



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

THAIS DE SOUZA NÉRI

**ESTRATÉGIAS DE MICROEXTRAÇÃO EM FASES SÓLIDA E LÍQUIDA
PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE E CROMO EM ÁGUA
EMPREGANDO TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS E
ESPECTROMÉTRICAS**

UBERLÂNDIA
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Estratégias de microextração em fases sólida e líquida para
determinação de Cobre e Cromo em água empregando técnicas
eletroanalíticas e espectrométricas**

Discente: Thaís de Souza Néri

Orientadora: Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Co-orientador: Alex Domingues Batista

Área de concentração: Química Analítica

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química

**Uberlândia
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

N961e
2018 Néri, Thaís de Souza, 1984-
Estratégias de microextração em fases sólida e líquida para
determinação de cobre e cromo em água empregando técnicas
eletroanalíticas e espectrométricas / Thaís de Souza Néri. - 2018.
147 f. : il.

Orientadora: Nívia Maria Melo Coelho.

Coorientador: Alex Domingues Batista.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.780>

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Cromo - Teses. 3. Espectrometria de
Absorção atômica - Teses. 4. Análise por injeção de fluxo - Teses. I.
Coelho, Nívia Maria Melo. II. Batista, Alex Domingues. III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262

THAIS DE SOUZA NÉRI

ESTRATÉGIAS DE MICROEXTRAÇÃO EM FASES SÓLIDA E LÍQUIDA PARA
DETERMINAÇÃO DE COBRE E CROMO EM ÁGUA EMPREGANDO
TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS E ESPECTROMÉTRICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química, Doutorado, do Instituto de
Química da Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Química

Uberlândia, 16 de março de 2018
Banca examinadora:

Orientadora: Prof^a Dr^a. Nívia Maria Melo Coelho
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

Prof Dr. Angerson Nogueira do Nascimento
Universidade Federal de São Paulo- UNIFESP

Prof Dr. Rafael Machado Dornellas
Universidade Federal Fluminense- UFF

Prof Dr. Diego Leoni Franco
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

Prof Dr. Alam Gustavo Trovó
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao grande mestre e criador desse universo, que me deu a oportunidade de desfrutar desse imenso planeta, Deus! Agradeço também a Ele a oportunidade de gerar um filho o que tem dado mais sentido a minha vida e vontade incomensurável de ser feliz!

À minha orientadora, Prof^a. Dra. Nívia Maria Melo Coelho pela orientação e pela confiança, pelas conversas e orientações, meu muito obrigada.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr Alex Domingues Batista, pela amizade, incentivo, orientações e por acreditar em mim.

Aos Professores colaboradores Dr. Sidnei Gonçalves da Silva e Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz durante o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço imensamente!

Aos Professores Dr. Alam Trovó, Dr. Eduardo Richter, Dr. Waldomiro Borges, Dr. Welington, pela amizade, disciplinas ministradas e apoio a pesquisa.

À Professora Dr^a Vanessa Nunes Alves, por todos os conhecimentos adquiridos, pela disponibilidade e amizade.

Aos Professores Dr. Frederico G.Pinto e Jairo Tronto da Universidade Federal de Viçosa, Campus de Rio Paranaíba pelo material sintetizado referente ao primeiro capítulo desta tese.

Ao Diego, por todo o auxílio, toda ajuda no trabalho experimental, pelas conversas informais e científicas e principalmente pela amizade construída por todo esse tempo.

Agradeço aos amigos do laboratório LEA, Sara, Gabriel Terra, Lorena, Carol, Nathalia, Guilherme, Weida, Gabriel (Minhoca), Fernandinha, Simone, Henrique e em especial a Bruno Elias. Vocês acrescentaram muito o meu conhecimento e fizeram dos meus dias nessa caminhada, dias felizes!!!

Agradeço a minha grande amiga Maria Soledad, por me inspirar no trabalho acadêmico e por termos construído juntas, momentos de alegria.

Ao Dianderson, pela amizade e por contribuir no desenvolvimento da portabilidade do sistema no segundo capítulo.

À todos os colegas do laboratório NUPE, por onde fiquei desenvolvendo boa parte da minha tese, obrigada a todos pelos auxílios, companhia e principalmente pelas risadas.

Aos técnicos e amigos Moacir Júnior e Buiate pela amizade e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Ao meu marido Caic, por ser na maioria das vezes meu suporte, sendo meu verdadeiro cúmplice e meu amigo, pelo amor e amizade em todos os momentos dessa trajetória. Chegamos juntos até aqui!!!

Agradeço a meu filho, meu pequeno Cauãzinho, que me fez entender o verdadeiro sentido do amor.

Aos meus pais Idália e Nilson por sempre acreditarem em mim e terem me proporcionado ao longo desses anos outra visão da educação; nada seria sem vocês! Também aos meus irmãos Nilsinho e Laís pelo apoio e por tudo de bom que vocês representam em minha vida.

Aos meus padrinhos e tios Idális e Sergio pelo amor, carinho, conselhos, incentivos sempre. Também aos meus tios Sônia, Salim e Ângela pela amizade, incentivo e dedicação durante todo esse tempo.

À minha cunhada Catiele, pela amizade, pela troca de experiências e pelas longas conversas, filosofias e muitas risadas.

As eternas e grandes amigas, Geórgia, Dalva e Iana que compartilharam comigo muitos momentos de alegria. É muito bom tê-las em minha vida! Tia Neide e Tio Donizete que me acolheram nessa cidade com muito amor e carinho, agradeço!

À Mayta pela sua disponibilidade, ajuda e amizade.

Aos colegas de pós-graduação.

À banca examinadora pelas contribuições e discussões.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que torceram e contribuíram para essa realização.

Dedico esta tese a aquele que sempre será minha inspiração nos estudos. Partiu me deixando o seu melhor: a certeza em saber que sempre podemos ir adiante.

Ao meu irmão Sergio Eirado *in memoriam*, dedico!



Sumário

CAPÍTULO I	22
RESUMO.....	23
ABSTRACT	25
1 . Introdução	27
1.1 O Cromo e sua toxicidade.....	29
1.2 <i>Determinação de cromo</i>	32
1.3 <i>Extração em fase sólida (SPE) e pré-concentração de Cr(VI)</i>	34
1.4 Hidróxido duplo Lamelar (HDL).....	39
1.5 <i>Análise por injeção em fluxo (FIA) para determinação das espécies de Cr(VI)</i> 43	
2 OBJETIVOS	47
2.1 <i>Objetivos específicos incluem:</i>	47
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1 <i>Instrumentação</i>	48
3.2 <i>Equipamentos e acessórios</i>	48
3.3 <i>Reagentes e Soluções</i>	49
3.4 Procedimento experimental.....	50
3.4.1 Caracterização do material adsorvente (HDL)	50
3.5 Figuras de Mérito	51
3.5.1 Fator de Enriquecimento (FE)	51
3.5.2 Índice de Consumo (IC)	51
3.5.3 Fator de transferência de fase (P).....	51
3.5.4 Capacidade de Retenção da Coluna (CRC).....	52
3.5.5 Eficiência de Sensibilidade (ES)	52
3.5.6 Figuras de mérito do método	52
3.6 <i>Sistema para determinação de Cr(VI)</i>	54

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	<i>Estudo do material adsorvente (HDL)</i>	56
4.1.1	Análise de isotérmica de adsorção por BET	56
4.1.2	Estudo de Infravermelho.....	56
4.1.3	Estudo da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.1.4	Efeito tamponante do material HDL	58
4.2	<i>Otimização do sistema de pré-concentração</i>	60
4.2	<i>Otimização do sistema de pré-concentração</i>	60
4.2.1	Estudo do tipo de eluente	60
4.2.2	Estudo da concentração do eluente	61
4.2.3	Estudo da vazão de pré-concentração.....	62
4.2.4	Estudo da vazão de eluição	64
4.2.5	Estudo da massa do adsorvente	65
4.3	<i>Resumo das condições após otimização</i>	66
4.4	<i>. Linearidade, Sensibilidade e Precisão</i>	67
4.5	<i>Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração de cromo em linha</i>	68
4.6	<i>Teste de Exatidão</i>	72
5	Conclusões	75
	CAPÍTULO II	76
	RESUMO.....	77
1	Introdução	79
1.1	<i>O cobre : Generalidades</i>	80
1.2	<i>Extração Líquido-líquido convencional.....</i>	81
1.3	<i>Microextração em gota suspensa diretamente imersa</i>	83
1.4	<i>Reagente 1 – (2- thiazolilazo) – 2 - naftol) (TAN)</i>	84

1.5	<i>Uso de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) para detecção de metais após SDME-DI.....</i>	86
1.6	<i>Eletrodos Impressos (EIs)</i>	89
2	OBJETIVOS	92
2.1	<i>Objetivo geral</i>	92
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	92
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	93
3.1	<i>Equipamentos e materiais utilizados.....</i>	93
3.1.1	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica – ET AAS	93
3.1.2	Eletrodos impressos e potenciostato.....	94
3.1.3	Seringa, agitador magnético e pHmetro.....	96
3.2	<i>Reagentes, soluções e amostras</i>	96
3.2.1	Reagentes.....	96
3.2.2	Soluções	97
3.3	<i>Procedimentos de pré-concentração e determinação de Cu²⁺.....</i>	97
3.3.1	Para otimização das melhores condições de extração em gota única com determinação por ETAAS.....	97
3.3.2	Determinação de Cu ²⁺ usando voltametria de redissolução por onda quadrada usando eletrodo de ouro impresso em potenciostato portátil.....	99
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1	<i>Estudo da diluição do solvente extrator.....</i>	101
4.2	<i>Estudo da otimização das variáveis relativas ao sistema de microextração usando ETAAS</i>	102
4.2.1	Estudo do solvente extrator e pH da solução aquosa	102
4.2.2	Tempo de extração	106

4.2.3	Concentração de reagente quelante TAN.....	107
4.2.4	Velocidade de agitação	109
4.2.5	Volume da gota orgânica	110
4.2.6	Características Analíticas.....	112
4.3	<i>Estudo da otimização das condições analíticas para a determinação</i> <i>Cu²⁺ usando potenciostato portátil</i>	<i>114</i>
4.3.1	Ativação do eletrodo impresso de ouro usando voltametria cíclica	114
4.3.2	Uso do HCl como eletrólito para determinação de Cu ²⁺ na otimização dos parâmetros de VOQ.....	115
4.3.3	Testes usando Voltametria Cíclica para avaliar a eletroatividade das soluções de trabalho	115
4.3.4	Estudo da otimização das variáveis de VOQ para determinação de Cu ²⁺ usando SDME-DI.....	116
	Fonte: Próprio autor.	121
4.3.5	Características Analíticas.....	121
4.3.6	Teste de Exatidão do Método	123
5	CONCLUSÕES	125

LISTA DE SIGLAS

HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
CRC	Capacidade de Retenção da Coluna
FE	Fator de Enriquecimento
EC	Eficiência da Concentração
IC	Índice de Consumo
P	Fator de Transferência de Fase
ES	Eficiência de Sensibilidade
BET	Brunauer Emmett Teller
EC	Eletroforese Capilar
FA	Frequência de Amostragem
F AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama)
FIA	Flow Injection Analysis (Análise por injeção em Fluxo)
FI	Fator de Interferência
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FT-Mir	Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier
DPR	Desvio Padrão Relativo
LPME	Liquid Phase Microextraction (Microextração de Fase Líquida)
SDME	Single Drop Microextraction (Microextração em gota única)
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
SDME-DI	Single Drop Microextraction Direct Imersion (Microextração em gota única- Diretamente Imersa)
SPGE	Screen Printed Gold Electrode (Eletrodo Impresso de Ouro)
SWASV	Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada)
GF AAS	Graphite furnace atomic absorption (Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite)

ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente acoplado)
CG	Cromatografia Gasosa
HG-AAS	Espectrometria de Absorção atômica com Geração de Hidretos
CV- AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio
HPLC	High performance Liquid Chromatography (Cromatografia líquida de alta eficiência)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites máximos de Cr em águas potáveis regulamentado pelos órgãos responsáveis por controles ambientais e de saúde.....	32
Tabela 2: Trabalhos envolvendo a SPE para separação e pré-concentração de Cr(VI).....	37
Tabela 3: Trabalhos que usaram o HDL para remoção de compostos em diferentes matrizes.	41
Tabela 4: Determinação de Cr(VI) usando FIA e detecção espectroscópica.	45
Tabela 5: Condições otimizadas do método desenvolvido para a determinação de íons cromato.....	66
Tabela 6: Teste de recuperação para íons cromato em amostras de água mineral e água da torneira.	72
Tabela 7: Resultados obtidos para a amostra certificada pelo método desenvolvido para determinação de íons cromato.	73
Tabela 8: Características de métodos analíticos usando diferentes adsorventes para pré-concentração de cromo por SPE.	74
Tabela 9: Trabalhos publicados usando microextração com gota suspensa na determinação de metais com detecção por ETAAS.	88
Tabela 10: Uso de eletrodos impressos para determinação de metais em diferentes amostras.....	90
Tabela 11: Condições operacionais na determinação de Cu(II) por ET AAS.....	93
Tabela 12: Programa de aquecimento utilizado para a determinação de Cu(II) em água.	94
Tabela 13: Lista dos reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho com as informações do fabricante e grau de pureza.	96
Tabela 14: Valores das proporções água/etanol para os ensaios de solubilidade com os solventes orgânicos para diluição da gota suspensa após a extração.	102
Tabela 15: Resumos dos parâmetros otimizados usando SDME-DI por ETAAS....	111
Tabela 16: Condições otimizadas dos parâmetros de SWASV.....	121
Tabela 17: Avaliação da exatidão do método, empregando material certificado APS 1075.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo da distribuição de cromo no meio ambiente.	31
Figura 2: Desenho representativo envolvendo as etapas da SPE (extração em fase sólida)	36
Figura 3: Representação esquemática de um sistema em fluxo usando minicoluna preenchida com material adsorvente, onde v1 e v2 são válvulas solenoides.	38
Figura 4: Diagrama esquemático de uma minicoluna típica de pré-concentração onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F é o filtro (lã de vidro).	39
Figura 5: Representação esquemática de um material referente ao hidróxido duplo lamelar e da unidade octaédrica que o compõe.	40
Figura 6: Representação esquemática da pré-concentração do Cr(VI) no HDL.	42
Figura 7: Imagens representativas: (a) válvula solenoide de três vias; (b) hardware com código fonte “Arduíno”; (c) Cabo USB para placa de Arduíno.	49
Figura 8: Fluxograma do sistema “ <i>em linha</i> ” para determinação e íons cromato.	54
Figura 9: Estudo do infravermelho para o material HDL de MgAl-NO ₃ -LDH (a) antes, (b) após as experiências de adsorção e (c) bandas características dos íons cromato.	57
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura para o HDL, com a expansão de 5000. (a) o material antes do processo de adsorção; (B) material depois do processo de adsorção de cromo.	58
Figura 11: Estudo do efeito tamponante em função de pH do material HDL.	59
Figura 12: Distribuição esquemática das espécies de Cr(III) em A;) e Cr(VI) em B) em função do pH do meio e sua abundancia em (%) (Alves, 2013).	60
Figura 13: Efeito do eluente na dessorção dos íons de Cr(VI). Condições de trabalho: concentração da amostra 0,2 µg L ⁻¹ ; vazão de pré-concentração 1,0 mL min ⁻¹ ; vazão de eluição 1,0 mL min ⁻¹ ; massa da coluna de HDL 100 mg.	61
Figura 14: Estudo da concentração do eluente. Condições de trabalho: concentração da amostra 0,2 µg L ⁻¹ ; vazão de pré-concentração 1,0 mL min ⁻¹ ; vazão de eluição 1,0 mL min ⁻¹ ; massa da coluna de HDL 100 mg.	62

Figura 15: Estudo da vazão de pré-concentração. Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; eluente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 ; vazão de eluição $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; massa da coluna de HDL 100 mg .	63
Figura 16: Estudo da vazão de eluição. Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; eluente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 ; vazão de pré-concentração $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; massa da coluna de HDL 100 mg .	64
Figura 17: Estudo da massa do adsorvente HDL. Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 ; vazão de pré-concentração $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de eluição $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.	65
Figura 18: Representação da curva analítica sem (A) e com pré-concentração (B) de íons cromato, onde Abs e [Cr] representam a altura de pico para a absorbância e a concentração de íons cromato em $\mu\text{g L}^{-1}$.	67
Figura 19: Esquema do sistema de uma configuração básica da SDME-DI. A) injeção da seringa; B) injeção da gota orgânica na ponta de seringa; C) recolhimento da gota e retirada da seringa.	84
Figura 20: Representação dos equilíbrios ácido-base envolvendo as formas do TAN 1-(2-tiazolilazo)-2- Naftol.	85
Figura 21: Representação esquemática das espécies de distribuições do reagente TAN em função do pH, onde α_i é a fração de cada espécie.	86
Figura 22: Imagem de um SPGE-BT. ET: eletrodo de trabalho; EPR: eletrodo pseudo- referência; EA: eletrodo auxiliar; CET: contato do eletrodo de trabalho; CEPR: contato do eletrodo pseudo-referência; CEA: contato do eletrodo auxiliar.	95
Figura 23: Representação esquemática do sistema de pré-concentração usado para obter as melhores condições de extração. A) Suporte universal acoplado todo o sistema de extração com: seringa, agitador magnético, barra magnética, béquer com a solução aquosa; B) Momento que o decano (reagente extrator) é succionado novamente para dentro da seringa; C) Adição da gota após a extração com adição de uma solução hidroetanólica 70% (v/v); D) Detecção para obtenção do sinal analítico após a extração.	98
Figura 24: Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica direta de Cu^{2+} em água de hemodiálise utilizando SPE após preparo	

das amostras <i>off line</i> em gota única. Em A) Suporte universal acoplando todo o sistema de extração com: seringa, agitador magnético, barra magnética, béquer com a solução aquosa; B) Momento que o decano (reagente extrator) é succionado novamente para dentro da seringa; C) Adição da gota após a extração com adição de uma solução hidroetanólica 70% (v/v); D) Notebook para acoplar o potenciostato portátil e para controlar mecanicamente a injeção da amostra (volume da gota e tempo de extração); E) Potenciostato portátil; F) análise da gota extratora	100
Figura 25: Estudo do pH de complexação e melhor solvente extrator para o Cu^{2+} . (A) Resultados para o Decano com faixa de pH 4 - 9,5. (B) Resultados para o Dodecanol com faixa de pH 7 – 10. Parâmetros: volume da gota extratora 5 μL , volume da solução de 10mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, agitação de 100rpm, tempo de agitação 5 minutos.	104
Figura 26: Representação gráfica dos picos do sinal do cobre em A) Padrão de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, B) Sobrenadante e C) Gota após a extração de Cu^{2+}	105
Figura 27: Estudo do tempo de extração para Faixa de tempo de extração estudado de 1 a 20 minutos. Parâmetros: volume da gota extratora 5 μL , volume da solução de 10mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, agitação de 100rpm, pH da solução 8,5 tampão fosfato, complexante TAN.	106
Figura 28: Influência da concentração de reagente quelante na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de concentração do TAN estudada de $0,1 \times 10^{-5}$ à $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, volume da solução de 10 mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, volume da gota 10 μL , pH da solução 8,5 tampão fosfato, velocidade de agitação 100 rpm, tempo de agitação:10 minutos. .	108
Figura 29: Influência da velocidade de agitação na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de rotação estudada de 100 a 300 rpm, volume da solução de 10mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, volume da gota 10 μL , pH da solução 8,5 tampão fosfato, complexante TAN.	109
Figura 30: Influência da quantidade do solvente orgânico na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de volume da gota estudado	

de 1 à 10 μL , volume da solução de 10 mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, agitação de 100rpm, pH da solução 8,5 tampão fosfato, complexante TAN.	111
Figura 31: Curvas analíticas correspondentes aos parâmetros otimizados para a SDME-DI por ETAAS, onde em (A) curva sem extração e em (B) curva com extração.....	112
Figura 32: Voltamogramas cíclicos para ativação do SPGE em HCl 0,1 mol L^{-1} . <i>Velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹. Ordem de ciclos de a \rightarrow j</i>	114
Figura 33: Parâmetros: Solução hidroetanólico (30/70), concentração de TAN 1mmol, volume de amostra no eletrodo de 60mL, volume de decano 5 μL	116
Figura 34. Efeito do sinal analítico em função do potencial de deposição para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com 0,01 mol L^{-1} de HCl contendo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e 10 μL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: de -300 à 600 mV por 90 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial 4 mV; amplitude 40 mV; frequência 20 Hz..	117
Figura 35: Efeito do sinal analítico em função da frequência para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com 0,01 mol L^{-1} de HCl contendo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10 μL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial 4 mV; amplitude 40 mV; frequência: de 8 à 30 Hz.	117
Figura 36: Efeito do sinal analítico em função do degrau de potencial para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com 0,01 mol L^{-1} de HCl contendo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10 μL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial: de 1 à 5 mV; amplitude 40 mV; frequência: 20 Hz. .	118
Figura 37: Efeito do sinal analítico em função da amplitude para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com 0,01 mol L^{-1} de HCl contendo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10 μL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial: de 5 mV; amplitude de 10 à 50 mV; frequência: 20 Hz.	119
Figura 38: Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais:	

solução hidroetanólica 30% (v/v) com 0,01 mol L ⁻¹ de HCl contendo 10 µg L ⁻¹ de Cu ²⁺ e 10 µL de decano, com E _{deposição} : -350 mV variando de 60 à 540 s, E _{condicionamento} : 550 mV por 45 s, degrau de potencial: de 5 mV; amplitude de 40 mV, frequência: 20 Hz.	120
Figura 39: Curva com microextração de Cu ²⁺ usando gota única com detecção por VOQ empregando SPGE-BT. E _{deposição} : -350 mV por 90 s, E _{condicionamento} : 550 mV por 45 s, degrau de potencial: 5 mV; amplitude: 40 mV; frequência: 20 Hz. Condições de extração: volume da gota suspensa: 7 µL de decano, tempo de extração: 10 min, volume de amostra: 10 mL, complexante TAN de 3 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , Tampão Fosfato pH 8,5. Concentrações adicionadas: 1) 10,00 µg L ⁻¹ ; 2) 28,57 µg L ⁻¹ ; 3) 73,01 µg L ⁻¹ ; 4) 134,55 µg L ⁻¹	122
Figura 40: Medidas obtidas pelo sistema SDME-DI-SWASV para análise de cobre com diferentes concentrações (1): (a) 0,0 µg L ⁻¹ (b) 10 µg L ⁻¹ ; (c) 20 µg L ⁻¹ ; (d) 30 µg L ⁻¹ ; (e) 40 µg L ⁻¹ ; (f) 50 µg L ⁻¹ ; amostra certificada (2): APS 1075 e (3) Curva analítica obtida pela área dos picos em (1).	124

INTRODUÇÃO GERAL

Com o avanço das tecnologias e o aumento da população mundial, é notável que algumas fontes naturais foram poluídas por meio antropogênico, ou estão expostas de alguma forma. Nesse cenário, a água é considerada um dos meios mais críticos quando poluída em suas fontes disponíveis como rios, lagos, mares e lençol freático, podendo desencadear problemas graves na fauna e na flora e, conseqüentemente, danos à saúde dos seres humanos. As normas que regulamentam os índices de metais permitidos em água para consumo humano podem ser modificadas a qualquer momento. Isso ocorre, porque à medida que a ciência avança nas suas investigações, um limite permitido hoje, poderá ser modificada no futuro, uma vez que, problemáticas ambientais, como desastres, ou outros podem vir a ocorrer.

Alguns metais são essenciais aos organismos vivos, no entanto, dependendo de seu estado de oxidação e/ou da quantidade ingerida, problemas podem vir a acarretar à saúde dos seres humanos. Muitos são os métodos para determinação desses elementos de interesses ambientais em água. No entanto, não é sempre que se é possível analisar tais elementos diretamente na matriz, precisando de tratamento prévio (ajuste de pH, complexação, pré-concentração, etc.) para posterior quantificação. Algumas técnicas como F AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama *do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry*), GF AAS (Espectrômetria de Absorção Atômica com Forno de Grafite *do inglês Graphite furnace atomic absorption*), ICP OES (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado), ICP-MS (Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente acoplado), CG (Cromatografia Gasosa), HPLC (Cromatografia Líquida de alta eficiência *do inglês High performance Liquid Chromatography*), UV-Vis (Ultravioleta visível), EC (Eletroforese Capilar) VOQ (Voltametria de Onda Quadrada) são bastante relatadas na literatura para determinação de metais, metaloides e outros compostos orgânicos em meio aquoso. Com o intuito de aumentar a sensibilidade das técnicas, muitas são as derivatizações relatadas na literatura como HG-AAS, CV-AAS, CVG-QTA-AA. No entanto, uma das variáveis ainda a

ser melhorada é o preparo de amostras, uma vez que nem sempre a quantidade do analito de interesse disposto na matriz é capaz de ser analisado diretamente.

Na literatura, são reportados alguns métodos para contornar problemas de sensibilidade, quantificar, separar e pré-concentrar o analito de interesse de uma determinada matriz. A extração em fase sólida e a microextração líquido-líquido são bem estabelecidas e possuem algumas vantagens, como por exemplo, menor consumo de reagentes e possibilita separar e concentração o analito simultaneamente. Quando esses métodos são combinados com sistemas automatizados, melhores respostas analíticas e menores riscos de contaminação da amostra são observados, sendo possível que as espécies de interesse sejam extraídas e transferidas diretamente ao equipamento onde será realizada a detecção.

O uso do sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA), no preparo de amostra é uma alternativa aos métodos em batelada. Os métodos convencionais são mais laboriosos, necessitando excessiva manipulação pelo analista, com preparos de bancada inerentes a contaminação, além de ser comum utilizar ácidos concentrados na abertura de amostras, ajustes de pH e complexação para a detecção. Já os sistemas que utilizam o FIA podem atender a essas demandas pois, além de todas as operações envolvidas em análises químicas (como amostragem, mistura de reagentes, digestão da amostra, diluições, separações, pré-concentrações, entre outros), são em geral de baixo custo e fáceis de serem parciais ou totalmente automatizados, minimizando a manipulação da amostra e, conseqüentemente, sua contaminação.

No presente trabalho, um sistema automatizado usando dispositivos discretos foi desenvolvido para determinação de cromo com ênfase presentes em íons cromato em amostras de água, onde a estratégia da pré-concentração em linha, usando minicoluna preenchida com material Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) e detecção por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) foi empregado. Posteriormente, um sistema portátil foi desenvolvido, empregando a Microextração Líquido-Líquido em Gota Única Diretamente Imerso (SDME-DI) para a separação e pré-concentração de cobre em amostras

de água, com detecção por voltametria de onda quadrada em eletrodo impresso de ouro.

CAPÍTULO I

Determinação e pré-concentração em linha de íons cromato em águas naturais utilizando minicoluna preenchida com hidróxido duplo lamelar usando sistema FI-F AAS

RESUMO

Um método rápido e sensível foi proposto para a determinação de íons cromato em amostras de água por F AAS combinada com análise por injeção em fluxo, com a pré-concentração em linha utilizando uma minicoluna. Os íons cromato nas amostras foi retido na minicoluna preenchida com hidróxido duplo lamelar (HDL) e, em seguida, foi eluído com Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ diretamente no F AAS. O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho médio (MIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e BET (Brunauer, Emmett, Teller). A pré-concentração foi promovida através da interação entre o íon cromato e o material HDL nas suas duplas camadas. Algumas variáveis que influenciam a extração de íons metálicos foram estudadas. Sob condições otimizadas, o método apresentou fatores de enriquecimento de 44,53, o desvio padrão relativo (RSD) foi de 4,7 %, o limite de detecção de $1,42 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e linearidade de $5,0\text{-}200,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A verificação da exatidão foi realizada através da análise de um material de referência certificado para água (APS-1071 NIST).

Palavras-chave: Cromo, Pré-concentração, Hidróxido duplo lamelar, Análise por injeção em fluxo, Espectrometria de Absorção atômica com chama.

ABSTRACT

A rapid and essential example for the analysis of chromate ions in water samples is combined analysis with flow injection, with an in-line preconcentration as a minicolumn. The chromate ions in the samples were retained in the double-lamellar hydroxide filled (LDH) minicolumn and then eluted with 0.1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹ directly into the F AAS. The adsorbent was characterized by medium infrared spectroscopy (MIR), scanning electron microscopy (SEM) and BET (Brunauer, Emmett, Teller). The preconcentration was promoted through the interaction between the ion chromate and the HDL material in its double layers. Some variables that influence the extraction of metallic ions were studied. Under optimized conditions, the method presented enrichment factors of 44.53, the relative standard deviation (RSD) was 4.7%, the detection limit of 1.42 µg L⁻¹ and linearity of 5.0-200, 0 µg L⁻¹. The verification of accuracy was performed through the analysis of a certified reference material for water (APS-1071 NIST).

