} nas proporções 1:1, 1:10 e 1:100 (m/v). Esses íons concomitantes foram testados em concentrações até $4,0 mg L^{-1}$, porém o Mg^{2+} foi testado até $20 mg L^{-1}$. A Figura 1.10 apresenta os resultados do estudo de interferência, observando estes resultados constata-se que o percentual de recuperação do sinal analítico (%) na presença dos níveis mais elevados de concomitantes ($20 mg L^{-1}$ para Mg e $4 mg L^{-1}$ para o restante), quando comparado à solução padrão contendo apenas íons Cd^{2+} , variou de 85,0 a 108,9%. Estes resultados revelam que a mini-coluna empacotada

com $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ pode ser aplicada como fase sólida na pré-concentração de Cd^{2+} , uma vez que esta não é severamente afetada pela presença de íons concomitantes, mesmo em altas concentrações (1:100).

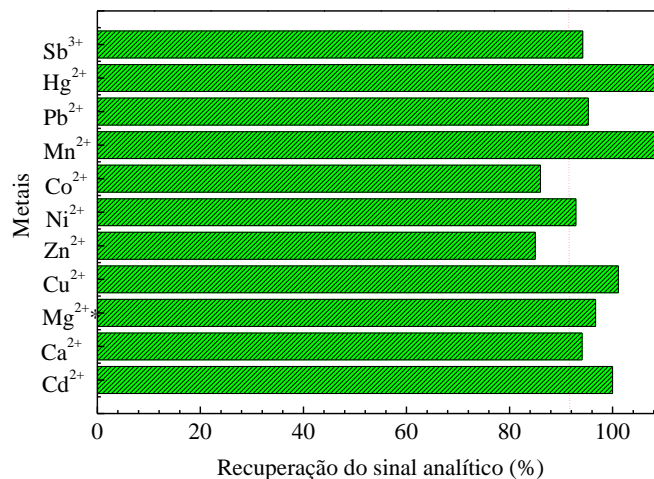


Figura 1.10: Efeito de íons concomitantes na recuperação do sinal analítico para Cd^{2+} .

O estudo de interferências de espécies complexantes como, NaCl (até 250 mg L^{-1}), Na_2SO_4 (até 500 mg L^{-1}), NaNO_2 (até 100 mg L^{-1}), NaNO_3 (até 500 mg L^{-1}), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (até 100 mg L^{-1}) NaBr (até 100 mg L^{-1}) são apresentados na Figura 1.11 e mostram que a presença destas espécies não influenciam significativamente a sorção de cádmio no $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (recuperação variando de 88 a 104%).

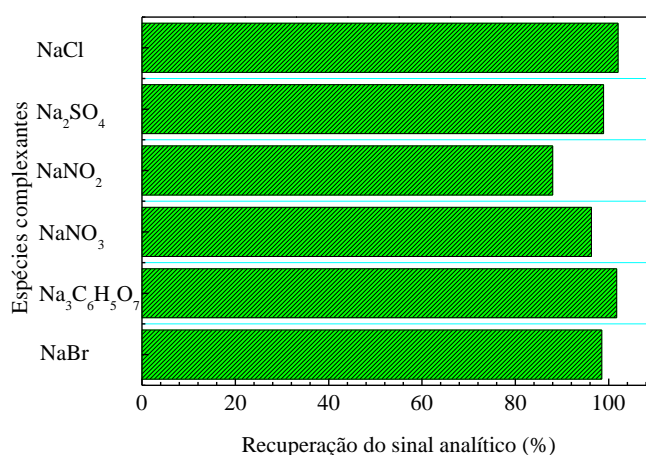


Figura 1.11: Efeito de espécies complexantes na recuperação do sinal analítico para Cd^{2+} .

Considerando-se somente a relação carga/raio pode-se dizer que o cátion que possuir maior relação Ze/r terá maior afinidade pelos sítios aniônicos do adsorvente. A relação carga/raio do Cd^{2+} é muito pequena, assim já seria esperada uma boa retenção deste íon, porém no estudo de interferentes observa-se a presença de concomitantes como o Mn^{2+} que também possui uma pequena relação carga/raio, sendo mais difícil explicar por que a retenção de Cd^{2+} não foi consideravelmente afetada. Portanto, a adsorção de cádmio deve ser avaliada considerando o princípio ácido-base de Pearson [26]. As espécies de caráter semelhante (moles ou duras) tendem a formar interações mais fortes. O Cd^{2+} possui forte afinidade para ligantes intermediários e moles e neste estudo, a interação entre a base mole (o sítio básico no adsorvente) pode ser mais efetiva com o ácido mole Cd^{2+} , enquanto que com interferentes ácidos duros como o Mn^{2+} por exemplo, a interação tende a ser mais fraca. Além disso, deve-se considerar que a elevada área superficial do adsorvente e a quantidade de sítios disponíveis para ligação associadas à detecção usando a seletiva técnica de absorção atômica em chama contribuem significativamente com a baixa interferência observada.

3.5 Parâmetros analíticos para validação do método

Com o método proposto foi possível construir a curva de calibração ($\text{Abs} = 1,00 \times 10^{-6} + 0,0118[\text{Cd}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}]$) na faixa de 1.0-50.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9968$). A curva de calibração, construída sem a etapa de pré-concentração na faixa de 500,0-3000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,9988$) é representada pela $\text{Abs} = 0,0398 + 0,0003 [\text{Cd}^{2+}, \mu\text{g L}^{-1}]$. O fator de pré-concentração (FP) foi calculado com base nas curvas de calibração com e sem etapa de pré-concentração de Cd^{2+} (Equação 1.3), e foi calculado pela relação entre as inclinações das curvas analíticas pré-concentrando em $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ e sem a etapa de pré-concentração, resultando assim em um fator de pré-concentração de 39,3 vezes.

$$FP = \frac{b_p}{b_s} \quad (1.3)$$

Onde, b_p = coeficiente angular da curva analítica com pré – concentração e b_s = coeficiente angular da curva analítica sem pré – concentração

Para verificar a melhoria na sensibilidade do FAAS, utilizando o adsorvente SiO₂/Mn₃O₄, construiu-se também uma curva de calibração para SiO₂ sem modificação ($Abs = 0,0366 + 0,0052 [Cd^{2+}, \mu g L^{-1}]$), obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9941. A comparação entre os coeficientes angulares das curvas construídas para SiO₂/Mn₃O₄ e SiO₂, mostra um ganho de 2,15 vezes no sinal analítico, atestando assim a influência do Mn₃O₄ na matriz de SiO₂ e um aumento nos sítios de ligação para Cd²⁺.

Os limites de detecção (0,20 $\mu g L^{-1}$) e quantificação (0,68 $\mu g L^{-1}$), foram definidos como 3 std (desvio padrão de 10 medições em branco)/ m (coeficiente angular) e $10 \text{ std}/m$ (coeficiente angular), respectivamente [26]. A precisão, como medida de repetibilidade ($n = 10$), foi de 3,16 e 1,50% para as respectivas concentrações de 1,0 e 50,0 $\mu g L^{-1}$. O volume de amostra em mililitros necessário para alcançar uma unidade do fator pré-concentração, ou seja, índice de consumo (IC), foi igual a 0,51 mL e foi obtido pela equação 1.4.

$$IC = \frac{V_a}{FP} \quad (1.4)$$

Onde V_a = volume de amostra consumida para encontrar o valor de FP.

A eficiência de concentração (EC), determinada como o fator de pré-concentração alcançado pela preconcentração de amostra por um minuto foi de 19,7 min^{-1} e é dada pela equação 1.5.

$$EC = FPx \frac{f}{60} \quad (1.5)$$

Onde f = número de amostras analisadas por minuto.

A Tabela 1.4 mostra o desempenho analítico de métodos recentemente publicados com base na pré-concentração em fase sólida de íons Cd²⁺, em alumina e novos óxidos mistos dispersos em uma matriz de sílica. Conforme verificado, o presente estudo apresenta melhor ou comparável desempenho analítico em termos de consumo de amostra, limite de detecção e frequência de amostragem em comparação com outros métodos. Além disso, o empacotamento com o material SiO₂/Mn₃O₄ não mostrou uma diminuição na capacidade de adsorção, mesmo após diversas medições sob condições dinâmicas. A

exatidão do método proposto foi avaliada através da análise de amostras de água com adição do metal e comparado com a determinação por GF AAS. Íons Cd^{2+} não foram detectados em todas as amostras, o que está de acordo com a legislação nacional e internacional pertinente [6-9].

A Tabela 1.5, apresenta os resultados da comparação entre o método proposto e a técnica GF AAS, como pode ser observado os valores de recuperação variam de 96,0% a 107,0%, demonstrando que não há diferença significativa entre o método proposto e a técnica GF AAS no nível de 95% de confiança (teste t pareado), confirmando assim a viabilidade do método para a determinação de Cd^{2+} em amostras de água sem qualquer interferência. Além disso, a exatidão do método proposto foi também verificada pela determinação de Cd^{2+} em amostras biológicas (Tort 2 - Material de Referência Certificada Lobster Hepatopâncreas). Os resultados da análise do material de referência certificado padrão NIST SRM 1643e (“Elementos traço em águas naturais”) ($6,845 \pm 0,195 \mu\text{g L}^{-1}$, $n=3$) mostraram boa concordância com o valor certificado ($6,568 \pm 0,073 \mu\text{g L}^{-1}$), ao aplicar o teste t com 95% de confiança. A análise de três réplicas autênticas resultou em uma quantidade de Cd^{2+} de ($25,04 \pm 0,93 \text{ mg kg}^{-1}$) estatisticamente igual (teste t) ao valor certificado de ($26,7 \pm 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$) no intervalo de confiança de 95% (Tabela 1.6).

Tabela 1.4: Performance analítica de métodos reportados em pré-concentração em fase sólida de íons Cd^{2+} ions por alumina e novos óxidos mistos dispersos em matriz de sílica com detecção por FAAS.

Amostras	Aplicação	VP (mL)	FP	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Frequência de amostragem (h^{-1})	EC (min^{-1})	IC (mL)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Água, cigarro e amostras biológicas	20	18,4	0,19	14	4,35	1,08	5-35	[27]
Al_2O_3	Água	15	21,9	0,08	34	12,4	0,68	1-100	[28]
Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	Água de torneira e folhas de chá	50	50	1,44	2,4	2	1,0	1,44-216	[29]
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Água e amostras biológicas	14,4	33	0,10	30	7,2	0,43	2,5-100,0	[30]
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Água	10,2	20,3	1,0	30	10,15	0,50	3,1-100,0	[31]
Nano híbrido ($\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$)	Água de torneira e folhas de chá	150	15	3,1	2	0,5	10	10,3-3000,0	[32]
$\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	Água e amostras biológicas	20	39,4	0,20	20	19,7	0,51	1-50,0	Presente estudo

Notas: VP = volume de pré-concentração; FP = fator de pré-concentração; LOD= limite de detecção; EC = eficiência de concentração; IC = índice de consumo.

Tabela 1.5: Adição e recuperação de Cd^{2+} em amostras de água.

Amostra	Concentração de Cd^{2+} adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Cd^{2+} encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$) [*]	Recuperação (%)	GF AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água	0	ND	-	ND
Mineral	2	$1,93 \pm 0,06$	96	$1,98 \pm 0,13$
(Marca 1)	40	$42,67 \pm 1,02$	106	$41,50 \pm 2,10$
Água	0	ND	-	ND
Mineral	2	$2,02 \pm 0,04$	101	$1,96 \pm 0,10$
(Marca 2)	40	$38,82 \pm 1,53$	97	$39,48 \pm 1,60$
Água do	0	ND	-	ND
Lago Igapó	2	$1,99 \pm 0,08$	99	$2,17 \pm 0,14$
	40	$42,20 \pm 0,74$	105	$42,50 \pm 1,30$
Água de	0	ND	-	ND
Torneira	2	$1,98 \pm 0,08$	99	$2,00 \pm 0,12$
	40	$42,84 \pm 0,52$	107	$38,46 \pm 3,20$

* Resultados expressos como média \pm desvio padrão de três replicatas (n=3). ND (não detectado) = menor que o limite de detecção.

Tabela 1.6: Determinação de cádmio em material de referência certificado usando o procedimento de pré-concentração em linha.

Material de Referência Certificado	Valor certificado	Valor encontrado*
NIST SRM 1643e (“Trace elements in natural waters”) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$6,568 \pm 0,073$	$6,845 \pm 0,195$
Lobster Hepatopancreas (TORT-2) (mg kg^{-1})	$26,70 \pm 0,60$	$25,04 \pm 0,93$

* Resultados expressos como média \pm desvio padrão de três replicatas (n=3).

4 CONCLUSÕES

A síntese de $\text{SiO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$ como um novo material adsorvente para pré-concentração de Cd^{2+} através da aplicação de processo sol-gel é consideravelmente mais barata e mais fácil quando comparada aos métodos tradicionais que fazem uso de precursores a base de alcóxidos de metais. Os resultados da caracterização demonstraram uma boa dispersão do óxido de manganês na matriz de sílica, conferindo alta estabilidade química ao adsorvente, considerando que vários procedimentos de pré-concentração/eluição em meio alcalino (pH 9,0) foram realizados usando a mesma minicoluna sem perda de capacidade de adsorção.

As figuras de mérito mostram a viabilidade de se aplicar o método para a determinação de Cd^{2+} em água e amostras biológicas, principalmente devido ao baixo limite de detecção e frequência de amostragem. Os resultados mostram claramente que adsorventes desta natureza, baseado na dispersão de óxidos mistos em matriz de sílica podem ser sintetizados e aplicados como preenchimento de minicoluna, com foco na melhoria da detectabilidade de técnicas analíticas ou eliminação de algumas interferências em matrizes complexas.

Estudos relacionados a estabilidade da minicoluna não foram propriamente realizados; no entanto, considerando que apenas uma minicoluna foi utilizada para o desenvolvimento e validação do método, estima-se que aproximadamente 150 determinações podem ser realizadas uma vez que a capacidade de adsorção no início do método foi comparável a final com um desvio padrão em torno de $\pm 7\%$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Han, Y. F.; Chen, F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, L.; Widjaja, E. Controlled synthesis, characterization, and catalytic properties of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 24450-24456, 2006.
- [2] Kanungo, S. B.; Tripathy, S. S.; Mishra, S. K.; Rajeev, S. B. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1-1) electrolyte solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 11-21, 2004.
- [3] Cameron, R. E. **Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization**, Volume 1: Metals, Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, 1992.
- [4] Mishra, S. P.; Dubey, S. S.; Tiwari, D. Inorganic particulates in removal of heavy metal toxic ions: IX. Rapid and efficient removal of Hg(II) by hydrous manganese and tin oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 61–67, 2004.
- [5] **International Agency for Research on Cancer (IARC)**, in: Proceedings of the Meeting of the IARC Working Group on Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, Scand. J. Work. Environ. Health 19 (1993) 360.
- [6] R.E. Cameron, Guide to Site and Soil Description for Hazardous Waste Site Characterization, v. 1: Metals, **Environmental Protection Agency (EPA)**, Washington DC, 1992.
- [7] **The Brazilian National Agency for Sanitary Vigilance (ANVISA)**, Brasil. Public consultation nº 89, December 13, 2004.
- [8] **FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives**, WHO Tech. Rep. Senal No. 505, 32, 1972.
- [9] **CONAMA** (National Council for the Environment). Resolution Number 357, March, 17. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 de março de 2012.
- [10] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S. ; Escalera, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

- [11] Kawano, Y.; Denofre, S.; Gushikem, Y. Raman and infrared spectra of silica gel and niobium(V) oxide grafted on silica gel surface and their dependence on pretreatment temperatures. **Vibrational Spectroscopy**, v. 7, p. 293-302, 1994.
- [12] Pinto, A. C.; Braga, W. F.; Rezende, C. M.; Garrido, F. M. S.; Junior, V. F. V.; Bergter, L.; Patitucci, M. L.; Antunes, O. A. C. Separation of acid diterpenes of *Copaifera cearensis* huber ex ducke by flash chromatography using potassium hydroxide impregnated silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 355-360, 2000.
- [13] D`Azevedo, C. A.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E. The effect of mechanochemical activation on the reactivity in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 649-655, 2006.
- [14] C. Reed, Y.K. Lee, S.T. Oyama, Structure and oxidation state of silica-supported manganese oxide catalysts and reactivity for acetone oxidation with ozone, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 4207–4216.
- [15] Baldi, M.; Milella, F.; Gallardo-Amores, J. M.; Busca, G. A study of Mn-Ti oxide powders and their behaviour in propane oxidation catalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2525-2531, 1998.
- [16] Mukherjee, S.; Pal, A. K.; Bhattacharya, S.; Raittila, J. Magnetism of Mn_2O_3 nanocrystals dispersed in a silica matrix: Size effects and phase transformations. **Physical Review B**, v. 74, p. 104413 - 104423 , 2006.
- [17] Ramanathan, A. ; Archipov, T.; Maheswari, R.; Hanefeld, U.; Roduner, E.; Glaser, R. Synthesis, characterization and catalytic properties of the novel manganese-containing amorphous mesoporous material MnTUD-1. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 7468 – 7476, 2008.
- [18] Konishi, S.; Hoshino, M.; Imamura, M. Electron spin resonance and optical detection of manganese(IV) tetraphenylporphyrin. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 4537 – 4539, 1982.
- [19] Richens, D. T.; Sawyer, D. T. Bis(tetramethylammonium) tris(sorbitolato)manganate (IV), an EPR-active monomeric complex of manganese (IV). **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 3681 – 3683, 1979.

[20] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739 – 1758, 1994.

[21] Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 59 – 89, 1994.

[22] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemienieska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603 – 619, 1985.

[23] Santelli, R. E.; Bezerra, M. A.; Santana, O. D.; Casella, R. J.; Ferreira, S. L. C. Multivariate technique for optimization of digestion procedure by focussed microwave system for determination of Mn, Zn and Fe in food samples using FAAS. **Talanta**, v. 68, p. 1083 – 1088, 2006.

[24] G.P. Ralph, Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533–3539, 1963.

[25] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177–1233, 2003.

[26] Long, G. L.; Winefordner, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712A - 724A, 1983.

[27] Costa, L. M.; Ribeiro, E. S.; Segatelli, M. G.; Nascimento, D. R.; Oliveira, F. M.; Tarley, C. R. T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 329 – 337, 2011.

[28] Souza, E. S.; Martins, A. O.; Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D.; Carasek, E. Use of Al₂O₃ in an automated on-line pre-concentration system for determination of cadmium(II) by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 328 – 334, 2008.

[29] Kalfa, O. M.; Yalçinkaya, O.; Turker, A. R. Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 455 – 461, 2009.

[30] Silva, E. L.; Ganzarolli, E. M.; Carasek, E. Use of Nb₂O₅–SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS, **Talanta**, v. 62, p.727 - 733, 2004.

[31] Budziak, D.; Silva, E. L.; Campos, S. D.; Carasek, E. Application of Nb₂O₅–SiO₂ in pre-concentration and determination of copper and cadmium by flow system with flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 169 – 174, 2003.

[32] Yalçinkaya, O.; Kalfa, O. M.; Turker, A. R. Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO₂/B₂O₃). **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 332 – 339, 2011.