Keywords: Chromium, Preconcentration, Lamellar Double Hydroxide, Flow Injection System, Flame Atomic Absorption Spectrometry.

1. Introdução

O cromo é um elemento de considerável importância ambiental (Sussulini e Arruda, 2006) e pode ser encontrado no ambiente como Cr(III) e/ou Cr(VI). Os efeitos do cromo são dependentes de seu estado de oxidação, sendo o Cr (VI) tóxico, por causar problemas graves de saúde ao ser humano e o Cr(III) um nutriente essencial quando ingerido nas concentrações ideais em uma dieta para os seres humanos. Geralmente, as fontes de Cr(VI) são de origem antropogênicas, provenientes de indústrias têxteis, de galvanizações, de refinarias de petróleo e, sendo transferido ao ambiente por meio de emissões gasosas ou pela água. Já o Cr(III) é encontrado na natureza em pouquíssimas quantidades (Alves, 2013). Como o cromato é mais tóxico que o Cr(III), então há o interesse na investigação desse elemento. No entanto, a determinação diretamente na matriz, é mais difícil de ser executada, uma vez que estes são encontrados à nível traço (De Paula et al., 2012).

Com o avanço cada vez maior das tecnologias e a necessidade de análises mais rápidas e confiáveis para determinação de elementos traço, os sistemas de análises em fluxo, tem se tornado cada vez mais pertinente e usual. Esses sistemas podem ser totalmente ou parcialmente automatizados e/ou mecanizados, onde a injeção da amostra, mistura dos reagentes, diluição, pré-concentração, amostragem, tempo de amostragem, separações, entre outras podem ser controladas por dispositivos discretos para análises em fluxo (Bezerra, 2017).

Os sistemas FIA também têm sido utilizados para minimizar as interferências inerentes aos procedimentos de bancadas e podem ser utilizados acoplados a minicoluna para pré-concentração de metais com o intuito de separar seletivamente uma espécie de sua matriz. Muitas vezes a concentração do analito de interesse, em diversas matrizes, está incompatível com a sensibilidade da técnica envolvida na detecção. Para contornar esse inconveniente, algumas técnicas de extração/pré-concentração podem ser empregadas (Batista; Amais; Rocha, 2016), (Frizzarin et al., 2016), (Melchert Wanessa; Rocha Fábio, 2016).

A extração em fase sólida (SPE) é bastante conhecida na literatura por ser seletiva e pode ser utilizada em sistemas miniaturizados. Seu princípio se baseia em utilizar uma fase sólida, para separar o analito da solução ou seus interferentes, e um pequeno volume de fase líquida para dessorver o analito, promovendo um aumento de concentração e detectabilidade (Zwir-Ferenc e Biziuk, 2006).

A escolha do material adsorvente é de grande importância, porque delimita a eficiência de pré-concentração e consequentemente a sensibilidade do método desenvolvido. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre suas camadas. Este material tem grande capacidade de troca iônica, devido aos ânions hidratados presentes entre suas lamelas (Theiss et al., 2014). Além disso, o HDL apresenta uma capacidade tamponante e, portanto, não depende do ajuste do pH (Kameda et al., 2010), (Manríquez et al., 2015). Por isso, o material HDL foi utilizado para pré-concentração de íons cromato. A utilização do HDL para adsorção de metais já foi reportada na literatura (Yang et al., 2016), (Liu et al., 2015), porém, sua aplicação na pré-concentração online não é comumente relatada para metais. Um trabalho publicado no mesmo grupo de pesquisa por Rocha et al., 2018, estudou a eficiência do material para pré-concentração de fluoreto em amostras de água e a boa capacidade de adsorção de HDL e bons limites de detecção foram observados.

Desse modo, e baseado na importância de se analisar metais que causam problemas ambientais, principalmente em matrizes como a água, um método baseado na extração em fase sólida com pré-concentração de Cr(VI) aliada à dispositivos discretos, acoplados diretamente ao F AAS é proposta neste trabalho com o intuito de desenvolver um procedimento em análise em fluxo em linha com hidróxido duplo lamelar para determinação em águas naturais.

1.1 O Cromo e sua toxicidade

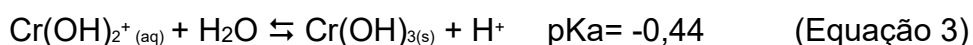
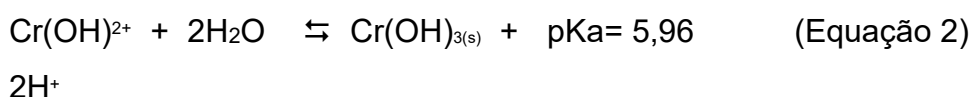
O cromo, elemento químico descoberto por Louis Nicolas Vauquelin em 1797 é um metal de transição, frágil, duro, com coloração cinza e bastante resistente a corrosão. Seus efeitos ao meio ambiente são dependentes do estado de oxidação. Enquanto o Cr(III) é naturalmente disponível na natureza, as espécies Cr(0) e Cr(VI) são introduzida por meio antropogênico e podem atingir o meio ambiente como rios, mares, lagos e lençol freático, afetando consequentemente toda uma cadeia como os peixes, animais, plantas e o próprio homem (Shanker et al., 2005).

O Cr(III), dentro de uma estreita faixa de concentração, é um micronutriente essencial aos organismos dos seres vivos (Manzoori et al., 1996), atuando nos mecanismos de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas (Frois et al., 2011). Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde) a dose letal para Cr(III) é estimada, em ratos, entre 1900 e 3300 mg kg⁻¹ (Frois et al., 2011), (Zayed e Terry, 2003).

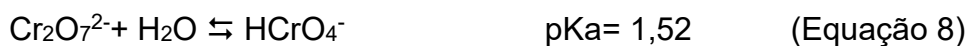
As espécies de Cr(VI) são mais solúveis, quando comparadas as espécies de Cr(III), possuindo maior mobilidade tanto em sistemas aquáticos, como dentro dos organismos vivos, pois são facilmente permeadas pela membrana celular. A dose letal para Cr(VI) é estimada, em ratos, entre 50 e 100 mg kg⁻¹ (Frois et al., 2011). Este metal é bastante usado nas atividades industriais para tintas (Hwang e Wang, 1994), pigmentos, bronzeamento, refinarias de petróleo (Sussulini e Arruda, 2006) e na metalúrgica para controle de corrosão (Kumar e Riyazuddin, 2009), entre outros. A utilização dos compostos de Cr pode gerar contaminação ambiental por diferentes vias, como aéreas e aquáticas, devido aos diferentes tipos de rejeitos, principalmente industriais (Kumar et al., 1997). O Cr(VI) atinge as águas naturais através da lixiviação dos aterros sanitários, água das torres de resfriamento e dos efluentes

das indústrias de eletrocromagem, tingimento e de corantes. O uso deste elemento sem monitoramento desse elemento pode acarretar em problemas sérios para os seres humanos e vale ressaltar que ele também é usado como inibidor de corrosão em tubulação de água que chegam até as residências, podendo contribuir para a sua entrada nos sistemas ambientais.

As espécies de cromo estão dispostas no meio ambiente em ecossistemas aquáticos para o Cr(III) nas seguintes formas Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ estando elas em equilíbrio com a espécie $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ e estas espécies são dependentes do pH, representados nas equações abaixo (Maltez, 2003b):



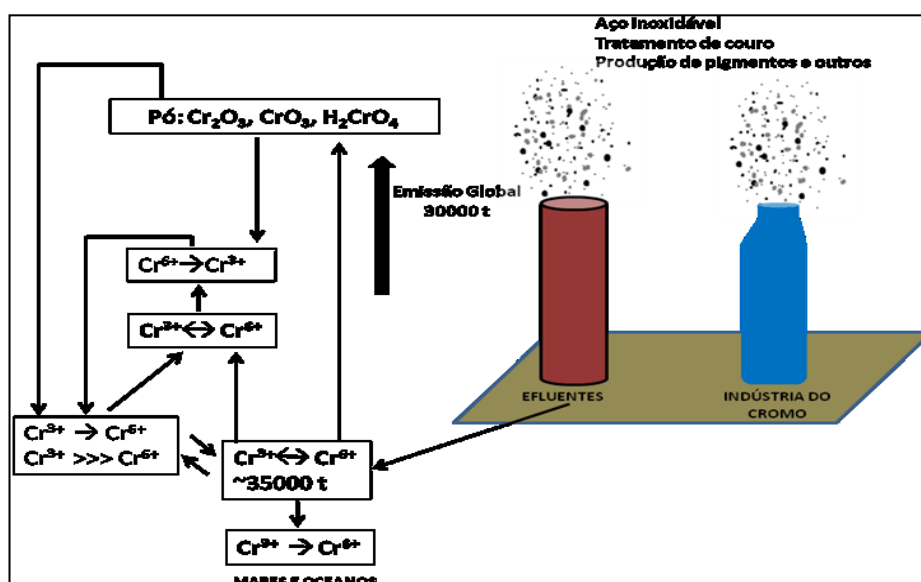
Já para o Cr(VI), suas espécies também dependem do pH. São encontradas no ambiente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^-) e ácido crômico, conforme equilíbrios a seguir:



Uma resolução do CONAMA 430/2011, específico para efluentes industriais, adverte que os efluentes somente poderão ser lançados nos corpos aquáticos receptores quando os teores de Cr(VI) e Cr(III) forem inferiores a 0,1 e 1,0 mg L⁻¹, respectivamente. O cromo é obtido do minério de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) e a principal fonte de contaminação por cromo nas águas naturais se dá através dos dejetos industriais, podendo ser proveniente da produção de

ligas, soldagem, curtume, produção de cromatos e dicromatos, pigmentos, vernizes, entre outros. Na Figura 1, é observado um fluxograma com o esquema de introdução do Cr(III) e Cr(VI) no meio ambiente (Acevedo, 2014).

Figura 1: Esquema representativo da distribuição de cromo no meio ambiente.



Fonte: Retirado de (Acevedo, 2014) e (Maltez, 2003b)

Muitas são as discussões em torno dos limites máximo permitidos, principalmente para o Cr(VI), uma vez que, não há nenhuma evidência da sua participação em atividades biológicas, apresentando elevada toxicidade, estando relacionada a casos clínicos como irritação nas mucosas, ulceração nasal, reações de hipersensibilidade e dermatite de contato, além de ser carcinogênico (Ezoddin et al., 2010). Uma tabela, divulgada em 2011, pelo Ministério da Saúde no Brasil (PORTARIA Nº 2914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 MINISTÉRIO

DA SAÚDE, 2011), alertou para limite máximo 0,05 mg L⁻¹ de cromo e valores acima já podem prejudicar a saúde dos seres humanos, no entanto, não especifica o seu estado de oxidação. Outros órgãos como ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária), OMS (Organização Mundial de Saúde) e CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), também apontam limites máximos para o cromo, no entanto diferenciam as espécies como é reportado na Tabela 1.

Tabela 1: Limites máximos de Cr em águas potáveis regulamentado pelos órgãos responsáveis por controles ambientais e de saúde.

	OMS (mg L ⁻¹)	ANVISA (mg L ⁻¹)	CONAMA (mg L ⁻¹)
Cr(III)	0,1	0,05	1,0
Cr(VI)	0,05	(Indica como Cr total)	0,1

Fonte: Retirado de (OMS, 2008), (ANVISA, 2004), (CONAMA/MMA, 430/2011)

1.2 Determinação de cromo

É reportado na literatura diferentes técnicas e métodos para determinação de Cr(VI). No Brasil, segundo a norma padrão brasileira, regulamentada pela ABNT, para análise de Cr(VI) e Cr total é utilizado o procedimento NBR13738 de 11/1996, sendo este um método colorimétrico, que utiliza a difenilcarbazida e um espectrofotômetro para detecção. No entanto, a técnica é limitada pela baixa sensibilidade, além de existir um procedimento de bancada como: filtrar a amostra, preparar a solução do complexante, entre outros preparos envolvidos (Técnicas, 1995). Os métodos colorimétricos são baseados na determinação de Cr(VI) e cromo total, devido ao Cr(III) ser cineticamente inerte, necessitando de uma etapa de redução do seu estado de oxidação (Sperling et al., 1992), (Lazarin et al., 2002). Por isso, outras técnicas mais sensíveis já foram estudadas para detecção de Cr(VI) como Espectrometria de Absorção atômica com Chama (F AAS) (Ulusoy et al., 2012), Espectrometria de Emissão Atômica

por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP AES), Espectrometria de Massa Indutivamente Acoplado (ICP- MS) (Coedo et al., 2000), Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ET AAS)(Dokpikul et al., 2017), Eletroforese Capilar (EC) (Jager e Tavares, 2001), (Timerbaev et al., 1996), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Cromatografia Gasosa (CG), Espectrofotometria (UV-vis) (Gürkan et al., 2017) entre outros.

As técnicas foram cada vez mais se aprimorando e houve um progresso considerável também na sensibilidade, como o ICP OES, ICP-MS, ET AAS. Essas técnicas podem facilmente detectar a quantidade total de cromo, mas não podem distinguir entre seus íons Cr (III) e Cr (VI). Sendo assim, o cromo total não fornece informações suficientes para se estudar a toxicidade das amostra (Manzoori*; Sorouraddin; Shemiran, 1996). Por isso alguns pré-tratamentos são apresentados na literatura, afim de, melhorar ainda mais a sensibilidade na detecção e obter seletivamente os íons de interesse.

Segundo Sussuline e colaboradores (2006), um método envolvendo extração em ponto nuvem em fluxo foi desenvolvido usando difenilcarbazida para pré-concentrar Cr(VI) em amostras de água mineral e detecção por F AAS. Já Araujo-Barbosa e colaboradores (2017) desenvolveu um procedimento para determinar Cr(VI) em suplementos para pessoas com deficiência de ferro, usando abertura de amostra em ultrassom e detecção por HPLC-ICP-MS. Outro trabalho empregando extração em ponto nuvem foi desenvolvido para determinação seletiva de Cr(VI) em amostras de água de rio com detecção por F AAS (Matos et al., 2009), porém procedimentos mais morosos foram empregados nesse trabalho, onde o processo de pré-concentração se deu usando alíquotas de 50 ml do padrão de cromo contendo os 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons cromato. Essas soluções foram acomodadas em tubos de centrifuga. Em seguida, foram adicionados Triton X-114 e PAN (1- (2-piridilazo) -2-naftol) e o pH foi ajustado com uma solução tampão. A reação entre íons de Cr e PAN foi acelerada utilizando radiação microondas. A separação das duas fases foi realizada por centrifugação durante 15 min a 2500 rpm, e por fim, banho de gelo durante 10 minutos para tornar a fase rica mais viscosa. A fase aquosa foi separada manualmente. A fase rica foi dissolvida em 300 ml da mistura

HNO₃/etanol, a fim de reduzir a sua viscosidade e facilitar a introdução no nebulizador. A solução final foi aspirada diretamente para F AAS por aspiração convencional.

Alguns trabalhos envolvendo técnicas eletroquímicas também são relatados. Um método eletroquímico foi desenvolvido para determinar Cr(VI) e Cr total em amostras de água, onde um eletrodo de plástico construído com uma fina camada de ouro e um substrato de Politereftalato de Etileno (PET) foi empregado utilizando a voltametria cíclica e de onda quadrada para detecção (Wang et al., 2017) e bons limites de detecção foram alcançados. Outro trabalho envolvendo eletrodos impressos em tela de grafite para determinação seletiva de Cr(VI) foi analisado por amperometria (Hallam et al., 2010), porém mesmo com limites de detecção aceitável é observado um maior desvio padrão quando comparado a outros trabalhos citados anteriormente.

O grupo de pesquisa LEA (Laboratório de Espectroscopia Aplicada) vem desenvolvendo algumas metodologias para determinação de Cr(III), Cr(VI) e Cr total. Rezende e Coelho, (2014) desenvolveram um procedimento para determinar Cr total em fertilizantes fosfatados usando extração assistida por ultrassom com detecção por ETAAS. Já Alves e Coelho, (2013b) desenvolveram uma metodologia para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água usando pré-concentração por extração fase sólida. E por fim, Acevedo e Coelho (2014), desenvolveu uma metodologia baseada na extração em ponto nuvem para detecção por F AAS em amostras de água. As metodologias desenvolvidas vêm se aprimorando cada vez mais com o intuito de diminuir procedimentos morosos e preparo de amostras em fluxo.

1.3 Extração em fase sólida (SPE) e pré-concentração de Cr(VI)

Muitas vezes, mesmo as técnicas analíticas mais sofisticadas necessitam de um preparo de amostra para aumentar a seletividade ao analito no momento da análise. Por isso, o uso da extração em fase sólida, extração líquido-líquido ou co-precipitação são bem conhecidas na literatura com o intuito de separar o analito de interesse da sua matriz.

Apesar das técnicas espectroanalíticas apresentarem elevadas sensibilidade e seletividade, às vezes, há uma necessidade crucial de fazer uma pré-concentração de elementos traços antes de sua análise, devido às baixas concentrações em que o analito se encontra nas amostras.

Existem diversas formas de pré-concentração de um analito como evaporação, eletrodeposição, extração por solvente, adsorção, troca iônica, extração em ponto nuvem, SPE, entre outros (Rocha, 2005).

A SPE oferece uma série de benefícios importantes, como a redução do uso de solventes e de exposição, tempo de extração para a preparação da amostra, menor volume para descarte. Dessa forma, nos últimos anos SPE tem sido usada com sucesso para a separação e determinação de baixos níveis de concentrações de íons metálicos.

O princípio básico da SPE consiste em fazer passar a amostra líquida através de uma coluna, um cartucho, um tubo ou um disco contendo um adsorvente que retém as substâncias. Depois que toda a amostra é passada através do sorvente, analitos retidos são posteriormente eluídos empregando um solvente adequado. Também pode ser usado para isolamento do analito de interesse sem pré-concentração e com pré-concentração usando pequenos volumes para eluição, isolamento dos interferentes e estocagem da amostra coletada para manter as suas características originais. Enfim, esta técnica de tratamento da amostra permite a concentração e purificação do analito em solução por sorção em um adsorvente sólido (Camel, 2003).

Um método SPE consiste de três a quatro etapas sucessivas (Camel, 2003):

1ª etapa: Condicionamento da fase sólida com o solvente adequado

- Esta etapa é fundamental, pois possibilita a umectação do material de embalagem, solvatação dos grupos funcionais e remove as possíveis impurezas. A natureza do solvente condicionante depende da natureza do adsorvente sólido utilizado.

Cuidados devem ser tomados para não permitir que o sólido adsorvente perca suas características entre o condicionamento e as etapas do

tratamento da amostra, pois isso acarretaria na ineficiência da retenção e no empobrecimento da recuperação do analito.

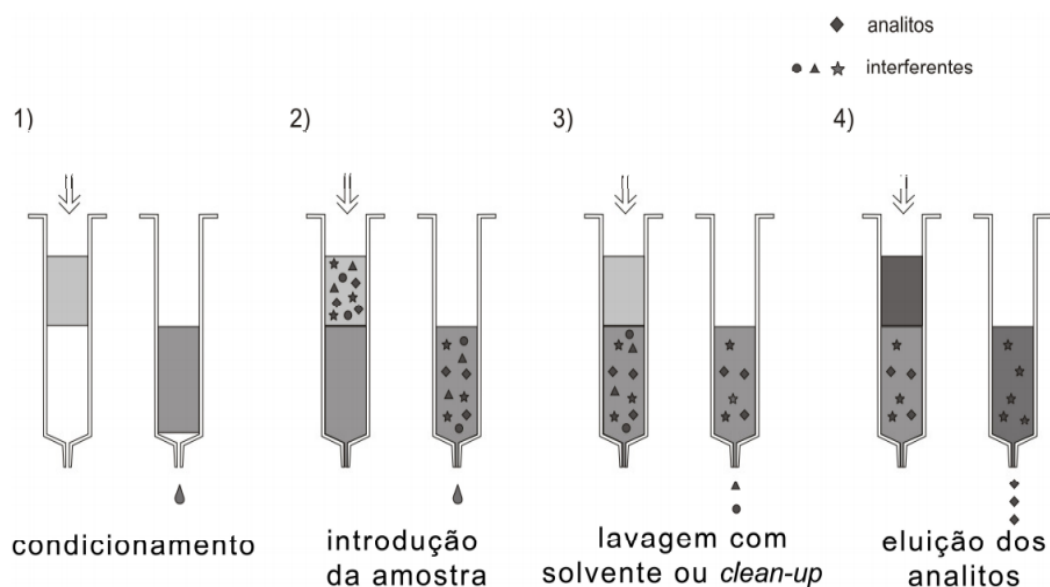
2ª etapa: Percolação da amostra através da fase sólida – Esta etapa pode ser realizada por gravidade, bombeamento, aspirado por vácuo ou por um sistema automatizado. A vazão da amostra deve ser otimizada de forma que proporcione uma maior eficiência de retenção no menor tempo possível.

3ª etapa: Lavagem do material adsorvente – Etapa opcional que consiste na remoção de impurezas do sistema, sem remover o analito.

4ª etapa: Eluição do analito – Na última etapa, o analito é eluído com um solvente adequado, sem a remoção dos demais componentes da matriz. O volume e a vazão do solvente devem ser ajustados para que a recuperação quantitativa do analito seja obtida.

O mecanismo de retenção do analito num sorvente sólido depende da natureza química do sorvente e pode ser uma simples adsorção, complexação ou troca iônica. A Figura 2 apresenta (em ordem) as etapas que se sucedem em uma SPE.

Figura 2: Desenho representativo envolvendo as etapas da SPE (extração em fase sólida)



Fonte: Retirado do Livro Preparo de amostras (Ardim, 2010)

Na Tabela 2 são apresentados alguns trabalhos que usaram a estratégia de SPE como material adsorvente para separar e pré-concentrar Cr(VI) da sua matriz para posterior detecção. É observado que o Fator de Enriquecimento (FE) é proporcional ao tipo de adsorvente empregado.

Tabela 2: Trabalhos envolvendo a SPE para separação e pré-concentração de Cr(VI).

Matriz	Metodologia	Material adsorvente	FE*¹	Detecção	Ref.
Água	Sistema FIA para pré-concentração das amostras	Coluna permutador ânions	360	F AAS	(Rossi <i>et al.</i> , 2017)
Águas naturais/ alimentos	Eluição HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹	Nanotubos de carbono grafeno sintetizado com S-CS- MWCNTs* ³	95	ICP-MS	(Dai <i>et al.</i> , 2012)
Águas naturais	Eluição NH ₄ NO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	Nanotubos grafeno modificado com PDDA-MWNT	8,6	ETAAS	(Zhang <i>et al.</i> , 2011)
Águas de	Remoção sem	nanopartículas	4	FAAS	(Qi <i>et al.</i> ,

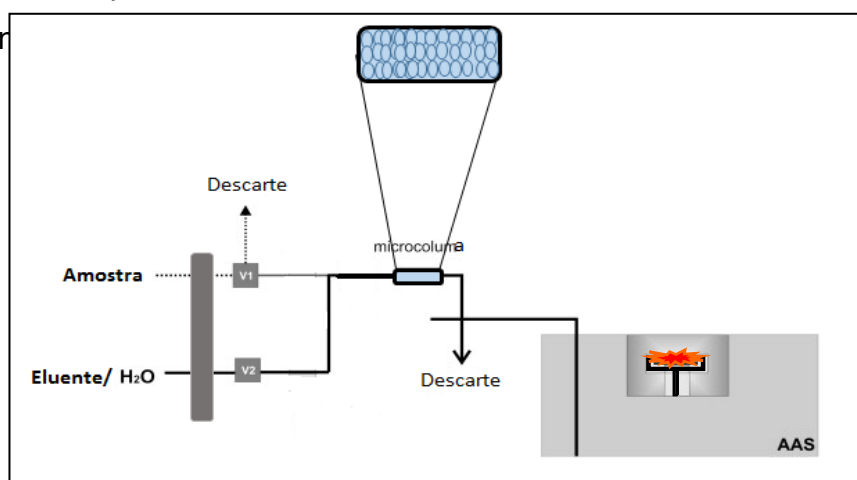
rio, lago e torneira	reaproveitamento do material	impressas magnéticas	2017)
Águas naturais	Remoção <i>em linha</i> com ajuste de pH 6,5	nanocompósitos de MWCNT ^{*4}	38 LIF ^{*2} (Peng <i>et al.</i> , 2017)

^{*1}Fator de enriquecimento; ^{*2}Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser; ^{*3}do inglês Multi-walled carbon nanotubes polyelectrolyte of poly(diallyldimethylammonium chloride); ^{*4}Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotubes.

Fonte: Próprio autor

Com o intuito de miniaturizar os procedimentos, utilizando o menor volume de amostra e reagentes, a SPE tem sido bastante empregada em sistemas FIA. Nesse caso, minicolunas são empacotadas com material adsorventes e algumas variáveis são cruciais nesses procedimentos, como a dimensão da minicoluna, o tamanho das partículas empacotadas, as vazões de injeção da amostra e eluente, já que as pressões internas no fluxo e na coluna podem acarretar em vazamentos, diminuindo a reprodutibilidade e limitando os fatores de enriquecimento e frequência de amostragem. A Figura 3 apresenta um esquema com um sistema em fluxo usando minicoluna preenchida com material adsorvente em sistema automatizado utilizando dispositivos discretos.

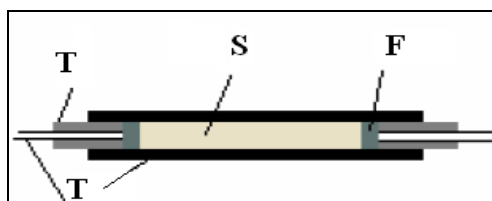
Figura 3: Representação esquemática de um sistema em fluxo usando minicoluna preenchida com material adsorvente, onde v1 e v2 são válvulas solenóides.



Fonte: Próprio autor

As minicolunas podem ser construídas com diferentes materiais como por exemplo tubos com material de Politetrafluoretileno (PTFE). Uma minicoluna usada em SPE pode ser vista na Figura 4. Normalmente apresenta comprimento $\leq 10,0$ cm e 0,4 mm de diâmetro interno (Maltez, 2003a), (Alves, 2013).

Figura 4: Diagrama esquemático de uma minicoluna típica de pré-concentração onde: T é o tubo de Tygon, S é o material sorvente e F é o filtro (lã de vidro).



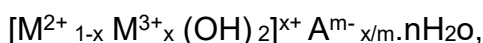
Fonte: Retirado de Maltez, 2003 e Alves, 2013.

1.4 Hidróxido duplo Lamelar (HDL)

Esse material apresenta propriedades estruturais, químicas e físicas (capacidade de troca (Vieira, 2009), grande área superficial, muitas vezes a não dependência do ajuste de pH para a retenção de íons, uma vez que este material apresenta uma capacidade tamponante (Rocha et al., 2018) que conferem a eles uma gama de aplicações em diversas áreas, tais como, catalisadores (em reações de hidrogenação, polimerização), na indústria (como estabilizantes de polímeros como PVC, retardantes de chama, trocadores de íons), em farmacologia (como antiácidos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos) e como adsorventes na remoção de poluentes.

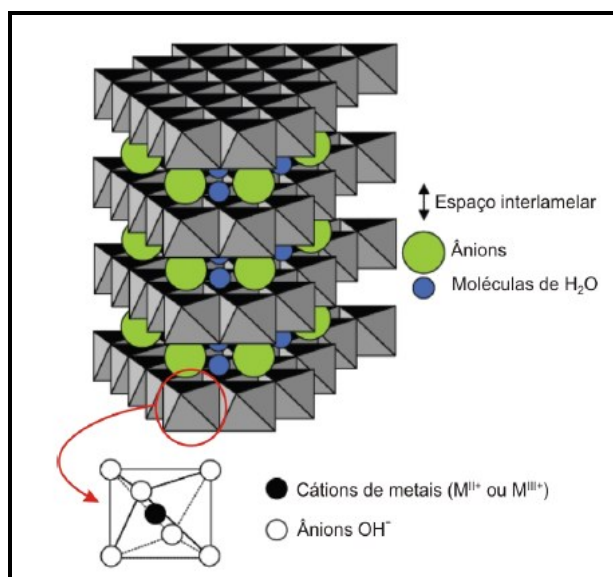
Os HDLs são conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita e argila aniônica. Eles podem ser encontrados na natureza ou sintetizados. Esse material contém espécies aniônicas no espaço interlamelar e dois cátions metálicos compondo a estrutura das lamelas. Nos HDLs, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se as lamelas carregadas positivamente, apresentando uma estrutura octaédrica. Estas lamelas são estabilizadas pelos ânions interlamelares e água, que se apresentam de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com lamelas (Rosa, 2011).