Capítulo 2

AVALIAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ DISPERSOS EM MATRIZ DE SÍLICA PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA DE ÍONS Cu(II) USANDO ANÁLISE EM FLUXO COM DETERMINAÇÃO POR FAAS

1 INTRODUÇÃO

Considerado um metal precioso na antiguidade, o cobre é um dos poucos metais que ocorre na natureza no estado puro, e isso devido as elevadas energias de ionização (primeira energia $\sim 178 \text{ Kcal mol}^{-1}$, segunda energia $\sim 468 \text{ Kcal mol}^{-1}$) [1]. Registros de sua utilização datam de 3000 a.C. marcando o início da Idade do Bronze e desde então, tem sido frequentemente empregado como componentes de ligas metálicas, tubulações de água, indústria de equipamentos elétricos, esmaltes, pigmentos e utensílios diversos [2]. Sua ocorrência na natureza é principalmente por meio de compostos minerais, tais como CuS , CuS_2 , CuFeS_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3].

O cobre é um elemento traço essencial para os seres humanos, e comumente a exposição a este metal ocorre pela alimentação, respiração, ingestão de bebidas contaminadas ou pelo contato da pele com compostos que possuem o metal. As principais fontes alimentares são: carnes, crustáceos, ostras, peixes, nozes, legumes e chocolate [4,5]. Encontrado ligado a proteínas, este elemento apresenta importante papel em diversas funções do organismo, como mobilização do ferro para a síntese de hemoglobina, formação dos tecidos conjuntivos, síntese do hormônio adrenalina, metabolismo de carboidratos, ligações cruzadas de colágeno, elastina e queratina do cabelo [6]. No entanto, sabe-se que as membranas biológicas podem ser alteradas quando quantidades tóxicas de cobre estão dissolvidas no organismo vivo. Assim, mesmo baixos níveis de cobre no corpo humano podem causar doenças gastrointestinais, como diarreia, dores de estômago, vômitos e tonturas, já níveis elevados, associados a exposição a longo prazo, podem causar danos renais ou hepáticos e transtornos mentais, como a doença de Alzheimer. Dados referentes as propriedades cancerígenas do cobre ainda não estão confirmados, e portanto, mais estudos são requeridos visando respostas mais precisas [7,8].

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente no Brasil (CONAMA), os níveis permitidos de cobre em águas doces são $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Classe 1) e $13,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Classe 3), em águas salinas $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Classe 1), $7,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (Classe 2), e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o cobre presente em descarga de efluentes [9]. Alguns trabalhos relatam os níveis de cobre em todo o mundo em amostras de água não contaminadas, tais como amostras de água do mar superficiais costeiras menor que $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [10], rio, mineral e águas de torneira de 3,05 a $5,67 \mu\text{g L}^{-1}$ e água de lago com $11,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [11]. Quantidades de cobre em leite foram

encontradas na ordem de $12,2 \mu\text{g L}^{-1}$ [12]; alimentos naturais, como folhas de mandioca, folhas de alface, folhas de agrião, farinha de trigo, farinha de mandioca, soja, farinha de trigo e farinha de aveia variam de $1,14$ a $4,57 \mu\text{g g}^{-1}$ [13]; conservas de peixe, chá preto, chá verde e molho de tomate variando de $0,68$ até $4,92 \mu\text{g g}^{-1}$ também foram reportados [14].

Dada as características essenciais e toxicológicas anteriormente mencionadas, a determinação dos níveis de cobre em amostras de alimentos e água é necessária a fim de avaliar quaisquer efeitos da distribuição de doses de cobre. Contudo, os baixos níveis de cobre em amostras de água e alimentos associados as interferências de matriz, sugerem que uma análise confiável é requerida e pode ser realizada por meio dos procedimentos de separação/pré-concentração em fase sólida (SPE). Deste modo, visando obter um método rápido, de baixo custo e com detectabilidade melhorada para pré-concentração de cobre usou-se como fase extratora, a sílica modificada com óxidos de alumina e titânio e sistemas de análise por injeção em fluxo com detecção por FAAS.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Um espectrômetro de Absorção Atômica em Chama Shimadzu (Tóquio, Japão) modelo AA-6601 equipado com lâmpada de cátodo oco para cobre e lâmpada de deutério para correção de fundo foi utilizado para as medições de absorbância. O sistema de pré-concentração em fluxo foi construído usando uma bomba peristáltica Ismatec IPC-08 (Glattzbrugg, Suíça) com tubos de Tygon ® (Ismatec, Cole-Parmer Instrument, Niles, IL, EUA). Tubos de polietileno (0,8 mm de diâmetro) foram utilizados para a propulsão de amostra e eluente. As extensões das conexões foram as mais curtas possível, para minimizar o volume morto. Para alternar entre as etapas de pré-concentração e eluição, um injetor comutador *home-made* Teflon ® (PTFE, politetrafluoretileno) foi utilizado.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva (EDS) foram obtidos por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 300 (Tóquio, Jeol). Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro Shimadzu FTIR-8300 (Tóquio, Japão). A área superficial específica (S_o) do óxido misto foi realizada em um equipamento Quantachrome Modelo Nova 1200e (Boynton Beach, Florida, EUA) e determinada por método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller). As medidas de tamanho médio de poros e volume médio de poros foram obtidas pelo método BJH.

O teor de Al_2O_3 e TiO_2 presente na amostra foi determinados através da análise de fluorescência de raios-X (EDFRX), utilizando um equipamento da Shimadzu (Tóquio, Japão) modelo EDX 800 HS. A difracção de raios-X (DRX) do material em forma de pó foi realizada empregando um Rigaku Ultima IV (Woodlands, Texas, EUA). A digestão do material de referência certificado foi realizada usando bloco digestor (Tecnal Equipamentos Piracicaba, Brasil). O pH das amostras foi medido em um pHmetro digital móvel Metrohm 826 (Herisau, Suíça).

2.2 Condições experimentais e procedimentos

O espectrômetro de Absorção Atômica em Chama chama foi operado a uma vazão de $1,8 \text{ L min}^{-1}$ de acetileno e $10,0 \text{ L min}^{-1}$ de ar. A corrente da lâmpada de cátodo ôco foi de $8,0 \text{ mA}$ e o comprimento de onda utilizado foi de $324,7 \text{ nm}$. As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas a uma voltagem de aceleração $30,0 \text{ kV}$. Para as análises de MEV é necessário a montagem da amostra no suporte porta-amostras do microscópio, buscando a melhor orientação em relação ao feixe de varrefura e o coletor de elétrons secundários, neste caso o adesivo utilizado na fixação foi uma fita dupla face de carbono. Porém, a amostra e fita adesivas usadas na montagem são isolantes elétricos e ficam carregadas negativamente durante a varredura do feixe eletrônico e por isso podem gerar um potencial elétrico localizado que deflete a sonda e produz brilho e astigmatismo.

O revestimento da amostra para as análises de MEV visa torná-las bons condutores térmicos e elétricos. Nesta análise, aplicou-se uma camada condutora de ouro depositada em alto vácuo, para garantir que a camada de ouro fosse espessa o bastante para uma produção de elétrons secundários, os quais serão usados na formação da imagem, e suficientemente fina para não interferir na resolução da imagem, revestiu-se a amostra com uma camada de ouro de 30 nm de espessura.

O Microscópio Eletrônico de Varredura citado anteriormente, em conjunto com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizado também para análise semiquantitativa quanto a porcentagem do Al e Ti presentes no material. Na análise de EDS o mesmo procedimento anterior de preparo de amostra foi realizado, mas sem a etapa de revestimento com ouro. Na técnica de EDS o feixe de elétrons ao incidir sobre a amostra excita os elétrons externos mudando de níveis energéticos, e ao retornarem para a posição inicial libeream energia emitida um comprimento de onda no espectro de raio-x. Assim a energia (raio-x) associada a esse elétron é medida no detector (EDS) instalado na câmara de vácuo do MEV. Devido as diferentes energias é possível no ponto de incidência do feixe determinar quais os elementos presentes na amostra analisada.

Os espectros de infravermelho (faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) foram realizados operando em modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} em pastilha de KBr (1% por peso). A difracção de raios-X do material em forma de pó foi realizada à temperatura ambiente, com radiação CuK_{α} ($1,5418 \text{ \AA}$), aceleração voltagem de 40 kV e corrente de 40

mA. Padrões de difração foram recolhidos na faixa de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com uma etapa de $0,1^\circ$ e um tempo de contagem de 1s. As análises de área superficial específica foram realizadas mediante a anterior ativação das amostras a 300°C sob vácuo durante 2 h.

2.3 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água deionizada utilizada para preparar soluções foi obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Uma solução padrão estoque de cobre (1000 mg L^{-1}) foi adquirida da Merck (Darmstadt, Alemanha), e uma solução de ácido nítrico foi preparada diretamente por diluição com água deionizada a partir da solução concentrada (Merck). As soluções trabalho e teste foram preparadas diariamente por diluição de suas respectivas soluções estoque. Soluções de Cd^{2+} , Co^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , As^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} e Mg^{2+} , utilizadas nos estudos de interferência foram preparadas a partir de suas soluções estoque (1000 mg L^{-1}) ou de seus sais (todos de grau analítico).

O pH das soluções foi ajustado com ácido nítrico e/ou hidróxido de sódio (Merck). Soluções tampão fosfato e amoniacal foram preparadas a partir dos seus sais (Merck) sem purificação adicional. Tetraetilortossilicato (TEOS, 98%), butóxido de titânio (97%), isopropóxido de alumínio (98%) e ácido trifluoroacético foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha), e etanol (PA) a partir da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

2.4 Síntese do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

O adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi preparado pelo processamento sol-gel. Para promover a etapa de pré-hidrólise, $13,0\text{ mL}$ de $\text{HCl } 3,5\text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a uma solução de TEOS/etanol ($115,0\text{ mL}$ tetraetilortossilicato e $115,0\text{ mL}$ de etanol, v/v). A mistura resultante foi agitada durante 3 h a 70°C . Após a pré-hidrólise, $66,0\text{ mL}$ de butóxido de titânio e $15,0\text{ mL}$ de $\text{HCl } 3,5\text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados e a mistura foi

mantida sob agitação durante 2 h, a 70° C. Na etapa seguinte, 11,0 g de isopropóxido de alumínio pré-dissolvido em 5 mL de ácido trifluoroacético foi adicionado, e a mistura foi mantida sob agitação por 20 h a 70° C. O solvente foi evaporado lentamente a 70° C até a formação de gel e, em seguida, aquecida em forno durante 4h a 70° C.

O produto final foi cuidadosamente triturado, e o solvente remanescente foi evaporado sob vácuo (cerca de 10^{-3} mmHg), por cerca de 4 h, a 70° C, resultando no gel completamente seco. O material obtido foi triturado em almofariz, peneirado ($90\ \mu\text{m} < \phi < 150\ \mu\text{m}$) e lavado em um extractor Soxhlet, durante 6 h com etanol e depois com 100,0 ml de $0,1\ \text{mol L}^{-1}\ \text{HNO}_3$, repetidamente com etanol, e em seguida com água deionizada. Finalmente, o sólido foi seco sob vácuo (cerca de 10^{-3} mmHg) por aproximadamente 2 h a 60 ° C, e então armazenado à temperatura ambiente.

A fim de avaliar o efeito da dispersão do Al_2O_3 e TiO_2 sobre a matriz de SiO_2 , no desempenho do sistema de pré-concentração de cobre, foi executada a síntese de SiO_2 com pequenas alterações pelo mesmo protocolo descrito acima, exceto pela adição de butóxido de titânio e isopropóxido de alumínio. Assim, 125,0 mL de tetraetilortossilicato, 125,0 mL de etanol e 25,0 mL de $\text{HCl}\ 3,5\ \text{mol L}^{-1}$ foram agitados durante 5 h, a 70° C. Em seguida, a solução foi transferida para um béquer e o solvente foi evaporado lentamente a 70° C até a formação de xerogel.

O material obtido foi triturado e o solvente remanescente foi evaporado sob vácuo (cerca de 10^{-3} mmHg) durante 4 h, a 70° C, seguido por lavagem em extrator Soxhlet, durante 6 h com etanol. Por fim, o sólido foi seco sob vácuo (cerca de 10^{-3} mmHg) por aproximadamente 2 horas a 60° C e posteriormente armazenado à temperatura ambiente. Os tamanhos de partículas de SiO_2 não modificado foram os mesmos que $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ($90\ \mu\text{m} < \phi < 150\ \mu\text{m}$).

2.5 Preparo da minicoluna e sistema em linha de enriquecimento de cobre

Uma minicoluna feita de polietileno (2,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno) foi empacotada com 190 mg de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Um pequeno pedaço de tecido de algodão foi colocado em cada extremidade da minicoluna, inserindo a extremidade superior de uma ponteira cônica na borda da minicoluna cilíndrica afim de impedir perdas

do adsorvente durante as etapas de pré-concentração. A Figura 2.1 apresenta o diagrama esquemático do sistema em linha de pré-concentração de cobre. Na etapa de pré-concentração, 13 mL da solução da amostra (pH 9,13; $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ tampão amoniacal) foram percolados através da minicoluna a uma vazão $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. Posteriormente, o injetor comutador é colocado na posição de eluição, e uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} percola a coluna em fluxo contínuo a uma vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, os íons cobre são então desorvidos e direcionados a chama de um espectrômetro de absorção atômica. Experimentos com soluções em branco foram executados nas mesmas condições. A resposta analítica foi avaliada como altura de pico (correspondente a absorbância máxima).

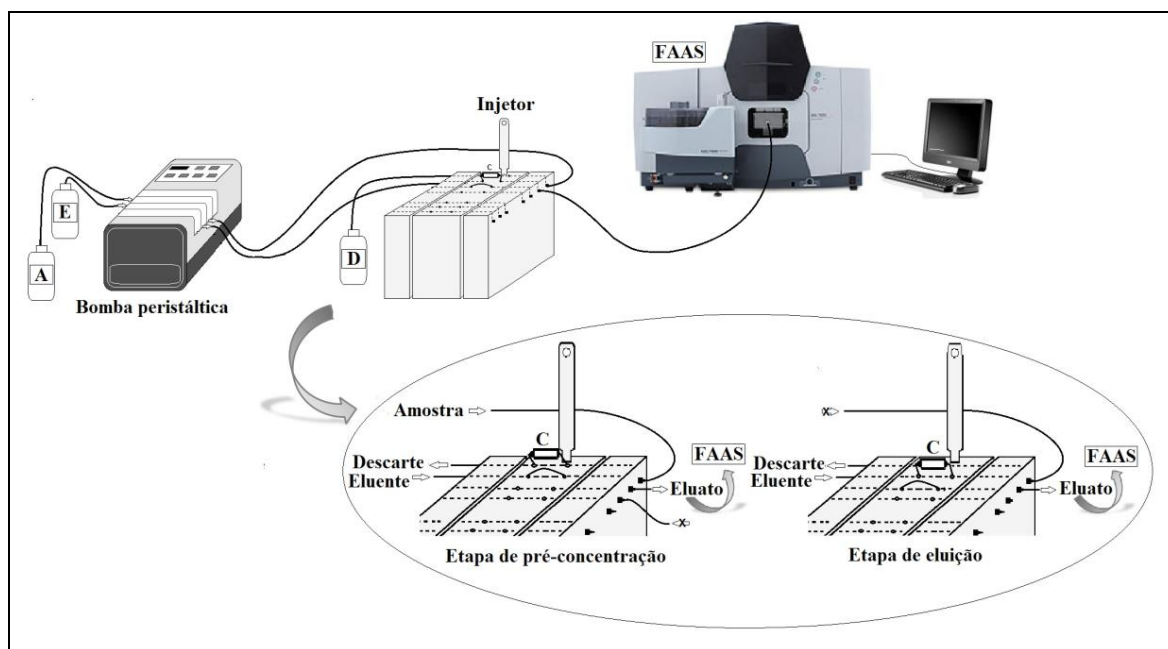


Figura 2.1: Diagrama esquemático do sistema de pré-concentração em fluxo. Eluente = HNO_3 1 mol L^{-1} ; Volume de pré-concentração = 20 mL.

2.6 Preparo das amostras

Nos estudos de exatidão utilizou-se amostras de material de referência certificado NIST 1573a (“Folhas de tomateiro”) obtido do National Research Council Canada (NRCC), água de torneira obtida no Campus da Universidade Estadual de Londrina (Brasil) e água mineral adquirida em um supermercado na cidade de

Londrina/PR. Amostras de etanol combustível foram adquiridas em um posto de gasolina localizado na cidade de Londrina. Amostras vegetais foram adquiridas em uma feira livre na cidade de Jequié/BA (Brasil), e imediatamente lavadas com água deionizada. Em seguida, estas amostras foram secas a 80° C, passadas em um moinho de bolas 8000 SPEX M (Spex Amostra Prep, EUA) com um conjunto de frascos e bolas de carbonato de tungstênio e, em seguida, o material foi peneirado para obter partículas inferiores a 100 µm [15]. Todas as amostras tiveram o pH ajustado para 9,13 com solução tampão amoniacal 0,14 mol L⁻¹ e foram analisadas imediatamente.

A digestão das amostras certificadas e de vegetais foi realizada por meio do seguinte procedimento: 640 mg do material de referência certificado NIST 1573a (folhas de tomateiro), 400 mg da amostra de couve, 500 mg da amostra alface e 600 mg de amostra de coentro foram pesados, e 10 mL de ácido nítrico concentrado e 2 mL de 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio foram adicionados. A mistura foi mantida em contato com a mistura digestora por 12 horas e, em seguida, digerida durante 4 h a 110° C, utilizando o bloco de digestão. Ao fim desta etapa, as amostras foram aquecidas usando uma placa de aquecimento até quase secura, resfriada à temperatura ambiente, tamponada a pH 9,13 com a solução tampão amoniacal e analisada logo em seguida.

2.7 Avaliação da capacidade adsorção sob condições dinâmicas (curva de breakthrough)

Nos sistemas de pré-concentração de metal em linha, a curva de exaustão permite obter a adsorção quantitativa do analito (100 % de eficiência de extração), com determinada concentração e com certo volume de amostra pré-concentrada. Também, é possível determinar a máxima capacidade de adsorção de uma minicoluna sob condições dinâmicas [16]. O experimento foi realizado percolando continuamente alíquotas (5,0 ml) de solução de cobre na concentração de 5,0 mg L⁻¹ através da minicoluna empacotada com 190 mg de SiO₂/Al₂O₃/TiO₂, sob condições otimizadas (vazão de pré-concentração 5,0 mL min⁻¹, pH em 9,13 e tampão amoniacal 0,14 mol L⁻¹). Cada alíquota de eluato foi coletada na saída da minicoluna e sua concentração de cobre determinada por FAAS.

2.7 Otimização do sistema de pré-concentração usando Matriz de Doehlert e metodologia de superfície de resposta

As melhores condições de trabalho para adsorção de íons cobre em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram determinadas utilizando um delineamento experimental baseado em Matriz de Doehlert em associação com metodologia de superfície de resposta [17]. Visando estimar o erro experimental foram realizadas triplicatas no ponto central. Todos experimentos foram realizados percolando-se 13,0 mL de solução de cobre $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os níveis adotados no planejamento experimental foram escolhidos baseando-se no conhecimento prévio sobre o sistema de pré-concentração.

Os fatores, massa de adsorvente, concentração do eluente HNO_3 , e vazão de eluição foram fixados em 190 mg, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente. Observou-se que massas de adsorventes maiores 190 mg causavam elevada pressão na minicoluna minicoluna. Além disso, notou-se também uma eficiência do eluente HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ no método proposto, sem quaisquer efeitos de memória. Os níveis reais e codificados do planejamento Doehlert envolvendo três fatores estão representados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Níveis codificados e reais da Matriz de Doehlert para três fatores.

Fatores		Níveis Codificados e Reais					
pH		-1	-0,5	0	0,5	1	
		(7,5)	(8,25)	(9,0)	(9,75)	(10,5)	
CT	-0,866	-0,577	-0,289	0	0,289	0,577	0,866
(mol L ⁻¹)	(0,01)	(0,04)	(0,07)	(0,10)	(0,13)	(0,16)	(0,19)
VP			-0,817	0	0,817		
(mL min ⁻¹)			(2)	(5)	(8)		

* Valores entre parênteses correspondem aos níveis reais. CT, Concentração do tampão; VP, vazão de pré-concentração.

2.8 Avaliação de possíveis interferentes

O efeito dos íons concomitantes sobre a seletividade, do sistema de pré-concentração em linha proposto para cobre foi avaliado, sob condições otimizadas, através do estudo de pré-concentração competitiva de Cd^{2+} , Co^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , As^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e Mg^{2+} , em uma mistura binária com íons cobre na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. O sinal analítico obtido para a mistura binária foi comparado com o sinal de uma solução contendo somente cobre. Alterações $\pm 15 \%$ no sinal analítico da solução de cobre na presença dos concomitantes, em comparação com aquela contendo apenas o íon cobre foram consideradas significativas. As proporções de analito/interferente investigadas foram 1:1, 1:10 e 1:100 (m/v).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

A morfologia da superfície do material está representada na Figura 2.2. Observou-se uma superfície um pouco plana e partículas que não apresentam forma esférica. Tais características são frequentemente observadas em sílica gel enxertadas com óxidos mistos preparados por processo sol-gel. Outra importante característica é que o material não apresentou efeito de inchamento em meio aquoso e, além disto, a presença dos óxidos de Al_2O_3 e TiO_2 exerce um efeito protetor para a matriz de sílica em relação ao pH do meio.

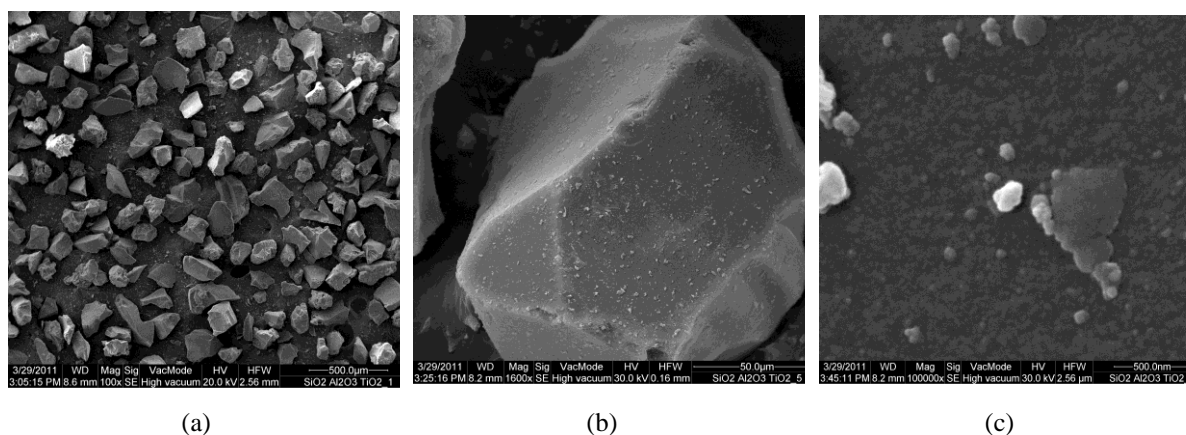


Figura 2.2: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: (a) Morfologia de várias partículas, magnitude de 100 vezes; Morfologia de uma única partícula (b) magnitude de 1600 vezes; (c) magnitude de 100000 vezes.

Visando estudar a distribuição de tamanhos de poros do material utilizou-se o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) [18], que é o mais indicado para a caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com diâmetro de poro de até 400 Å. Este método utiliza a equação de Kelvin e assume que com o decréscimo da pressão tem-se o esvaziamento progressivo dos poros. A área superficial específica do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi de 437 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. O tamanho médio dos poros encontrado para o adsorvente foi 18,3 Å, mostrando que o material é microporoso e o valor encontrado para o volume médio de poro foi de 0,0395 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Estes valores são desejáveis para um

material utilizado para propósitos de extração e pré-concentração, pois provocam uma diminuição na resistência à transferência de massa de íons cobre para os sítios ativos do adsorvente. Quando comparados ao valores encontrados para a SiO_2 de $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $15,7 \text{ \AA}$ e $0,0114 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a área superficial específica, tamanho médio dos poros e volume médio de poros, respectivamente, observa-se que os parâmetros referentes ao $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram consideravelmente maiores.

A boa homogeneidade na dispersão dos óxidos mistos sobre a superfície de sílica, com consequente aumento no número de sítios ácidos na superfície do material, foi caracterizada pela ausência de separação de fase ou ilhas como confirmado pela imagem de energia dispersiva (Figura 2.3a). Além disso, esta boa dispersão pode ser atribuída a forte interação dos grupos siloxano da superfície da sílica com os óxidos no material por meio de ligações covalentes. As quantidades de Si (47,79% em massa), Al (4,11% em massa) e Ti (48,0% em massa) no adsorvente foram confirmadas a partir do espectro de EDS (Figura 3b).

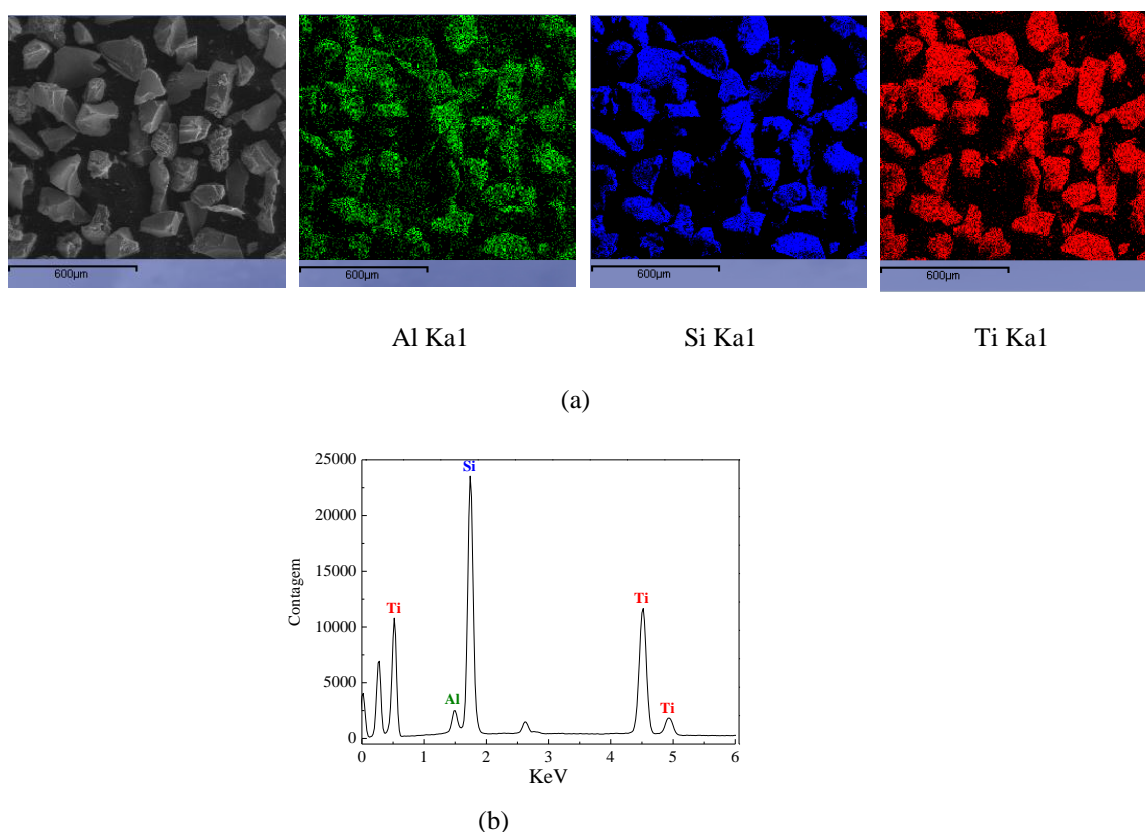


Figura 2.3: Microscopia de energia dispersiva (EDS) do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: (a) Imagem do correspondente mapeamento dos elementos Si, Al e Ti; (b) Espectro de EDS.

A porcentagem de Al_2O_3 e TiO_2 no adsorvente foi determinada EDXRF, sendo encontrados valores de 9,8 e 30,3% em massa de Al_2O_3 e TiO_2 , respectivamente, os quais

estão muito próximos dos valores inicialmente empregados na rota sintética, 10,0 e 30 %. A partir dos dados de difração de raios X relatados na literatura, sabe-se que um pico largo observado em $2\theta = 23^\circ$ é devido a sílica amorfa [8]. Na Figura 2.4a, um halo típico da rede de vidro de sílica foi observado a 25° , corroborando com os dados observados por Wan e colaboradores [19]. Nenhum pico de anatase ou rútilo foi encontrado para cristais de TiO_2 e Al_2O_3 , indicando que estes óxidos são altamente dispersos na matriz de sílica, confirmando os resultados sugeridos pela análise de EDS. Finalmente, o pico largo perto $2\theta = 46^\circ$ é devido ao óxido de Al_2O_3 (Figura 4a).

Como mostra a Figura 4b, o espectro de infravermelho do material $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ exibe um padrão semelhante ao da sílica na localização dos picos. A banda larga e forte em torno de 3420 e 3448 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento OH. A banda de absorção por volta de 1640 cm^{-1} é atribuída a deformação da OH e água molecular adsorvida (δ OH) sobre os adsorvente [10]. Para o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi verificado um pico mais intenso que é uma evidência da modificação da superfície da sílica pelos óxidos mistos.

As bandas de absorção observada em aproximadamente 1219 cm^{-1} é o estiramento de Si-O no suporte de sílica (ν -Si-O) [5,10], em 1074 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento Si-O linear, Si-O-Si ou Si-O-Al e a absorção em torno de 940 cm^{-1} está relacionada com os modos de alongamento e flexão da mesma ligação do grupo Si-OH ou ligação Si-O-Ti [12]. A banda de absorção em torno de 798 cm^{-1} é devido aos modos de estiramento do grupo Si-O-Si. As bandas atribuídas à deformação de ligação Si-O-Si ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$) foram observadas em cerca de 574 e 450 cm^{-1} . A ligeira perturbação observada no espectro de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pode ser atribuída à presença de óxidos de metal, sugerindo uma dispersão homogênea de Al_2O_3 e TiO_2 na matriz de SiO_2 , como também observado a partir dos dados de EDS.

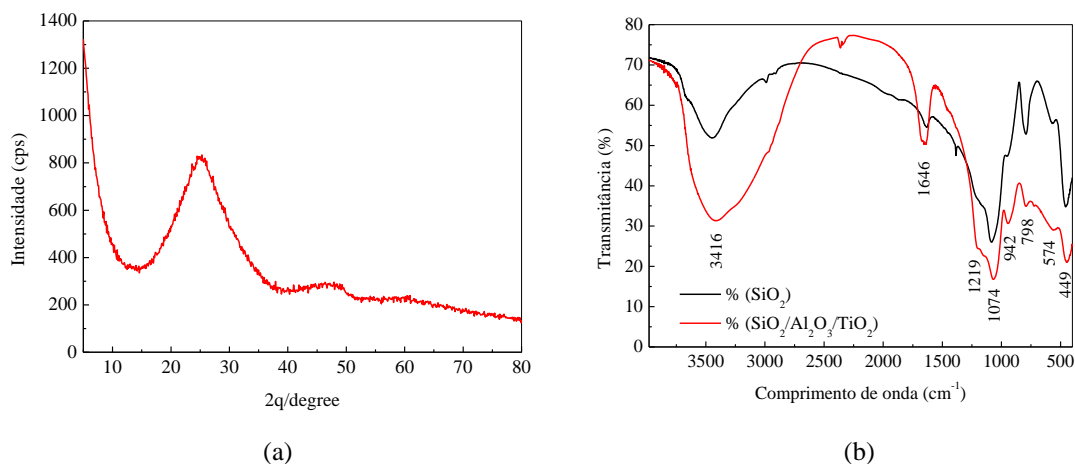


Figura 2.4: (a) Difratoograma de raio-X do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. (b) Espectro de infravermelho do SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

3.2 Otimização do sistema de pré-concentração usando Matriz de Doehlert e metodologia de superfície de resposta

A matriz de Doehlert envolvendo os fatores pH, concentração de tampão (CT) e vazão de pré-concentração (VP) e os resultados obtidos no experimento é apresentada na Tabela 2.2. A sequência dos experimentos foram realizadas de forma aleatória. Os valores de pH foram ajustados com tampão fosfato para $\text{pH} = 7,5$ e tampão amoniacal para os demais valores.

Tabela 2.2: Matriz de Dohelert usada na otimização do sistema de pré-concentração em linha de cobre.

Experimento s	Fatores			Absorbância (altura de pico)
	pH	CT (mol L ⁻¹)	VP (mL min ⁻¹)	
1	0 (9,00)	0 (0,10)	0 (5)	0,2766
2	0 (9,00)	0 (0,10)	0 (5)	0,2768
3	0 (9,00)	0 (0,10)	0 (5)	0,2694
4	1 (10,5)	0 (0,10)	0 (5)	0,1688
5	0,5 (9,75)	0,866 (0,19)	0 (5)	0,2291
6	0,5 (9,75)	0,289 (0,13)	0,817 (8)	0,2124
7	-1 (7,50)	0 (0,10)	0 (5)	0,0165
8	-0,5 (8,25)	-0,866 (0,01)	0 (5)	0,0167
9	-0,5 (8,25)	-0,289 (0,07)	-0,817 (2)	0,1387
10	0,5 (9,75)	-0,866 (0,01)	0 (5)	0,0161
11	0,5 (9,75)	-0,289 (0,07)	-0,817 (2)	0,2202
12	-0,5 (8,25)	0,866 (0,19)	0 (5)	0,2615
13	0 (9,00)	0,577 (0,16)	-0,817 (2)	0,3350
14	-0,5 (8,25)	0,289 (0,13)	0,817 (8)	0,2378
15	0 (9,00)	-0,577 (0,04)	0,817 (8)	0,1962

*O primeiro número representa os valores codificados e os números entre parenteses representam os valores reais.

O modelo de regressão quadrático (Equação 2.1) construído a partir dos dados obtidos no planejamento Doehlert, estabelece a relação entre os três fatores e absorbância. A análise de variância (ANOVA) mostrou que 95,5% da fonte de variação deste modelo é explicada pela regressão a um nível de confiança de 95% [20].

$$\begin{aligned} \text{Abs} = & -7,41 + 1,54(\text{pH}) - 0,081(\text{pH})^2 + 5,63(\text{CT}) - 12,10(\text{CT})^2 + 0,11(\text{VP}) - \mathbf{0,0001(\text{VP})^2} - \\ & (\pm 0,14) \quad (\pm 0,03) \quad (\pm 0,001) \quad (\pm 0,30) \quad (\pm 0,35) \quad (\pm 0,009) \quad (\pm \mathbf{0,0002}) \\ & 0,1178(\text{pH})(\text{CT}) - 0,0107(\text{pH})(\text{VP}) - 0,187(\text{CT})(\text{VP}) \\ & (\pm 0,031) \quad (\pm 0,0009) \quad (\pm 0,014) \end{aligned} \quad (2.1)$$

O modelo estatístico mencionado permite observar um valor muito pequeno para o termo quadrático da vazão de pré-concentração (VP), sugerindo assim sua insignificância e refletindo a ausência de um ponto crítico para este fator, como demonstrado na superfície de resposta da Figura 2.5(a). No entanto, uma ligeira melhora na resposta analítica pode ser notada quando a vazão de pré-concentração diminuiu de 8,0 para 2,0 mL min⁻¹, no entanto, tal condição implicaria em uma redução significativa da frequência analítica do método proposto. Assim, optou-se por utilizar a vazão de pré-concentração de 5,0 mL min⁻¹ como a melhor condição, resultando numa nova equação quadrática reduzida (equação 2.2).

$$\begin{aligned} \text{Abs} = & -6,86 + 1,54(\text{pH}) - 0,081(\text{pH})^2 + 5,63(\text{BC}) - 12,10(\text{BC})^2 + \\ & 0,1178(\text{pH})(\text{BC}) - 0,0535(\text{pH}) - 0,935(\text{BC}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Analisando a absorvância vs. pH vs. concentração de tampão, um ponto de máximo pode ser observado (Figura 2.5b), sendo este confirmado a partir do critério de Lagrange [13]. Resolvendo a equação quadrática (Equação 2.3 e 2.4) como função do pH e da concentração do tampão como demonstrado abaixo, um ponto de máximo em pH 9,13 e concentração do tampão 0,14 mol L⁻¹ foi obtido.

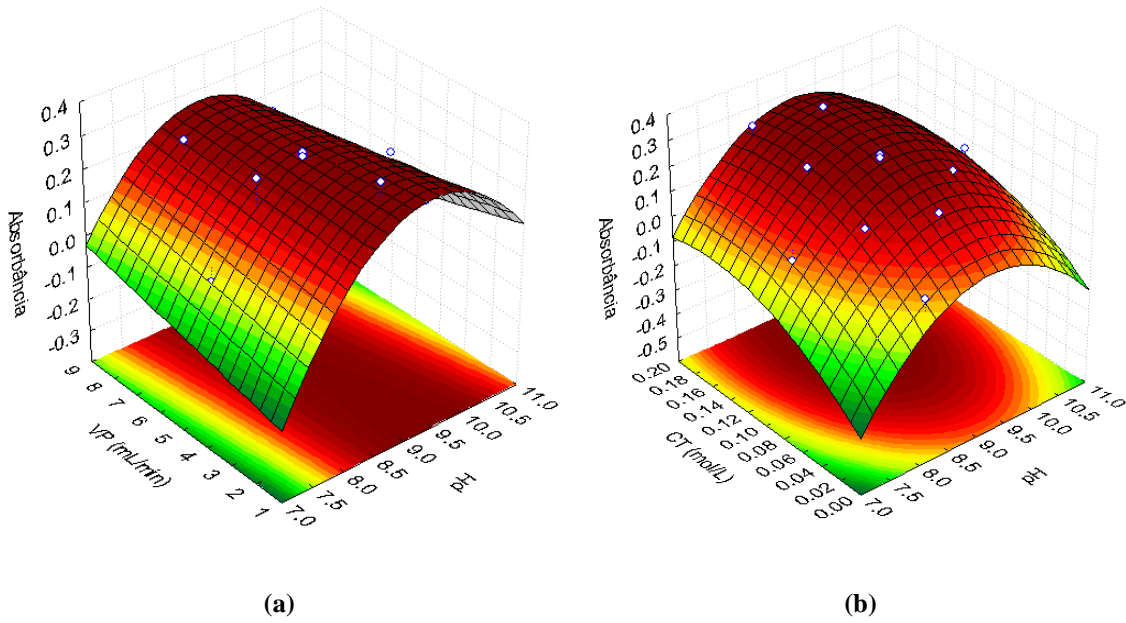


Figura 2.5: Superfícies de Resposta obtida para: (a) vazão de pré-concentração vs. pH; (b) concentração de tampão vs. pH.

$$\frac{\partial Abs}{\partial pH} = 1,45 - 0,162pH + 0,1178BC = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial Abs}{\partial CT} = 4,69 + 24,2BC + 0,1178pH = 0 \quad (2.4)$$

3.3 Avaliação da capacidade adsorção sob condições dinâmicas (curva de breakthrough)

Após determinar a concentração de cobre em cada alíquota de efluente, calculou-se o teor de cobre retido na minicoluna com base na Equação 2.5.

$$Q = \frac{(C_o - C) * V}{m} \quad (2.5)$$

onde Q é a massa de cobre adsorvido na minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, C_o e C são, respectivamente, a concentração inicial e concentração de cobre no efluente após percolar

a mini-coluna, V (mL) é o volume percolado através minicoluna e m é a massa de material (g). Foi observado que na primeira alíquota de 5,0 ml os íons cobre não foram quantitativamente retidos, uma vez que uma proporção de C/C_0 de 0,156 foi obtida, mostrando uma porcentagem de 84,4% de adsorção (Figura 2.6). Após a primeira alíquota, a porcentagem de adsorção dos íons cobre diminui com o aumento de volume de amostra pré-concentrada, sendo que a saturação da minicoluna foi observada com 250 mL ($C/C_0 \approx 1$), revelando uma capacidade de adsorção máxima sob condições dinâmicas de $1,4 \text{ mg g}^{-1}$.