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de serem encontrados naturalmente, podem ser sintetizados em laboratório a um custo reduzido frente a outros materiais adsorventes sintéticos. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral (Crepaldi e Valim, 1998):



Onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} represente um cátion metálico trivalente, A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- . A Figura 5 é uma representação da estrutura interna do HDL.

Figura 5: Representação esquemática de um material referente ao hidróxido duplo lamelar e da unidade octaédrica que o compõe.



Fonte: Retirado de (Rosa, 2011).

A remoção de diversas espécies aniônicas em soluções aquosas é relatada na literatura com a utilização de HDLs. Um trabalho descrito na literatura para remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético proveniente de águas contaminadas, utilizou o HDL como adsorvente obtendo uma retenção de 98% (Legrouri *et al.*, 2005). Outro trabalho publicado por Ulibarri e colaboradores (2001) (Ulibarri *et al.*, 2001) estudou a adsorção de contaminantes orgânicos em águas naturais (2,4,6-trinitrofenol (TNP) e Dodecylbenzylsulfonate (DBS)) no HDL obtendo boa sorção para os dois compostos próximo a 100%. O HDL também foi utilizado para remoção de clorados em água, com remoção de até 92% (Zhao e Nagy, 2004). Outros trabalhos usando HDL são relatados na literatura como é observado na Tabela 3.

Tabela 3: Trabalhos que usaram o HDL para remoção de compostos em diferentes matrizes.

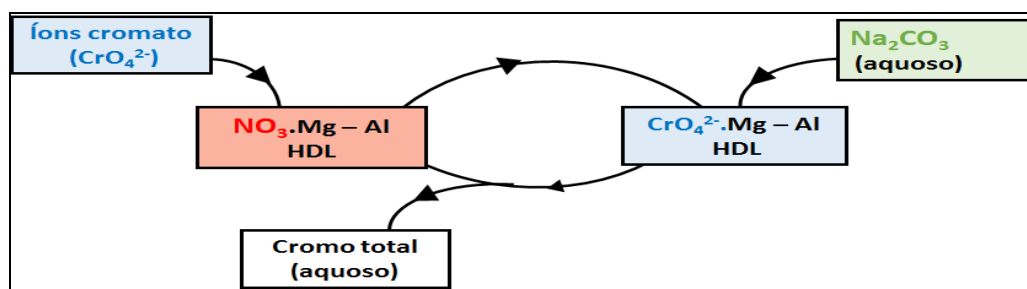
Matriz	Analito	Remoção(%)	Ref.
Água	Cu^{2+}	41,56	(Huang <i>et al.</i> , 2017)
Água/Leite	Tetraciclina	55,7/81,7	(Phiroonsoontorn <i>et al.</i> , 2017)

Águas residuais de indústria	Fluoreto	94	(Teixeira <i>et al.</i> , 2018)
Água de estação de tratamento	Corantes aniônicos	98	(Berner <i>et al.</i> , 2017)
Águas naturais	Fenóis	90	(Lupa <i>et al.</i> , 2017)
Água purificada	As(V)/Cr(VI)	80	(Yu <i>et al.</i> , 2012)
Águas naturais/águas residuais	Cr(VI)	-	(YAN <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: Próprio autor

Como já mencionado anteriormente, o HDL é formado pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas. Para o desenvolvimento deste trabalho, a pré-concentração de Cr(VI) no HDL se deu pelas trocas entre esses ânions hidratados (do material) e o analito de interesse (Cr(VI)). Sendo assim, em uma primeira etapa, o processo de pré-concentração de Cr(VI) é realizado percolando-se a amostra (contendo Cr(VI)) através da minicoluna preenchida com HDL, sendo este composto retido pelos sítios ativos do sorvente. Em uma segunda etapa, o composto de interesse é eluído usando-se pequenos volumes de eluente, quando ocorre a dessorção do analito e o Cr(VI) é pré-concentrado. Em seguida, em fluxo, a amostra é carregada até o F AAS. Um esquema em fluxograma é apresentado na Figura 6.

Figura 6: Representação esquemática da pré-concentração do Cr(VI) no HDL.



Fonte: Próprio autor.

Baseado nessas vantagens dos processos de adsorção com HDL e sabendo-se das necessidades de automação para análises de laboratórios de rotina, uma maneira de minimizar problemas de contaminação inerente ao analista, aos procedimentos de bancada e o aumento da sensibilidade do método é o uso da extração em fase sólida em sistemas em fluxo acoplados diretamente a um sistema de detecção. As vantagens da análise em fluxo estão dispostas no item 1.5 do Capítulo I.

1.5 Análise por injeção em fluxo (FIA) para determinação das espécies de Cr(VI)

A Análise por Injeção em Fluxo (FIA), do nome em inglês: Flow Injection Analysis proposta por Ruzicka e Hansen (J. Ruzicka, 1988.-b) em 1975. Em 1976 foi implementada no Brasil por pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Piracicaba, SP (B.F. Reis, 1989), e desde lá tem se destacado devido à sua versatilidade e possibilidade de acoplamento com diferentes sistemas de detecção.

A FIA é uma técnica que se baseia na injeção de uma amostra líquida em fluxo de uma solução carreadora, que é impulsionada em direção a um sistema detector. Durante todo o trajeto, entre a introdução da amostra e um detector, pode haver uma série de componentes ou dispositivos que podem promover a operação como mistura dos reagentes, filtração, separação, diluição, pré-concentração, precipitação, entre outros, para tornar possível a detecção do analito (Bezerra, 2017). Os dois aspectos básicos de FIA são a manipulação reprodutível das zonas de amostra e reagentes através de tempo preciso, e o cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições termodinâmicas fora do equilíbrio (Zhaolun et al., 1988), (J. Ruzicka, 1988.-a).

Nesses sistemas, muitas são as estratégias que podem ser tomadas para melhorar a seletividade do analito de interesse, o que torna a metodologia bastante atrativa, uma vez que, podem assumir diferentes composições. Assim, vários componentes podem ser utilizados, como por exemplo, bombas

peristálticas, alças de amostragem, filtros, confluências para adição de reagentes, bobina de reação, colunas de sorção, comutadores que permitem o deslocamento de uma posição original até outra pré-selecionada no percurso analítico, entre outros (Bezerra, 2017), (Maltez, 2003a), (J. Ruzicka, 1988.-a).

Sendo o sistema FIA uma técnica analítica rápida e versátil com a capacidade de alta frequência de amostragem, alto grau de automação, mecanização e amplamente utilizada para a análise de espécies químicas em fase líquida, esses sistemas são bastante utilizados em química analítica, contribuindo para aumento de reprodutibilidade e precisão dos métodos. Também possibilitam a diminuição do consumo de reagentes e o desenvolvimento de metodologias mais limpas, atendendo a alguns requisitos da química verde.

Vários procedimentos para análises de diferentes amostras tem sido desenvolvidos no qual o preparo em bancada é substituído por procedimento em fluxo acoplado diretamente aos equipamentos, como os espectrométricos, cromatográficos, eletroforéticos, entre outros, aumentando assim a confiabilidade do método, uma vez que, minimiza as contaminações inerentes e aumenta a reprodutibilidade do método, além de aumentar a frequência analítica. Essas características devem-se à automação e processamento das amostras em sistemas fechados, sob condições de mistura e temporização altamente reprodutíveis. Um dos fatores que contribuem para o sucesso desses processamentos das amostras em sistemas fechados é a junção de técnicas e metodologias que são chamadas atualmente de hifenação, o que promove análises mais rápidas, eficientes e com menores interferências. O pré-tratamento dessas amostras em fluxo é um passo importante nos sistemas fechados, uma vez que, diferentes matrizes podem ser empregadas nessas análises (Peng *et al.*, 2016). Assim, podem ser desenvolvidos diferentes tipos de procedimentos para o preparo de amostra *on line* para cada matriz, de acordo a sua necessidade, podendo ser uma extração em fase sólida, microextração em fase sólida, microextração líquido-líquido, derivatização química entre outros. Na Tabela 4 são apresentados alguns trabalhos que utilizam o sistema FIA para

determinação de Cr(VI), onde o preparo da amostra é executado na própria linha de amostragem do fluxo, diretamente acoplado ao detector.

Tabela 4: Determinação de Cr(VI) usando FIA e detecção espectroscópica.

Amostra	Metodologia	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Deteção	Ref.
Solução parenteral	Pré-concentração com 4-(2-iazolilazo) -resorcinol (TAR) e amberlite XAD-16, a pH 5,0	0,02	F AAS	(Wuilloud <i>et al.</i> , 2003)
Água natural e sedimentos	Pré-concentração com minicoluna de PTFE modificada com APDC*	0,8	F AAS	(Anthemidis <i>et al.</i> , 2002)
Água	Pré-concentração com minicoluna de PTFE e complexação antes da injeção da amostra com APDC (ajuste do pH das amostras)	0,08	ETAAS	(Som-Aum <i>et al.</i> , 2002)
Águas naturais	Pré-concentração resina amborsorb 563 impregnada com 1- (2-piridilazo) 2-naftol (PAN)	0,5	F AAS	(Narin e Soyak, 2003)
Águas naturais	Complexação com APDC e separação e extração com IBMK**	0,03	ETAAS	(Nielsen <i>et al.</i> , 1999)
Oligoelementos em água	Sílica gel funcionalizada com [3- (2-aminoetilamino) propil] e ajuste de trimetoxissilano e ajuste de pH	0,2	F AAS	(Tarley <i>et al.</i> , 2012)

*APDC: Pirrolidina ditiocarbamato de amônio, **IBMK Isobutil metilcetona – reator construído com PTFE

Fonte: Próprio autor

Com base na Tabela 4, é observado que muitos procedimentos são empregados para melhorar a seletividade do analito de interesse. Para a utilização do sistema FIA, usando uma minicoluna em procedimentos miniaturizados e mecanizado (FIA-SPE), os principais parâmetros que devem

ser otimizados são a vazão da amostra, a vazão do eluente, o tipo de eluente, a concentração do eluente, o volume do eluente ou tempo de eluição, a regeneração do material sorvente, o tempo de limpeza do sistema, o pH da amostra, o volume de amostra a ser percolado, entre outros dependendo do sistema proposto (Ghaedi et al., 2007). Assim, a otimização do sistema é um passo crucial para o desenvolvimento de um procedimento analítico eficiente e reprodutível.

2 OBJETIVOS

Desenvolvimento de um método para determinação de íons cromato em águas mineral e de torneira usando pré-concentração em linha por injeção em fluxo diretamente acoplado ao FAAS.

2.1 Objetivos específicos incluem:

- i) Verificar a possibilidade de determinação de íon cromato em fluxo após a pré-concentração em linha, desenvolver um método de análise em fluxo para pré-concentração em linha diretamente acoplada ao F AAS que permita determinação de cromo em amostras de água naturais;
- ii) Utilizar o HDL como material adsorvente para pré-concentração de íons cromato em linha;
- iii) caracterizar o HDL com e sem pré-concentração usando Espectroscopia no Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de raio-X, Brannauer, Emmett e Teller, estudar o efeito tamponante e análise elementar antes e após a pré-concentração de íons cromato;
- iv) Verificar a viabilidade da aplicação da metodologia para estudo de monitoramento ambiental em águas naturais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

Todas as determinações foram feitas em Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama Modelo SpectrAA-220 (Varian®, Victoria, Austrália).

O Espectrômetro de absorção atômica utiliza:

- ✓ Lâmpada de cátodo oco de Cr – marca Varian®, Victoria, Austrália.
- ✓ Chama de ar-acetileno.
- ✓ Um microcomputador equipado com o software do fabricante Varian® para visualização das absorbâncias.

3.2 Equipamentos e acessórios

O sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) foi desenvolvido com duas válvulas solenoide de três vias (NResearch, West Caldwell, Nova Jérsei, Estado Unidos), tubos de polietileno (Ismatec, Alemanha, 0,80 milímetros), uma confluência de acrílico e uma bobina de reação (Ismatec, Alemanha, 0,80 milímetros). Uma bomba peristáltica do tipo Minipuls TM 3 (Gilson, Villiers Le Bel, França) de oito canais foi usado para bombear as soluções através do sistema, que constava com tubos Tygon®. Para o acionamento do dispositivo das válvulas solenoide foi usado o hardware com entrada USB para computador. O software de controle das válvulas foi desenvolvido na linguagem “Arduíno” com circuito integrado ULN2803. Este software foi usado para controlar o tempo de comutação entre o modo ligado/desligado das válvulas solenoide e também o tempo que elas permaneciam abertas ou fechadas. Para a aquisição dos dados foi utilizado o software do equipamento, sendo este o espectrômetro de absorção atômica com chama (Modelo SpectrAA-220, Varian®, Victoria, Austrália). Na Figura 7 estão apresentados alguns acessórios que compõe o sistema de Análise em Fluxo, como já descrito anteriormente.

Figura 7: Imagens representativas: (a) válvula solenoide de três vias; (b) hardware com código fonte “Arduíno”; (c) Cabo USB para placa de Arduíno.



Fonte: Próprio autor

3.3 Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento desse trabalho foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico, utilizando água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da marca Gehaka, (São Paulo, Brasil). As vidrarias foram mantidas em solução de HNO₃ 10% (v/v) durante 12 h, para descontaminação. Antes do uso, elas foram enxaguadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

As soluções foram preparadas da seguinte forma:

- (i) As soluções padrões de trabalho de íons cromato foram preparadas diariamente a partir de uma solução padrão (1000 mg L⁻¹) conservada em HCl (Tec-Lab, Brasil) com grau de pureza 99,0% às concentrações desejadas.
- (ii) As soluções para o estudo do eluente foram preparadas pela dissolução da massa de um dos seguintes reagentes a 1% (m/v) de Na₂CO₃, NaCl, NaOH, KNO₃ (Vetec, Brasil). Posteriormente, o estudo da concentração de Na₂CO₃ foi realizado variando a concentração de 0,01 a 1,0% (m/v).

3.4 Procedimento experimental

3.4.1 Caracterização do material adsorvente (HDL)

Com o intuito de avaliar as propriedades do material adsorvente para saber a compatibilidade deste com o analito de interesse foram investigadas algumas características físico-químicas da sua composição.

3.4.1.1 BET

A distribuição do volume dos poros, tamanho dos poros e área superficial foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio, a 77 K pelo método BET. As análises foram conduzidas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corporation®). As medidas de adsorção de N₂ foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido.

3.4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Os espectros na região do infravermelho médio foram registrados no Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR Prestige – 21. As amostras foram secas e prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de ondas entre 4000 e 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra.

3.4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas do HDL foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Modelo JMT-300 (JEOL, Tóquio, Japão). O procedimento consistiu na incidência de um feixe de elétrons com voltagem de 20 kV sobre a amostra coberta com um filme de ouro.

3.4.1.4 Efeito tamponante

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito tampão de HDL com processo de adsorção de íons. Os valores de pH foram medidos após a adsorção. Foi observado que os valores de pH finais permanecem constantes entre 7 e 8, quando o pH inicial variou de 4 a 10. A literatura relata que a adsorção Cr (VI) ocorre predominantemente a pH entre 6 e 8 (Sperling et al., 1992). É notável que o efeito tamponante do material é uma vantagem em

comparação com outros adsorventes na literatura (Li et al., 2008), (Thinh et al., 2013), (Agrafioti et al., 2014), (Pan et al., 2016), uma vez que não há nenhuma necessidade de ajuste de pH para a pré-concentração de íons Cr. No entanto os valores de pH iniciais acima de 10 aumentam abruptamente o pH final e valores inferiores a 4 não foram estudados, pois as lamelas são formadas de hidróxidos mistos de metais e em pHs baixos o material adsorvente perderá massa e consequentemente diminuirá o fator de pré-concentração (SILVA et al., 2016).

3.5 Figuras de Mérito

3.5.1 Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado relacionando o coeficiente angular (a_1) na equação da curva analítica obtida com a pré-concentração $Abs = 0,0025 + 0,0057 [Cr^{6+} \mu g L^{-1}]$ e o coeficiente angular (a_2) da curva analítica para determinação direta de Cr(VI) no F AAS sem o sistema de pré-concentração com curva obtida igual $Abs = 0,010 + 1,28 \cdot 10^{-4} [Cr^{6+} \mu g L^{-1}]$. Sendo o valor obtido calculando-se $FE = a_1/a_2$, sendo os valores atribuídos a a_1 e a_2 iguais a 0,0057 e $1,28 \cdot 10^{-4}$ respectivamente.

3.5.2 Índice de Consumo (IC)

O Índice de consumo (IC) do sistema foi calculado tendo-se por base o volume de amostra que passa pela coluna para um tempo de pré-concentração de 10 minutos, conforme Equação 9. Sendo V_s é volume de amostra consumida e FE é fator de enriquecimento.

$$IC = \frac{V_s}{FE} \quad \text{Equação 9}$$

3.5.3 Fator de transferência de fase (P)

O Fator de transferência de fase (P) foi determinado para 5,0 mL de uma solução padrão $100 \mu g L^{-1}$ de Cr(VI) que foi percolada pela coluna na vazão de amostragem encontrada no processo de otimização. Após, o analito retido na

coluna foi eluído com 0,5 mL de Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e medido por aspiração direta F AAS. O fator de transferência de fase foi então calculado pela razão entre as massas do analito na fase concentrada e na amostra original.

3.5.4 Capacidade de Retenção da Coluna (CRC)

A capacidade de retenção da coluna (CRC) foi avaliada conforme o estudo da massa onde, a partir da concentração $265 \mu\text{g L}^{-1}$ a coluna atingiu a saturação e perdeu, desta forma, a capacidade de reter concentrações mais altas do analito. A CRC foi calculada tomando-se esta concentração, encontrada pela interseção dos prolongamentos das regiões retas do gráfico.

3.5.5 Eficiência de Sensibilidade (ES)

A sensibilidade é um parâmetro que mede a habilidade de um método discriminar entre pequenas diferenças na concentração do analito. A sensibilidade depende de dois fatores: da inclinação da curva analítica e da precisão das medidas. Existem duas formas de expressar a sensibilidade de um método analítico: a sensibilidade de calibração (recomendada pela IUPAC) que mede a relação entre o sinal instrumental e a concentração do analito e que depende das condições instrumentais utilizadas; e a sensibilidade analítica, que indica a menor variação de concentração que um método analítico é capaz de distinguir (Thompson; Ellison; Wood, 2002).

3.5.6 Figuras de mérito do método

A capacidade de um método analítico gerar sinais proporcionais à concentração de uma substância, é avaliada através da análise de padrões que abrangem a faixa de concentração de interesse gerando uma curva de calibração. O coeficiente de correlação da reta gerada pela curva de calibração deve ser igual ou maior de 0,99 (Thompson *et al.*, 2002). Nesse sentido, foram obtidas as figuras de mérito do método sendo que para o limite de detecção (LD) que representa a menor concentração do analito em estudo que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada calculou-se a partir da Equação 10. Já para o limite de quantificação (LQ) que representa a menor

concentração do analito que pode ser medida, calculou-se através da Equação 11.

De acordo com a IUPAC(Thompson *et al.*, 2002), o LD deve ser determinado dividindo o valor correspondente a três vezes o desvio padrão do sinal analítico do branco (sb), obtido a partir de 10 medidas do branco, pela inclinação da curva analítica (b).

$$LD = \frac{3 \text{ } sb}{b} \quad (\text{Equação 10})$$

Para calcular o LQ divide-se o valor correspondente a dez vezes o desvio padrão do branco (sb) pela inclinação da curva analítica (b).

$$LQ = \frac{10 \text{ } sb}{b} \quad (\text{Equação 11})$$

A precisão foi expressa pelo desvio padrão relativo, RSD% (ou coeficiente de variação), o qual é calculado pela razão entre o desvio padrão de várias medidas em uma determinada concentração (Sc) e a média dessas medidas (Xc), geralmente em percentagem.

$$RSD\% = \frac{S_c}{X_c} 100 \quad (\text{Equação 12})$$

A exatidão do método foi obtida em amostras de água de torneira empregando teste de adição e recuperação.

A exatidão do método proposto para determinação de íons cromato foi verificada a partir da análise de amostras de água de torneira, fortificadas com solução padrão de Cr(VI) de 100 µg L⁻¹. Os testes de recuperação foram realizados pelo método da adição padrão.

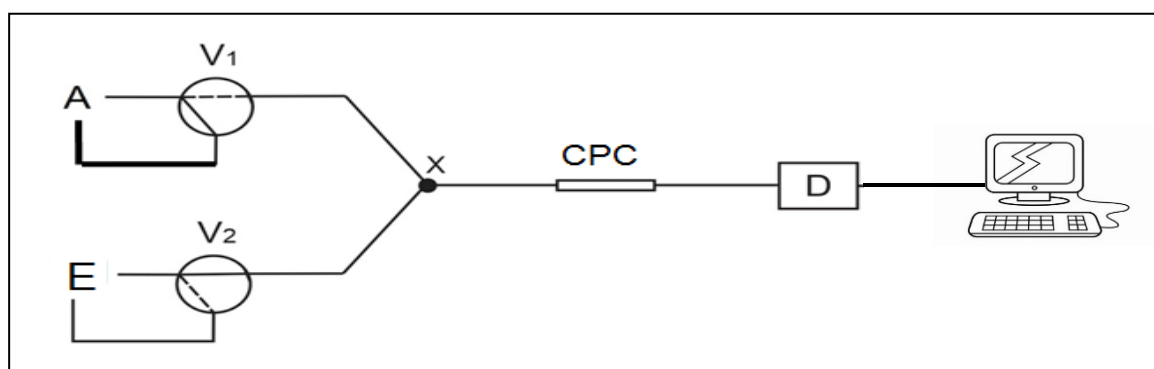
O teste de recuperação é especialmente apropriado quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico. Na adição padrão, quantidades conhecidas do elemento de interesse são adicionadas à amostra desconhecida. A partir do aumento do sinal, deduz-se quanto deste elemento estava presente na amostra original, desta forma, sendo o sinal diretamente proporcional à concentração do elemento de interesse (Harris, 2008), tem-se que a Equação 13:

$$\frac{\text{Concentração do analito na solução inicial}}{\text{Concentração do analito na solução inicial + padrão na solução final}} = \frac{\text{Sinal da solução inicial}}{\text{Sinal da solução final}} \quad (\text{Equação 13})$$

3.6 Sistema para determinação de Cr(VI)

No sistema de pré-concentração para determinação de Cr(VI) a amostra foi percolada pela válvula 1 (V₁) por 10 minutos, passando pela Coluna de Pré-Concentração (CPC), enquanto o eluente Na₂CO₃ recirculava na válvula 2 (V₂). Na Figura 8 é apresentado um fluxograma do sistema que foi construído para a pré-concentração acoplada diretamente ao F AAS.

Figura 8: Fluxograma do sistema “*em linha*” para determinação e íons cromato.



Fonte: Próprio autor

Para o preenchimento da minicoluna com Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), foi feito um procedimento descrito na literatura para diminuir a impedância hidrodinâmica do fluxo, a fim de minimizar problemas de vazamento no sistema

em fluxo. Na imobilização do HDL, cerca de 250 mg de nitrato de celulose foi dissolvido em 0,5 mL de dimetilformamida e 1,5 mL de acetona. Em seguida, após a homogeneização da solução preparada, foi adicionado 1,0 g de HDL, e os reagentes foram misturados até que a viscosidade do meio aumentasse. Em seguida, a mistura foi transferida para um vidro de relógio. Após 10 minutos de repouso a mistura foi lavada com água deionizada e seca à temperatura ambiente. O polímero obtido foi removido do vidro de relógio e cortado em pequenos pedaços. Após o preparo do polímero, 150 mg foi pesado em balança analítica para o preenchimento da minicoluna (tubo de Tygon® com 5,0 cm de comprimento e 2,0 mm de diâmetro interno). Nas extremidades da coluna foram adicionadas esponja de poliuretano para evitar a saída do material da minicoluna durante o fluxo da solução. Com o procedimento descrito, oito minicolunas, contendo o material, poderiam ser construídas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do material adsorvente (HDL)

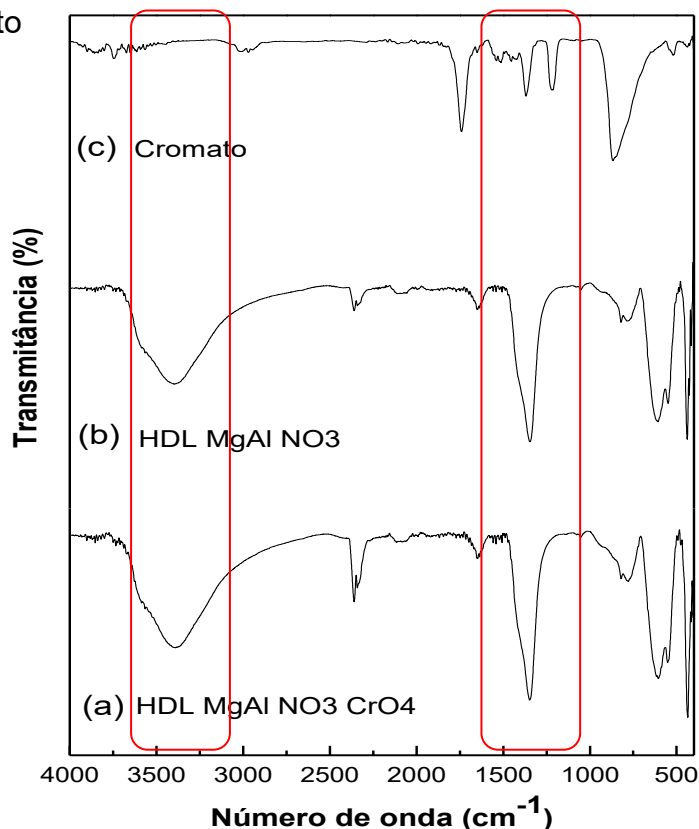
4.1.1 Análise de isotérmica de adsorção por BET

Este estudo foi realizado devido às propriedades físicas dos sorventes que apresentam uma importante influência na capacidade de sorção. A área específica do HDL foi estimada em 9,1171 m²/g por N₂ isotérmica de adsorção. O material adsorvente mostrou 42 nm de diâmetro dos poros, que os caracterizam como mesoporoso e o volume foi de 0,0498 cm³/g. Estas características do material favorecem a adsorção de íons de Cr, uma vez que estes íons tem raio relativamente muito menores do que os poros fornecidos pelo HDL. A elevada área superficial melhora a extração dos íons de Cr já que o adsorvente possui sítios ativos para interação Cr- HDL.

4.1.2 Estudo de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como uma ferramenta para elucidar os grupos funcionais presentes no material, a fim de investigar os grupos envolvidos na adsorção. O espectro de FT-ATR é apresentado na Figura 9. Nos espectros de FTIR-ATR de MgAl-NO₃-HDL para estes materiais foi possível identificar bandas a 3400 cm⁻¹ correspondentes aos modos de estiramento dos grupos OH, característicos de hidroxila apresentados na estrutura lamelar e moléculas de H₂O adsorvidas e intercaladas. As bandas de alta intensidade a 1350 cm⁻¹ são características do alongamento antissimétrico das vibrações N-O (Goh; Lim; Dong, 2008). Os espectros de FTIR-ATR antes e depois dos experimentos de adsorção não mostraram mudanças significativas o que permite a utilização do material após a cada pré-concentração e eluição.