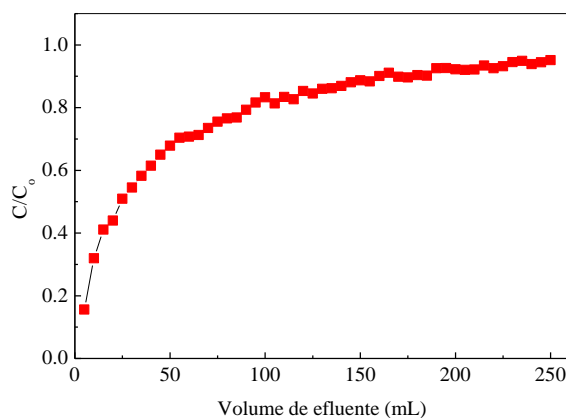


Figura 2.6: Curva de Breakthrough para o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ usando solução de Cu(II) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ a uma vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. C = concentração de Cu (II) no efluente da minicoluna, e C_0 = concentração inicial de Cu (II) ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$).

3.4 Estudo de possíveis interferentes

A Figura 2.7 mostra o efeito na porcentagem de recuperação do sinal analítico dos interferentes estudados nas proporções de analito/interferente 1:1, 1:10 e 1:100 para Cu^{2+} , Co^{2+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , As^{3+} e 1:50, 1:100 e 1:500 para Ca^{2+} , Ba^{2+} e Mg^{2+} . O sistema de pré-concentração de íons cobre em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mostrou-se bastante tolerante frente a íons concomitantes, mesmo em concentrações elevadas. Esta característica pode ser atribuída à elevada área superficial apresentada pelo adsorvente, contendo sítios de ligação suficientes para adsorver os íons cobre mesmo na presença de outros íons metálicos.

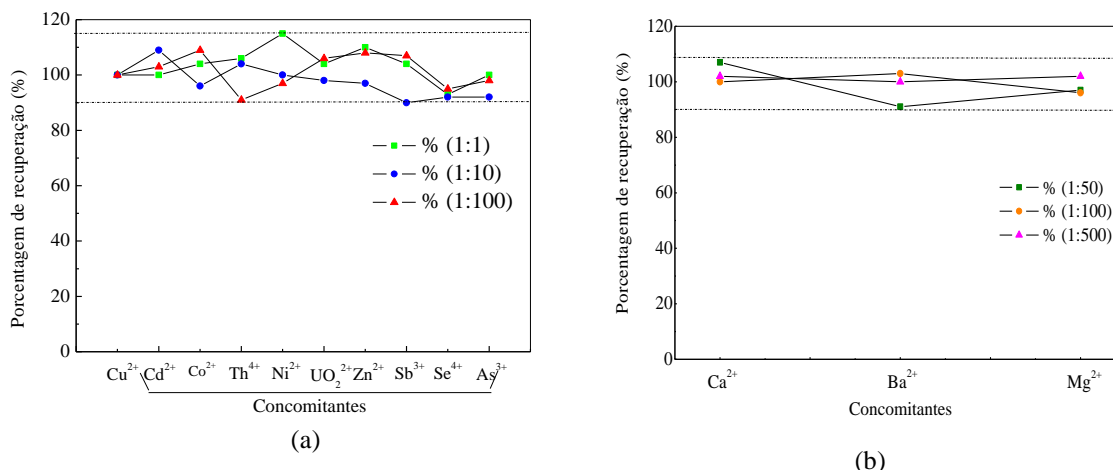


Figura 2.7: Recuperação do sinal analítico (%) para pré-concentração de Cu (II) em presença de íons concomitantes.

Avaliando este estudo observa-se que a relação carga/raio do Cu^{2+} é muito pequena, assim já seria esperada uma boa retenção deste íon, e observa-se também que a presença de concomitantes com razão carga/raio próximas não afetam consideravelmente a adsorção de Cu^{2+} . Como já foi dito no Capítulo 1 uma melhor explicação baseia-se no princípio ácido-base de Pearson. As espécies de caráter semelhante (moles ou duras) tendem a formar interações mais fortes. Neste estudo, a interação entre a base mole (o sítio básico no adsorvente) pode ser mais efetiva com o ácido mole Cu^{2+} , enquanto que com interferentes ácidos duros, a interação tende a ser mais fraca. Além disso, deve-se considerar que a elevada área superficial do adsorvente e a quantidade de sítios disponíveis para ligação, associadas à detecção usando a seletiva técnica de absorção atômica em chama contribuem significativamente com a baixa interferência observada.

3.5 Parâmetros analíticos, validação e aplicação do método de pré-concentração em linha

A fim de avaliar as melhorias na sensibilidade de determinação de cobre pelo sistema de análise em fluxo em linha utilizando o novo adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, foram construídas curvas de calibração sem a etapa de pré-concentração, bem como usando SiO_2 não modificada como adsorvente. Como ilustra a Figura 2.8, a faixa linear da curva de calibração para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi de 5,0 a 245,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0,99907$) com uma equação

de regressão $ABS = 0,00649 + 0,00385 [Cu^{2+}, \mu g L^{-1}]$. Uma comparação das inclinações das curvas analíticas construídas para $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ ($0,00385 \text{ ABS L}^{-1} \mu g$) com a curva para SiO_2 ($0,00166 \text{ ABS L}^{-1} \mu g$) mostra claramente um aumento de 2,31 vezes, indicando assim que a modificação do SiO_2 com os óxidos metálicos Al_2O_3/TiO_2 favorece a sensibilidade do método de pré-concentração proposto.

Os parâmetros fator de pré-concentração, eficiência de concentração, índice de consumo e frequência de amostragem foram calculados segundo as equações apresentadas no item 3.5 do capítulo 1. O fator de pré-concentração do método proposto, calculado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com a etapa de pré-concentração em $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ (Figura 2.8) e sem a etapa de pré-concentração (Figura 2.9), foi de 49 vezes. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de $0,46$ e $1,43 \mu g L^{-1}$, respectivamente, foram calculados em acordo com a recomendação da IUPAC [21]. O LD foi baseado em $3.sd/m$, onde sd é o desvio padrão do branco ($n = 10$) e m é a inclinação da curva de calibração. O LQ foi determinado como $10.sd/m$. Outros parâmetros analíticos do método proposto, incluindo a eficiência de concentração de $18,9 \text{ min}^{-1}$, índice de consumo $0,26 \text{ mL}$ e frequência de amostragem de 23 h^{-1} também foram calculados [22]. O desvio padrão relativo (RSD) para 7 medidas repetidas de $10 \mu g L^{-1}$, foi de $3,20\%$.

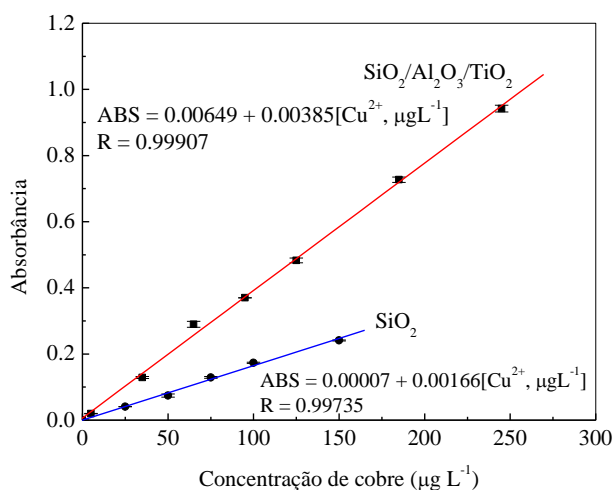


Figura 2.8: Curva de calibração obtida com a etapa de pré-concentração em $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ ou SiO_2 .

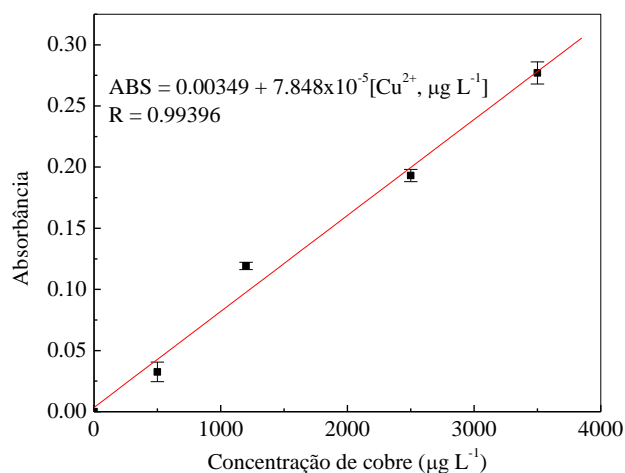


Figura 2.9: Curva de calibração obtida sem a etapa de pré-concentração de Cu(II).

A Tabela 2.3 mostra as características analíticas obtidas neste estudo em comparação com outras reportadas na literatura, utilizando diferentes técnicas espectroanalíticas, tais como ICP OES e espectrofotometria UV-Vis. Observa-se que o método proposto apresenta vantagens como limite de detecção inferior e principalmente menor índice de consumo que alguns dos métodos referenciados, elevada frequência de amostragem, ausência de linhas adicionais no sistema em fluxo e uma alternativa à fase modificada com agente quelante. Um estudo dedicado a estabilidade do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ não foi devidamente determinado, no entanto, considerando que apenas uma minicoluna foi utilizada durante o desenvolvimento e aplicação do método sem perda de capacidade de adsorção, pode-se estimar a reutilização do adsorvente para mais de 200 etapas de pré-concentração.

Análises de amostras reais foram realizadas para avaliar a aplicabilidade do método proposto. A quantidade de cobre encontrada nas amostras foi medida após a etapa de pré-concentração usando o procedimento de padrão externo. Os resultados dos testes de adição e recuperação são mostrados na Tabela 2.4, e confirmam que o adsorvente pode ser aplicado com sucesso na pré-concentração e análise de íons cobre em amostras de água, até mesmo em amostras alcoólicas, sem a necessidade de digestão, tais como etanol. O teor de cobre encontrado nas amostras de etanol combustível está abaixo do nível máximo ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) estabelecido pela Agência Nacional de Produtos de Petróleo (ANP) [23].

A exatidão do método proposto foi verificada através da análise do material de referência certificado NIST 1573 (“Folhas de tomate”). A quantificação foi realizada

em triplicata, e o resultado obtido ($4,21 \pm 0,24 \text{ mg kg}^{-1}$) está em concordância com o valor certificado de $4,70 \pm 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ com um nível de confiança de 95% (teste t de Student). As amostras vegetais foram analisadas ($n = 3$), e as quantidades de cobre encontrados ($\mu\text{g g}^{-1}$) foram: $3,99 \pm 0,23$ para a amostra de alface, $2,16 \pm 0,19$ para o couve e $3,68 \pm 0,14$ para o coentro, respectivamente.

Tabela 2.3: Parâmetros analíticos de sistemas de pré-concentração em fase sólida para Cu (II) usando diferentes adsorventes e técnicas.

Adsorvente	Técnica	Modo	Eluente	Ligante	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	IC (mL)	FP	Aplicação	Ref.
Resina Cromosorb-102/APDC	FAAS	<i>off-line</i>	Acetona	APDC	0,44	2	300	Água e sedimento	[24]
Resina Amberlite XAD-4/APDC e pipDTC	ICP OES	<i>off-line</i>	HNO ₃	APDC e PipDTC	0,40 e 1,00	2,3 e 2,0	230 e 200	Água	[25]
APPS-CA	ICP OES	<i>off-line</i>	HCl	p-Tert-[(dimetilamino)metil]-calix[4]arene	0,33	2	125	Água e sedimento de rio	[26]
Resina Amberlite XAD-2 /fenantrolina	FAAS	<i>off-line</i>	Etanol	1,10-fenantrolina	3,90	10	100	Refrigerante	[27]
Nanotubos de carbono	Espectrofotometria UV-Vis	<i>on-line</i>	HNO ₃	DDTC	1,56		38	Material de referência certificado e Água	[28]
Atapulgita	ICP OES	<i>off-line</i>	HCl	2-hidroxi-1-naftaldeido	0,24	2	150	Rio e água torneira	[29]
SiO ₂ nanométrica	ICP OES	<i>off-line</i>	HCl	p-toluenosulfonilamida	0,19	0,40	250	Material de referência certificado e amostras de alimentos	[30]
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /TiO ₂	FAAS	<i>on-line</i>	HNO ₃	-	0,46	0,26	49,05	Água, etanol, folhas e Material de referência certificado	Este trabalho

FP = fator de pré-concentração; IC = índice de consumo; LD = limite de detecção; APDC = pirrolidina ditiocarbamato de amônio; PipDTC = Piperidina Ditiocarbamato; APPS-CA = p-tert-[(dimetilamino)metil]-1,3-bisglicil-calix[4]arene resina funcionalizado com aminopropilpolisiloxano; DDTC = dietilditiocarbamato.

Tabela 2.4: Resultados da aplicação do método proposto na determinação de Cu(II) em amostras de água.

Amostras	Concentração de cobre adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de cobre encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de torneira	0	$1,63 \pm 0,05$	-
	1,0	$2,76 \pm 0,14$	105
	2,0	$3,47 \pm 0,15$	95
Água mineral	0	$2,82 \pm 0,12$	-
	3,0	$4,91 \pm 0,17$	84
Etanol combustível (Amostra 1)	0	$2,35 \pm 0,11$	-
	3,0	$5,20 \pm 0,36$	97
Etanol combustível (Amostra 2)	0	$2,22 \pm 0,01$	-
	3,0	$5,31 \pm 0,01$	101

* Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão. (n = 3)

4 CONCLUSÕES

No trabalho apresentados neste Capítulo, a dispersão de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na matriz de sílica mostrou-se uma opção de síntese de novos extratores em fase sólida por meio do processo sol-gel, sem a necessidade de uso de agentes complexantes auxiliares. Uma melhoria significativa foi alcançada na detecção de íons cobre por FAAS, devido ao alto fator de pré-concentração (49) e baixo índice de consumo (0,26 mL), obtendo-se limite de detecção comparável a outros sistemas de pré-concentração acoplado ao ICP OES, mas com menor consumo de amostras (13 mL). Além disso, o método proposto foi caracterizado pela sua simplicidade e baixo custo (uma vez que nenhum solvente orgânico foi utilizado no sistema em fluxo), bem como pela seletividade e reduzido tempo de análise. Devido a estas atraentes vantagens e aos estudos de exatidão, o método pode ser utilizado para a determinação de baixas concentrações de cobre em água, vegetais e etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mahan, H. B. **Química: um curso universitário**, 2ª edição, Edgard Blucher Ltda, São Paulo.
- [2] Chris, J. J. **A Química do Elementos do Bloco d e f**, University of Birmingham, Grã-Betanha, Bookman, 2002.
- [3] MATOSO, E; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. Use the sílica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 60, n. 6, p. 1105 – 1111, 2003.
- [4] Angelis, R. C.; **Fisiologia da Nutrição**, 3ª edição, Ed Livraria Nobel S. A., São Paulo, 1986.
- [5] W. Mertz, **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**, v. 1, Cap 10 5a Ed, academic Press, San Diego, 1987.
- [6] **ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Public Health Statement for Copper. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs132.html>. Acesso em: 3 de abril de 2012.
- [7] Escudero, L. A; Cerutti, S.; Olsina, R A; Salonia, J.A.; Gasquez, J. Factorial Design of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. **Journal Hazardous Materials**, v. 183, p. 218-223, 2010.
- [8] Dieter, H. H.; Bayer, T. A.; Multhaup, G. Environmental copper and manganese in the pathophysiology of neurologic diseases (Alzheimer's disease and Manganism). **Acta Hydrochimica Hydrobiologica**, v. 33, p. 72–78, 2005.
- [9] **CONAMA** (National Council for the Environment). Resolution Number 357, March, 17. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 de março de 2012.
- [10] Yebra-Biurruna, M. C.; Carro-Mariño, M. Flow injection flame atomic absorption determination of Cu, Mn and Zn partitioning in seawater by on-line room temperature sonolysis and minicolumn chelating resin methodology. **Talanta**, v. 83, p. 425–430, 2010.

- [11] Liang, P.; Yang, J.; Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 95–99, 2010.
- [12] Chamjangali, M. A.; Bagherian, G.; Mokhlesian, A.; Bahramian, B. Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. **Journal Hazardous Materials**, v. 192, p. 1641– 1649, 2011.
- [13] Ferreira, S. L. C.; Bezerra, M. A.; Santos, W. N. L.; Neto, B. B. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 61, p. 295-303, 2003.
- [14] Citak, D.; Tuzen. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 1399–1404, 2010.
- [15] Bezerra, M. A.; Castro, J. T.; Macedo, R. C.; Silva, D. G. Use of constrained mixture design for optimization of method for determination of zinc and manganese in tea leaves employing slurry sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 670, p. 33-38, 2010.
- [16] Segatelli, M. G.; Santos, V. S.; Presotto, A. B. T.; Yoshida, I. V. P., Tarley, C. R. T. Cadmium Ion-Selective Sorbent Preconcentration Method using Ion Imprinted Poly(ethylene glycoldimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, p. 325-333, 2010.
- [17] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E. ; Oliveira, E. P. ; Villar, L. S.; Escalera, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.
- [18] Barrett, E. P.; Joyner, E.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951
- [19] Wan, G. F.; Dua, A. J.; Zhao, Z.; Jiang, G. Y.; Zhang, D. Q.; Li, R. L.; Dou, T.; Chung, K. H. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Composite-supported bimetallic Pt-Pd catalysts for the hydrodearomatization and hydrodesulfurization of diesel fuel. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 81-85, 2009.

- [20] NETO, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: planejamento e otimização de experimentos**, 2 ed, Campinas, Unicamp, 1996.
- [21] G. L. Long, J. D. Winefordner, Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition, **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712A-724A, 1983.
- [22] Tarley, C. R. T.; Nascimento, F. A.; Midori, F. O.; Corazza, M. Z.; Azevedo, L. F. M.; Segatelli, M. G. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb^{2+} determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 145 -151, 2011.
- [23] **ANP** (Agência Nacional do Petróleo), Brazil. Portaria n° 2 de 16 de janeiro de 2002.
- [24] Saraçoğlu, S.; Elçi, L. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 452, p. 77–83, 2002.
- [25] Ramesh, A.; Mohan, K. R.; Sessaiah, K. Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. **Talanta**, v. 57, p. 243–252, 2002.
- [26] Nie, R.; Chang, X.; He, Q.; Hu, Z.; Li, Z. Preparation of p-tert[(dimethylamino)methyl]-calix[4]arene functionalized aminopropylpolysiloxane resin for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions. **Journal Hazardous Materials**, v. 169, p. 203–209, 2009.
- [27] Casto, M. T. P. O.; Baccan, N. Application of factorial design in optimization of preconcentration procedure for copper determination in soft drink by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 65, p. 1264–126, 2005.
- [28] Lima, G. F.; Souza, P. M. J.; Segatelli, M. G.; Luccas, P. O.; Tarley, C. R. T. **Spectrophotometric Flow-Injection System Using Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Preconcentrator for Copper Monitoring in Water Samples**. In: Environanotechnology, 1rd edn. Elsevier, pp 177-198, 2010.
- [29] Li, Z.; Zhang, L.; Zang, Z.; Chang, X.; Zou, X. Attapulgit modified with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde as selective solid-phase extractant for determination of copper(II) in environmental samples by ICP-OES. **Microchimica Acta**, v. 171, p. 161–168, 2010.