Figura 9: Estudo do infravermelho para o material HDL de MgAl-NO₃-LDH (a) antes, (b) após as experiências de adsorção e (c) bandas características dos íons cromato



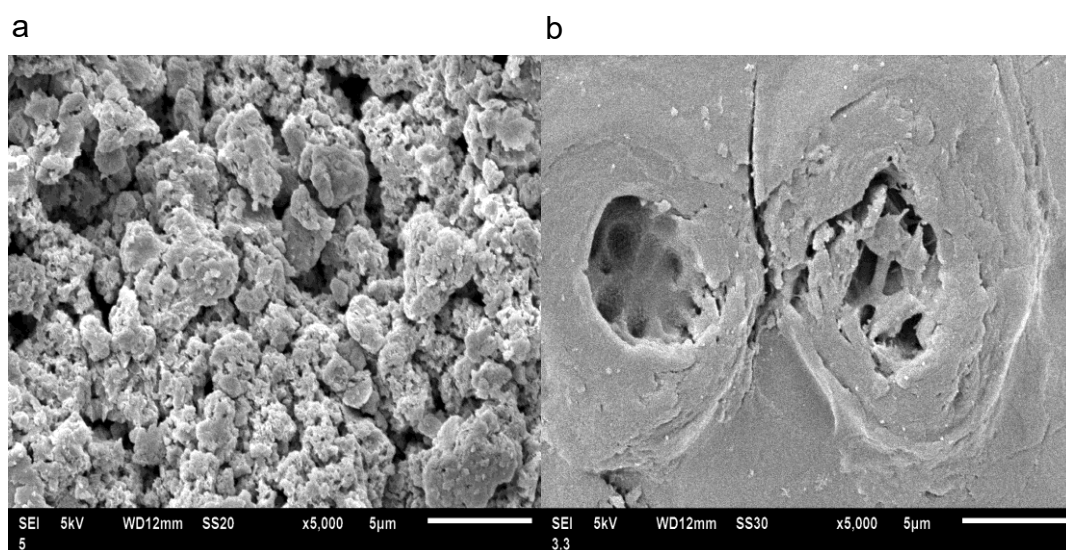
Fonte: Próprio autor

4.1.3 Estudo da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias na Figura 10a e 10b mostram as diferenças de superfície do material com (Fig. 10b) e sem a sorção dos íons cromato (Fig. 10a). A diferença entre as superfícies indica que o material tem a capacidade de adsorver os íons de Cr. Observa-se na Fig. 10a que o material tem uma superfície porosa com distribuição heterogênea observado deformações na superfície do material, que possui um espaço favorável disponível para a adsorção de íons de cromo nos interstícios. Também é observado na Fig. 10b que após adsorção o material apresenta uma superfície diferente do anterior podendo ser o processo de adsorção entre a HDL e Cr, o processo de retenção em solução aquosa. Assim, com base nestas características, pode-se concluir

que este material tem um perfil morfológico adequado para reter o analito de interesse. Na literatura não são encontrados artigos que elucidam a interação entre o cromo e o adsorvente.

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura para o HDL, com a expansão de 5000. (a) o material antes do processo de adsorção; (B) material depois do processo de adsorção de cromo.



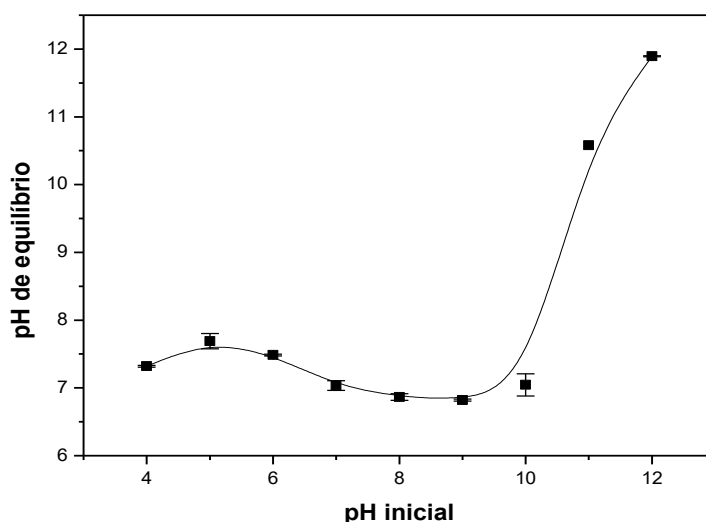
Fonte: Equipamento para imagem de MEV

4.1.4 Efeito tamponante do material HDL

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito tampão do material HDL com o processo de adsorção dos íons de cromo. Os valores de pH apresentado na Figura 11 foram medidas após a adsorção. Note-se que os valores de pH finais permanecem constantes entre 7 e 8, quando o pH inicial variou de 4 a 10. É relatado na literatura que a adsorção de Cr (VI) ocorre predominantemente a pH entre 6 e 8 (Goswamee et al., 1998). Portanto, que o efeito tamponante do material é uma vantagem em comparação com outros adsorventes encontrados na literatura (Theiss et al., 2014), (Miyata, 1983), (Manríquez et al., 2015), (Kameda; Takeuchi; Yoshioka, 2010), uma vez que não há nenhuma necessidade de ajuste de pH para a pré-concentração de íons Cr, diminuindo assim procedimentos de bancadas e maiores interferências. No entanto os valores de pH iniciais acima de 10 aumentam abruptamente o pH final e valores

inferiores a 4 não foram estudados, pois o HDL é formado de hidróxidos mistos de metais e em pH baixo o adsorvente perderá massa e, por conseguinte, ocorrendo perda de material, diminuirá o fator de pré-concentração.

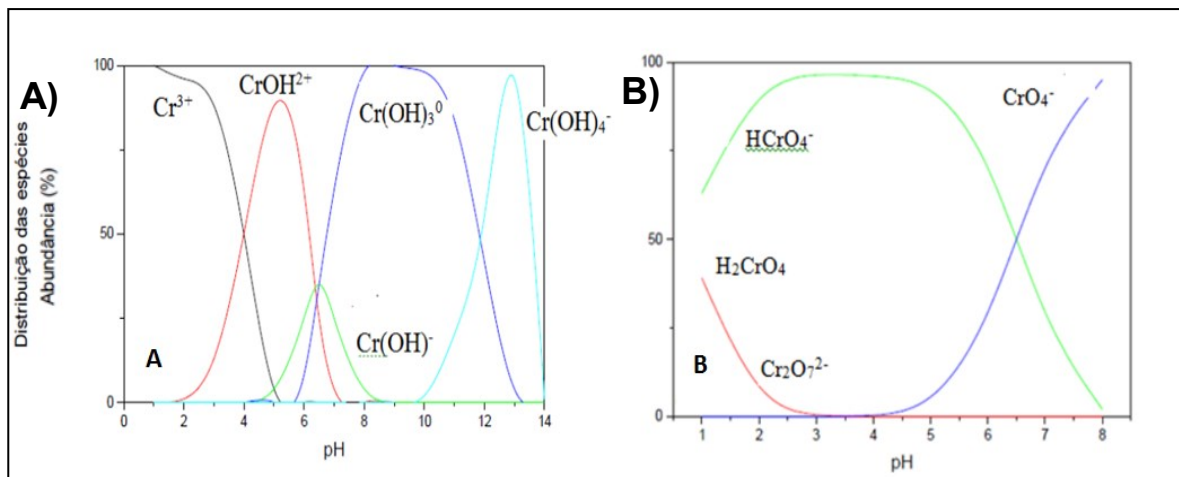
Figura 11: Estudo do efeito tamponante em função de pH do material HDL.



Fonte: Próprio autor

A Figura 12 representa a distribuição das espécies de Cr(III) e Cr(VI), podendo observar que, quando comparados os pHs dos dois íons em solução, para o Cr(VI) tem-se maiores quantidades das espécies encontradas na faixa de pH entre 7 e 9, retido na qual o pH do material permanece constante. Já as espécies de Cr(III), em águas naturais, são mais estáveis, sendo encontrados em equilíbrio na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Alves e Coelho, 2013a).

Figura 12: Distribuição esquemática das espécies de Cr(III) em A;) e Cr(VI) em B) em função do pH do meio e sua abundancia em (%) (Alves, 2013).



Fonte: Retirado de (Alves, 2013) e (Maltez, 2003a)

4.2 Otimização do sistema de pré-concentração

Na otimização do sistema de pré-concentração em linha foi adotado um procedimento univariado, com o intuito de se estudar os parâmetros das melhores condições de amostragem para o Cr(VI) na coluna de pré-concentração para se obter alta sensibilidade, exatidão e resultados reprodutíveis.

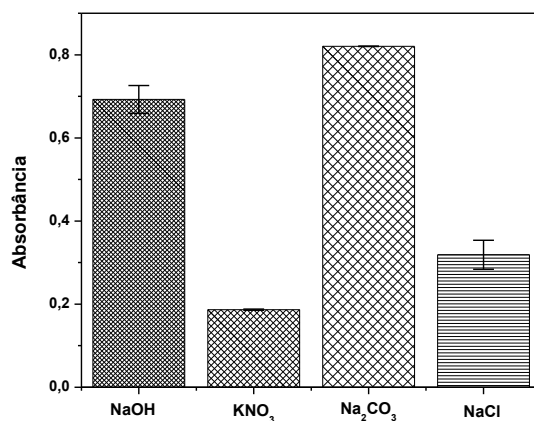
4.2 Otimização do sistema de pré-concentração

4.2.1 Estudo do tipo de eluente

O estudo do eluente foi baseado no efeito de alguns reagentes frente a dessorção dos íons cromato. Os reagentes avaliados foram escolhidos conforme a ordem de estabilização das lamelas do material HDL já apresentado na literatura que segue a ordem de estabilização $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$ (Miyata, 1983). Portanto, a melhor eficiência de dessorção, entre os eluentes estudados foi o por carbonato de sódio. Como previsto pela ordem de prioridade na estabilização nas lamelas de permuta iônica, o carbonato atribui maior estabilidade para a HDL entre os eluentes avaliados. Na dessorção dos íons cromato, o grau de substituição nas lamelas depende da tendência de

substituição do ânion da intercâmara e ânions a serem trocados, o qual é determinado pela densidade da carga de cada ânion, onde quanto maior a sua densidade de massa, maior será a interação eletrostática do ânion nas camadas lamelares. O carbonato tem maior densidade e forças eletrostáticas e por isso favorece melhor a eluição. A Figura 13 apresenta o estudo do efeito do eluente na dessorção dos íons cromato.

Figura 13: Efeito do eluente na dessorção dos íons de Cr(VI). Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; vazão de pré-concentração $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de eluição $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; massa da coluna de HDL 100 mg.



Fonte: Próprio autor

Para os testes seguintes foi adotado um tempo de 10 minutos para a pré-concentração dos íons cromato, já que, em sistemas FIA não é necessário que se trabalhe no equilíbrio, uma vez que, ao se utilizar grandes tempos para as análises uma dispersão da amostra pode ocorrer. Sendo assim, mesmo que as medidas sejam feitas sem atingir o equilíbrio é compensado devido as determinações serem altamente reprodutíveis (Rocha; Rocha, 2018) .

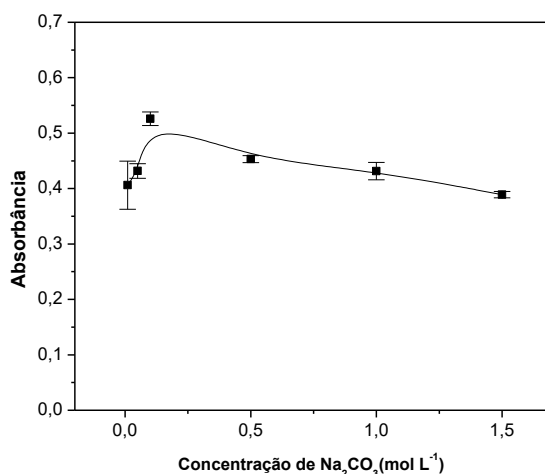
4.2.2 Estudo da concentração do eluente

O efeito da concentração de Na_2CO_3 na eluição dos íons retido de Cr(VI) foi estudado no intervalo de $0,01 - 1,50 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse estudo, a amostra contendo os íons de Cr(VI) foram percolados na minicoluna de HDL a uma concentração

de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e posteriormente eluído nas diferentes concentrações selecionadas para o estudo do eluente. A Figura 14 indica que os melhores resultados obtidos foram para uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nesse estudo, observa-se que o sinal analítico aumenta de $0,01$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtendo uma melhor eficiência em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que em níveis superiores a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre uma perda de sinal analítico. Isto acontece porque à medida que aumenta a concentração do eluente, também aumenta a interferência no sinal de fundo do equipamento.

Por conseguinte, foi selecionado e mantida a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 para próximos estudos. Sabendo que baixas concentrações do eluente são geralmente desejáveis, a fim de preservar o tempo de vida da fase sólida, os resultados apresentaram satisfatórios e convenientes para um sistema de pré-concentração em linha.

Figura 14: Estudo da concentração do eluente. Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; vazão de pré-concentração $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de eluição $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; massa da coluna de HDL 100 mg



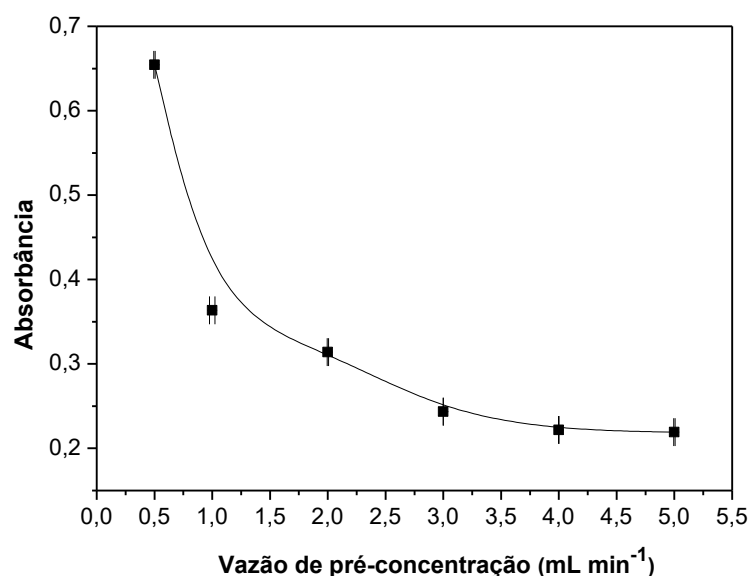
Fonte: Próprio autor

4.2.3 Estudo da vazão de pré-concentração

A vazão da amostra tem um efeito significativo nos sistemas de pré-concentração em linha porque controla o fluxo de analitos através da minicoluna.

A vazão da amostra é importante porque está diretamente relacionada com o tempo de contato entre os analitos e o adsorvente HDL (Lemos *et al.*, 2015). Assim, uma cuidadosa investigação deste parâmetro é muito importante para definir uma vazão ideal, que permite a transferência de massa máxima do líquido para a fase sólida (HDL). Com esta finalidade, a solução contendo a amostra foi percolada através da minicolumna a vazões entre 0,5 e 5 mL min⁻¹. Observa-se na Figura 15, que ocorreu retenções mais elevadas dos íons de Cr(VI) em baixas vazões, indicando a maior retenção quantitativa do analito de interesse em 1,0 mL min⁻¹. Em vazões superiores a isso ocorreu diminuição do sinal de absorbância, que pode ser, devido ao tempo de contato insuficiente entre os íons Cr(VI) na fase móvel e os sítios do material HDL na fase sólida. Portanto, a vazão da amostra de 0,5 mL min⁻¹ foi selecionada como o valor ótimo para os próximos testes.

Figura 15: Estudo da vazão de pré-concentração. Condições de trabalho: concentração da amostra 0,2 µg L⁻¹; eluente 0,1 mol L⁻¹ de Na₂CO₃; vazão de eluição 1,0 mL min⁻¹; massa da coluna de HDL 100 mg.

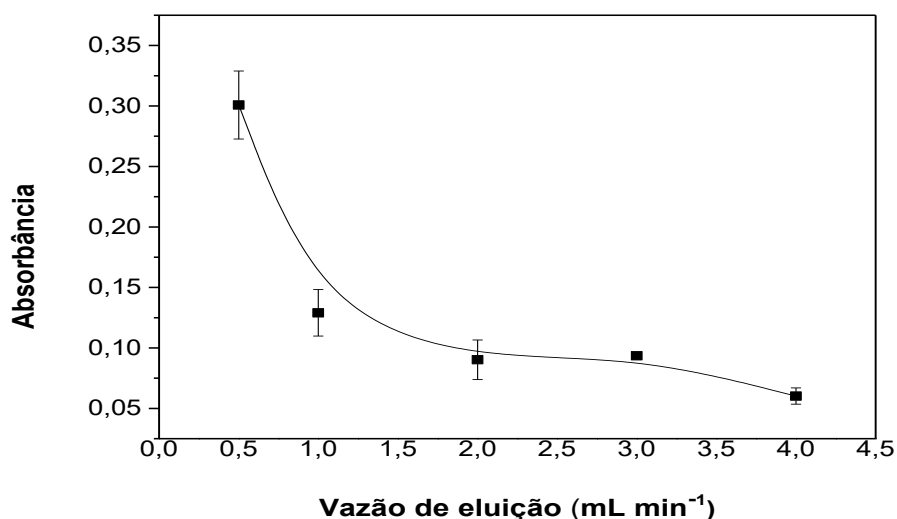


Fonte: Próprio autor

4.2.4 Estudo da vazão de eluição

Uma vazão adequada/ótima para a eluição depende do quanto fortemente o analito está retido no sorvente e na força de dessorção do eluente. O estudo da vazão tem influência sobre a fase de pré-concentração e de eluição, uma vez que controla o tempo de contato entre a amostra, eluente e adsorvente (Lemos *et al.*, 2015). Sabendo que a vazão do eluente na etapa de eluição pode influenciar na formação do eluato, uma vez que, se a cinética deste processo é lenta, vazões menores são requeridas. Nesse intuito, o efeito da vazão de eluição foi examinada na faixa de 0,5 a 4,0 mL min⁻¹ após a etapa de retenção, conforme demonstrado na Figura 16. Observa-se que nesse sistema de pré-concentração o efeito da vazão do eluente (0,1 mol L⁻¹ de carbonato de sódio) obteve sua melhor eficiência em uma vazão de 0,5 mL min⁻¹ e em vazões maiores ocorre uma queda brusca do sinal analítico. Isso ocorre devido ao tempo de contato eluente-HDL que não foi suficiente para dessorver os íons de Cr(VI). Nesse âmbito, manteve-se a vazão fixa de 0,5 mL min⁻¹ para os demais estudos.

Figura 16: Estudo da vazão de eluição. Condições de trabalho: concentração da amostra 0,2 µg L⁻¹; eluente 0,1 mol L⁻¹ de Na₂CO₃; vazão de pré-concentração 0,5 mL min⁻¹; massa da coluna de HDL 100 mg.

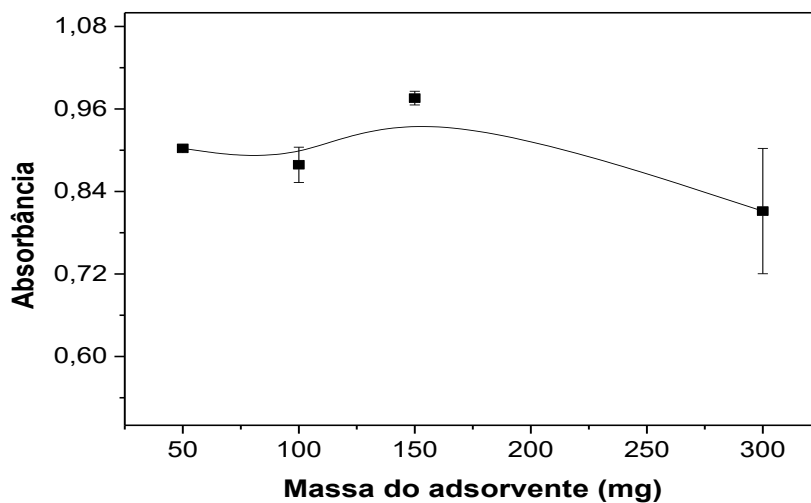


Fonte: Próprio autor

4.2.5 Estudo da massa do adsorvente

A massa do adsorvente também foi avaliada por estar diretamente ligada a eficiência de extração, uma vez que define o número de sítios ativos para troca iônica. A massa da minicoluna de HDL foi avaliada para maximizar a eficiência da extração dos íons Cr(VI) no intervalo de 50 a 300 mg. O estudo se deu com o preenchimento de minicolunas com diferentes quantidades do adsorvente HDL e, após o preenchimento da coluna, pedaços de poliuretano foram colocados em cada extremidade. Em seguida, uma solução contendo íons de Cr(VI) foi percolado pela minicoluna e em seguida medidas do eluato foram verificadas em absorbância. Com base nos resultados obtidos na Figura 17, a concentração de Cr(VI) no eluato obteve adsorção máxima para uma massa de 150 mg de HDL. O uso de maiores quantidades de massas na minicoluna apresentou uma baixa reprodutibilidade e diminuição do sinal analítico, devido ao tamanho da coluna, aumentando a diluição dos íons no eluato e consequentemente diminuindo o sinal de absorbância. Portanto, uma massa de 150 mg foi fixada no sistema de pré-concentração no presente trabalho.

Figura 17: Estudo da massa do adsorvente HDL. Condições de trabalho: concentração da amostra $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$; eluente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 ; vazão de pré-concentração $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de eluição $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

4.3 Resumo das condições após otimização

De posse dos resultados discutidos na otimização do desenvolvimento do método, são apresentados na Tabela 5 os resultados obtidos para determinar íons cromato.

Tabela 5: Condições otimizadas do método desenvolvido para a determinação de íons cromato.

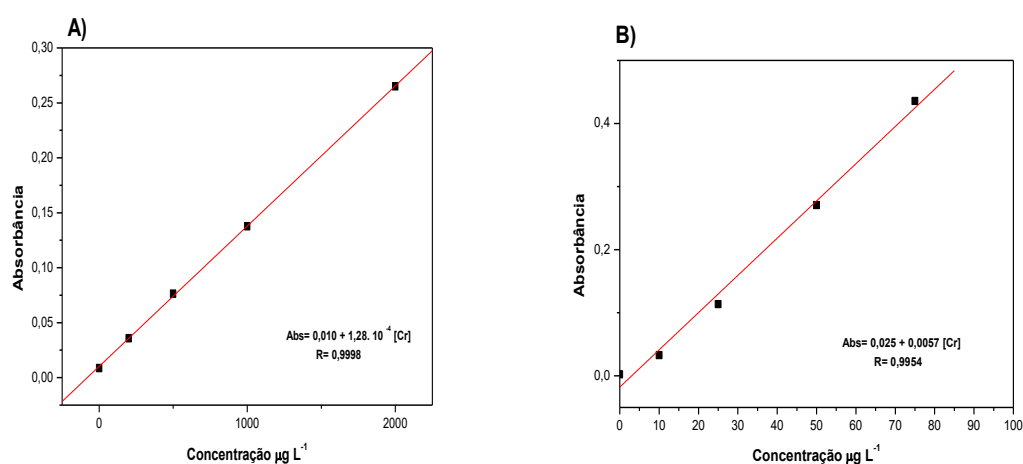
Parâmetros	Resultados
Eluente	Na ₂ CO ₃
Concentração do eluente	0,1 mol L ⁻¹
Vazão de eluição	0,5 mL min ⁻¹
Massa do HDL (adsorvente)	150 (mg)
Vazão de pré-concentração	0,5 mL min ⁻¹

Fonte: Próprio autor.

4.4. Linearidade, Sensibilidade e Precisão

A relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente, com base em sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie (Ribani *et al.*, 2004). Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica ou curva de calibração (Menezes, 2008). Para o método desenvolvido foram construídas 2 curvas analíticas como seguem Figura 18.

Figura 18: Representação da curva analítica sem (A) e com pré-concentração (B) de íons cromato, onde Abs e [Cr] representam a altura de pico para a absorbância e a concentração de íons cromato em $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

As curvas sem pré-concentração ($Abs = 1,0 \times 10^{-2} + 1,28 \times 10^{-4}[Cr]$) e com pré-concentração ($Abs = 2,5 \times 10^{-3} + 5,7 \times 10^{-3}[Cr]$) foram obtidas após todo o processo de otimização, onde os coeficientes lineares foram de 0,9998 e 0,9954 respectivamente.

Para a metodologia desenvolvida nesse trabalho, o Limite de Detecção (LD) foi de $1,42 \mu g L^{-1}$, o Limite de Quantificação (LQ) de $4,7 \mu g L^{-1}$ e o desvio padrão relativo (RSD%) de 4,7%. Para a curva sem pré-concentração obteve-se um RSD de 2,03% e LD e LQ de 31,87 e $25,00 \mu g L^{-1}$ respectivamente. Quando comparado os resultados obtidos entre as duas curvas, observa-se um ganho significativo no desenvolvimento da metodologia obtida comparando a análise diretamente no F AAS, uma vez que, o fator de enriquecimento igual a 44,53, mostra-se favorável a análise de íons cromato, onde matrizes que possuem esse analito à nível de traço possa ser detectada.

4.5 Parâmetros de eficiência do sistema de pré-concentração de cromo em linha

Terminado o processo de otimização do sistema de pré-concentração, é necessário descrever sua eficiência através de alguns parâmetros:

(i) O **Fator de Enriquecimento** (FE) é o critério mais utilizado para avaliação dos sistemas de pré-concentração. Matematicamente o termo é a razão entre a concentração do analito na solução obtido após concentração, C_c , e a concentração da amostra original C_0 :

$$FE = \frac{C_c}{C_0} \quad (\text{Equação 14})$$

Na prática, a estimativa de FE não é tão simples e direta como é mostrado acima, devido a concentração verdadeira do analito na solução concentrada, C_c ser desconhecida. No entanto, uma aproximação de FE é aceita pela sua definição como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem a pré-concentração:

$$FE = \frac{b_p}{b_s} \quad (\text{Equação 15})$$

Curva com pré-concentração:

$$Y = b_p x + a_p$$

Curva sem pré-concentração:

$$Y = b_s x + a_s$$

A avaliação é então baseada no aumento da resposta do detector e não no aumento da concentração verdadeira. No entanto, os valores de FE deduzidos concordarão com o valor verdadeiro se as condições analíticas características, que incluem a resposta do detector, permanecerem as mesmas para as duas curvas de calibração.

O seu valor mostra o fator de enriquecimento de um analito encontrado pelo sistema em um minuto. Isto torna possível o uso de valores de FE não apenas como critério para refinamento dos planejamentos dos sistemas de pré-concentração, mas, também para comparação da eficiência dos procedimentos de pré-concentração baseados em diferentes princípios de separação.

O fator de enriquecimento para o sistema de pré-concentração em linha de íons cromato foi calculado através da Equação 15 sendo igual a 44,53.

(ii) **A Frequência de Amostragem (FA)** indica o tempo gasto para uma análise ser realizada no sistema em linha. Teoricamente, em uma hora de análise cerca de 6 amostras foram analisadas pelo sistema em fluxo. Desta forma a frequência de amostragem para o procedimento é 6 amostras h⁻¹.

(iii) **O Índice de Consumo (IC)** reflete outro aspecto da eficiência de um sistema de pré-concentração: a solução da amostra. Este conceito é definido como o volume da amostra, em mililitros, consumido para achar um FE unitário, e pode ser expresso pela equação:

$$IC = \frac{V_s}{FE} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde V_s é o volume da amostra consumida para encontrar um valor de FE. A eficiência, neste sentido, pode ser muito importante quando a quantidade da amostra é limitada. Aplicando-se a equação 16, encontra-se um valor para IC de 0,112 mL.

(iv) O **fator de transferência de fase (P)** em métodos de pré-concentração em fluxo, o analito na amostra pode não ser completamente transferido para a fase sólida devido a um tempo insuficiente de equilíbrio, e algumas vezes, devido a capacidade insuficiente da coluna (ou outro meio de pré-concentração). Nesta primeira categoria, a perda do analito, nem sempre prejudica a eficiência do sistema. Ela não implica em uma séria perda da precisão, desde que a sua perda seja muito reprodutível para as amostras e padrões. Contudo, sob certas condições, quando perdas do analito acontecem devido à ocorrência de fenômenos indesejáveis no meio de concentração, como efeitos da matriz e interferências das espécies competidoras, os resultados são mais prontamente afetados. A transferência do analito a partir da fase da amostra para a fase concentrada pode ser quantificada pelo fator de transferência de fase P, definido como a razão entre a massa do analito na amostra original, m_s , e aquela na solução concentrada, m_c :

$$P = \frac{m_c}{m_s} \quad (\text{Equação 17})$$

O valor de P depende de outros fatores como, por exemplo, a vazão da amostragem. Por isto ele só deve ser determinado após todas as outras variáveis terem sido otimizadas para o sistema de pré-concentração em desenvolvimento. Baseado nisso, calculou-se o fator de transferência de fase e foi obtido um valor de 0,13.

(v) A **capacidade de retenção da coluna (CRC)** é definida como a quantidade em massa máxima do analito que pode ser retido na coluna por grama da resina

ou outro material coletor. Ela pode ser facilmente calculada através da concentração máxima do analito possível de ser determinado por pré-concentração na coluna, o volume de amostra que atravessa a coluna durante uma etapa de pré-concentração e o fator de transferência de fase, conforme a equação 6. Nesta equação C_m é a concentração do metal em $\mu\text{g L}^{-1}$, V_a é o volume da amostra em litros, P é o fator de transferência de fase e m_{resina} é a massa da resina ou outro material coletor.

$$\text{CRC} = \frac{C_m \times V_a \times P}{m_{\text{resina}}} \quad (\text{Equação 18})$$

Aplicando-se a equação 18 encontrou-se para 0,15 g do material HDL (massa utilizada para empacotar a coluna) o valor 20,5 $\mu\text{g Cr(VI) g}^{-1}$ da resina impregnada (ou 0,32 $\mu\text{mol g}^{-1}$ da resina), nas condições otimizadas do sistema.

(vi) Neste trabalho, é proposto um novo parâmetro para sistemas de enriquecimento em linha com técnica de amostragem com base no tempo: a **eficiência de sensibilidade** (ES). Este parâmetro é definido como o sinal analítico obtido por um sistema de enriquecimento em linha para um tempo de pré-concentração de 1 minuto. Pode ser calculado pela equação $ES = SA / t$, onde SA é o sinal analítico e t é o tempo de pré-concentração. Considerando que $t = \text{Volume de amostragem (V}_{\text{amost}}) / \text{Vazão de amostragem (VA)}$, tem-se:

$$E = \frac{(SA) \times (VA)}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 19})$$

Este parâmetro surgiu da necessidade de otimizar sistemas em linhas com amostragem com base no tempo. O estudo é realizado com volume fixo e posteriormente, pela aplicação da equação 19 obtêm-se o sinal gerado em relação a um tempo de pré-concentração de 1 minuto.

A eficiência de sensibilidade é um parâmetro que permite comparar a eficiência (em termos de sinal analítico) de dois sistemas analíticos diferentes ou diferentes condições experimentais de um mesmo sistema. Para uma solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ a ES calculada pela equação 19, em média, foi 0,0675.

4.6 Teste de Exatidão

Os testes para aplicação do método desenvolvido para determinar a concentração de Cr(VI), foram realizadas em amostras de água de torneira e água mineral comercializadas na cidade de Uberlândia. Nestas amostras a concentração do analito estava abaixo ao limite de detecção do método, pois o elemento de interesse não foi detectável pelo método proposto. Os resultados de recuperação são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Teste de recuperação para íons cromato em amostras de água mineral e água da torneira.

	Água mineral Marca A	Água mineral Marca B	Água de torneira
Adicionada	100,0	100,0	100,0
Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$99,8 \pm 0,1$	$99,9 \pm 0,4$	$89,9 \pm 0,4$
Recuperação (%)	99,8	99,9	89,9

*Limite de confiança de 95%, $n = 4$.

Fonte: Próprio autor

Os resultados apresentados acima evidenciam que a metodologia não apresentou problemas relacionados ao efeito de matriz, visto que a recuperação dos íons cromato, no método proposto, apresentou valores dentro da faixa aceitável de 80 a 120% (Association of Official Analytical Chemists).

A exatidão do método foi avaliada ainda por meio da análise dos materiais certificados APS-1071 NIST (água potável). A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 7: Resultados obtidos para a amostra certificada pelo método desenvolvido para determinação de íons cromato.

Amostra	Método Proposto	Valor Certificado
	Cr (VI) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
APS-1071	97,7 \pm 0,1	100,0 \pm 0,5

Fonte: Próprio autor

Os resultados observados para a análise da amostra certificada APS-1071, evidencia que os valores obtidos são consistentes com o valor de referência, confirmando a confiabilidade do método desenvolvido.

Na literatura são encontrados outros trabalhos que usam a extração em fase sólida para determinar íons cromato como é demonstrado na Tabela 8. Uma comparação é feita entre o presente trabalho com os apresentados na tabela abaixo, que comparam, os LD, técnicas utilizadas para detecção e o adsorvente envolvido na extração. Segundo Zhang et. al., um método desenvolvido para determinar íons cromato usando HPLC-ICP-MS é proposto obtendo bons limites de detecção. O uso do F AAS como técnica de detecção também é citado por Islam, et. al., 2016 e Leśniewska et. al., 2016 com o uso de óxido de grafeno e resina modificada com difenilcarbazida como adsorvente para detecção de íons cromato, com limites de detecção maiores que os obtidos neste trabalho.

Com base nesses trabalhos apresentados na Tabela 8 é possível observar que, o uso da pré-concentração on-line em um sistema de injeção de fluxo tem

vantagens pela diminuição dos reagentes e menor consumo do volume de amostras, menores riscos de contaminação e perdas de analitos. Além disso, com o uso dos sistemas em fluxo, não é necessário que se atinja o equilíbrio para que o íon cromato seja quantificado. Outras vantagens é a automação do processo, podendo ser usado para análises de rotina. No entanto, uma das desvantagens é que a medida que o eluente Na_2CO_3 elui o Cr(VI) , a minicoluna vai perdendo sua capacidade sortiva, necessitando de uma nova minicoluna.

Tabela 8: Características de métodos analíticos usando diferentes adsorventes para pré-concentração de cromo por SPE.

Adsorvente	Matriz	Técnica	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
Chromosorb 108	Águas naturais	SPE-F AAS	0,75	(Tuzen e Soylak, 2006)
Polyvinylimidazole	Água	SPE-F AAS	1,58	(Corazza <i>et al.</i> , 2014)
Gel modified com zirconium phosphate	Água	FIA-F AAS	2,3	(Maltez e Carasek, 2005)
Óxido de grafeno	Águas naturais	F AAS	1,6	(Islam <i>et al.</i> , 2016)
Resina modificada com difenilcarbazida	Águas residuais	F AAS	30	(Leśniewska <i>et al.</i> , 2016)
HDL	Água mineral/ torneira	FIA-F AAS	1,4	Este trabalho

Fonte: Próprio autor

5 Conclusões

O método desenvolvido para análise de traço de íons cromato com análise por injeção em fluxo usando minicoluna preenchida com hidróxido duplo lamelar acoplado diretamente ao F AAS permitiu a pré-concentração desses íons em sistemas aquosos. O uso de válvulas de solenoides para automação do sistema em fluxo minimizou os erros inerentes à análise manual, obtendo resultados mais confiáveis.

As amostras analisadas após o desenvolvimento da metodologia estão de acordo com a norma brasileira do CONAMA 357 de 18/03/2005 para águas naturais ($50,00 \mu\text{g L}^{-1}$) e a metodologia desenvolvida está de acordo com a química verde, não utilizando grande quantidade de reagentes para descarte, além de não serem nocivos ao ambiente.

O material HDL mostrou-se promissor para a pré-concentração de íons cromato por possuir alta capacidade de troca iônica, alta área superficial e não depende de ajuste de pH, evitando assim, procedimentos morosos de bancada como, por exemplo: preparo de amostra por batelada, que podem levar a contaminação das amostras, uma vez que, aumenta a manipulação pelo analista. O material HDL pode ser considerado como uma alternativa para se obter bons limites de detecção e quantificação associado ao sistema em fluxo para esses íons já que o fator de enriquecimento obtido foi de 44,53. Na literatura, não há estudos para a determinação de metais usando pré-concentração em fluxo com o material HDL.

CAPÍTULO II

Desenvolvimento de metodologia para determinação de Cu^{2+} em amostras de água usando microextração em gota única com imersão direta por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada e eletrodo impresso de ouro

RESUMO

Nesse trabalho foi desenvolvido um procedimento usando microextração em gota diretamente imersa (SDME) como estratégia de preparo de amostra e detecção por Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (SWASV) para determinação de cobre em sistemas aquosos. Com o intuito de desenvolver um sistema portátil e mecanizado e análises mais rápidas para monitoramento ambiental, os parâmetros da microextração em gota suspensa foram estudados usando ETAAS. Após essas otimizações, a melhor condição de análises para detecção de cobre foi avaliada por SWASV usando eletrodos impressos, afim de tornar o sistema portátil. As melhores condições fixadas para a microextração em gota suspensa diretamente imerso (SDME – DI) foram solvente extrator Decano com 7 μL para formação da gota, complexante TAN na concentração de $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e pH de complexação fixado em 8,5 usando tampão fosfato, velocidade de agitação 200 rpm durante 10 min. Os parâmetros para determinação por SWASV foram também avaliados para aplicação das melhores condições obtendo resultados ótimos para tempo de deposição de 90 s, frequência 20 Hz, potencial de deposição -350 V e potencial de condicionamento de 550mV por 45 segundos, degrau de potencial 5 mV e amplitude de 40 mV. Bons limites de detecção e quantificação foram obtidos com valores iguais $0,138 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,459 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. O coeficiente de correlação da curva foi de 0,98159. Para uma gota de 7,00 μL o fator de pré-concentração foi cerca de 120 vezes.

Palavras-chave: Microextração em gota diretamente imersa, voltametria de onda quadrada por redissolução anódica, eletrodos impressos, cobre, sistema portátil.

ABSTRACT

In this work and developed in progress using direct drop microextraction immersed as a strategy of sample preparation and detection by Voltammetry of Anodic Square Wave Redissolution (SWASV). The methodology is in accordance with the concepts of green chemistry by using volumes of organic solvents in the order of microliters, in addition to applying in a mechanized and portable system. The extraction parameters were studied using ETAAS to obtain the best extraction conditions and later to compare with the detection by SWASV. The best conditions set for microextraction using SDME were Dean extractor solvent with 7 μL for drop formation, TAN complexer at $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ concentration and complexation pH set at 8.5 using phosphate buffer, stirring speed 200 rpm for 10 min. The parameters for VOQ determination were also evaluated for the application of the best conditions obtaining optimal results for 90 s deposition time, 20 Hz frequency, -350 V deposition potential and conditioning potential of 550 mV for 45 seconds, 5mV potential step and 40mV amplitude. Limits of detection and quantification were obtained with values equal to $0.138 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.459 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. The correlation coefficient of the curve was 0.98159. For a drop of $7.00 \mu\text{L}$ the preconcentration factor was about 120 times.

Keywords: Single drop microextraction, square wave voltammetry by anodic redissolution, printed electrodes, copper, portable system.

1 Introdução

Embora alguns elementos sejam essenciais à vida, todos são tóxicos a concentrações que atinjam o limite máximo tolerável para um determinado organismo vivo, o intervalo de concentração que determina a carência, a essencialidade e toxicidade é extremamente curto. Por esse motivo, é necessário conhecer a concentração de metais em diversos tipos de amostras, pois a depender da ingestão diária, problemas de saúde podem surgir.

Nos últimos anos, a poluição mundial do meio ambiente tem aumentado como resultado de atividades antropogênicas. A inserção de metais no ambiente, vem crescendo cada vez mais, devido ao uso na indústria. Sabendo dos problemas que podem acarretar em diferentes níveis tróficos, a determinação de metais, como o cobre, em amostras ambientais, é muito importante (Anthemidis e Ioannou, 2009).

O cobre (II) é um nutriente essencial para todos os organismos vivos, porém a exposição a níveis excessivos pode resultar em problemas adversos à saúde, que inclui danos ao fígado e rins, anemia, náuseas, imunotoxicidade (Barcelos, 2008).

Uma matriz complexa pode danificar o instrumento utilizado para sua análise ou inviabilizar a determinação do analito presente na amostra. Além disso, a espécie de interesse pode estar presente em uma concentração abaixo do limite de detecção da técnica. Portanto, no desenvolvimento de um método analítico para determinação de espécies em quantidades-traço em amostras complexas, etapas de separação e pré-concentração tornam-se imprescindíveis.

Dentre as várias técnicas de separação e pré-concentração, a extração líquido-líquido tem se mostrado muito eficiente na quantificação de elementos-traço. Porém, essa técnica apresenta algumas desvantagens, como o uso de elevadas quantidades de solvente que podem prejudicar o meio ambiente. Nesse sentido a microextração com gota suspensa (SDME) vem recebendo atenção, pois utiliza pequenas quantidades de solvente (Lemos e Vieira, 2013).

Embora o uso de ETAAS (Espectrometria de Absorção atômica com atomização eletrotérmica do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy*) é uma das técnicas de detecção bastante usada para determinar elementos traços e principalmente as determinações de metais com o uso da SDME, a sua manutenção e acessórios são mais dispendiosas quando comparados a outras técnicas como a Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada.

No presente trabalho (cap. II desta tese), foi utilizada a técnica eletroanalítica Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada (SWASV, do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*) associada a metodologia da Microextração em gota única diretamente imersa (SDME-DI). Um novo procedimento é apresentado com o intuito de mecanizar o sistema de imersão da gota para contornar problemas de reprodutibilidade e tornar a análise portátil. Para isso, um potenciostato portátil com entrada USB foi utilizado e um sistema de imersão do reagente orgânico para a formação da microgota suspensa foi construído com motor de passo interligado com linguagem de programação Arduino®.

1.1 O cobre : Generalidades

O cobre (símbolo Cu, apresenta quatro estados de oxidação: Cu⁰ (metálico), Cu⁺¹ (íon cuproso), Cu⁺² (íon cúprico) e Cu⁺³ (íon trivalente), sendo o estado de oxidação (+2) o mais estável. É um metal de aspecto marrom-avermelhado, maleável, bom condutor elétrico e térmico e resistente à corrosão, características estas que determinam sua grande aplicabilidade e importância industrial (Who, 1998). O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza, ocorrendo em maiores níveis em rochas, solo, sedimento e água e, em níveis mais baixos, no ar. É encontrado normalmente na forma de sulfetos, cloretos e carbonatos, e de forma ocasional no estado elementar. Na atmosfera está presente naturalmente por meio de erupções vulcânicas, de névoas de águas marinhas e dispersões pelos ventos. É empregado na fabricação de fios

elétricos, moedas e utensílios de cozinha, em sistemas de distribuição de água (tubulações), em inseticidas e fungicidas, na produção de ligas metálicas, na galvanoplastia, dentre outros usos (Atsdr, 2004). As fontes naturais de cobre incluem, além das erupções vulcânicas e aerossóis marinhos, a decomposição de vegetações, incêndios naturais de florestas e liberação de poeiras para a atmosfera oriundas de erosões da crosta terrestre, a qual possui naturalmente cobre na sua composição. Já as principais fontes antropogênicas deste metal envolvem as atividades de mineração e fundição, incineração de resíduos, queima de carvão como fonte de energia, emissões veiculares e atividades agrícolas (Bruland *et al.*, 1979), (Evans *et al.*, 1983), (Ghaedi *et al.*, 2007).

1.2 Extração Líquido-líquido convencional

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica usada quando se deseja remover de uma mistura de líquidos, um ou mais componentes, denominados solutos, através do contato direto com um líquido chamado de solvente, que é imiscível com a mistura original e extraí parcialmente os analitos desejados desta mistura. A extração é um método de separação que requer a introdução desta substância (o solvente) na separação dos componentes da mistura. No caso da determinação de íons metálicos, muitos reagentes orgânicos podem ser usados para a formação de complexos, possibilitando a transferência de fase. Devido à baixa solubilidade de vários quelantes, em sistemas aquosos, estes reagentes também podem ser usados em procedimentos de separação e pré-concentração por precipitação (Lemos e Vieira, 2013).

Na extração líquido-líquido ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis, fase orgânica e fase aquosa. A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição, K_d , entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização, ou pela adição de sais neutros para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa (Meneghini, 2006), (Oliveira *et al.*, 2008), (Jeannot, 1996).

Independente da ELL ser efetuada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, ela é caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos:

- (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e
- (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico. Em geral, efetua-se a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa para a fase orgânica, mediante o contato intensivo entre as duas fases imiscíveis, e a concomitante formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica.

A Extração Líquido-Líquido é frequentemente utilizada como técnica de separação. Apesar de sua eficiência na remoção de interferentes e na pré-concentração de analitos, o processo de extração líquido-líquido é lento e responsável pela geração de grandes volumes de resíduos de solventes orgânicos, quando comparado a procedimentos.

A microextração é uma forma de extração líquido-líquido convencional. Comparada com a extração convencional, a microextração se caracteriza por piores recuperações do analito. Adicionalmente, o volume de solvente orgânico usado é reduzido e somente uma etapa de manipulação é necessário, o que reduz problemas de contaminação e perdas de analitos.

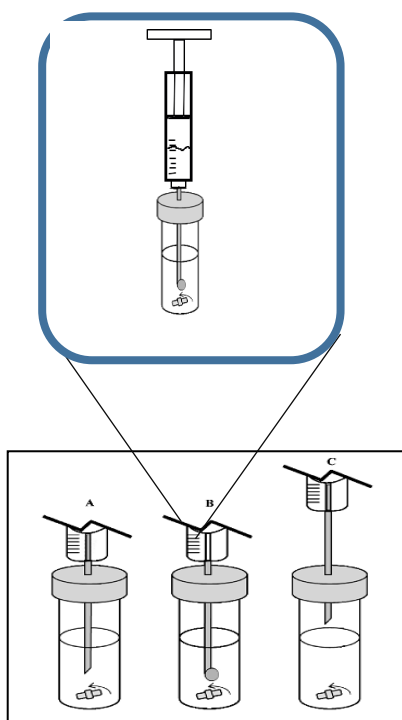
A Microextração em Fase Líquida (*do inglês liquid phase microextraction*) LPME foi realizada em modos diferentes de extração, que podem ser classificada em três categorias principais: Microextração com Gota Suspensa (SDME), Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) e Microextração Líquido-Líquido com fibra oca (HF-LPME).

1.3 Microextração em gota suspensa diretamente imersa

Na microextração com gota suspensa e imersão direta (DI-SDME) a micro gota de um solvente de extração é colocada em contato direto com uma amostra aquosa sob agitação constante. Esse solvente deve ser imiscível na água, o que implica o uso de solventes apolares ou fracamente polares. Uma exceção a esta regra é o uso de líquidos iônicos para a extração de solventes. Por conseguinte, este modo é mais adequado para o enriquecimento de separação dos analitos moderadamente polares ou apolares, voláteis e semi-voláteis de matrizes relativamente limpas, tais como a água da torneira ou das águas subterrâneas. Em geral, o solvente de extração DI-SDME é volátil como, por exemplo, hexano ou tolueno, que faz deste modo diretamente compatível com cromatografia gasosa. Por conseguinte, CG tem sido a técnica de determinação final predominante usada em conjunto com DI-SDME, representando mais de 62% dos procedimentos analíticos descritos na literatura. Na Figura 19 está apresentada a representação esquemática para o DI-SDME, onde o sistema consiste de uma microseringa para acomodar a gota suspensa imersa na solução. Ocorrem três etapas distintas: A) a injeção da ponta da seringa na solução aquosa, 2) inserção do reagente orgânico lentamente na ponta da seringa para formação da gota e 3) Recolhimento da microgota para análise.

Uma limitação de DI-SDME é a instabilidade da microgota em altas velocidades de agitação. No entanto, uma agitação com velocidade alta melhora significativamente, a extração.

Figura 19: Esquema do sistema de uma configuração básica da SDME-DI. A) injeção da seringa; B) injeção da gota orgânica na ponta de seringa; C) recolhimento da gota e retirada da seringa.



Fonte: Adaptado de (Oliveira *et al.*, 2008).

1.4 Reagente 1 – (2- thiazolilazo) – 2 - naftol) (TAN)

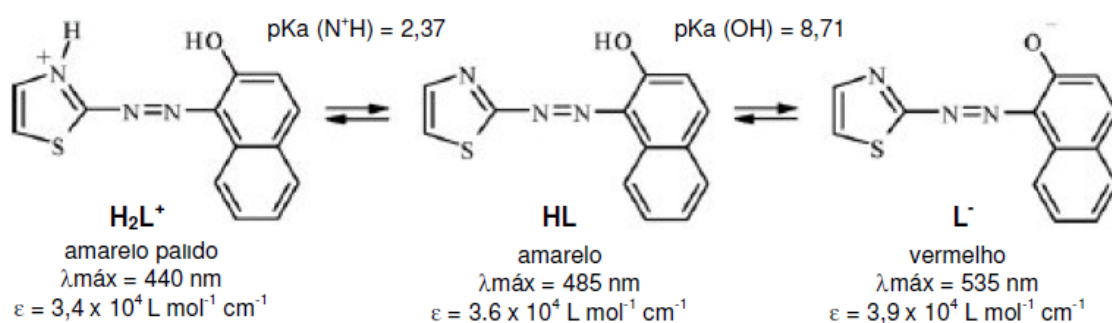
Em extração líquido-líquido, alguns reagentes são de extrema importância para que o preparo da amostra seja conduzido da melhor forma possível. Nesse caso, em um sistema onde a extração é feita por afinidade de polaridade, é necessário que o reagente complexante tenha alta afinidade com o solvente extrator, afim de que a transferência de massa seja dada a amostra para a gota suspensa imersa diretamente na solução.

Compostos com o grupo azo, tais como o TAN, têm sido amplamente utilizados em Química Analítica (Omar e Mohamed, 2005) para complexação seletiva (Chen e Teo, 2001).

As reações de formação de composto de coordenação entre íons metálicos e o ligante TAN são extremamente dependente da variação da concentração hidrogênionica do meio reacional (Lemos *et al.*, 2007). Isto se deve a protonação

em meio ácido do átomo de nitrogênio, e consequente, ionização do hidrogênio do grupo hidroxila em meio básico. Então, a medida que se varia o pH, o TAN apresenta-se em formatos diferentes (protonado ou desprotonado) conforme Figura 20 (Lemos *et al.*, 2007).

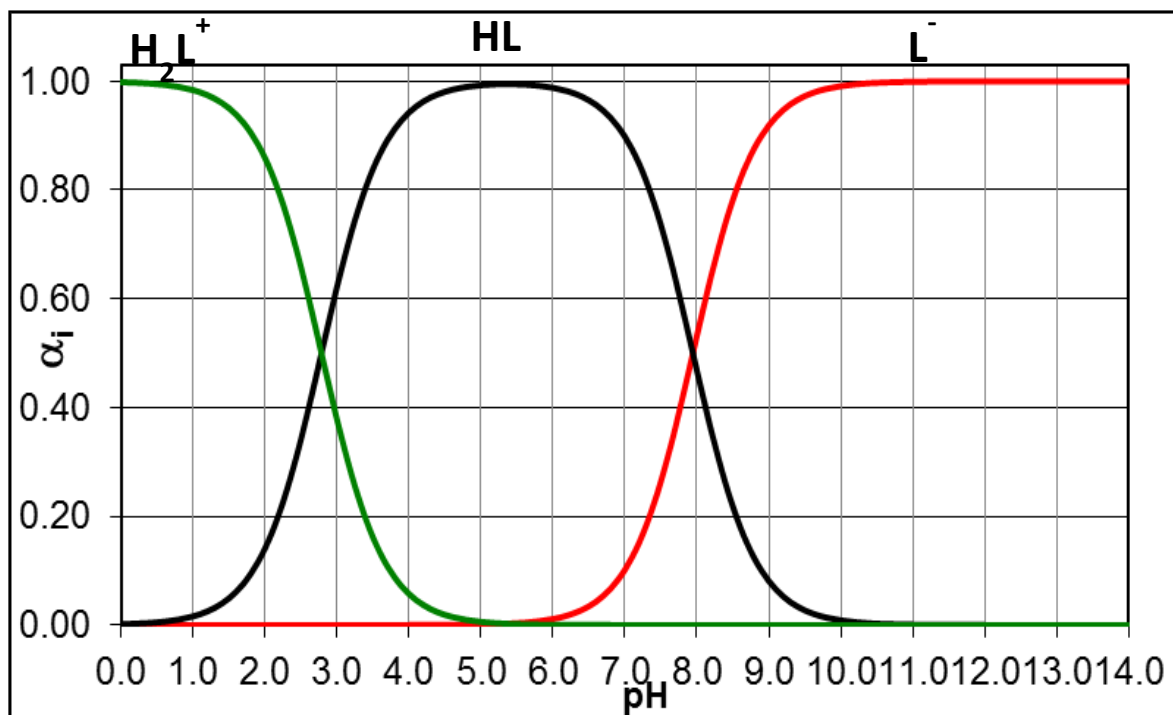
Figura 20: Representação dos equilíbrios ácido-base envolvendo as formas do TAN 1-(2-tiazolilazo)-2- Naftol.



Fonte: Adaptado de (Silva, 2008)

O diagrama de distribuição das diferentes espécies de TAN é apresentado na Figura 21. Este reagente tem sido empregado principalmente em metodologias que envolvem separações através de extração líquido-líquido e determinações espectrofotométricas de vários metais, por permitir boa seletividade e sensibilidade (Silva, 2008).

Figura 21: Representação esquemática das espécies de distribuições do reagente TAN em função do pH, onde α_i é a fração de cada espécie.



Fonte: Gráfico gerado a partir do programa CurTiPot.

1.5 Uso de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) para detecção de metais após SDME-DI

Apesar da grande variedade de técnicas analíticas sensíveis para determinação de elementos traços e espectrometria absorção atômica (AAS) ainda ocupa o lugar de destaque na análise elementar. Particularmente, com o surgimento da técnica de atomização eletrotérmica, laboratórios analíticos ganharam acesso a uma ferramenta analítica que proporciona sensibilidade aumentada (Das e Chakraborty, 1997), (Lemos e Vieira, 2013).

Dentre os atomizadores eletrotérmico destacam-se os fornos de grafite (GF AAS), os quais tiveram uma maior evolução sistemática de usuários e de trabalhos publicados. Por isso, a espectrometria de absorção atômica ser também designada espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

O forno de grafite permite que a eliminação da matriz, cuja presença pode diminuir o desempenho analítico, e a atomização da amostra, ocorra em etapas distintas, através de um programa de aquecimento, sendo este o principal diferencial para técnica de ET AAS (Amorim *et al.*, 2008). Na etapa de secagem ocorre a evaporação do solvente da amostra seguida da destruição da matriz na etapa de pirólise, com consequente eliminação dos concomitantes da amostra. A atomização é a etapa na qual ocorre a formação da nuvem atômica do analito e a leitura do sinal de absorbância. Dependendo de cada caso, pode ocorrer uma etapa formada a partir dos precursores atômicos provenientes da etapa de pirólise (Cassella *et al.*, 2011). A alta sensibilidade da GF AAS resulta de sua facilidade em reter uma maior porção da espécie, atomizada no caminho óptico do equipamento por um período suficiente de tempo.

A ET AAS é muito usada na determinação da concentração total de elementos traços em amostras biológicas e é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares. Entretanto, o tempo de análise e as possibilidades de interferência são bem maiores quando comparado ao F AAS (Loureiro *et al.*, 2007).

Nesse âmbito, e tomando de posse das publicações encontradas na literatura, normalmente o uso da técnica ET AAS para determinar a gota imersa depois de sua extração é executado com sucesso, uma vez que, a interferência dos compostos orgânicos, é eliminado nas etapas anteriores a detecção. Por isso, na Tabela 9 são apresentados alguns trabalhos usando SDME-DI para detecção por ET AAS.

Tabela 9: Trabalhos publicados usando microextração com gota suspensa na determinação de metais com detecção por ETAAS.

Amostra	Analito	Solvente Extrator	FE	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
Águas naturais	Bi(II)	Clorofórmio	100	0,019	(Chamsaz <i>et al.</i> , 2011)
Águas naturais	Cd(II)	Clorofórmio	100	0,006	(Anthemidis e Adam, 2009)
Águas, cabelo, vinho e pescado	Hg(II)	CYPHOSIL	75	0,25	(Martinis e Wuilloud, 2010)
Águas naturais	Pb(II)	CYPHOSIL	32	0,0032	(Martinis <i>et al.</i> , 2010)
--	Co(II)	[C ₄ MIM][PF ₆]	120	0,04	(Amjadi <i>et al.</i> , 2010)
--	Cd(II)	DIBK	10	0.01	(Anthemidis e Adam, 2009)
--	Pb(II)	[C ₄ MIM][PF ₆]	72	0.015	(Manzoori <i>et al.</i> , 2009b)
Águas naturais	Mn(II)	[C ₄ MIM][PF ₆]	30	0.024	(Manzoori <i>et al.</i> , 2009a)
Águas naturais	Pb(II)	CHCl ₃	52	0,2	(Maltez <i>et al.</i> , 2008)
Biológicas	Pb(II)	Benzeno	16	0,025	(Liang <i>et al.</i> , 2008)
Águas naturais	Cd(II)	Benzeno	118	0,002	(Jiang e Hu, 2008)
Águas naturais	Pb(II)	--	90	0,09	(Liu e Fan, 2007)

Águas naturais	Pb(II)	--	74	0,73	(Cao <i>et al.</i> , 2008)
-------------------	--------	----	----	------	-------------------------------

Fonte: Próprio autor

Com base nessas informações, o presente trabalho utilizou a técnica ET AAS para desenvolvimento de toda a otimização do sistema de SDME-DI, uma vez que, a VOQ (utilizado para aplicar nas amostras) não possuía parâmetros para comparação com essa microextração.