[30] He, Q.; Chang, X.; Huang, X.; Hu, Z. Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with *p*-toluenesulfonylamide immobilized on silica gel and nanometer SiO₂. **Microchimica Acta**, v. 160, p. 147-152, 2

Capítulo 3

SISTEMA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO SEQUENCIAL EM LINHA DE Cr^{3+} e Cr^{6+} HIFENIZADO COM FAAS EMPREGANDO MINICOLUNAS DE SÍLICA QUIMICAMENTE MODIFICADA.

1 INTRODUÇÃO

O Cr^{3+} é um nutriente traço essencial para os seres humanos e desempenha importante papel no metabolismo de lipídios, glicose e proteína. No entanto, Cr^{6+} é altamente tóxico sendo considerado um cancerígeno em potencial. Devido às diferenças de toxicidade entre Cr^{3+} e Cr^{6+} , há um grande interesse na especiação e determinação de espécies de cromo em amostras ambientais e biológicas [1-6]. A espécie trivalente é frequentemente utilizada como suplemento dietético para alguns pacientes com diabetes, e sua absorção é medida pelo monitoramento dos níveis urinários de cromo. Também, por não ser facilmente absorvido no trato intestinal e excretado principalmente na urina, as concentrações urinárias de cromo são utilizadas para avaliação ocupacional [7,8]. Os níveis normais de Cr na urina são menores que $1 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto os níveis em indivíduos expostos ocupacionalmente e pacientes em dietas complementares variam de 20 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ [9-13].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente no Brasil (CONAMA) estabelece o nível máximo de 0,1 mg L^{-1} de Cr^{6+} e 1,0 mg L^{-1} de Cr^{3+} para a descarga de efluentes em corpos aquáticos, já o nível máximo contaminante estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, EUA) para o cromo total na água potável é de 0,1 mg L^{-1} [14,15]. A Organização Mundial da Saúde (OMS) institui valores de referência de 0,05 mg L^{-1} de Cr (VI) [16]. Frente aos fatores mencionados, o desenvolvimento de métodos sensíveis, precisos, rápidos e de fácil operação, que permitam a especiação de cromo a níveis traços é necessário. Alguns métodos de pré-concentração/separação em fase sólida têm sido empregados para remover as interferências da matriz para posterior determinação por meio de técnicas espectroanalíticas (FAAS, GFAAS e ICP OES) melhorando a detectabilidade destas técnicas analíticas.

Zhu e Gu adsorveram seletivamente Cr^{3+} como complexo com 4 - (2-piridilazo) resorcinol em polímero modificado com β -ciclodextrina, eluindo com HCl 1,0 mol L^{-1} [17]. Como os íons Cr^{6+} não formam complexos com 4 - (2-piridilazo) resorcinol, estes são mantidos na fase aquosa da amostra. A determinação de cromo total é realizada por redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} com cloridrato de hidroxilamina em meio ácido (2,0 mol L^{-1} de HCl) e a concentração de Cr^{6+} foi obtida subtraindo-se o valor de Cr^{3+} do cromo total. A técnica analítica usada foi espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

(GFAAS). Kim e colaboradores utilizaram sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com grupos 3-aminopropil, para seletiva retenção de Cr^{6+} sob a forma aniônica a pH 2,0, seguindo de eluição com uma mistura de cloreto de hidroxilamônio 0,1 mol de L^{-1} em ácido clorídrico 1 mol L^{-1} com determinação por GFAAS [18]. A determinação dos íons Cr^{3+} não retidos no adsorvente, foi realizada através das alíquotas retiradas na saída da minicoluna. No trabalho publicado por Hassanien e colaboradores, os íons Cr^{6+} e Cr^{3+} são adsorvidos seletivamente em solução aquosa a pH 2 e 6, respectivamente, utilizando Dualite C20 modificada com hidrazona ativa [19]. Um trabalho semelhante tem sido relatado com alumina ativada para retenção de Cr^{3+} a pH 7,0 e Cr^{6+} a pH 2,0 [20]. Em outro trabalho, a adsorção de Cr (III) é realizada como quelato ditizonatado sobre a resina Chromosorb 108. A redução de Cr^{6+} por H_2SO_4 concentrado e etanol foi utilizada para a determinação de cromo total [21].

Estes métodos tem algumas limitações inevitáveis, pois requerem, para fins de especiação química, alterações no pH da amostra ou tratamentos químicos como meio para determinar a quantidade total de cromo. O emprego de minicolunas duplas pode ser útil para resolver estes inconvenientes. Maltez e Carasek empregaram sílica gel modificada com fosfato de zircônio ($\text{SiO}_2\text{-ZRP}$) e sílica gel modificada com óxido de zircônio (Zr-SiO_2), para adsorção sequencial de Cr^{3+} e Cr^{6+} , respectivamente, em diferentes valores de pH [22]. Inui et al. determinaram Cr^{3+} e Cr^{6+} , em amostras de água através de extração sequencial em discos contendo resinas catiônicas a base de iminodiacetato e discos de extração iminodiacetato aniônico, a pH 3 e 10, respectivamente [23]. Nestes trabalhos, procedimentos de pré-tratamentos da amostra envolvendo reações de oxido-redução não são necessários, contudo, um ajuste do pH do efluente do primeiro adsorvente deve ser feito, o que implica em uma etapa a mais no procedimento, além de promover possíveis contaminação da amostra. Em outros casos, é possível utilizar minicolunas duplas para especiação cromo sem ajuste de pH da amostra, mas ainda requerem a adoção de agente redutor no sistema de pré-concentração [24,25].

Portanto, é desejável o desenvolvimento de métodos de pré-concentração sequencial para especiação química com o mínimo tratamento da amostra utilizando duas colunas, embora tal estratégia tenha sido pouco explorada. Furusho et al. determinaram Cr^{3+} e Cr^{6+} por ICP OES após a retenção sequencial sobre uma resina comercial (ME-03) e de quitosano com etilenoglicoldiglicidiléter quimicamente modificado com ácido 4-hidroxiftálico (TCRs-HPA resina) a pH 3,5 [26]. Zou et al. utilizaram um biossorvente

(*Chlorella vulgaris*) e resina 717 de troca iônica, onde o Cr^{3+} e Cr^{6+} foram retidos seletivamente a pH 6,0 [27]. De acordo com o exposto, este trabalho concentrou-se na síntese de dois materiais adsorventes baseados na modificação química da matriz sílica com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e [3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxissilano (AAPTMS), os quais são capazes de reter seletivamente Cr^{3+} e Cr^{6+} , respectivamente, em um único pH da amostra. A sílica gel foi escolhida como suporte para modificação química, devido às suas características vantajosas anteriormente descritas na revisão bibliográfica. Finalmente, considerando a natureza do sistema desenvolvido para pré-concentração em linha de Cr^{3+} e Cr^{6+} hifenizado ao FAAS, em que o sinal analítico de ambas as espécies são obtidos sequencialmente, também foram exploradas ferramentas quimiométricas [28,29], com base em planejamento fatorial e otimização com múltiplas respostas na otimização do sistema em fluxo FIA-FAAS.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Nas medições de absorbância, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama Shimadzu (Tóquio, Japão) modelo AA-6601 equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo. Os valores de pH foram controlados com auxílio de um pHmetro digital móvel Metrohm 827 (Herisau, Suíça). Uma bomba peristáltica Ismatec modelo IPC-08 (Glattbrugg, Switzerland) foi usada na propulsão dos fluidos no procedimento de especiação/pré-concentração. Para condução das soluções reagentes e amostra foram utilizados tubos de Tygon® e polietileno (0,8 mm id) para as conexões. Minicolumnas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ foram preparadas no laboratório e usadas nos experimentos. Um injetor comutador *home-made* Teflon® (PTFE, politetrafluoretileno) foi utilizado para alternar entre as etapas de pré-concentração e eluição.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e os espectroscópios de energia dispersiva (EDS) foram obtidos por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM 300 (Tóquio, Jeol). Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro Shimadzu FTIR-8300 (Tóquio, Japão). A área superficial específica (S_o) do óxido misto foi realizada em um equipamento Quantachrome Modelo Nova 1200e (Boynton Beach, Florida, EUA) e determinada por método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller). As medidas de tamanho médio de poros e volume médio de poros foram obtidas pelo método BJH.

As medidas de tamanho médio de poros e volume médio de poros foram obtidas pelo método BJH. O teor de Al_2O_3 e TiO_2 presente na amostra foi determinado através da análise de fluorescência de raios-X (EDFRX), utilizando um equipamento da Shimadzu (Tóquio, Japão) modelo EDX 800 HS. A difração de raios-X (DRX) do material em forma de pó foi realizada empregando um Rigaku Ultima IV (Woodlands, Texas, EUA). O pH das amostras foi medido em um pHmetro digital móvel Metrohm 826 (Herisau, Suíça).

2.2 Condições experimentais e procedimentos

O espectrômetro de Absorção Atômica em Chama chama foi operado a uma vazão de $2,9 \text{ L min}^{-1}$ de acetileno e $10,0 \text{ L min}^{-1}$ de ar. A corrente da lâmpada de cátodo ôco foi de 8,0 mA e o comprimento de onda utilizado foi de 357,8 nm. As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas a uma voltagem de aceleração 30,0 kV. Para as análises de MEV é necessário a montagem da amostra no suporte porta-amostras do microscópio, buscando a melhor orientação em relação ao feixe de varrefura e o coletor de elétrons secundários, neste caso o adesivo utilizado na fixação foi uma fita dupla face de carbono. Porém, a amostra e fita adesivas usadas na montagem são isolantes elétricos e ficam carregadas negativamente durante a varredura do feixe eletrônico e por isso podem gerar um potencial elétrico localizado que deflete a sonda e produz brilho e astigmatismo.

O revestimento da amostra para as análises de MEV visa torná-las bons condutores térmicos e elétricos. Nesta análise, aplicou-se uma camada condutora de ouro depositada em alto vácuo, para garantir que a camada de ouro fosse espessa o bastante para uma produção de elétrons secundários, os quais serão usados na formação da imagem, e suficientemente fina para não interferir na resolução da imagem, revestiu-se a amostra com uma camada de ouro de 30 nm de espessura.

O Microscópio Eletrônico de Varredura citado anteriormente, em conjunto com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizado também para análise semiquantitativa quanto a porcentagem do Al e Ti presentes no material. Na análise de EDS o mesmo procedimento anterior de preparo de amostra foi realizado, mas sem a etapa de revestimento com ouro. Na técnica de EDS o feixe de elétrons ao incidir sobre a amostra excita os elétrons externos mudando de níveis energéticos, e ao retornarem para a posição inicial libeream energia emitida um comprimento de onda no espectro de raio-x. Assim a energia (raio-x) associada a esse elétron é medida no detector (EDS) instalado na câmara de vácuo do MEV. Devido as diferentes energias é possível no ponto de incidência do feixe determinar quais os elementos presentes na amostra analisada.

Os espectros de infravermelho (faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) foram realizados operando em modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} em pastilha de KBr (1% por peso). A difracção de raios-X do material em forma de pó foi realizada à temperatura ambiente, com radiação CuK_{α} ($1,5418 \text{ \AA}$), aceleração voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Padrões de difracção foram recolhidos na faixa de $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ com uma etapa de $0,1^{\circ}$

e um tempo de contagem de 1s. As análises de área superficial específica foram realizadas mediante a anterior ativação das amostras a 300 ° C sob vácuo durante 2 h.

2.3 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). As vidrarias de laboratório aqui utilizadas foram mantidas por 24 h em solução de HNO_3 10% (v/v) e posteriormente lavadas com água deionizada, a fim de evitar qualquer contaminação por metais. As soluções padrão de Cr^{3+} e Cr^{6+} 1000,0 mg L^{-1} foram devidamente preparadas por dissolução de, respectivamente, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, Darmstadt, Germany) em meio ácido (HCl 5% v/v). Soluções de ácido clorídrico e nítrico foram preparadas por diluição adequada dos reagentes concentrados Merck (Darmstadt, Alemanha). As soluções de elementos interferentes foram preparadas a partir de soluções estoques ou de seus sais (todos de grau analítico). Soluções trabalho e soluções teste foram preparadas diariamente por diluição de suas respectivas soluções estoque. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas em refrigerador a 4 °C. O pH da solução foi ajustado utilizando ácido nítrico para pH 1, acetato de sódio/ácido acético para pH 3-5 e fosfato para pH 7-8. Tetraetilortossilicato (TEOS, 98%), butóxido de titânio (97%), isopropóxido de alumínio (98%) e ácido trifluoroacético foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha), e etanol (PA) a partir da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

2.4 Síntese de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e funcionalização da sílica com with AAPTMS

2.4.1. Síntese de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

O procedimento de síntese do adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ já foi anteriormente descrito na seção 2.3 do Capítulo 2.

2.4.2. Funcionalização de sílica gel com AAPTMS

Para funcionalização de sílica gel com AAPTMS, inicialmente, cerca de 50 g de sílica gel micrométrica (80-120 mesh de tamanho), foi seca a uma temperatura de 130° C durante a noite, e 150° C por 6 horas a vácuo. Esta etapa de ativação da matriz promove a remoção de moléculas de água adsorvidas fisicamente ou ligadas por meio de ligações de hidrogênio e, é de fundamental importância para que os grupos silanol da superfície da sílica fiquem acessíveis ao (3,2-aminoetilamino)propil trimetoxissilano (AAPTMS). O procedimento de imobilização do AAPTMS na superfície da sílica foi realizado de acordo com o procedimento descrito por Iamamoto e colaboradores [30], mas com algumas modificações. Reagiu-se 30 mL de (3,2 aminoetilamino) propiltrimetoxissilano com 50 g de sílica micrométrica ativada, utilizando 100 mL de tolueno como solvente. A reação foi mantida a 100° C sob agitação constante, em atmosfera de N_2 durante 24 horas. Posteriormente, a sílica funcionalizada foi filtrada e lavada com tolueno e etanol. O material resultante foi lavado em extrator Soxhlet, durante 6 h com etanol. Finalmente, o sólido ($\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$) foi seco a 60° C sob vácuo (cerca de 10^{-3} mmHg) e durante aproximadamente 4h à temperatura ambiente.

2.5 Preparo das amostras

2.5.1 Solução Parenteral e Saliva.

As amostras de soluções parenterais foram obtidas em um Hospital na cidade de Londrina (Paraná, Brasil). Glicose 5% (dextrose anidra, água para injeção), água para injeção, solução fisiológica (NaCl 0,9%). Saliva artificial. Imediatamente antes da análises, as amostras foram tamponadas a pH 5 com solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹.

2.5.2 Amostras de água.

As amostras de águas de torneira coletadas no Campus da Universidade Estadual de Londrina (Paraná, Brasil) e água mineral (duas marcas diferentes) compradas em supermercados na mesma cidade, foram tamponadas a pH 5 com solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹ e analisadas em seguida. Amostras de água de lago (coletada no Lago Igapó na cidade de Londrina/PR) foram, filtradas sob vácuo, usando uma membrana de acetato celulose 0,45 µm, tamponadas a pH 5 com solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹ e analisadas. As amostras de água de rio obtidas na cidade de São José do Rio Preto, São Paulo, foram tamponadas a pH 5 com solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹ e imediatamente analisadas.

2.6 Preparo das minicolunas e sistema de especiação sequencial em linha de Cr³⁺ e Cr⁶⁺ usando duas fases sólidas

As minicolunas de SiO₂/Al₂O₃/TiO₂ e SiO₂/AAPTMS utilizadas no sistema de especiação/pré-concentração de Cr³⁺/Cr⁶⁺ foram confeccionadas em laboratório utilizando

parte de uma seringa de insulina empacotada com 200,0 mg do adsorvente, sendo colocado um pequeno pedaço de tecido de algodão em cada extremidade da minicoluna, em seguida, um pedaço de tubo de tygon foi inserido nas extremidades das minicolunas cilíndricas. A presença do tecido nas extremidades é fundamental para manter o adsorvente dentro da minicoluna quando esta é inserida na linha de fluxo. Ao final foram obtidas duas minicolunas, $C_1 = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (1,0 x 0,5 cm d.i.) e $C_2 = \text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ (1,5 x 0,5 cm d.i.). As minicolunas foram conectadas no local das alças de amostragem do injetor comutador, mantendo-se todas as conexões da minicoluna e do sistema em linha tão curta quanto possível, para minimizar o volume morto

O sistema proposto para especiação/pré-concentração sequencial e em linha de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ com determinação por FAAS foi realizado segundo o diagrama experimental representado na Figura 3.1 A etapa 1 corresponde a pré-concentração de Cr^{3+} e eluição de Cr^{6+} e ocorre quando 20 mL de solução de amostra (pH 5,0; tampão acetato 0,05 mol L⁻¹) contendo Cr^{3+} e Cr^{6+} percola a minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (C_1), a uma vazão de 7 mL min⁻¹, onde Cr^{3+} é adsorvido. Simultaneamente, uma solução de HCl (eluente) passa pela minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ extraíndo os íons Cr^{6+} anteriormente pré-concentrados. Em seguida, o injetor comutador é alternado para a posição 2, e o Cr (III) retido na minicoluna C_1 é eluído em linha com HCl 3,5 mol L⁻¹ para subsequente determinação. Ao mesmo tempo, 20 mL de solução de amostra (pH 5,0; tampão acetato 0,05 mol L⁻¹) contendo Cr^{3+} e Cr^{6+} passa agora através da minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ (C_2), a uma vazão de 7 mL min⁻¹, retendo as espécies de Cr^{6+} . Assim, o procedimento acima, viabiliza a determinação em linha e sequencial das espécies inorgânicas de Cr^{3+} e Cr^{6+} .

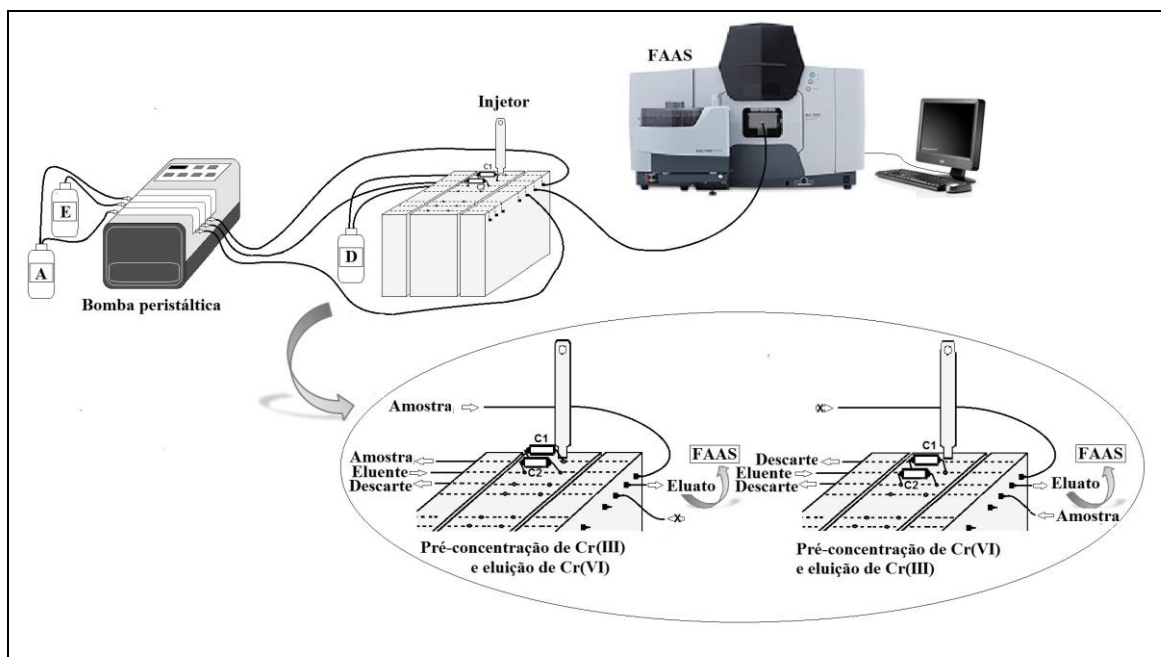


Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema em fluxo para pré-concentração e especiação sequencial de Cr^{3+} e Cr^{6+} usando duas fases sólidas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Amino}$, respectivamente. C₁, minicoluna empacotada com 200 mg de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; C₂, minicoluna empacotada com 200 mg de $\text{SiO}_2/\text{Amino}$; D, descarte; A, amostra contendo Cr^{3+} e Cr^{6+} , 7 mL min^{-1} ; E, eluente ($\text{HCl } 2,5 \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL min^{-1}).

2.7 Estratégia de otimização do sistema proposto

Com intuito de obter o melhor desempenho analítico do sistema proposto para pré-concentração/especiação de Cr^{3+} e Cr^{6+} , e mantendo um compromisso de se obter a melhor condição experimental tanto para Cr^{3+} quanto para Cr^{6+} , optou-se pela otimização simultânea das respostas analíticas. Assim, a otimização foi realizada empregando planejamento fatorial 2^4 e, considerando que neste sistema duas respostas são obtidas sequencialmente (absorbância de Cr^{3+} e Cr^{6+}), foi também aplicada a abordagem desenvolvida por Derringer e Suich [28], que propõe a aplicação das funções de desejabilidade na otimização de experimentos multiresposta. A Tabela 3.1 apresenta os níveis inferior e superior estabelecido para cada fator estudado. Cabe lembrar que a escolha destes foi realizada com base em revisão bibliográfica e no conhecimento prévio sobre o sistema. Todos os dados foram processados usando o programa STATISTICA (StatSoft, Tulsa, EUA). A resposta analítica foi tomada como altura de pico (absorbância máxima).

Tabela 3.1: Níveis dos fatores pertinentes ao estudo usando planejamento fatorial 2^4 .

Fatores	Levels	
	Inferior (-)	Superior (+)
Concentração de tampão (CT) (mol L^{-1})	0,01	0,10
Concentração de eluente (CE) (mol L^{-1})	0,8	2,5
Vazão de pré-concentração (VP) (mL min^{-1})	3,5	7,0
Tipo de eluente (TE)	HCl	HNO_3

2.8 Análise multivariada de possíveis interferentes

Uma vez que as amostras reais normalmente apresentam uma variedade de íons em sua composição, optou-se por avaliar o efeito de grupos de possíveis interferentes de maneira simultânea, numa tentativa de simular de maneira mais fiel os sistemas reais. Para tal fim, foi também utilizada a análise multivariada baseada em planejamentos fatoriais completos e incompletos, onde as variáveis correspondem a cada um dos íons concomitantes. Para facilitar a aplicação das matrizes de planejamento os concomitantes foram divididos em quatro classes a saber: metais tóxicos (Al^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+}), macronutrientes (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+}), micronutrientes (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) e ânions (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^{-} , AsO_4^{3-} e SeO_4^{2-}). Os níveis das espécies potencialmente interferentes são apresentados na Tabela 3.2 e foram baseados nos valores de concentração em que estes íons são frequentemente encontrados em algumas amostras utilizadas neste trabalho e também nos níveis estabelecidos pelo CONAMA [15].

Tabela 3.2: Espécies potencialmente interferentes e seus níveis usados no planejamento fatorial.

Concentração de metais tóxicos potencialmente interferentes (µg L ⁻¹)						
Níveis	Al ³⁺	Ba ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	
-1	54	12.2	12	33	86	
1	650	250	500	125	200	
Concentração de macronutrientes potencialmente interferentes (µg L ⁻¹)						
Níveis	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ¹⁺			
-1	6200	1600	680			
1	175000	450000	125000			
Concentração de micronutrientes potencialmente interferentes (µg L ⁻¹)						
Níveis	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	
-1	181	100	33.7	67	93	
1	1000	5000	200	300	350	
Concentração de ânions potencialmente interferentes (µg L ⁻¹)						
Níveis	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻
-1	1300	100	100	4400	68	46
1	150000	1000	1000	150000	480	460

Inicialmente, sob condições otimizadas, foram aplicados planejamentos fatoriais completos e fracionários para cada espécie de cromo, a fim de averiguar os concomitantes que realmente interferem na pré-concentração/especiação em linha de Cr^{3+} e Cr^{6+} . As matrizes de planejamento utilizadas foram: 2^{5-1} , para metais tóxicos; 2^3 , macronutrientes; 2^{5-1} , micronutrientes; 2^{6-2} para ânions. As variáveis foram estudadas em dois níveis totalizando sete matrizes de planejamento, onde cada experimento correspondeu a uma solução contendo todos os interferentes do estudo em diferentes concentrações de acordo com a matriz de planejamento. A resposta para o experimento foi a percentagem de interferência comparando a solução contendo apenas o analito de interesse, com uma

solução contendo os íons concomitantes. Ao fim dos experimentos, calculou-se os efeitos e contrastes para a construção de gráficos de probabilidade para cada planejamento.

2.9 Avaliação da capacidade adsorção sob condições dinâmicas (curva de *breakthrough*)

A capacidade de adsorção dinâmica das minicolunas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ foi determinada a partir de experimentos de curva de *breakthrough* [31]. Para tanto, foi utilizado o sistema de pré-concentração em fluxo, sob condições otimizadas. Assim, alíquotas contínuas de 5,0 mL de uma solução de Cr^{3+} 2 mg L⁻¹ (pH 5, tampão acetato/ácido acético) foram percoladas através da minicoluna contendo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a uma vazão de 7 mL min⁻¹. Estas alíquotas foram então recolhidas e a quantidade de Cr^{3+} foi determinada por FAAS. O mesmo procedimento foi efetuado para a espécie de Cr^{6+} , porém, percolando a solução através da minicoluna de $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos adsorventes

O adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foi caracterizado e os resultados foram apresentados e devidamente discutidos na seção 3.1 do Capítulo 2. Já os resultados referentes à caracterização do $\text{SiO}_2/\text{AAPtMS}$ serão apresentados e discutidos a seguir.

3.1.1 Caracterização do $\text{SiO}_2/\text{AAPtMS}$

Como pode ser visto na Figura 3.2, a morfologia de várias partículas do material adsorvente $\text{SiO}_2/\text{AAPtMS}$ foi caracterizado por uma superfície plana, com estrutura áspera e que não apresenta uma uniformidade de tamanhos e formas. Também foi notado que o material apresentou excelente resistência química e mecânica, além de não apresentar problemas associados a inchamento. A análise pelo método BET mostrou que o material $\text{SiO}_2/\text{AAPtMS}$ possui uma área de superficial de $344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, estes valores refletem uma boa acessibilidade aos sítios ativos, característica fundamental em processos adsorptivos.

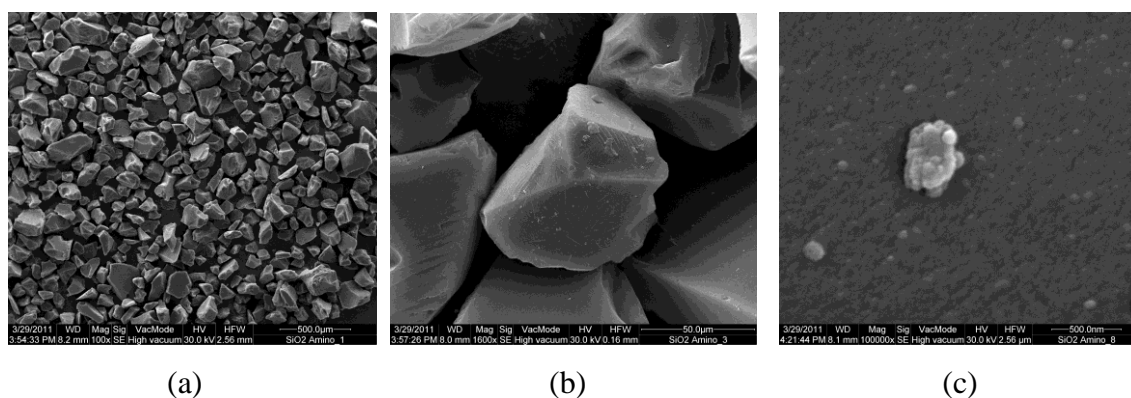


Figura 3.2: Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do $\text{SiO}_2/\text{AAPtMS}$: (a) Magnitude, 100; (b) Magnitude, 1600; Magnitude, 100000 .

O espectro de infravermelho (Figura 3.3) do material $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ é bastante semelhante ao da sílica, porém com bandas de absorção mais amplas. A banda larga e forte, em torno de 3420 e 3448 cm^{-1} pode ser devido ao alongamento OH [32]. A banda de absorção em cerca de 770 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo Si-O-Si e 1637 cm^{-1} a deformação de hidroxilas e água molecularmente adsorvida [32-35]. O espectro de absorção no infravermelho do material $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ mostrou bandas características de grupos amino. A banda a 1580 cm^{-1} representa o ângulo de vibração no plano da amina primária do grupo NH [36].

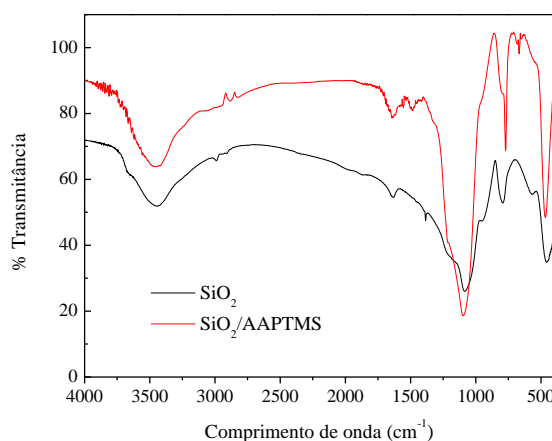


Figura 3.3: Espectros de infravermelho da SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.

3.2 Estudo da influência do pH

A capacidade de troca iônica dos adsorventes é fortemente influenciada pelos valores de pH da solução, no presente estudo o valor de pH desempenha um papel essencial pois determina a especiação dos metais a serem adsorvidos, e consequentemente o comportamento de adsorção de Cr^{3+} e Cr^{6+} em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$. Em baixos valores de pH, há grande concentração de H^+ , o que aumenta a competição pelos sítios de troca no adsorvente, dificultando a retenção dos cátions metálicos. Contudo, elevados valores de pH caracterizam-se pela baixa concentração de íons H^+ em solução, o que diminui a competição destes com os cátions do metal. A melhor adsorção tende a ocorrer em valores de pH onde há uma menor protonação dos sítios de troca do adsorvente.

Em função da estabilidade as espécies de cromo normalmente encontradas no ambiente estão nos estados de oxidação III e VI. O Cr(III) é o mais estável e requer considerável energia para ser oxidado a Cr(VI), deste modo nos sistemas naturais poucos são os oxidantes capazes de oxidá-lo. Assim, as espécies de cromo encontradas no ambiente são diretamente dependentes dos processos como reações de hidrólise, complexação, redox e adsorção. Em sistemas que não possuem agentes complexantes além da H_2O e OH^- , o Cr(III) pode ser encontrado como hexaaquacromo(III) e seus produtos de hidrólise. Quando na forma de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ tem um ácido forte e suas formas desprotonadas $[Cr(OH)]^{2+}$, $[Cr(OH)_2]^+$ e $[Cr(OH)_3]$ predominam em pH 4-10. O $[Cr(OH)_3]$ é anfótero transformando em $[Cr(OH)_4]^-$ em valores de pH mais altos.

As formas e proporções das espécies de Cr(VI) são dependentes do pH e da concentração total de Cr(VI), podendo este sofrer hidrólise em água, produzindo espécies neutras ou aniônicas. Em valores de pH: acima de 7, tem-se a formação de CrO_4^{2-} ; entre 1 a 6 tem-se um equilíbrio entre $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$; em pH ácido o Cr(VI) as formas protonadas H_2CrO_4 e $H_2CrO_4^-$ tendem a predominar; em valores de pH menor que 1 a espécie presente é H_2CrO_4 . Devido aos valores de pH de águas naturais normalmente as formas de cromo hexavalentes presentes são CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, os quais são solúveis e móveis no ambiente, sendo que a partir de pH neutro a espécie CrO_4^{2-} é predominante, o que facilita a sorção de Cr(VI) em materiais carregados positivamente, porém os oxinios de Cr(VI) podem ser reduzidos a Cr(III). A Figura 3.4 descreve os equilíbrios entre as espécies iônicas de Cr(III) [40].

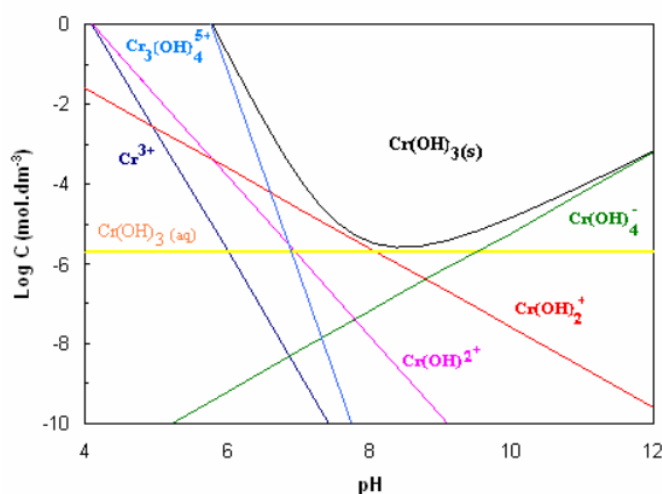


Figura 3.4: Diagrama de Especiação do íon Cromo (III) a 25°C, e força iônica $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Fonte: Stumm et al., 1996 [41].

Deste modo visando avaliar a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) nos diferentes adsorventes, uma alíquota de 20 mL de solução de Cr^{3+} e Cr^{6+} , na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, preparada separadamente, foi submetida à pré-concentração nas duas minicolunas variando o pH de 1,0 a 9,0. Como pode ser observado na Figura 3.5 (a), elevados valores de absorbância foram obtidos para Cr^{3+} após adsorção em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ no intervalo de pH de 3,0-7,0, enquanto reduzida adsorção de Cr^{6+} foi verificada. Por outro lado, dentro de igual faixa de pH (3,0-7,0), Cr^{3+} não é adsorvido em $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$, enquanto a adsorção de Cr^{6+} é consideravelmente maior com o aumento do pH da amostra (Figura 3.5 b). Deste modo, nota-se que em pH 5,0, Cr(III) pode ser seletivamente adsorvido sobre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e Cr^{6+} em $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.

A retenção de Cr (III) em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pode ser explicada pela interação eletrostática com átomos de oxigênio presentes em Si-O-Al-OH e Si-O-Ti-OH enxertados na matriz de sílica. O decréscimo de sinal em valores menores de pH é justificado pela protonação dos átomos de oxigênio. Para valores maiores de pH, ocorre maior adsorção de Cr^{3+} especialmente em pH 7,0, devido o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ adquirir carga negativa e, como consequência, uma efetiva retenção de Cr^{3+} . A diminuição do sinal analítico acima de pH 7,0 se deve provavelmente à formação de espécies $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{3-}$, que não são adsorvidas. A espécie Cr^{6+} , por outro lado, pode existir como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e H_2CrO_4 , justificando assim sua baixa adsorção sobre o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Por outro lado, Cr^{6+} é eficientemente adsorvido em $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$, tendo em vista que o grupamento amino, o qual possui propriedades de base fraca, apresenta carga positiva capaz de reter espécies aniônicas, mas não espécies catiônicas.

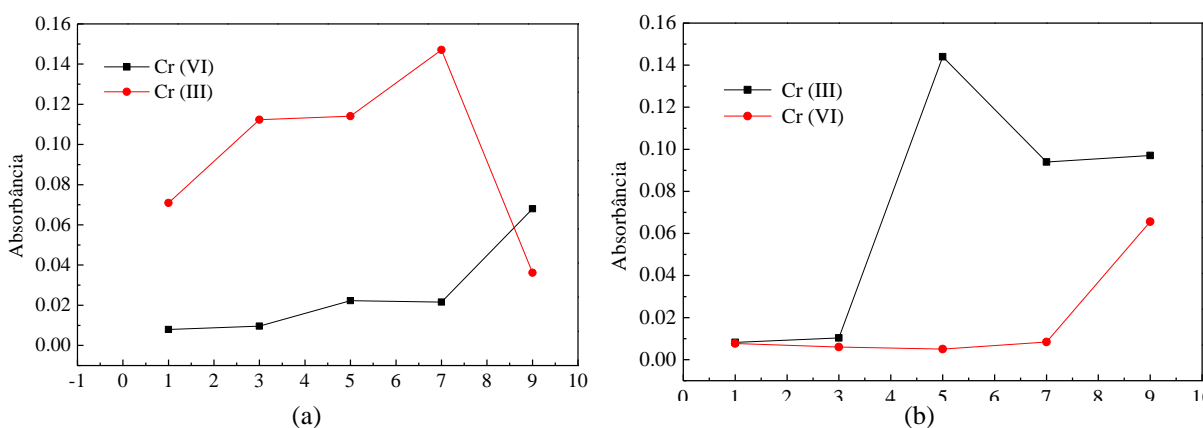


Figura 3.5: Efeito do pH da amostra na absorbância de Cr^{3+} e Cr^{6+} $100 \mu\text{g L}^{-1}$ usando minicoluna de: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (b) $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$.

3.3 Otimização multivariada do sistema de especiação sequencial em linha

A Tabela 3.3 apresenta a matriz de planejamento fatorial 2^4 e os resultados obtidos para desejabilidades individuais para Cr^{3+} e Cr^{6+} bem como os perfis de desejabilidade global são apresentados na Figura 3.6 [28,38]. Analisando-se os perfis de desejabilidade global é possível notar que os fatores concentração do eluente (CE), tipo de eluente (TE) e concentração do tampão (CT) exercem papel importante no sistema, uma vez que estão bastante inclinadas. Esta observação foi confirmada a partir da análise de variância (ANOVA) representada por meio do gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ao nível de 95% de confiança (Figura 3.7). Quanto maior a concentração do tampão, menor é a a resposta (desejabilidade global), provavelmente devido à força iônica elevada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) que faz com que a retenção de Cr^{3+} e Cr^{6+} na superfície do material seja dificultada. Portanto, a concentração do tampão acetato/ácido acético escolhida foi $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

A concentração elevada do eluente ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) aumenta a desejabilidade global, demonstrando boa eficiência, sem quaisquer efeito de memória, tanto para dessorção de Cr^{3+} como Cr^{6+} a partir de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$, respectivamente. O tipo de eluente (HCl ou HNO_3) também foi investigado, sendo observado um decréscimo significativo na resposta analítica quando HCl foi trocado pelo HNO_3 . Assim, HCl a $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhido como eluente do sistema de pré-concentração. A Figura 3.7 também revela que a vazão de amostragem não tem nenhum efeito significativo sobre o sistema de pré-concentração, sendo um indicativo da rápida cinética de adsorção de Cr (III) e Cr (VI) em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$, respectivamente. Portanto, fixando a vazão de pré-concentração em $7,0 \text{ mL min}^{-1}$ e pré-concentrando $20,0 \text{ mL}$ de amostra, obtém-se frequência de amostragem de 21 h^{-1} . A fim de confirmar se os maiores sinais analíticos seriam obtidos na condição escolhida, três experimentos foram realizados e as absorvâncias obtidas foram [Cr^{3+} 0,1180 / 0,1125 / 0,1150; Cr^{6+} 0,2010/ 0,2035/ 0,2015].