1.6 Eletrodos Impressos (EIs)

A tecnologia de serigrafia é um método reconhecido para a fabricação de sensores e biossensores, a qual pode ser utilizada na determinação de íons metálicos. Essa tecnologia parece ser uma tecnologia muito promissora, permitindo que os biossensores sejam colocados em larga escala no mercado em um futuro próximo devido a vantagens como miniaturização, versatilidade, baixo custo e, em particular, a possibilidade de produção em massa (Albareda-Sirvent *et al.*, 2000). Ao longo dos últimos anos, o interesse por esses eletrodos vem aumentando cada vez mais e sua utilização tem permeado por diferentes áreas como análises clínicas, ambientais ou industriais (Puy-Llovera *et al.*, 2017).

Os eletrodos impressos são atrativos por ser simples, gerar respostas rápidas, muitos são economicamente baratos e descartáveis, podendo serem utilizados para análises em campo. Sendo de caráter acessível a sua comercialização permite a produção de inúmeros eletrodos impressos (SPE). Outro ponto importante que deve ser levado em consideração no desenvolvimento de sensores voltamétricos para fins analíticos é o design de dispositivos para permitir análises *in loco* na utilização de instrumentos portáteis. Os SPEs na implementação de sistemas de análises para compostos orgânicos e inorgânicos tem sido empregado com sucesso (Li *et al.*, 2017).

A medida que as investigações avançaram houve uma melhoria das propriedades da SPE em termos de sensibilidade e seletividade, devido aos diferentes materiais de modificação ou através da combinação com outras

técnicas foram aprimorados para diferentes tipos de análises seletivamente ou simultânea em amostras ambientais. O uso, por exemplo, de sensores voltamétricos em diferentes matrizes permitiu recentemente o uso muito desejável no setor industrial, que é o uso de sistemas de língua eletrônica para monitorar e detectar problemas durante a produção de bebidas e alimentos (Mohamed, 2016). Na Tabela 10, é observado a análise de metais em diferentes matrizes onde o uso de SPE modificado é empregado para determinar diferentes elementos.

Tabela 10: Uso de eletrodos impressos para determinação de metais em diferentes amostras.

Amostra	Analito	Eletrodo	Técnica	Ref.
Solo	Cd(II), Pb(II)	Bi/NA*1/SPE	DPASV	(Wang <i>et al.</i> , 2016)
Águas naturais	Zn(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Hg(II)	Hg/SPE	DPASV	(Wen <i>et al.</i> , 2011)
Águas naturais	Pd(II)	Sb/SPE	AdSV	(Pérez-Ràfols, Trechera, <i>et al.</i> , 2017)
Solo e água	Cd(II) e Pb(II)	Hg/SPE	DPASV	(Cooper <i>et al.</i> , 2007)
Águas residuais	Pb(II) e Cd(II)	L-Cys/SPE	SWASV	(Puy-Llovera <i>et al.</i> , 2017)
Água de torneira	Cd(II), Pb (II), Zn(II), Bi(II)	CNF*2/SPE; Sb/SPE; GSH*3/SPE; Cys*4/SPE	DPASV	(Pérez-Ràfols, Serrano, <i>et al.</i> , 2017)
Óleo de peixe	Hg(II)	SPGE	ASV	(L. Squizzato <i>et al.</i> , 2017)

*1NA: Nafion; CNF*2: Nanofibra de carbono; GSH*3: eletrodo de glutaciona; Cys*4: Cisteína; DPASV: *do inglês* Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry; AdSV *do inglês* Adsorptive Stripping Voltammetry.

Fonte: Próprio autor

O uso de eletrodos impressos associados a voltametria já é bem descrito na literatura por diferentes pesquisadores. Dois trabalhos descritos na literatura pelo mesmo grupo de pesquisa aborda a determinação de cobre usando SPGE em amostras de diferentes biodiesel obtendo bons limites de detecção igual a $6,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tormin *et al.*, 2014) e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (F. Tormin *et al.*, 2015).

Os SPEs podem ser combinados em diferentes *designs* com outros componentes alimentados por bateria como, por exemplo, pipeta eletrônica, potenciostato portátil, *notebooks*, podendo consequentemente ser operado fora de um laboratório, o que, em análises *in situ* a integridade da amostra pode ser preservada, minimizando problemas de contaminação, principalmente durante a coleta e o transporte. Nesse sentido, os SPEs são de interesse para este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Desenvolver metodologia para determinação de cobre usando microextração em gota única e detecção em voltametria de redissolução anódica por onda quadrada em eletrodo impresso.

2.2 *Objetivos específicos*

- a) Verificar o uso da microextração em gota única diretamente imersa usando dispositivos mecanizados no procedimento de preparo de amostra;
- b) Verificar a influência dos parâmetros da VOQ (Voltametria de Onda Quadrada) para determinação direta da gota em eletrodo de ouro impresso;
- c) Mecanizar o sistema de preparo de amostra e detecção para análise *in situ*;
- d) Comparar o método desenvolvido por GF AAS com o método aplicado em VOQ;
- e) Aplicar o método para análise de cobre em amostras de águas naturais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

3.1.1 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica – ET AAS

Para as determinações e desenvolvimentos dos parâmetros da SDME-DI foi usado um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica modelo Agilent Technologies Spectra AA240 Zeeman (Santa Clara, CA, USA), acoplado ao forno de grafite modelo GTA 120 e amostrador automático 120. A correção do sinal de fundo foi realizada através do efeito Zeeman, uma lâmpada de catodo oco multielementar de cobre como fonte de radiação (Victoria, Austrália) foi utilizada. Um tubo de grafite pirolítico sem plataforma foi utilizado e as condições de análise seguiram as recomendações do fabricante. Durante o programa de aquecimento, o fluxo interno do gás de purga (argônio) foi fixado em 0,3 mL min⁻¹ com alta pureza 99,99 White Martins (Uberlândia, Brasil) e as leituras foram feitas em absorbância integrada (área de pico). Os parâmetros instrumentais utilizados seguiram as recomendações do fabricante e são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Condições operacionais na determinação de Cu(II) por ET AAS

Parâmetros	Valores
Comprimento de onda (nm)	328,8
Corrente da lâmpada (mA)	4,0
Banda espectral (nm)	0,5
Corretor de radiação de fundo	Zeeman
Fluxo do gás de purga (L min ⁻¹)	0,3 (argônio)
Background	Ligado

O programa de aquecimento do forno de grafite para medidas diretas de absorbância é mostrado na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Programa de aquecimento utilizado para a determinação de Cu(II) em água.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Fluxo de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	85	5	0,3
Secagem 2	95	40	0,3
Secagem 3	120	10	0,3
Pirólise 1	800	8	0,3
Atomização	2300	0,8	0
Limpeza	2300	2	0,3

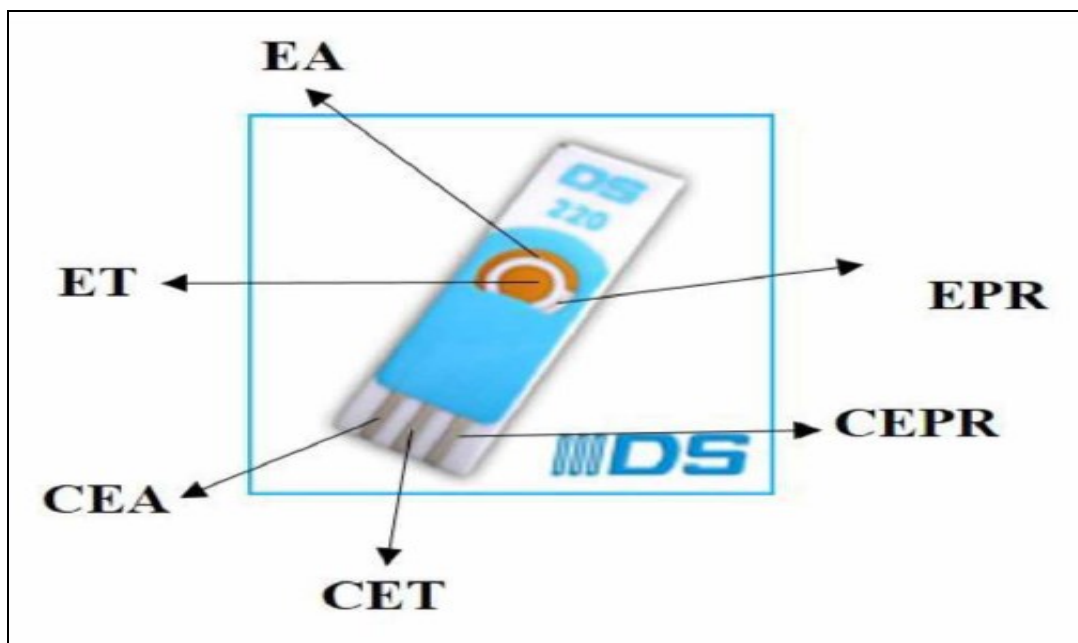
Fonte: Próprio autor.

3.1.2 Eletrodos impressos e potenciostato

Para as determinações de Cu²⁺ em água utilizou-se um potenciostato portátil modelo µSTAT-8400 da Dropsens (Oviedo, Dropsens, Espanha) equipado com um conector de eletrodos impressos (modelo bicast, Dropsens, Oviedo, Espanha). Um laptop (processador Intel Atom e memória RAM 6,0 GB) com sistema operacional Windows 7® e o software DropView 2.0 foi utilizado para controlar o equipamento.

Foram utilizados eletrodos impressos de ouro (SPGE) fabricados com tinta condutora curada a baixa (BT), modelo C220, adquiridos da Dropsens (Oviedo, Espanha) com valores de rugosidade média de 2,10 e 0,695 µm, respectivamente, segundo o fabricante. O eletrodo trabalho de ouro (Ø = 4 mm), contra-eletrodo de ouro e eletrodo pseudo-referência de prata foram impressos em cerâmica, seguido da impressão de uma camada isolante resistente a solventes orgânicos sobre o sistema de 3 eletrodos de tal maneira que apenas os contatos elétricos e os eletrodos ficam expostos. Os eletrodos de SPGE-BT foram avaliados para a determinação de Cu²⁺ em água. A Figura 22 a seguir apresenta a configuração do eletrodo de ouro impresso

Figura 22: Imagem de um SPGE-BT. ET: eletrodo de trabalho; EPR: eletrodo pseudo-referência; EA: eletrodo auxiliar; CET: contato do eletrodo de trabalho; CEPR: contato do eletrodo pseudo-referência; CEA: contato do eletrodo auxiliar



Fonte: Retirado de (Tormin, 2016).

A ativação do eletrodo impresso de ouro foi procedido usando os parâmetros já estudados anteriormente e descritos na literatura (Saciloto *et al.*, 2014), (Richter *et al.*, 2001). A estabilização da linha de base foi obtida após 10 ciclos na janela de potencial de 0,0 a 0,6 V (vs pseudo-referência) com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em eletrólito HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Depois deste condicionamento, a resposta dos eletrodos manteve-se estável durante 71 análises para a determinação de Cu^{2+} na solução hidroetanólica 10% (v/v) em meio HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas condições otimizadas. Após essas medidas, descartou-se o eletrodo e repetiu-se o condicionamento para um novo eletrodo. A principal finalidade do pré-tratamento para um SPE é remover os constituintes orgânicos da tinta entre outros contaminantes e aumentar a rugosidade da superfície e funcionalidades.

3.1.3 Seringa, agitador magnético e pHmetro

Foram utilizados em todos os estudos para a formação da gota suspensa uma seringa modelo Hamilton 810 RN de 100 μL para cromatografia. O agitador magnético modelo Firsatom 752, Brasil foi utilizado para promover a transferência de massa no momento da extração do TAN-Cu para a gota suspensa. O pHmetro foi utilizado para os estudos do pH de complexação do TAN-Cu no preparo das soluções tampão.

3.2 Reagentes, soluções e amostras

3.2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados para preparar as soluções nos experimentos foram de grau analítico, utilizando água deionizada por um sistema de purificação de água Milli-Q modelo Geaka (São Paulo) e na Tabela 13 estão listados todos os reagentes/marca durante o desenvolvimento do trabalho.

Tabela 13: Lista dos reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho com as informações do fabricante e grau de pureza.

Reagentes	Grau de pureza	Marca
Ácido nítrico	65%(m/v)	Vetec
Ácido clorídrico	37%(m/v)	Vetec
Etanol	99%(v/v)	Vetec
Fosfato de sódio	-	
Hidróxido de sódio	-	
Borato de sódio	-	
Acetado de sódio	-	
Ácido acético glacial	-	
1-(2-tiazolilazo)-2-naftol	99%(m/v)	Merck
Solução padrão de cobre	-	Merck
1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	
Decano	-	Vetec
Dodecanol	-	Vetec

Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Soluções

A partir dos reagentes listados acima as soluções foram conduzidas seguindo os procedimentos abaixo:

➤ Preparo da solução de TAN 1-(2- tiazolilazo)-2-naftol 0,05% (m/v)

Em uma balança analítica pesou-se 0,05 g do reagente TAN e em seguida transferiu-se para um balão volumétrico de 100,00 mL onde todo o reagente foi solubilizado com álcool etílico absoluto.

➤ Preparo das soluções Tampão

✓ Acetato de sódio (pH 4,5 – 6,0)

Preparada pela dissolução de 82,00 g de acetato de sódio anidro em 1,00 litro de água ultrapura e o pH desejado foi ajustado com ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

✓ Borato (pH 6,5 – 8,0)

Preparada pela dissolução de 38,13 g de borato de sódio anidro em 1,00 litro de água ultrapura e o pH desejado foi ajustado com ácido acético glacial.

✓ Amoniacal (pH 8,5 – 10,0)

Preparada pela dissolução de 53,50 g de cloreto de amônio em 1,00 litro de água ultrapura e o pH desejado foi ajustado com hidróxido de amônio.

✓ Fosfato (pH 6,2 – 8,2)

Preparada pela dissolução de 13,6 g de fosfato de potássio em 1,00 litro de água ultrapura e o pH desejado foi ajustado com hidróxido de sódio.

➤ Solução hidroetanólica

Em um balão volumétrico de 100 mL foi adicionado uma solução de HCl 0,10 mol L⁻¹ com 70% de etanol e aferiu-se com água deionizada.

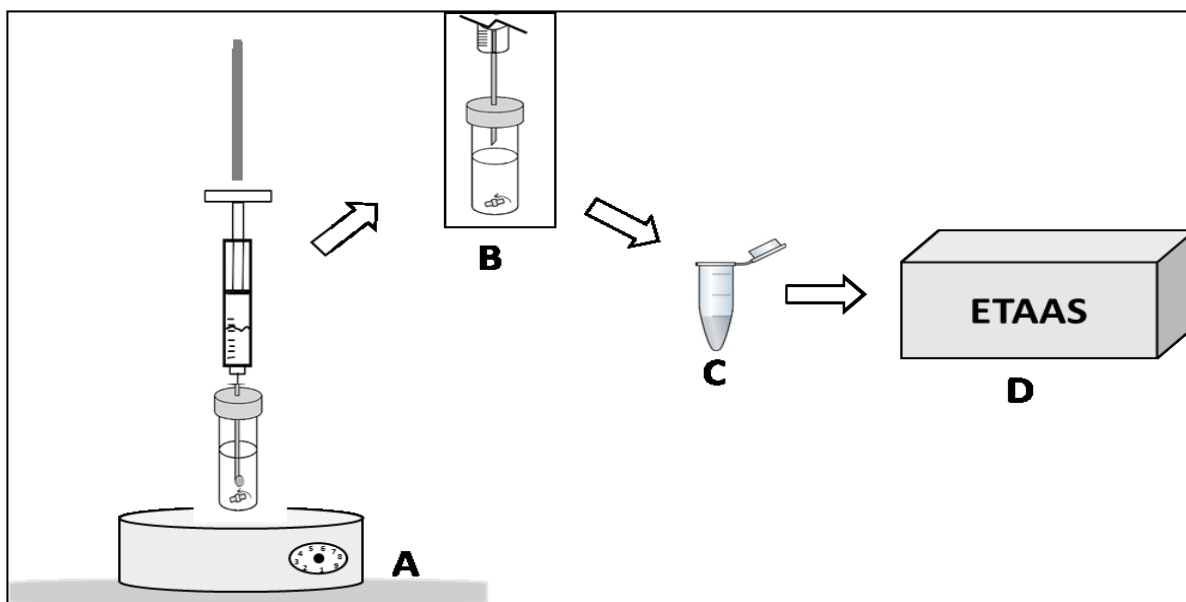
3.3 Procedimentos de pré-concentração e determinação de Cu²⁺

3.3.1 Para otimização das melhores condições de extração em gota única com determinação por ETAAS

Em um balão volumétrico de 10,0 mL foi adicionado uma solução de Cu²⁺ na concentração de 10,0 µg L⁻¹ e adicionada 450 µL de solução TAN 3,0 x 10⁻⁵

mol L⁻¹ e, em seguida 1,0 mL de uma solução tampão fosfato pH 8,0. Em seguida a solução foi transferida para um béquer de 10,0 mL e adicionada a ela uma barra magnética. Um suporte universal foi utilizado para fixar a seringa e um agitador magnético utilizado para agitar a solução. Após ajustar a seringa e a solução, foi adicionado 7 µL do solvente decano na solução aquosa, onde uma microgota foi formada na ponta da seringa e por 10 minutos ela permaneceu em agitação constante. Em seguida o solvente foi recolhido pela seringa e injetado em um *ependorf* com uma solução hidroetanólica 70% (v/v). A Figura 23 apresenta uma representação esquemática do sistema de pré-concentração e determinação de Cu²⁺ usando ET AAS.

Figura 23: Representação esquemática do sistema de pré-concentração usado para obter as melhores condições de extração. A) Suporte universal acoplando todo o sistema de extração com: seringa, agitador magnético, barra magnética, béquer com a solução aquosa; B) Momento que o decano (reagente extrator) é succionado novamente para dentro da seringa; C) Adição da gota após a extração com adição de uma solução hidroetanólica 70% (v/v); D) Detecção para obtenção do sinal analítico após a extração.



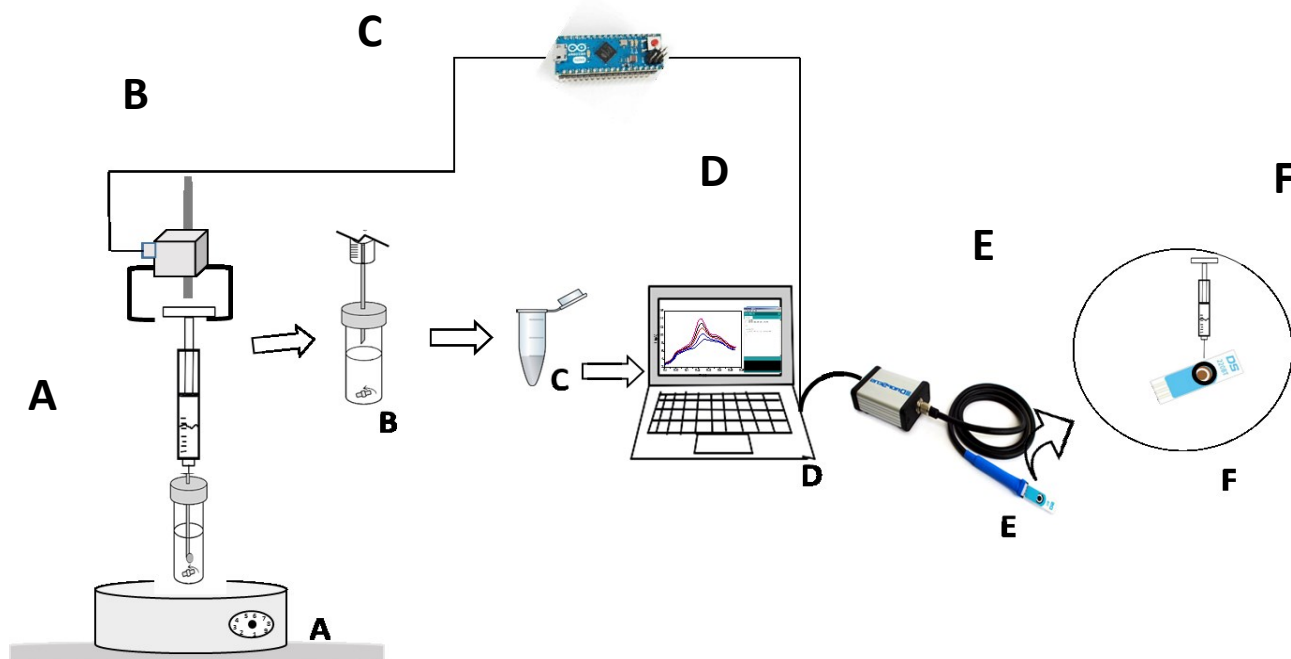
Fonte: Próprio autor

3.3.2 Determinação de Cu^{2+} usando voltametria de redissolução por onda quadrada usando eletrodo de ouro impresso em potenciostato portátil

Após toda a otimização das melhores condições dos parâmetros de pré-concentração com a gota suspensa usando decano como solvente, as condições foram usadas para aplicar e comparar a detecção por SWASV usando eletrodo de ouro impresso. Os testes foram aplicados seguindo duas formas diferentes para a pré-concentração: 1) em um primeiro momento a pré-concentração ocorreu com injeção manual do solvente decano, onde, com a ajuda de um suporte universal a gota foi introduzida na solução e 2) em um segundo momento um sistema mecanizado, controlado com Arduino, para introdução do solvente decano foi desenvolvido a fim de tornar o sistema portátil para análise *in situ*.

Nesse sistema de detecção não foi usado agitação magnética para obtenção dos voltamogramas e após a pré-concentração a gota foi adicionada a uma solução hidroetanólica e posteriormente ao eletrodo como é mostrado na Figura 24.

Figura 24: Ilustração gráfica do trabalho desenvolvido para determinação voltamétrica direta de Cu^{2+} em água de hemodiálise utilizando SPE após preparo das amostras *off line* em gota única. Em A) Suporte universal acoplando todo o sistema de extração com: seringa, agitador magnético, barra magnética, béquer com a solução aquosa; B) Momento que o decano (reagente extrator) é succionado novamente para dentro da seringa; C) Adição da gota após a extração com adição de uma solução hidroetanólica 70% (v/v); D) Notebook para acoplar o potenciostato portátil e para controlar mecanicamente a injeção da amostra (volume da gota e tempo de extração); E) Potenciostato portátil; F) análise da gota extratora



Fonte: Próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É bem conhecido na literatura que as técnicas de extração possuem princípios físico-químicos e por isso necessitam de uma otimização onde as interações de transferência de massa sejam estudadas. Todo o planejamento desse capítulo e os resultados obtidos foram feitos de forma univariada. Os resultados foram divididos em dois momentos:

- 1) Uso do ETAAS para otimização das melhores condições de extração de Cu^{2+} usando decano (reagente extrator) como gota suspensa. Os parâmetros das condições do equipamento seguiram as indicações do fabricante. Então, foram otimizadas as seguintes variáveis: tempo de extração, pH da solução, concentração do reagente complexante, volume da gota, velocidade de agitação.
- 2) Parâmetros da SWV para as melhores condições de análise foram desenvolvidas usando um potenciostato portátil para aplicar as melhores condições de extração já desenvolvidas anteriormente. A fim de mecanizar o sistema de injeção da gota com o intuito de melhorar a reprodutibilidade na pré-concentração, acessórios confeccionados em impressora 3D foram utilizados, interligado com uma placa de Arduino® para monitorar e automatizar o sistema.

4.1 Estudo da diluição do solvente extrator

Baseado nas diferentes fases entre o solvente extrator (composto orgânico) e a fase aquosa, onde se encontra imerso o analito de interesse (Cu^{2+}) e como a escolha do solvente é crucial e muito importante nessa etapa, foram avaliados os solventes decano e dodecanol. A escolha foi baseada na disponibilidade em laboratório e por serem pouco solúveis em água, uma vez que a amostra é aquosa, por possuírem baixa pressão de vapor e relativamente boa eficiência de extração, além de elevada viscosidade e tensão superficial.

Os ensaios têm como objetivo avaliar a solubilidade do decano em meio hidroetanólico. Essa diluição foi estudada porque tanto para a obtenção do sinal

analítico por ETAAS como por SWV usando SPE é necessário a homogeneidade da solução após a extração. A Tabela 14 apresenta os ensaios para o estudo.

Tabela 14: Valores das proporções água/etanol para os ensaios de solubilidade com os solventes orgânicos para diluição da gota suspensa após a extração.

Ensaio	V _{água} (%)	V _{etanol} (%)
A	90	10
B	80	20
C	70	30
D	60	40
E	50	50
F	40	60
G	30	70
H	20	80

Fonte: Próprio autor.

Os solventes Decano e dodecanol apresentaram melhor solubilidade em F, G e H e para esses solventes foi fixado o ensaio G, uma vez que ensaios anteriores apresentaram turvação.

4.2 Estudo da otimização das variáveis relativas ao sistema de microextração usando ETAAS

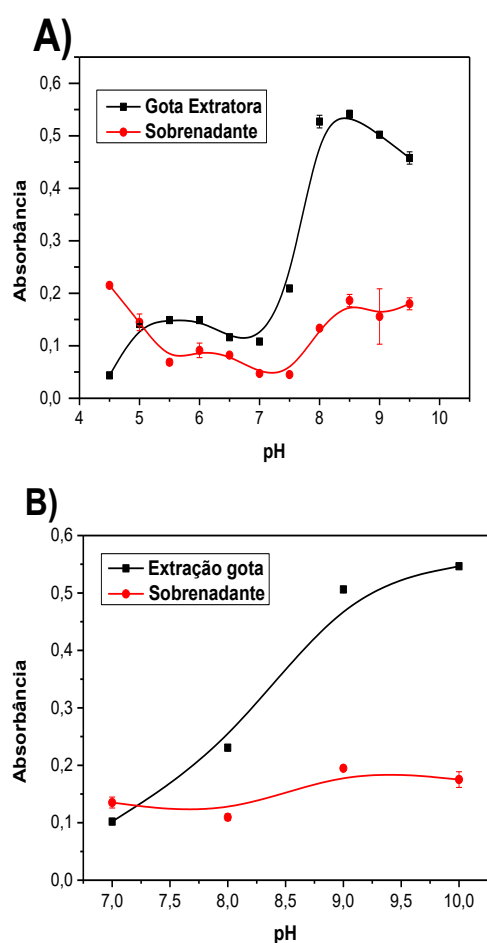
4.2.1 Estudo do solvente extrator e pH da solução aquosa

Uma etapa fundamental na otimização do desenvolvimento da metodologia usando SDME é a escolha do solvente orgânico extrator. As técnicas que envolvem LPME tem como um dos princípios fundamentais a afinidade entre o analito e a fase extratora, pois quanto maior essa afinidade, maior será o fator de pré-concentração (Oliveira *et al.*, 2008), (Vieira, 2012). Nesse intuito, a fim de promover uma maior interação entre a fase extratora e o Cu²⁺, foi adicionado um agente complexante TAN, formando assim um composto orgânico TAN-Cu, mais

insolúvel em água e com maior afinidade pela fase extratora (gota orgânica). Sob agitação constante na solução aquosa, o composto formado TAN-Cu é levado até a gota suspensa por um sistema de convecção a fim de que ocorra a transferência de massa de uma fase para a outra (Jeannot, 1996). No entanto, para a formação desse complexo são necessárias condições ideais de pH e por isso o estudo do pH de complexação é de grande importância nesse sistema. Baseado nessas informações, os solventes extratores estudados foram decano e dodecanol e foram variados os pHs da solução. Inicialmente foi feita uma varredura do pH de complexação com o decano na faixa de 4,5 – 9,5, obtendo os resultados expressos na Figura 25(A) e para o dodecanol a varredura de pH foi feita de 7 -10 e foram obtidos os resultados na Figura 25(B).

Na Figura 25 é observada uma tendência no comportamento do estudo, onde a medida que se aumenta o pH de complexação, indicado pelos resultados expressos na extração da gota, diminui-se a concentração de Cu^{2+} no sobrenadante. Isso significa dizer que, está ocorrendo uma migração do composto TAN-Cu para a gota extratora. Nesse sentido, é constatada a afinidade pelo composto formado TAN-Cu para ambos os reagentes extratores. Para o decano, observa-se que em pHs 8 e 8,5 obteve-se uma maior extração, enquanto que, para o dodecanol a maior extração foi em pH 10. No entanto, foi observado experimentalmente que o decano forma uma gota mais estável do que o dodecanol. Isso ocorre porque o dodecanol apresenta uma maior afinidade pela fase aquosa, quando comparado ao decano, por possuir um grupo OH e por isso o decano foi escolhido como o solvente extrator para os estudos posteriores.

Figura 25: Estudo do pH de complexação e melhor solvente extrator para o Cu^{2+} . (A) Resultados para o Decano com faixa de pH 4 - 9,5. (B) Resultados para o Dodecanol com faixa de pH 7 – 10. Parâmetros: volume da gota extratora $5\mu\text{L}$, volume da solução de 10mL , concentração da solução $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, agitação de 100rpm , tempo de agitação 5 minutos.