Tabela 3.3: Matriz e resultados do planejamento fatorial fatorial 2⁴.

Exp,	CT	CE	VP	TE	Absorbância		Desejabilidade Global
					Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	
1(9°)	- (0,01)	- (0,8)	- (3,5)	- (HCl)	0,1142	0,0916	0,5241
2(16°)	+ (0,10)	- (0,8)	- (3,5)	- (HCl)	0,0991	0,0634	0,2756
3(11°)	- (0,01)	+ (2,5)	- (3,5)	- (HCl)	0,1200	0,1734	0,8907
4(15°)	+ (0,10)	+ (2,5)	- (3,5)	- (HCl)	0,1155	0,1895	0,8871
5 (4°)	- (0,01)	- (0,8)	+ (7,5)	- (HCl)	0,0825	0,1035	0,1618
6(5°)	+ (0,10)	- (0,8)	+ (7,5)	- (HCl)	0,0935	0,0573	0,2047
7(1°)	- (0,01)	+ (2,5)	+ (7,5)	- (HCl)	0,1190	0,2050	0,9754
8(6°)	+ (0,10)	+ (2,5)	+ (7,5)	- (HCl)	0,1164	0,1884	0,8950
9(10°)	- (0,01)	- (0,8)	- (3,5)	+ (HNO ₃)	0,1033	0,0712	0,3447
10(14°)	+ (0,10)	- (0,8)	- (3,5)	+ (HNO ₃)	0,0996	0,0360	4,4 x 10 ⁻⁹
11(12°)	- (0,01)	+ (2,5)	- (3,5)	+ (HNO ₃)	0,1130	0,0922	0,5177
12(13°)	+ (0,10)	+ (2,5)	- (3,5)	+ (HNO ₃)	0,0928	0,0620	0,2203
13 (2°)	- (0,01)	- (0,8)	+ (7,5)	+ (HNO ₃)	0,1000	0,0670	0,2999
14(7°)	+ (0,10)	- (0,8)	+ (7,5)	+ (HNO ₃)	0,0798	0,0372	1,5 x 10 ⁻⁹
15(3°)	- (0,01)	+ (2,5)	+ (7,5)	+ (HNO ₃)	0,1210	0,1038	0,6334
16(8°)	+ (0,10)	+ (2,5)	+ (7,5)	+ (HNO ₃)	0,0839	0,0585	0,1151

* Valores entre parenteses expressam os valores reais dos níveis dos fatores estudados. Os experimentos foram randomizados. Cr³⁺ e Cr⁶⁺ 100 µg L⁻¹, 200 mg de massa de adsorvente, tampão ácido acético/acetato de sódio, volume de pré-concentração de 20 mL, vazão de eluição 2,5 mL min⁻¹ e pH 5.

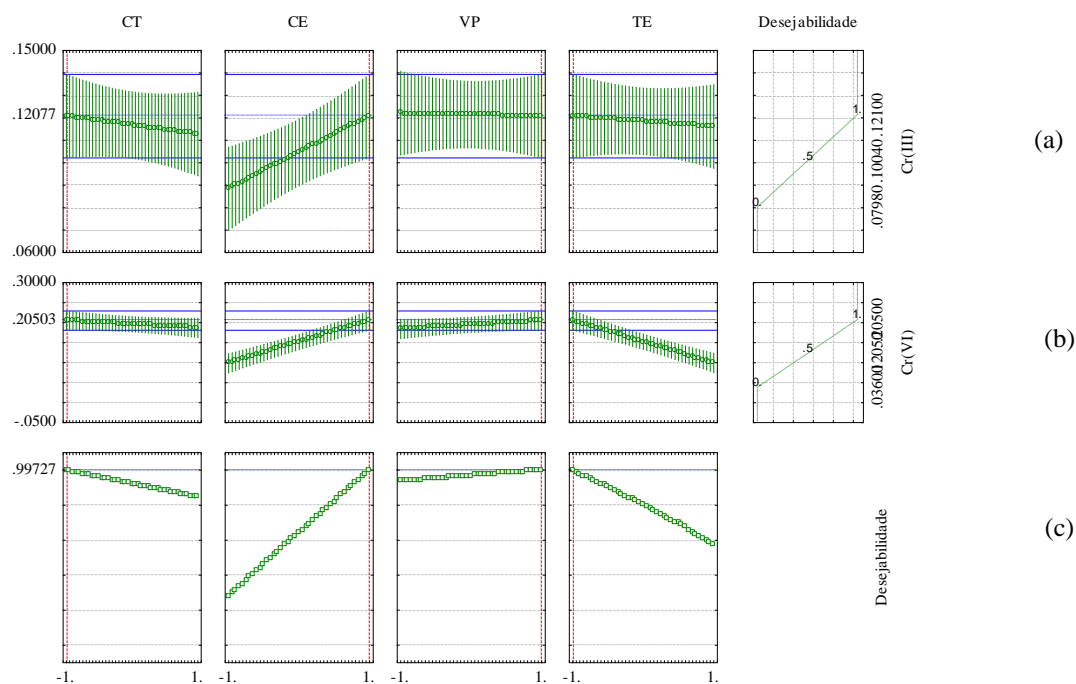


Figura 3.6: Gráfico de função de desejabilidade para simultânea otimização dos sinais analíticos para as espécies de Cr^{3+} e Cr^{6+} .

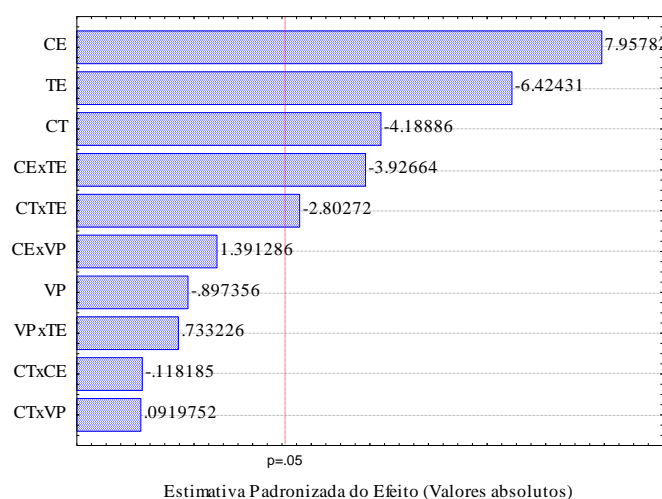


Figura 3.7: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de pré-concentração usando desejabilidade global como resposta analítica. CE, concentração de eluente; TE, tipo de eluente; CT, concentração de tampão e VP vazão de pré-concentração. 95% confiança.

3.4 Análise multivariada de possíveis interferentes

Inicialmente, foi testada a interferência do contra íon nitrato para ambas as espécies de crômio, os resultados mostraram que não há interferência significativa deste ânion no sistema proposto. A Figura 3.8 apresenta os gráficos de probabilidade acumulada para as 4 classes de concomitantes. A interpretação dos gráficos revela que todos aqueles efeitos e contrastes de cada espécie interferente e interações que estão próximos de zero não são significativos. Assim sendo, apenas uma interferência estatisticamente significativa é observada na coexistência dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} e ânions nas concentrações elevadas. Estes resultados foram confirmados comparando os valores dos efeitos com o erro padrão do experimento ($Efeito > t_{n-1}.s(efeito)$) com 95% de confiança. As porcentagens de interferência para o Cr^{3+} variaram de: metais tóxicos (- 9,54 a 4,51 %), macronutrientes (-5,39 a 9,51 %), micronutrientes (-7,0 a 9,7 %) e ânions (15,3-18,5 %), Para Cr^{6+} foram: metais tóxicos (-3,42 a 3,78 %), macronutrientes (-0,92 - 4,02%), micronutrientes (-7,21 a 6,72 %) e ânions (-15,2 a 7,2 %). Como observado, os percentuais de interferência variaram de -15,2 a 18,5%, e são consideradas muito próximos aos 10% toleráveis, valor este comumente utilizado para efeito de interferente. Além disso, as concentrações elevadas que promoveram maior interferência não são normalmente encontradas em amostras reais.

A baixa interferência observada para o sistema de pré-concentração/especificação de cromo pode ser explicada pela teoria de Pearson, já mencionada no Capítulo 1, mas também deve-se considerar a contribuição da elevada área superficial do adsorvente e quantidade de sítios disponíveis para ligação, além da seletiva técnica de absorção atômica em chama usada na detecção.

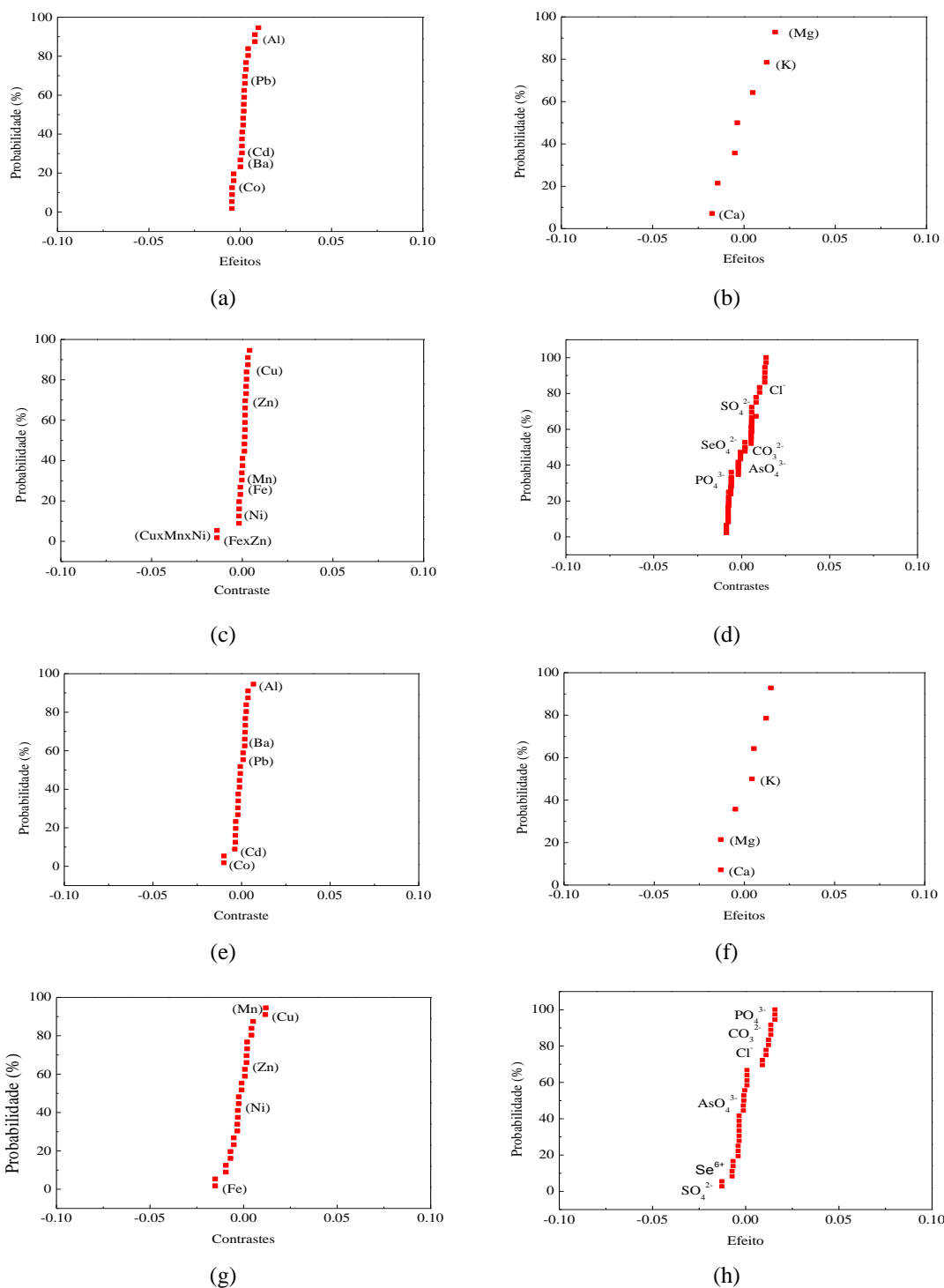


Figura 3.8: Gráfico de probabilidade dos resultados obtidos com a aplicação das matrizes experimentais no estudo de interferentes para Cr^{3+} : (a) Fatorial fracionário 2^{5-1} , metais tóxicos; (b) Fatorial completo 2^3 , macronutrientes e (c) fatorial fracionário 2^{5-1} , micronutrientes; (d) Fatorial Fracionário 2^{6-2} , cátions e para Cr^{6+} . (e) Fatorial fracionário 2^{5-1} , metais tóxicos; (f) Fatorial completo 2^3 , macronutrientes; (g) Fatorial fracionário 2^{5-1} , micronutrientes e (h) Fatorial fracionário 2^{6-2} , (i) Fatorial Fracionário 2^{6-2} , cátions.

3.5 Estudo da capacidade exaustiva

Após determinar a concentração de Cr^{3+} e Cr^{6+} em cada alíquota de efluente, calculou-se com base na equação 3.1 a quantidade de cada espécie retida em seu respectivo adsorvente.

$$Q = \frac{(C_o - C) * V}{m} \quad (3.1)$$

onde Q é a massa de Cr^{3+} e Cr^{6+} (dependendo da situação), adsorvido na minicolumna de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ou $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ (dependendo da situação). C_o e C são, respectivamente, a concentração inicial e concentração de cromo no efluente após percolar a mini-coluna, $V(\text{mL})$ é o volume percolado através minicolumna e m é a massa de material (g). Com estes dados construiu-se um gráfico de C/C_o em função do volume de efluente (mL), como mostra a Figura 3.9. Os resultados mostraram uma capacidade máxima de adsorção sob condições dinâmicas de $0,45 \text{ mg g}^{-1}$ para Cr^{3+} e $1,44 \text{ mg g}^{-1}$ para Cr^{6+} .

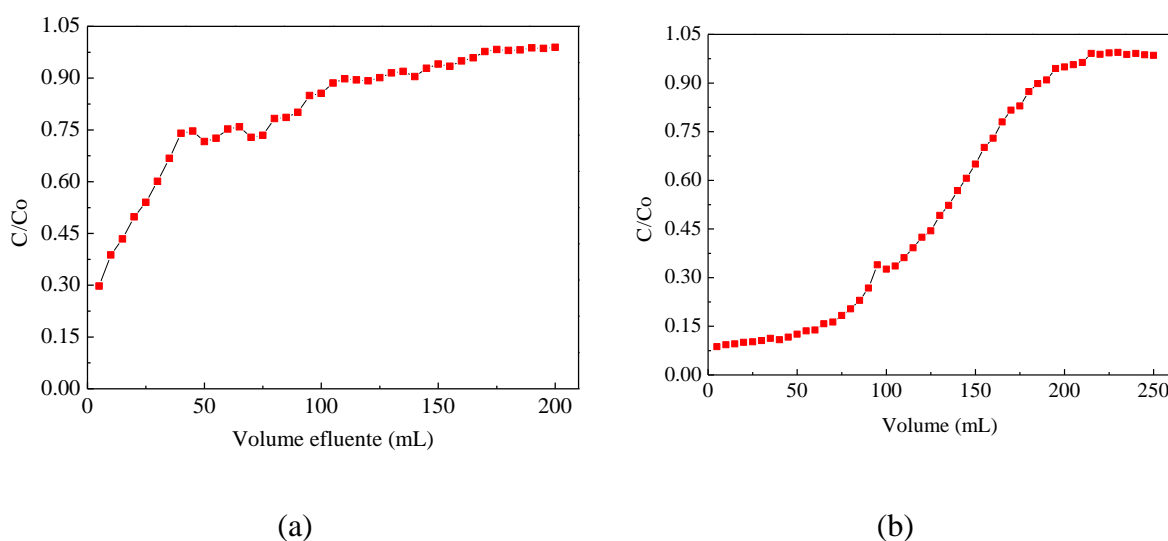


Figura 3.9: Curva de Breakthrough para Cr(III) (a) e Cr(VI) (b). $C_o = 2 \text{ mg L}^{-1}$ de Crômio; $C = [\text{Cr}]$ no efluente.

3.6 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração/especação de Cr^{3+} e Cr^{6+}

Os parâmetros referentes ao desempenho analítico do método foram calculados e alguns deles estão listados na Tabela 3.4. De acordo com a definição da IUPAC³⁹, os limites de detecção (3s/b), definidos como três vezes o desvio padrão da intensidade do sinal em branco, foram 0,66 e 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr^{3+} e Cr^{6+} , e limite de quantificação (10s/b), definidos como dez vezes o desvio padrão da intensidade do sinal em branco, foram 2,21 e 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr^{3+} e Cr^{6+} , respectivamente, através de um fator de pré-concentração de 17,62 e 32,98 para Cr^{3+} e Cr^{6+} , respectivamente. Os parâmetros fator de pré-concentração (FP), frequência analítica (FA), índice de consumo (IC) e eficiência de concentração (EC) foram encontrados pelo procedimento já descrito no item 3.5 do Capítulo 1. Os fatores de pré-concentração foram calculados pela razão “da inclinação da curva de calibração após pré-concentração” pela “inclinação da curva de calibração sem a pré-concentração”⁴¹. A frequência analítica alcançada foi de 21 medidas h^{-1} . Além disso, a curva analítica construída usando $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fornece uma melhoria de 8,5 vezes na detecção quando comparado a curva analítica com SiO_2 . Estes dados confirmam a eficácia dos óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dispersos na matriz de sílica como extrator para íons Cr^{3+} . Este fato pode ser explicado pela dispersão homogênea dos óxidos sobre a superfície da sílica, que permite uma maior disponibilidade dos sítios ativos e, portanto, produz um aumento na capacidade de adsorção. A precisão, expressa como o desvio padrão relativo para 10 medições em duplicata de Cr^{3+} e Cr^{6+} 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de 3,52 e 4,08%, respectivamente, e para Cr^{3+} e Cr^{6+} 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi de 3,58 e 3,61%, respectivamente. Os resultados do estudo de reprodutibilidade das colunas mostraram desvios de 2,4 e 6,4% para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ ($n = 3$ minicolunas de mesmo tamanho e massa), respectivamente. Os estudos de variação da massa do $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na minicoluna não mostraram diferenças significativas entre minicolunas com 200, 350 e 400 mg de adsorvente (4,19% de desvio). No entanto, para a massa de $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ na minicoluna foi observada diminuição do sinal analítico com o aumento da massa da minicoluna.

Tabela 3.4: Desempenho analítico do sistema de pré-concentração em linha usando duas minicolunas para sequencial pré-concentração/especiação de Cr^{3+} e Cr^{6+} (20 ml de amostra), sob condições otimizadas.