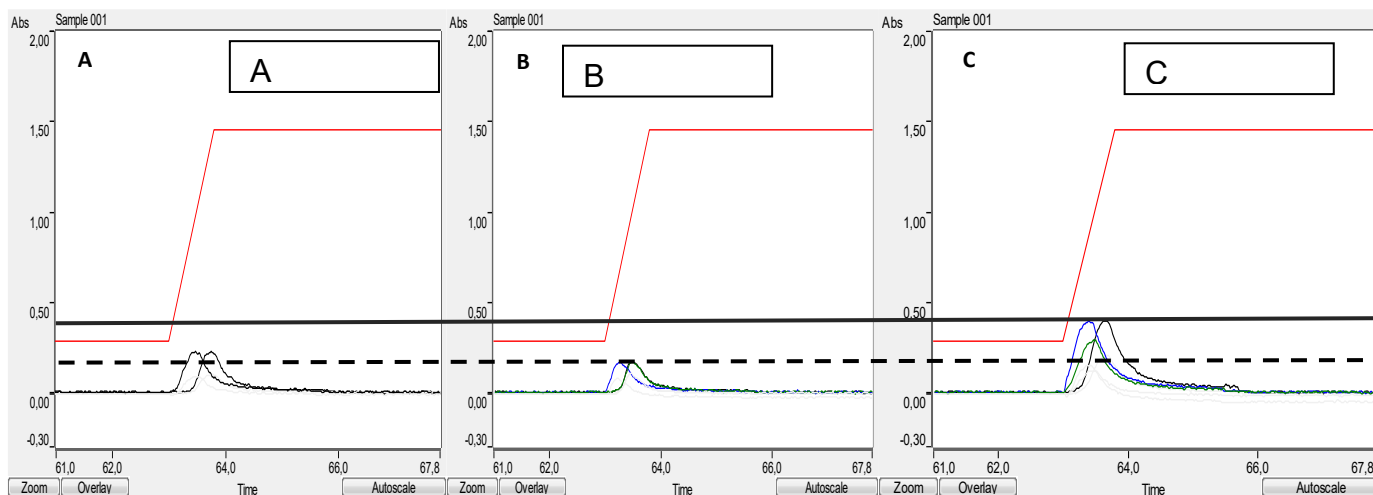
Fonte: Próprio autor.

As microextrações para compostos inorgânicos são dependentes do pH, uma vez que esta variável afeta criticamente a complexação. Por isso, o pH para a interação entre o TAN e o Cu^{2+} , em solução, para a formação do composto hidrofóbico precisa estar adequadamente ajustado e a solubilidade de algumas

espécies são diretamente afetadas pelo pH da amostra (Silva *et al.*, 2010). É reportado na literatura que o TAN forma um complexo mais estável com o Cu^{2+} na faixa de pH entre 8,0 – 9,0 (Ueno, 1992). De acordo com os resultados apresentados na Figura 25 (A) o melhor sinal analítico foi obtido a valores de pH na faixa de 8,0 – 8,5 e fora dos limites desse intervalo a formação do complexo metálico diminui a sua magnitude, resultando em um sinal analítico menor. Observando-se que em pHs mais baixos a eficiência de extração é menor, devido a uma complexação menos favorável e para os estudos posteriores foi fixado um pH de 8,0.

Para melhor apresentar os sinais analíticos do estudo de pH para o extrator decano, são observados na Figura 26 três sinais referente ao momento da leitura pelo ETAAS. Uma linha contínua (—) e uma linha tracejada (- - -) são observadas, na qual o sinal do padrão de $50,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} está representado em A, acima da linha tracejada, e sendo observado que este se apresenta com sinal menor que o extraído e maior que o sobrenadante, podendo-se concluir o ganho de sinal frente do gráfico em C, referente a extração na gota. Em B, sinal analítico referente à solução sobrenadante depois da extração, observa-se que, quando comparado ao sinal do padrão, este está abaixo, o que é observado que uma parte do Cu^{2+} migrou para a gota imersa de decano uma vez que, ao diminuir o sinal em B, aumenta-se o sinal em C.

Figura 26: Representação gráfica dos picos do sinal do cobre em A) Padrão de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, B) Sobrenadante e C) Gota após a extração de Cu^{2+} .

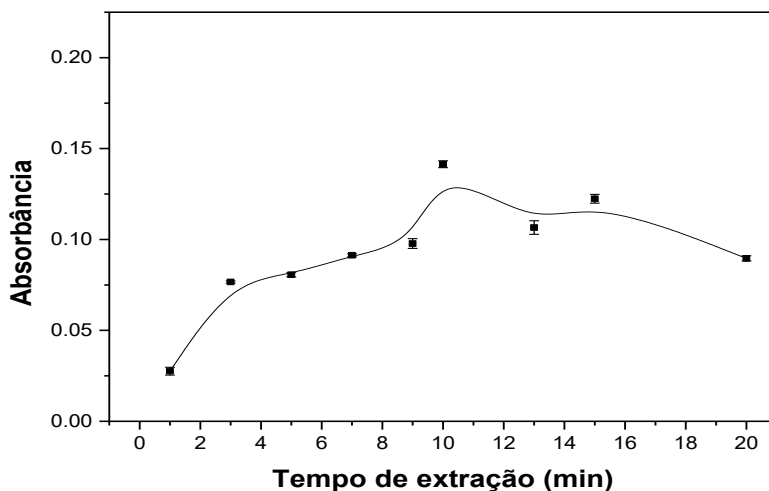


Fonte: Obtido do software após análise no ETAAS

4.2.2 Tempo de extração

O tempo de contato entre as fases aquosa e orgânica também é um fator importante em técnicas de SDME-DI pois está diretamente relacionada ao fator de enriquecimento, além de influenciar a eficiência e a rapidez do procedimento. A transferência dos analitos da amostra para o solvente orgânico depende do tempo, pois é necessário um tempo de extração para alcançar as condições de equilíbrio. Porém, na maioria das vezes esse equilíbrio não é alcançado inicialmente, precisando atingir muitas vezes mais de 30 minutos. No entanto, um maior tempo de extração usando a microgota podem acarretar em deslocamento da gota para a amostra. Baseado nessas ocorrências, a extração normalmente é realizada fora das condições de equilíbrio. Com o intuito de avaliar o melhor tempo de extração para a transferência de massa da solução para o solvente extrator um estudo foi feito na faixa entre 1 a 20 minutos. Observando a Figura 27 nota-se que o sinal de absorbância segue uma tendência aumentando o sinal analítico até 10 minutos, posteriormente o sinal começa a cair devido a perdas de massa da gota extratora para a solução e problemas de estabilidade da gota na ponta da seringa.

Figura 27: Estudo do tempo de extração para Faixa de tempo de extração estudado de 1 a 20 minutos. Parâmetros: volume da gota extratora 5 μ L, volume da solução de 10mL, concentração da solução 50 μ g L⁻¹, agitação de 100rpm, pH da solução 8,0 tampão fosfato, complexante TAN.



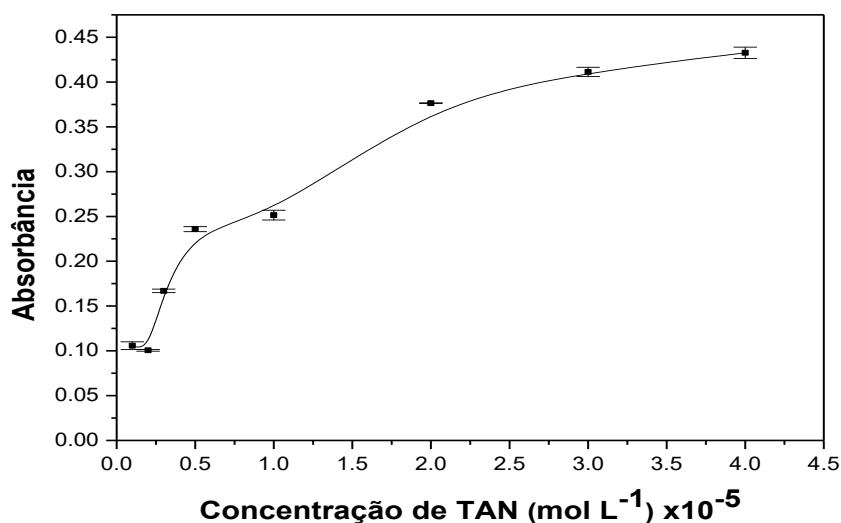
Fonte: Próprio autor.

4.2.3 Concentração de reagente quelante TAN

Em extração líquido-líquido, alguns reagentes são de extrema importância para que o preparo da amostra seja conduzido da melhor forma possível. Nesse caso, em um sistema, na qual a extração é feita por afinidade de polaridade, é necessário que o reagente complexante tenha alta afinidade com o solvente extrator, a fim de que a transferência de massa seja dada da amostra para a gota suspensa imersa diretamente na solução. Esse estudo avaliou a faixa de concentração do agente complexante de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e é observada na Figura 28 uma tendência crescente do sinal analítico, onde quanto maior a concentração do complexante, maior o sinal analítico. Embora essa tendência seja favorável à obtenção de maiores sinais analíticos, o reagente TAN é insolúvel em meio aquoso e à medida que se aumenta essa concentração, aumenta-se também a fração precipitada na solução. Por esses fatores, experimentalmente, foi observado que concentrações acima de $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ o reagente quelante já se torna muito insolúvel. Com o intuito de manter a solubilidade e a homogeneidade da solução e para que a gota suspensa permaneça estável no sistema sem a interferência de partículas em solução, já que, estas quando em contato com a gota suspensa podem ter desprendimento

da ponta da seringa, foi mantida nos estudos posteriores a concentração de TAN de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 28: Influência da concentração de reagente quelante na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de concentração do TAN estudada de $0,1 \times 10^{-5}$ à $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, volume da solução de 10 mL, concentração da solução $50 \mu\text{g L}^{-1}$, volume da gota $10 \mu\text{L}$, pH da solução 8,0 tampão fosfato, velocidade de agitação 100 rpm, tempo de agitação: 10 minutos.



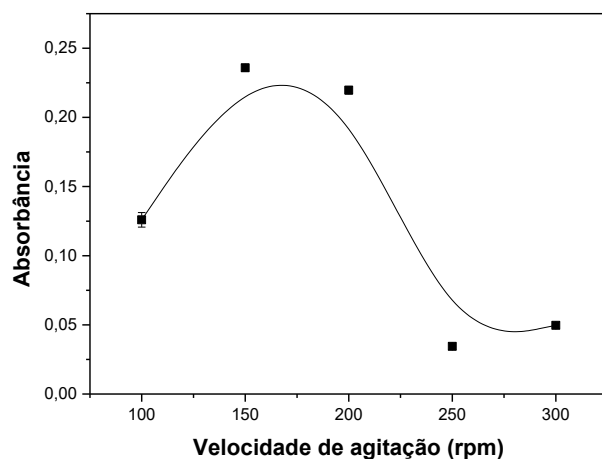
Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Velocidade de agitação

A velocidade de agitação é de grande importância na SDME, porque está diretamente correlacionada com a dinâmica de extração desde a espessura da camada interfacial em torno da gota extratora até a transferência de massa do analito, uma vez que esse processo pode perturbar todo o sistema (Oliveira *et al.*, 2008). A velocidade de agitação aqui é determinada pela rotação do agitador magnético. Com o intuito de acelerar a cinética de extração, melhorando a difusão dos analitos através da interface entre as fases aquosa e orgânica um estudo de agitação em rotação por minutos foi avaliado. Nesse estudo variou-se a agitação de 100 a 300 rpm e na Figura 29 é observado que em baixas velocidades de agitação não há transferência significativa de massa quando comparada as velocidades de 150 e 200 rpm e acima disso não há estabilidade da gota pois, uma vigorosa agitação pode levar ao desprendimento da gota da ponta da seringa (Queiroz, 2015). Portanto, uma rotação de 150 rpm foi fixada para os estudos posteriores.

Figura 29: Influência da velocidade de agitação na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de rotação estudada de 100 a 300

rpm, volume da solução de 10mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, volume da gota 10 μL , pH da solução 8,0 tampão fosfato, complexante TAN.

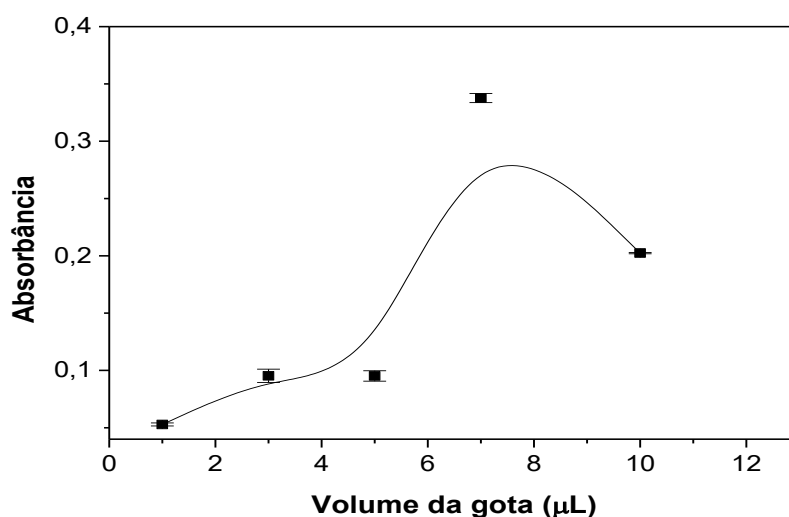


Fonte: Próprio autor.

4.2.5 Volume da gota orgânica

A quantidade do reagente extrator imerso na solução é diretamente proporcional a quantidade de analito extraído da solução. Quanto maior a área da gota orgânica, maior a superfície de contato com a solução e consequentemente maior a quantidade de Cu^{2+} extraído. Nesse âmbito, um estudo do volume injetado para extração foi feito na faixa de 1 à 10 μL do volume de decano. Porém, embora essa extração aumente, volumes muito grandes na SDME-DI costumam não serem bem acomodadas na ponta da seringa e se desprendem. Por essa razão, e observando a Figura 30 é notável que com o aumento do volume de decano, aumenta-se também o sinal analítico, no entanto, volumes acima de 7 μL já não são mais favoráveis ao sistema, ocorrendo uma queda no sinal, além de que volumes grandes da gota extratora para a metodologia SDME-DI diminuem a reprodutibilidade (Queiroz, 2015). Com base nisso, fixou-se um volume de 7 μL para os estudos posteriores.

Figura 30: Influência da quantidade do solvente orgânico na extração de Cu^{2+} por SDME usando ETAAS. Condições de análise: Faixa de volume da gota estudado de 1 à 10 μL , volume da solução de 10 mL, concentração da solução 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, agitação de 100rpm, pH da solução 8,0 tampão fosfato, complexante TAN.



Fonte: Próprio autor

Após toda a otimização dos parâmetros da extração usando SDME-DI, seguem abaixo na Tabela 15 o resumo das condições otimizadas por ET AAS.

Tabela 15: Resumos dos parâmetros otimizados usando SDME-DI por ET AAS

Parâmetro	Condições otimizadas
Tipo de solvente	Decano
pH da solução	8,5
Solução - tampão	Fosfato
Tempo de extração	10 minutos
Velocidade de agitação	200 rpm
Volume da gota	7,0 μL

Fonte: Próprio autor.

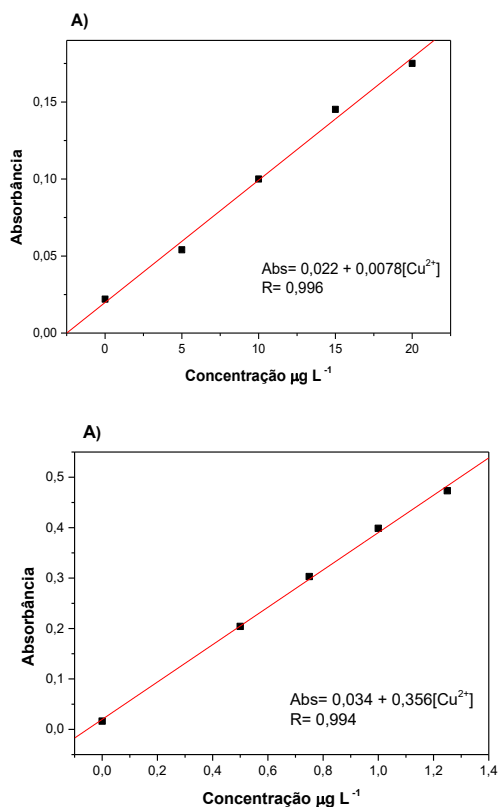
4.2.6 Características Analíticas

4.2.6.1 Curva Analítica

Com o objetivo de avaliar as melhores condições desenvolvidas para a microextração usando a metodologia SDME-DI foram propostas duas curvas analíticas, sendo uma diretamente analisada com as condições do fabricante do equipamento ETAAS e a outra após a extração com as condições otimizadas.

A curva sem pré-concentração foi avaliada com o intuito de comparar os sinais analíticos e verificar o aumento de sinal na determinação de Cu^{2+} com a curva pré-concentrada. Para a curva sem extração foram preparadas soluções de Cu^{2+} variando entre 0,1 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para a curva com extração foi utilizada toda a otimização desenvolvida nos procedimentos da microgota com o decano, sendo as soluções preparadas nas concentrações variando de 0,1 a 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados das curvas analíticas estão expressos na Figura 31. Para a curva sem extração foi obtida a equação $\text{Abs} = 2,2 \times 10^{-2} + 7,88 \times 10^{-3}[\text{Cu}^{2+}]$ e um coeficiente de correlação de 0,996. Já para a curva com extração foi obtida uma equação do tipo $\text{Abs} = 3,4 \times 10^{-2} + 3,56 \times 10^{-1}[\text{Cu}^{2+}]$ e coeficiente de correlação de 0,994.

Figura 31: Curvas analíticas correspondentes aos parâmetros otimizados para a SDME-DI por ETAAS, onde em (A) curva sem extração e em (B) curva com extração.



Fonte: Próprio autor

Alguns parâmetros importantes como limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) também foram avaliados após toda a otimização com base nas equações 7 e 8 já mencionadas no primeiro capítulo. Para a curva sem pré-concentração por ETAAS foram obtidos os seguintes resultados: LD= $0,69 \mu\text{g L}^{-1}$; LQ= $2,32 \mu\text{g L}^{-1}$ e para a curva com pré-concentração usando SDME por ETAAS foram obtidos os valores LD = $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$; LQ = $0,085 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com base nas equações obtidas para as curvas com e sem pré-concentração foi calculado o fator de enriquecimento (FE) disposto na equação 2 e foi obtido um valor igual a 45,19.

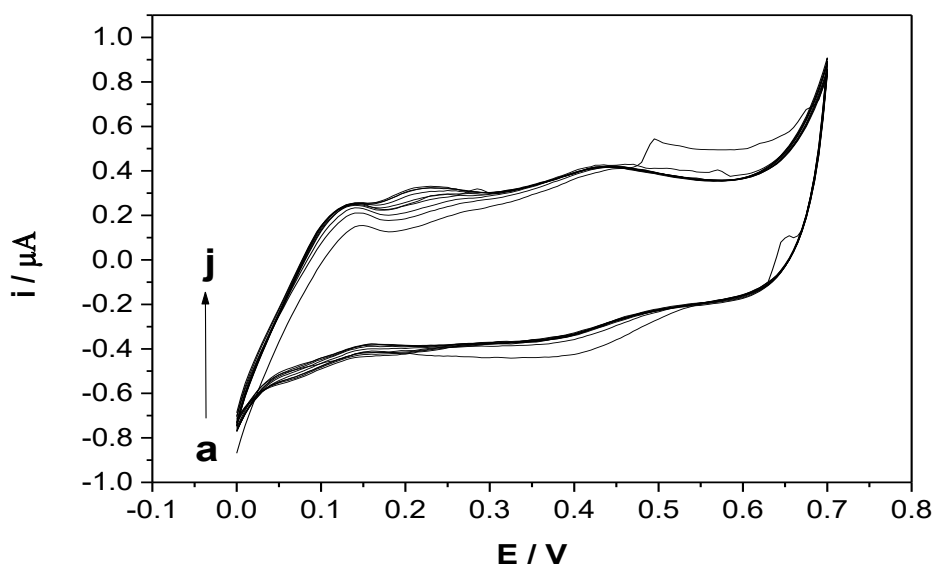
A precisão foi expressa como repetibilidade para a metodologia desenvolvida. Foi calculado o desvio padrão relativo (RSD) em percentagem, para ambas as curvas com e sem pré-concentração obtendo os valores de 5,99% e 6,77%, respectivamente.

4.3 Estudo da otimização das condições analíticas para a determinação Cu^{2+} usando potenciostato portátil

4.3.1 Ativação do eletrodo impresso de ouro usando voltametria cíclica

Eletrodos impressos de ouro (SPGE-BT) foram usados para determinação de Cu^{2+} e as mesmas condições do eletrólito no procedimento de ativação foram usados para as análises. Em todos os eletrodos SPGEs foram feitos a ativação com eletrólito HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o intuito de reduzir o ruído da corrente de fundo e produzir picos de redissolução voltamétricos mais nítidos para os metais. A Figura 32 mostra os voltamogramas cíclicos registrados para ativação de um SPGE-BT utilizado nesse trabalho. É observado, que os primeiros voltamogramas cíclicos em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram respostas ruidosas e, ao longo dos novos ciclos, a resposta da corrente foi tornando-se menos ruidosa, sendo 10 ciclos suficientes para que o sinal estabilizasse.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos para ativação do SPGE em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} . Ordem de ciclos de $a \rightarrow j$



Fonte: Próprio autor

4.3.2 Uso do HCl como eletrólito para determinação de Cu^{2+} na otimização dos parâmetros de VOQ

As determinações para obtenção dos voltamogramas na determinação de Cu^{2+} foram feitas diretamente no SPE sem o uso de agitação. A escolha do eletrólito suporte é de grande importância nas determinações para a obtenção do maior sinal analítico para metal.

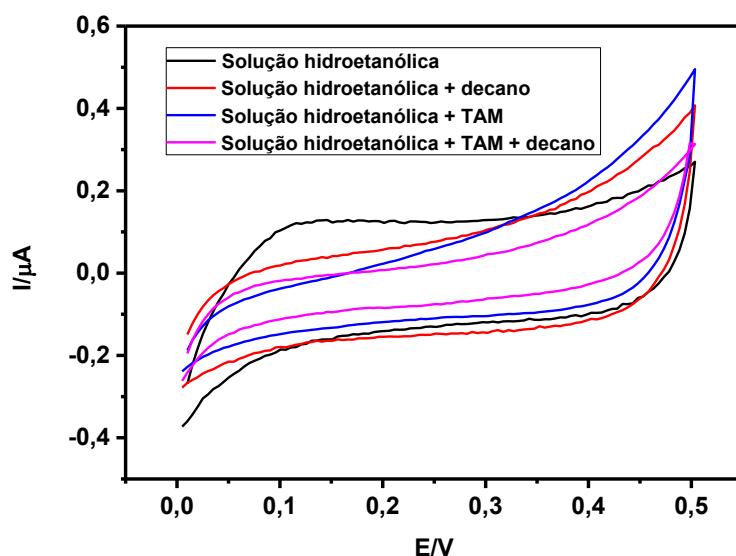
Estudos sobre o eletrólito para as determinações de Cu^{2+} já são bem estabelecidos na literatura. Segundo Munoz e colaboradores (2004), para a determinação de metais (Pb e Cu) usando eletrodo de ouro, tanto em soluções aquosas, quanto em soluções hidroetanólicas o uso do HCl como eletrólito gera um acréscimo de sinal de corrente e isso ocorre porque os íons cloreto formam complexos com esses metais. No entanto, não é reportado na literatura uma explicação conceitual sobre essa melhora do sinal analítico (Munoz, 2004.) para HCl como eletrólito, porém outros trabalhos que determinaram cobre em biodiesel (Almeida, 2010) e combustível bioetanólico (Almeida, 2014) foram relatados. O uso de íons cloreto é favorável à etapa de limpeza (Richter, 2003), por esses motivos a escolha do eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada nos estudos posteriores.

4.3.3 Testes usando Voltametria Cíclica para avaliar a eletroatividade das soluções de trabalho

Para avaliar a eletroatividade do reagente extrator (decano), do complexante TAN e da solução hidroetanólica, durante a etapa de análise por VOQ, foi feito uma varredura usando a voltametria cíclica para investigar o comportamento desses compostos na mesma faixa de potencial onde ocorre a eletroatividade do cobre. Na Figura 33 são apresentados os voltamogramas com os resultados e não foi observado a presença de picos na faixa do potencial (E) avaliado. Nesse sentido, não sendo identificados problemas de interferência, nem eletroatividade dos reagentes envolvidos na SDME-DI, os estudos para

determinação de Cu^{2+} usando microextração foram promovidos posteriormente para detecção usando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada.

Figura 33: Parâmetros: Solução hidroetanólica (30/70), concentração de TAN 1mmol, volume de amostra no eletrodo de 60mL, volume de decano 5 μL .



Fonte: Próprio autor.

4.3.4 Estudo da otimização das variáveis de VOQ para determinação de Cu^{2+} usando SDME-DI

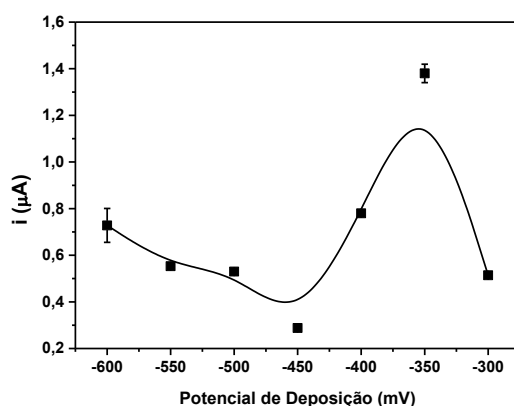
Após toda a otimização das condições na miniaturização do preparo de amostra usando SDME-DI, parâmetros de SWV foram estudados com o intuito de aplicar as amostras usando um potenciostato portátil.

4.3.4.1 Estudo do potencial de deposição (mV)

O estudo da melhor resposta analítica para o potencial de deposição é apresentado na Figura 34. Valores de potencial de -600 a -300 mV foram avaliados e é observado que os picos de corrente aumentaram a partir de -450 mV, atingindo seu máximo no potencial de -350 mV. As respostas analíticas em potenciais mais negativos não foram favoráveis podendo ter sido afetado pela evolução do gás de hidrogênio. Então, a melhor resposta analítica para determinação de Cu^{2+} foi obtida no potencial de -350 mV, sendo este valor de

potencial fixado para os próximos estudos de otimização, uma vez que em valores acima é observado uma perda de sinal.

Figura 34. Efeito do sinal analítico em função do potencial de deposição para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e $10 \mu\text{L}$ de decano, com $E_{\text{deposição}}$: de -300 à 600 mV por 90 s , $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s , degrau de potencial 4 mV ; amplitude 40 mV ; frequência 20 Hz .



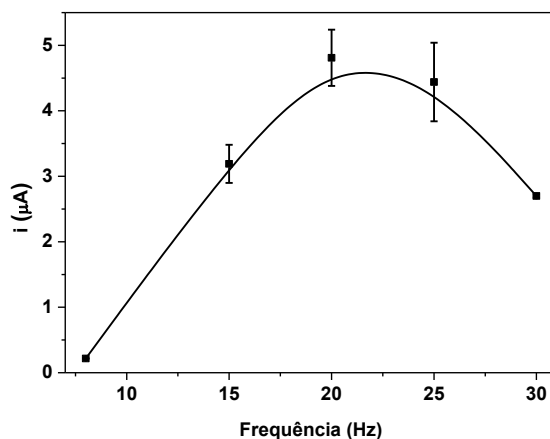
Fonte: Próprio autor.

4.3.4.2 Estudo da frequência (Hz)

Com base em trabalhos já encontrados na literatura para determinação de Cu^{2+} (Almeida, 2010), (Almeida, 2014), (Munoz e Angnes, 2004), (Silva *et al.*, 2016), (Bernalte *et al.*, 2011) uma faixa para o estudo da frequência foi selecionada no intervalo de 8 a 30 Hz. Na Figura 35 são apresentados os valores obtidos, sendo observados que a melhor resposta analítica foi para um valor de 20 Hz. Sendo assim, para os estudos posteriores esse valor foi fixado.

Figura 35: Efeito do sinal analítico em função da frequência para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10

μL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial 4 mV; amplitude 40 mV; frequência: de 8 à 30 Hz.