Espécies	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da curva	Eficiência de concentração (min^{-1})	Índice de consumo (mL)
Cr (III)	10 – 375	Abs. = $0,00127 [\text{Cr}^{3+}] + 0,00189$ $r = 0,9981$	6,2	1,13
Cr (VI)	10 – 375	Abs. = $0,00233 [\text{Cr}^{6+}] + 0,00817$ $r = 0,9993$	11,4	0,6

Uma breve comparação do método proposto com métodos descritos na literatura para a determinação de espécies inorgânicas de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, é relatada na Tabela 3.5. Analisando-se estes valores observa-se que os limites de detecção do método proposto são comparáveis aos apresentados. Além disso, o presente trabalho permite a pré-concentração/especiação das espécies inorgânicas de crômio sequencialmente, sem requerer nenhuma etapa de oxidação/redução ou ajuste de pH.

Tabela 3.5: Comparação de diferentes métodos de pré-concentração em fase sólida para determinação de cromo.

Sistema	Deteção	Pré-concentração	Modo	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FP	Aplicação	Ref.
Sorção de Cr^{3+} e redução de Cr^{6+}	FAAS	Cromosorb 108	Off-line	0,75	71	Água/Folhas de tomate/ Solo/ Tabaco/ Café	[42]
Sorção de Cr^{3+} e redução de Cr^{6+}	HPLC	Extração por ponto nuvem	Off-line	Cr^{3+} 3,4 Cr^{6+} 5,2	Cr^{3+} 65 Cr^{6+} 19	Água	[43]
Sorção de Cr^{6+} e redução de Cr^{3+}	FAAS	Amberlite XAD-1180	Off-line	7,7	75	Água / sedimento/ fármaco	[44]
Sorção de Cr^{3+} e redução de Cr^{6+}	ICP-AES	Dióxido de titânio	Off-line	0,32	50	Água	[45]
Sorção de Cr^{3+} e redução de Cr^{6+}	FAAS	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizado em sepiolite	Off-line	94,0	75	Água	[46]
Cr^{6+} -cetiltrimetil Brometo de amônio e oxidação de Cr^{3+}	FAAS	SPE em disco de C-18	-	Cr^{3+} 15,0 Cr^{6+} 20,0	45	Água	[47]
Cr^{6+} -DPC e oxidação de Cr^{3+}	FAAS	Amberlite XAD-16	-	45,0	25	Água	[48]
Cr^{6+} -ADPC e oxidação de Cr^{3+}	FAAS	Ambersorb 563	-	2,70	125	Água	[49]
Sorção de Cr^{3+} e redução de Cr^{6+}	Espectrometria UV-Vis	Sawdust	Off-line	Cr^{3+} 50,0 Cr^{6+} 40,0	Cr^{3+} 100 Cr^{6+} 80	Água	[50]
Sorção de Cr^{3+} e sorção de Cr^{6+}	FAAS	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$	On-line	Cr^{3+} 0,66 Cr^{6+} 0,27	Cr^{3+} 17,62 Cr^{6+} 32,98	Água / Soro fisiológico/ Solução parenteral	Este trabalho

FP= Fator de pré-concentração; LD = Limite de detecção.

3.7 Exatidão do Método e Aplicação em Amostras

Com o intuito de verificar a exatidão do método proposto para pré-concentração/especificação sequencial de Cr^{3+} e Cr^{6+} usando duas minicolunas ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$), analisou-se amostra de material de referência certificado de água NIST SRM 1643e (Trace elements in natural waters). A quantificação foi realizada em triplicata, e como mostra a Tabela 3.6, o resultado obtido está em concordância com o valor certificado (teste t de student com 95% de confiança).

O método foi aplicado em amostras de água, incluindo água de torneira, água do lago Igapó (coletada em Londrina, Brasil), água mineral de duas marcas diferentes e soluções parenterais. Foram empregados testes de adição e recuperação, com intuito de atestar a exatidão para estas amostras, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.7 e 3.8. Como pode ser observado, as recuperações de Cr^{3+} e Cr^{6+} variaram de 90,3-116,6%. Das amostras utilizadas no presente trabalho, Cr^{3+} e Cr^{6+} foi detectado somente nas amostras de água da cidade de São José do Rio Preto. No entanto, alguns estudos relatam concentração de cromo em soluções parenterais no intervalo 0,3-5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ [51].

Tabela 3.6: Resultados analíticos para determinação de cromo em material de referência certificado usando o sistema de pré-concentração em linha e sequencial.

Material de Referência Certificado	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr(III) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) *	Cr(VI) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) *
NIST SRM 1643e (“Trace elements in natural waters”) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$20,40 \pm 0,24$	$20,06 \pm 1,40$	ND

* Resultados expressos como média \pm desvio padrão de três replicatas (n=3). ND = não detectado.

Tabela 3.7: Avaliação da recuperação para determinação de espécies de cromo em amostras de água.

Amostras		Cr adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água torneira	Cr^{3+}	0	ND	-
		3	$3,03 \pm 0,58$	101
		40	$38,38 \pm 0,30$	95
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,87 \pm 0,09$	95
		40	$43,55 \pm 0,63$	108
Água mineral 1	Cr^{3+}	0	$2,42 \pm 0,25$	-
		3	$6,23 \pm 0,36$	114
		40	$38,38 \pm 0,30$	90
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$3,42 \pm 0,15$	114
		40	$43,55 \pm 0,63$	108
Água mineral 2	Cr^{3+}	0	$2,71 \pm 0,33$	-
		3	$5,28 \pm 0,28$	92
		40	$48,59 \pm 0,67$	113
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,90 \pm 0,60$	96
		40	$44,42 \pm 1,40$	111
Água lago Igapó	Cr^{3+}	0	$1,66 \pm 0,13$	-
		3	$5,40 \pm 0,17$	115
		40	$41,13 \pm 0,78$	98
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,75 \pm 0,26$	91
		40	$43,03 \pm 1,0$	107
Água Rio Preto 1	Cr^{3+}	0	$4,41 \pm 0,69$	-
		5	$10,29 \pm 0,71$	109
	Cr^{6+}	0	$13,36 \pm 0,70$	-
		15	$31,68 \pm 1,40$	111
Água Rio Preto 2	Cr^{3+}	0	$5,39 \pm 0,69$	-
		6	$13,23 \pm 2,07$	116
	Cr^{6+}	0	$11,38 \pm 0,70$	-
		12	$26,86 \pm 1,22$	114

ND = Não detectado. ^aResultados expressos como valores médios \pm desvio padrão ($n=3$).

Tabela 3.8: Avaliação da recuperação para determinação de espécies de Cr em amostras de solução parenteral e amostras biológicas.

Amostra		Cr adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr encontrada ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Solução fisiológica 1	Cr^{3+}	0	ND	-
		3	$3,03 \pm 0,58$	101
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,87 \pm 0,10$	95
Água para injeção	Cr^{3+}	0	ND	-
		3	$2,95 \pm 0,09$	98
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,77 \pm 0,09$	92
Saliva artificial	Cr^{3+}	0	ND	-
		3	$3,29 \pm 0,33$	109
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,71 \pm 0,16$	90
Glicose 5% Solução Fisiológica	Cr^{3+}	0	ND	-
		3	$3,23 \pm 0,20$	107
	Cr^{6+}	0	ND	-
		3	$2,83 \pm 0,11$	94

ND = Não detectado. ^aResultados expressos como valores médios \pm desvio padrão ($n=3$).

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvido um novo método para pré-concentração/especação em linha e sequencial de Cr^{3+} e Cr^{6+} em águas naturais, saliva artificial e soluções parenterais, explorando fases extratoras de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$. Devido à seletividade dos adsorventes em pH 5, foi possível a retenção quantitativa de Cr^{3+} em $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e Cr^{6+} em $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$. Assim, duas espécies de crômio inorgânico foram determinadas sequencialmente com precisão satisfatória não necessitando uso de agentes complexantes auxiliares, etapas de oxidação/redução e ajuste do pH. O material $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mostrou uma boa dispersão homogênea dos óxidos Al_2O_3 e TiO_2 . Além disso, os materiais apresentaram elevada estabilidade, sendo usada a mesma minicoluna ao longo de todo estudo, sem perda de capacidade de adsorção. Salienta-se também a sensível determinação de Cr^{3+} e Cr^{6+} , alta frequência analítica e ausência interferência considerável dos concomitantes frequentemente encontrados em amostras ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marques, M. J.; Salvador, A.; Morales-Rubio, A.; De la Guardia, M. Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 367, p. 601–613, 2000.
- [2] Melaku, S.; Cornelis, R. ; Vanhaecke, F. ; Dams, R. ; Moens, L. Method development for the speciation of chromium in river and industrial wastewater using GFAAS. **Microchimica Acta**, v. 150, p. 225–231, 2005.
- [3] Soylak, M.; Saraymen, R.; Dogan, M. Investigation of lead, chromium, cobalt and molybdenum concentrations in hair samples collected from diabetic patients, **Fresenius Environmental. Bulletin**, v. 4, p. 485–490, 1995.
- [4] Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K. **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice**, Florida, USA, CRC Press, Boca Raton, 1984.
- [5] Shanker, A. K.; Cervantes, C.; Loza-Tavera, H.; Avudainayagam, S. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, p. 739–753, 2005.
- [6] Koleli, N. Speciation of chromium in agricultural soils from Turkey. **Chemosphere**, v. 57 p. 1473–1478, 2004.
- [7] Barnowski, C.; Jakubowski, N.; Stuewer, D., Broekaert, J. A. C. Speciation of Chromium by Direct Coupling of Ion Exchange Chromatography With Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 1155-1161, 1997.
- [8] Gil, R. A.; Cerutti, S.; G̃iasquez, J. A.; Olsina, R.A.; Martinez, L.D. Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to etaas determination. **Talanta**, v. 68, 1065-1070, 2006.
- [9] Liang, P.; Li, J. Speciation of chromium with cloud point extraction separation and determination by ICP-OES. **Atomic Spectroscopy**, v. 26, p. 89–93, 2005.
- [10] Langård, S. **Biological and Environmental Aspects of Chromium**, Amsterdam, Elsevier Biomedical Press, 1982.

[11] Nriagu, J.O.; Nieboer, E. **Chromium in the Natural and Human Environment**, New York, Wiley, 1988.

[12] Todorovska, N.; Karadjova, I.; Arpadjan, S.; Stafilov, T. On chromium direct ETAAS determination in serum and urine. *Central European Journal of Chemistry*, v. 5, p. 230-238, 2007.

[13] Threeprom, J.; Purachaka, S.; Potipan, L. Simultaneous determination of Cr(III)–EDTA and Cr(VI) by ion interaction chromatography using a C18 column. **Journal of Chromatography**, v. 1073, p. 291–295, 2005.

[14] **U.S. Environmental Protection Agency**. Chromium in Drinking Water. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/info/chromium/index.cfm>. Acesso em: 06 de julho de 2012.

[15] **CONAMA** (National Council for the Environment). Resolution Number 357, March, 17. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 03 de março de 2012.

[16] **OMS** (World Health Organization). Geneva, 1988. Disponível em: <http://www.who.int/about/es/>. Acesso em: 21 de abril 2012.

[17] Gu, P.; Zhu, X. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions using a β -cyclodextrin-crosslinked polymer micro-column and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 173, p. 433-438, 2011.

[18] Kim, M.; Stripeikis, J.; Tudino, M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 500–505, 2009.

[19] Hassanien, M. M.; Kenawy, I. M.; El-Menshawy, A. M.; El-Asmy, A. A. A novel method for speciation of Cr(III) and Cr(VI) and individual determination using Duolite C20 modified with active hydrazone. **Journal Hazardous Materials**, v. 158, p. 170-176, 2008.

[20] M. Sperling, X. Shukun, B. Welz, Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 3101-3108, 1992.

- [21] Tuzen, M.; Soylak, M. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Journal Hazardous Materials**, v. 129, p. 266-273, 2006.
- [22] Maltez, H. F.; Carasek, E. Chromium speciation and preconcentration using zirconium(IV) and zirconium(IV) phosphate chemically immobilized onto silica gel surface using a flow system and F AAS. **Talanta**, v. 65, p. 537-542, 2005.
- [23] Inui, T.; Fujita, K.; Kitano, M.; Nakamura, T. Determination of Cr(III) and Cr(VI) at sub-ppb levels in water with solid-phase extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 26, p. 1093-1098, 2010.
- [24] Sumida, T.; Sabarudin, A.; Oshima, M.; Ikenoue, T.; Motomizu, S. Speciation of chromium in seawater by icp-aes with dual mini-columns containing chelating resin. **Analytical Sciences**, v. 22, p. 161-164, 2006.
- [25] Sumida, T.; Ikenoue, T.; Hamada, K.; Sabarudin, A.; Oshima, M.; Motomizu, S. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 68, p. 388-393, 2005.
- [26] Furusho, Y.; Sabarudin, A.; Hakim, L.; Oshita, K.; Oshima, M.; Motomizu, S. Automated Pretreatment System for the Speciation of Cr(III) and Cr(VI) Using Dual Mini-Columns Packed with Newly Synthesized Chitosan Resin and ME-03 Resin. **Analytical Sciences**, v. 25, p. 51-56, 2009.
- [27] Zou, A-M.; Tang, X-Y.; Chen, M-L.; Wang, J-H. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 607-611, 2008.
- [28] NETO, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: planejamento e otimização de experimentos**, 2 ed, Campinas, Unicamp, 1996.
- [29] BEZERRA, M. A. ; Castro J. T. ; Macedo, R. C. ; Silva, D. G. Use of constrained mixture design for optimization of method for determination of zinc and manganese in tea leaves employing slurry sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 670, p. 33-38, 2010.
- [30] Iamamoto, M.S.; Gushikem, Y. Adsorption of metal ions from aqueous and ethanol solutions by silica gel functionalized with pyridinium ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 129, p. 162-165, 1989.

- [31] Segatelli, M. G.; Santos, V. S.; Presotto, A. B. T.; Yoshida, I. V. P., Tarley, C. R. T. Cadmium Ion-Selective Sorbent Preconcentration Method using Ion Imprinted Poly(ethylene glycoldimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, p. 325-333, 2010.
- [32] Gaoa, Z.; Bandoszc, T.J.; Zhao, Z.; Hand, M. & Qiu, J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 357–365, 2009.
- [33] Aronne, A.; Marenna, E.; Califano, V.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Trifuoggi, M.; Vergara, A. Sol–gel synthesis and structural characterization of niobium–silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal of Sol–Gel Science and Technology**, v. 43, p. 193–204, 2007.
- [34] Cardoso, W. S.; Francisco, M. S. P.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y. Synthesis and acidic properties of the SiO₂/SnO₂ mixed oxides obtained by the sol–gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. **Journal Solid State Ionics**, v. 167, p. 165–173, 2004.
- [35] Silva, R. B.; Silva, C. R.; Airoidi, C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. Preparation and characterization of a new HPLC C18 reversed phase containing thiocarbamate groups. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 150–158, 2006.
- [36] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos, 5 ed., Rio de Janeiro, 1994.
- [37] Bachmann, S.; Melo, L. F. C.; Silva, R. B.; Anazawa, T. A.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; Albert, K. Synthesis and Solid-State NMR Investigations of Radiation-Immobilized Polysiloxanes on Bare, Titanium-Grafted, and Zirconium-Grafted Silicas. **Chemistry and Materials**, v. 13, p. 1874, 2001.
- [38] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E. ; Oliveira, E. P. ; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.
- [39] **IUPAC** (International Union Pure and Applied Chemistry). Compendium of Chemical Terminology, 2 ed., Oxford, Blackwell Scientific Publications, (1997).

- [40] Kota's, J.; Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, 263, 2000.
- [41] Stumm, E.; Morgan, J. J. Aquatic chemistry Wiley, 1996.
- [42] Segatelli, M. G.; Santos, V. S.; Presotto, A. B. T.; Yoshida, I. V. P.; Tarley, C. R. T. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, p. 325-333, 2010.
- [43] Tuzen, M.; Soylak, M. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 266 – 273, 2006.
- [44] Tang, A. N.; Jiang, D. Q.; Jiang, Y.; Wang, S. W.; Yan, X. P. Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions. **Journal of Chromatography A**, v. 1036, p. 183–188, 2004.
- [45] Narin, I; Kars, A; Soylak, M. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 453-458, 2008.
- [46] Lianga, P.; Shia, T.; Lua,H.; Jiangb, Z.; Hub, B. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1709–1714, 2003.
- [47] Bag, H.; Turker, A. R.; Lale, M.; Tunceli, A. Separation and speciation of Cr(III) and Cr(VI) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. **Talanta**, v. 51, p. 895–902, 2000.
- [48] Tehrani, M. S.; Ebrahimi, A. A.; Rastegar, F. Chromium speciation by surfactant assisted solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometric detection. **Annali di Chimica**, v. 94, p. 429– 435, 2004.
- [49] Tunceli, A.; Turker, A. R. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on Amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS. **Talanta**, v. 57, p. 1199–1204, 2002.
- [50] Narin, I.; Soyalak, M.; Kayakirilmaz, K.; Elci, L.; Dogan, M. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater and sediment samples on Ambersob 563 resin. **Analytical**

[51] Memon, S. Q.; Bhanger, M. I.; Khuhawar, M. Y. Preconcentration and separation of Cr(III) e Cr(VI) using sawdust as a sorbent. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 333, p. 619 – 624, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

Como já demonstrado em trabalhos reportados na literatura, a modificação da superfície da sílica tende a aprimorar suas características, os resultados do presente estudo evidenciam as vantagens da modificação de SiO_2 em especial quando estas são aplicadas em extração em fase sólida. As potencialidades da sílica modificada com óxidos de alumina, titânio, manganês e grupamentos amino como extratores em fase sólida foram exploradas e revelaram uma melhoria na detectabilidade de procedimentos analíticos. Esse aumento de sensibilidade é de grande significado, pois permite a determinação de elementos traços usando técnicas analíticas que por si só não teriam sensibilidade suficiente para tal finalidade.

Contudo, é importante salientar que o bom desempenho dos métodos analíticos está também intimamente relacionado à adequada otimização dos procedimentos desenvolvidos, uma vez que condições apropriadas geram respostas analíticas melhores e consequentemente maior sensibilidade e menor limite de detecção. As ferramentas quimiométricas foram empregadas nesta tese e mostraram bons resultados no sentido de maximizar as respostas analíticas. Nos Capítulos 1 e 2 foram utilizados planejamentos fatoriais de dois níveis e matriz de Doehlert na otimização das respostas analíticas. O Capítulo 3 destaca-se pelo uso de desejabilidade global a fim de otimizar simultaneamente as respostas analíticas para as espécies de Cr^{3+} e Cr^{6+} . Outro ponto importante deste capítulo é o emprego de planejamentos fatoriais completos e fracionários na avaliação de possíveis interferentes no método proposto, permitindo assim simular de maneira mais próxima as condições normalmente encontradas nas amostras reais.

Cabe também destacar que os adsorventes sintetizados apresentaram elevada estabilidade física e química, em meios ácidos, alcalinos e até mesmo alcoólicos, permitindo assim, que uma mesma minicoluna fosse empregada ao longo de todo estudo, sem perda de capacidade de adsorção. Além disso, os adsorventes apresentaram boa seletividade na determinação de metais traço mesmo na presença de íons concomitantes. Por fim, os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese permitem concluir que a síntese de novos adsorventes baseados na modificação da superfície da sílica com óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Mn_3O_4 e AAPTMS figura-se com uma boa alternativa na busca por melhorias na detectabilidade e seletividade de técnicas analíticas.