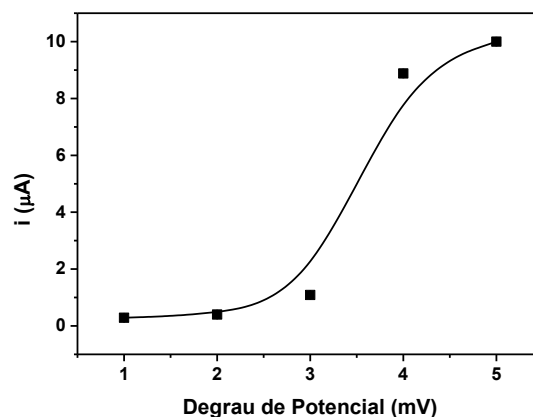


Fonte: Próprio autor

4.3.4.3 Estudo do incremento de grau do potencial (step)

Um estudo para avaliar o degrau de potencial foi desenvolvido conforme a Figura 36 onde é apresentado os resultados obtidos com as respostas analíticas. Os experimentos foram conduzidos variando o parâmetro numa faixa de 1 a 5 mV e é observado um sinal crescente à medida que se aumenta o degrau de potencial tendo seu máximo para 5 mV. Valores acima de 5 mV não foram investigados, uma vez que, é reportado na literatura que, à medida que se aumenta o degrau de potencial, aumenta-se também a velocidade de varredura, não obtendo sinais nítidos com boas resoluções para a resposta analítica (Bot, 1995), (Almeida, 2014). Sendo assim, um valor de 5mV foi fixado para os estudos posteriores.

Figura 36: Efeito do sinal analítico em função do degrau de potencial para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $10 \mu\text{L}$ de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial: de 1 à 5 mV; amplitude 40 mV; frequência: 20 Hz.

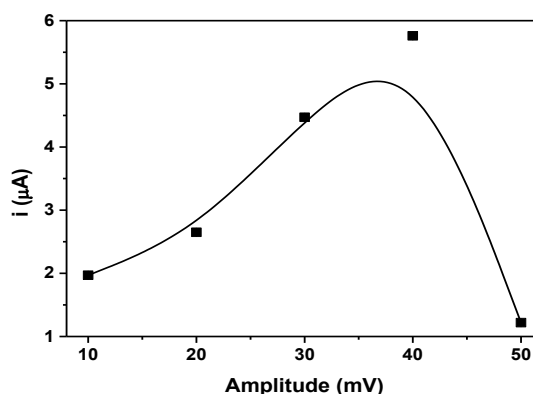


Fonte: Próprio autor

4.3.4.4 Estudo da amplitude

Para o estudo da amplitude foi variado um valor na faixa de 10 a 50 mV, onde é observado na Figura 37, que o sinal analítico é crescente até 40 mV e posteriormente ocorre bruscamente uma queda no sinal. Por esse motivo, foi fixado um valor para os estudos posteriores em 40 mV.

Figura 37: Efeito do sinal analítico em função da amplitude para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl contendo 10 µg L^{-1} de Cu^{2+} e 10 µL de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90 s , $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s , de grau de potencial: de 5 mV ; amplitude de 10 à 50 mV ; frequência: 20 Hz .

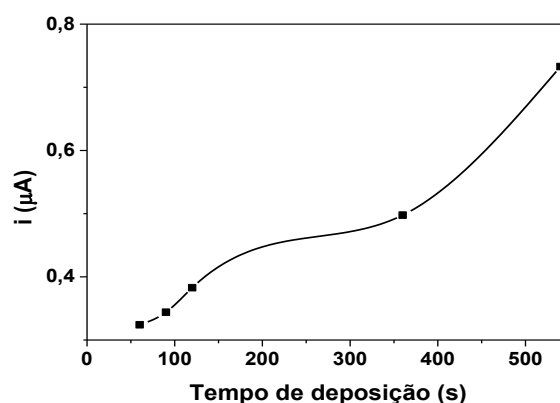


Fonte: Próprio autor

4.3.4.5 Estudo do tempo de deposição

É esperado para o estudo do tempo de deposição, que o sinal analítico aumente a medida que se aumenta o tempo de deposição (Wang *et al.*, 1992), (Brett *et al.*, 1996). No entanto, análises longas tornam os procedimentos morosos, por isso, para análises futuras, será usado 90 s como tempo de deposição. Na Figura 38 é apresentado o estudo do tempo de deposição em função do efeito do sinal analítico.

Figura 38: Efeito do sinal analítico em função do tempo de deposição para determinação de Cu^{2+} empregando SPGE-BT. Condições experimentais: solução hidroetanólica 30% (v/v) com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl contendo $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $10 \text{ } \mu\text{L}$ de decano, com $E_{\text{deposição}}$: -350 mV variando de 60 à 540 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial: de 5 mV ; amplitude de 40 mV , frequência: 20 Hz .



Fonte: Próprio autor

Após toda a otimização dos parâmetros de SWASV para determinação de Cu^{2+} usando SPGE - BT, seguem abaixo na Tabela 16 o resumo das condições otimizadas.

Tabela 16: Condições otimizadas dos parâmetros de SWASV.

Parâmetro	Condições otimizadas
Percentual de Etanol (v/v)	70%
Concentração de HCl (eletrólito)	0,1mol L ⁻¹
Frequência	20Hz
E _{degrau}	5 mV
E _{amplitude}	40 mV
E _{dep}	-350 mV
t _{dep}	90 s
Volume da gota no eletrodo	60 μL

Fonte: Próprio autor.

4.3.5 Características Analíticas

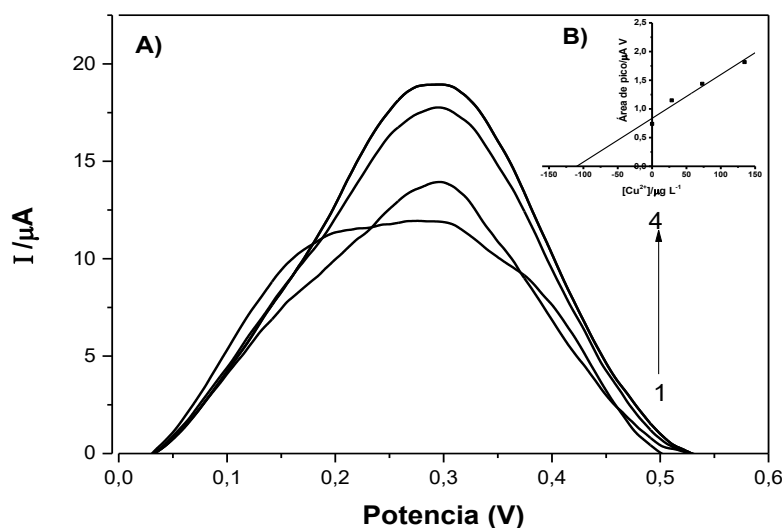
Depois de desenvolvida toda a otimização dos parâmetros de VOQ e afim de avaliar o ganho de sensibilidade com a extração de Cu^{2+} , uma curva foi feita com todos os parâmetros otimizados, obtendo o comportamento representado na Figura 39. A curva foi construída com a extração de uma solução de 10,00 μg

L^{-1} de Cu^{2+} e posteriormente adição padrão dos demais pontos da curva. Com base na reposta analítica, foi obtida uma curva $Y = 0,00762 + 0,83619\text{Cu}^{2+}$ com coeficiente de correlação de 0,98159. Os limites de detecção e quantificação foram calculados obtendo os seguintes valores $0,138 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,459 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com base nos resultados apresentados foi possível também se calcular a concentração encontrada da solução de $10,00 \mu\text{g L}^{-1}$ extraída na gota, obtendo-se um valor de $141,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Com base nos cálculos de diluição da gota imersa de $7,00 \mu\text{L}$ e posteriormente, esta foi diluída para uma solução hidroetanólica de $60,00 \mu\text{L}$, a gota imersa tem uma diluição de cerca de 8,57 vezes, portanto $141,00 \mu\text{g L}^{-1} \times 8,57$ temos um valor de aproximadamente $1208,37 \mu\text{g L}^{-1}$, logo o fator de pré-concentração foi cerca de 120,837 vezes.

Figura 39: Curva com microextração de Cu^{2+} usando gota única com detecção por VOQ empregando SPGE-BT. $E_{\text{deposição}}$: -350 mV por 90 s, $E_{\text{condicionamento}}$: 550 mV por 45 s, degrau de potencial: 5 mV; amplitude: 40 mV; frequência: 20 Hz. Condições de extração: volume da gota suspensa: $7 \mu\text{L}$ de decano, tempo de extração: 10 min, volume de amostra: 10 mL, complexante TAN de $3 \times 10^{-5} \text{ mol}$

L⁻¹, Tampão Fosfato pH 8,0. Concentrações adicionadas: 1) 10,00 µg L⁻¹; 2) 28,57 µg L⁻¹; 3) 73,01 µg L⁻¹; 4) 134,55 µg L⁻¹.



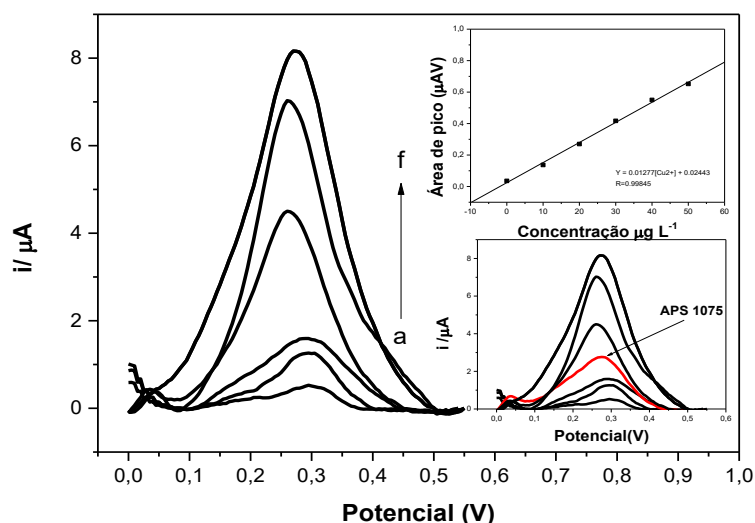
Fonte: Próprio autor

4.3.6 Teste de Exatidão do Método

A exatidão foi verificada através da concentração Cu²⁺ presente no material de referência certificado APS 1075, o qual foi analisado utilizando o método desenvolvido neste trabalho. Após a otimização do procedimento de extração usando SDME-DI e as melhores condições da SWASV, uma curva foi construída variando-se a concentração de 10 a 50 µg L⁻¹ na microextração para obtenção da curva analítica apresentado na Figura 40. Em seguida foi obtida a análise da amostra APS 1075 após a microextração, obtendo-se valores coerentes com o esperado como é observado na Tabela 17.

O valor certificado da concentração de cobre e os resultados obtidos foram comparados através do teste de t para avaliar a diferença entre o valor obtido e o valor certificado. Foi obtido um valor de $t_{\text{calculado}}$ menor do que o valor de t_{tabelado} ao nível de 95% de confiança, concluindo assim, os valores obtidos não apresentam diferença significativa com o valor de referência certificado, o que confirma a exatidão e viabilidade do método proposto.

Figura 40: Medidas obtidas pelo sistema SDME-DI-SWASV para análise de cobre com diferentes concentrações (1): (a) 0,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (b) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$; (c) 20 $\mu\text{g L}^{-1}$; (d) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$; (e) 40 $\mu\text{g L}^{-1}$; (f) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; amostra certificada (2): APS 1075 e (3) Curva analítica obtida pela área dos picos em (1).



Fonte: Próprio autor

Tabela 17: Avaliação da exatidão do método, empregando material certificado APS 1075.

Material Certificado	Valor certificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Método Proposto* ($\mu\text{g L}^{-1}$)
APS 1075	25 \pm 0,5	25,9 \pm 0,2

*Valores das médias de 6 extrações independentes

Fonte: Próprio autor

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados por ETAAS mostraram que o preparo de amostra usando microextração em gota diretamente imersa foi efetiva. A metodologia usando ETAAS é bastante sensível com bons limites de detecção e quantificação revelando assim boa sensibilidade.

Em posse dos resultados apresentados com os parâmetros otimizados usando SDME-DI, observa-se que foi obtido bons resultados na otimização para determinação de Cu^{2+} por ETAAS. No entanto, quando comparado os custos/ganhos do equipamento forno de grafite para análise no potenciostato, são mais caros e as análises são mais morosas. Por isso, uma nova otimização foi feita a fim de desenvolver uma nova metodologia para determinação de Cu^{2+} .

Os parâmetros de VOQ apresentaram ótimos para a aplicação da metodologia desenvolvida para o preparo de amostra com microextração.

O trabalho realizado para o desenvolvimento da metodologia usando SDME-DI por VOQ com SPGE-BT como um todo, mostrou-se promissor podendo ser possível realizar as análises com simples diluição das amostras e adicionar diretamente no eletrodo.

Um sistema portátil e mecanizado foi utilizado com o intuito de analisar as amostras *in situ*, diminuindo contaminações inerentes ao transporte, e ao analista no momento da injeção da gota suspensa na solução.

Sem o uso de agitação, as análises usando SPGE-BT mostraram-se promissoras e rápidas. Os eletrodos impressos quando comparados a plataforma de grafite, são bem mais baratos e um ganho no sistema é observado pela portabilidade quando comparado ao ETAAS.

REFERÊNCIAS

(ATSDR)., A. F. T. S. A. D. R. Toxicological profile for copper. p. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em: 20 de Julho de 2017, 2004.

(WHO), W. H. O. Copper: Environmental Health Criteria. v. 200, 1998.

ACEVEDO, M. S. M. S. F. Extração seletiva e pré-concentração de cromo (III) em amostras aquosas por extração em ponto. Dissertação de mestrado: Universidade Federal de Uberlândia 2014.

AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. Journal of Environmental Management, v. 146, p. 444-450, 12/15/ 2014. ISSN 0301-4797.

ALBAREDA-SIRVENT, M.; MERKOÇI, A.; ALEGRET, S. Configurations used in the design of screen-printed enzymatic biosensors. A review. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 69, n. 1, p. 153-163, 2000/09/10/ 2000. ISSN 0925-4005.

Almeida, E. S. M., M. A. N. A.; MONTES, R. H.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N. M. M.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Direct Determination of Copper in Biodiesel Using Stripping Analysis. Electroanalysis, v. 22, n. 16, p. 1846-1850, 2010. <https://doi.org/10.1002/elan.201000162>

Almeida, E. S. R., E. M.; MUNOZ, R. A. A. on-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. Analytica Chimica Acta, v.

837, p. 38-43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.031>

Alves, V. N. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 16-22, 7// 2013a. ISSN 0026-265X.

Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 109, n. Supplement C, p. 16-22, 2013/07/01/ 2013b. ISSN 0026-265X.

AMJADI, M.; MANZOORI, J. L.; ABULHASSANI, J. Ionic Liquid-Based, Single-Drop Microextraction for Preconcentration of Cobalt Before Its Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International*, v. 93, n. 3, p. 985-991, // 2010.

AMORIM, F. A. C. et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, v. 31, p. 1784-1790, 2008. ISSN 0100-4042.

ANTHEMIDIS, A. N.; ADAM, I. S. I. Development of on-line single-drop micro-extraction sequential injection system for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace metals. *Analytica Chimica Acta*, v. 632, n. 2, p. 216-220, 2009/01/26/ 2009. ISSN 0003-2670.

ANTHEMIDIS, A. N.; IOANNOU, K.-I. G. On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. *Talanta*, v. 79, n. 1, p. 86-91,

2009/06/30/ 2009. ISSN 0039-9140.

ANTHEMIDIS, A. N. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column. *Talanta*, v. 57, n. 1, p. 15-22, 2002/04/22/ 2002. ISSN 0039-9140.

ARAUJO-BARBOSA, U. et al. Simultaneous determination and speciation analysis of arsenic and chromium in iron supplements used for iron-deficiency anemia treatment by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, v. 170, n. Supplement C, p. 523-529, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0039-9140. Disponível

ARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. In: (Ed.). *Preparo de Amostras*, v.2, 2010. p.13-25. ISBN ISSN 1984-4433.

B.F. Reis, M. F. G., E.A.M. KRONKA. A análise química por injeção em fluxo contínuo. *Quím. Nova*, v. 12, p. 82-91, 1989).

Barcelos, T. D. J. *Vital ou Prejudicial para a Saúde Humana?* Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

BERNALTE, E.; SÁNCHEZ, C. M.; GIL, E. P. Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v. 689, n. 1, p. 60-64, 2011/03/09/ 2011. ISSN 0003-2670.

BERNER, S. et al. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017/10/14/ 2017. ISSN 1226-086X.

BEZERRA, V. A. L. M. D. A. Análises Químicas por Sistemas de Injeção em Fluxo. 2017.

Bot, A. W. Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry. Current Separations, v. 14, p. 65-68, 1995.

BRETT, C. M. A. et al. Nafion-coated mercury thin film electrodes for batch-injection analysis with anodic stripping voltammetry. Talanta, v. 43, n. 11, p. 2015-2022, 1996/11/01/ 1996. ISSN 0039-9140.

BRULAND, K. W. et al. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. Analytica Chimica Acta, v. 105, n. Supplement C, p. 233-245, 1979/03/01/ 1979. ISSN 0003-2670.

CAMEL, V. Solid Phase Extraction of Trace Elements. 2003. 1177-1233.

CAO, J.; LIANG, P.; LIU, R. Determination of trace lead in water samples by continuous flow microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials, v. 152, n. 3, p. 910-914, 2008/04/15/ 2008. ISSN 0304-3894.

CASSELLA, R. J. et al. Direct determination of manganese in produced waters from petroleum exploration by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Ir–W as permanent modifier. Talanta, v. 85, n. 1, p. 415-419, 2011/07/15/ 2011. ISSN 0039-9140.

CHAMSAZ, M. et al. Determination of Bismuth by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Single Drop Micro Extraction in Real Samples. Asian Journal of Chemistry, 2011. ISSN 0970-7077.

CHEN, J.; TEO, K. C. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Analytica Chimica Acta, v. 450, n. 1, p. 215-222, 2001/12/21/ 2001. ISSN 0003-2670.

COEDO, A. G. et al. Speciation of chromium in steelmaking solid wastes by selective retention on ion-exchange media and determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 15, n. 12, p. 1564-1568, 2000. ISSN 0267-9477.
<https://doi.org/10.1039/b006263o>

CONAMA, C. N. D. M. A.-. Resolução CONAMA N° 020/1986. p. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>, 1986.

COOPER, J. et al. Electrochemical Method for the Rapid on Site Screening of Cadmium and Lead in Soil and Water Samples. Water, Air, and Soil Pollution, v. 179, n. 1, p. 183-195, 2007/02/01 2007. ISSN 1573-2932.
<https://doi.org/10.1007/s11270-006-9223-x>

CORAZZA, M. Z. et al. Study of cross-linked poly (methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. Microchemical Journal, v. 117, p. 18-26, 11// 2014. ISSN 0026-265X.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura,

propriedades e aplicações. Química Nova, v. 21, p. 300-311, 1998. ISSN 0100-4042.

DAI, B. et al. Schiff base-chitosan grafted multiwall carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS. Journal of Hazardous Materials, v. 219-220, p. 103-110, 2012.

DAS, A. K.; CHAKRABORTY, R. Electrothermal atomic absorption spectrometry in the study of metal ion speciation. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, v. 357, n. 1, p. 1-17, 1997/01/01 1997. ISSN 1432-1130. >.
<https://doi.org/10.1007/s002160050102>

DE PAULA, C. E. R. et al. Avaliação de métodos de extração para a determinação de cromo e níquel em formulações farmacêuticas e em matérias-primas usadas na fabricação de medicamentos à base de cefalexina e ciprofloxacino. Química Nova, v. 35, p. 1858-1864, 2012. ISSN 0100-4042.

DOKPIKUL, N. et al. Surfactant-assisted emulsification dispersive liquid-liquid microextraction using 2-thenoyltrifluoroacetone as a chelating agent coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of chromium in water and rice samples. Food Chemistry, 2017/11/14/ 2017. ISSN 0308-8146.

EVANS, J. W. et al. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. Applied Catalysis, v. 7, n. 1, p. 75-83, 1983/07/15/ 1983. ISSN 0166-9834.

EZODDIN, M.; SHEMIRANI, F.; KHANI, R. Application of mixed-micelle cloud

point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Desalination*, v. 262, n. 1, p. 183-187, 2010/11/15/ 2010. ISSN 0011-9164.

F. TORMIN, T. et al. Voltammetric Determination of Pb, Cu and Hg in Biodiesel Using Gold Screen-printed Electrode: Comparison of Batch-injection Analysis with Conventional Electrochemical Systems. 2015. n/a-n/a.

FROIS, S. R. et al. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. *Química Nova*, v. 34, p. 462-467, 2011. ISSN 0100-4042.

GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SHOKROLLAHI, A. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1, p. 272-278, 2007/04/02/ 2007. ISSN 0304-3894.

GÜRKAN, R.; ULUSOY, H. İ.; AKÇAY, M. Simultaneous determination of dissolved inorganic chromium species in wastewater/natural waters by surfactant sensitized catalytic kinetic spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, n. Supplement 1, p. S450-S460, 2017/02/01/ 2017. ISSN 1878-5352.

HALLAM, P. M. et al. Graphite screen printed electrodes for the electrochemical sensing of chromium(vi). *Analyst*, v. 135, n. 8, p. 1947-1952, 2010. ISSN 0003-2654. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C0AN00228C> >. <https://doi.org/10.1039/c0an00228c>

HUANG, Q. et al. Preparation of polyethylene polyamine@tannic acid encapsulated MgAl-layered double hydroxide for the efficient removal of copper

(II) ions from aqueous solution. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017/11/22/ 2017. ISSN 1876-1070.

HWANG, J. D.; WANG, W.-J. Determination of Hexavalent Chromium in Environmental Fly Ash Samples by an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer with Ammonium Ion Complexation. Applied Spectroscopy, v. 48, n. 9, p. 1111-1117, 1994/09/01 1994.

ISLAM, A. et al. A graphene oxide decorated with triethylenetetramine-modified magnetite for separation of chromium species prior to their sequential speciation and determination via FAAS. Microchimica Acta, v. 183, n. 1, p. 289-296, Jan 2016. ISSN 0026-3672.

J. RUZICKA, E. H. H. Flow injection analysis. 1988.-a. Flow injection analysis. 2a Edição. 1988.-b.

JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M. Determinação simultânea de cátions por eletroforese capilar: fundamentos e aplicações. Química Nova, v. 24, p. 363-373, 2001. ISSN 0100-4042.

JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle. Analytical Chemistry, v. 69, n. 2, p. 235-239, 1997/01/01 1997. ISSN 0003-2700.
<https://doi.org/10.1021/ac960814r>

JEANNOT, M. A. C., F. F. Solvent Microextraction into a Single Drop. Anal. Chem, v. 68, p. 2236-2240, 1996. <https://doi.org/10.1021/ac960042z>

JIANG, H.; HU, B. Determination of trace Cd and Pb in natural waters by direct

single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, v. 161, n. 1, p. 101-107, 2008/04/01 2008. ISSN 1436-5073. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0785-0>

KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Kinetics of uptake of Cu²⁺ and Cd²⁺ by Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 355, n. 1-3, p. 172-177, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.12.005>

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Comparative study of analytical methods for the determination of chromium in groundwater samples containing iron. *Microchemical Journal*, v. 93, n. 2, p. 236-241, 2009/11/01/ 2009. ISSN 0026-265X.

KUMAR, S. J.; OSTAPCZUK, P.; EMONS, H. Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 359, n. 2, p. 171-175, 1997/09/01 1997. ISSN 1432-1130. <https://doi.org/10.1007/s002160050556>

L. SQUISSATO, A. et al. Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Fish Oil Capsules Using a Screen-Printed Gold Electrode. 2017.

LAZARIN, A. M.; BORGIO, C. A.; GUSHIKEM, Y. Filme fino de ZrO₂ enxertado sobre a superfície de sílica gel: preparação e propriedade de adsorção de Cr(VI). *Química Nova*, v. 25, p. 499-501, 2002. ISSN 0100-4042.

LEGROURI, A. et al. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. *Water Research*, v. 39, n. 15, p. 3441-3448, 2005/09/01/ 2005. ISSN 0043-1354.

LEMOS, V. A.; DO NASCIMENTO, G. S.; NUNES, L. S. A New Functionalized Resin for Preconcentration and Determination of Cadmium, Cobalt, and Nickel in Sediment Samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 226, n. 2, p. 2, 2015// 2015. ISSN 1573-2932. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-2281-6> >.

<https://doi.org/10.1007/s11270-014-2281-6>

LEMOS, V. A. et al. Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods. *Microchimica Acta*, v. 158, n. 3, p. 189-204, 2007/05/01 2007. ISSN 1436-5073.

<https://doi.org/10.1007/s00604-006-0704-9>

LEMOS, V. A.; VIEIRA, U. S. Single-drop microextraction for the determination of manganese in seafood and water samples. *Microchimica Acta*, v. 180, n. 5, p. 501-507, 2013/04/01 2013. ISSN 1436-5073.

<https://doi.org/10.1007/s00604-013-0961-3>

LEŚNIEWSKA, B.; JEGLIKOWSKA, A.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Chromium Speciation in Wastewater and Sewage by Solid-Phase Extraction Using a New Diphenylcarbazone-Incorporated Resin. *Water, Air, and Soil Pollution, Cham*, v. 227, p. 291, 07/29. ISSN 0049-6979.

LI, H. et al. A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 14, p. 6271-6279, 9// 2008. ISSN 0960-8524.

LI, M. et al. Applications of screen-printed electrodes in current environmental analysis. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 3, n. 1, p. 137-143, 2017/06/01/ 2017. ISSN 2451-9103.

LIANG, P.; LIU, R.; CAO, J. Single drop microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of lead in biological samples. *Microchimica Acta*, v. 160, n. 1, p. 135-139, 2008/01/01 2008. ISSN 1436-5073. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0807-y>

LIU, X.; FAN, Z. Determination of trace Pb in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after single-drop microextraction. 2007. 215-219.

LIU, Y. et al. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples. *Talanta*, v. 134, n. Supplement C, p. 16-23, 2015/03/01/ 2015. ISSN 0039-9140.

LOUREIRO, V. R. et al. Manganese determination by GFAAS in feces and fish feed slurries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 1235-1241, 2007. ISSN 0103-5053.

LUPA, L. et al. Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*, 2017/10/03/ 2017. ISSN 1383-5866.

MALTEZ, H. F. Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama. 2003a.

MALTEZ, H. F. et al. Single drop micro-extraction with O,O-diethyl dithiophosphate for the determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 74, n. 4, p. 800-805, 2008/01/15/ 2008. ISSN 0039-9140.

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, n. 2, p. 537-542, 1/30/ 2005. ISSN 0039-9140.

MANRÍQUEZ, M. E. et al. Synthesis of transition metal doped lamellar double hydroxides as base catalysts for acetone aldol condensation. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 188-194, 12// 2015. ISSN 0169-1317.

MANZOORI, J. L.; AMJADI, M.; ABULHASSANI, J. Ionic liquid-based single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of manganese in water samples. *Talanta*, v. 77, n. 4, p. 1539-1544, 2009/02/15/ 2009a. ISSN 0039-9140.

Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 644, n. 1, p. 48-52, 2009/06/30/ 2009b. ISSN 0003-2670.

MANZOORI*, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRAN, F. Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Drinking Water by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with Surfactant Coated Alumina. *Analytical Letters*, v. 29, n. 11, p. 2007-2014, 1996/08/01 1996. ISSN 0003-2719.
<https://doi.org/10.1080/00032719608000807>

MARTINIS, E. M. et al. Tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride ionic liquid single-drop microextraction for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples. *Talanta*, v. 80, n. 5, p. 2034-2040,

2010/03/15/ 2010. ISSN 0039-9140.

MARTINIS, E. M.; WUILLOUD, R. G. Cold vapor ionic liquid-assisted headspace single-drop microextraction: A novel preconcentration technique for mercury species determination in complex matrix samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, n. 9, p. 1432-1439, 2010. ISSN 0267-9477.

<https://doi.org/10.1039/c004678g>

MATOS, G. D. et al. Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchemical Journal*, v. 92, n. 2, p. 135-139, 2009/07/01/ 2009. ISSN 0026-265X.

Meneghini, R. Desenvolvimento De Uma Metodologia Analítica Com Microextração Líquido – Líquido Para Determinação De Agroquímicos Organofosforados Em Água. Dissertação de Mestrado em Química: 2006.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Minerals*, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

MOHAMED, H. M. Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 82, n. Supplement C, p. 1-11, 2016/09/01/ 2016. ISSN 0165-9936.

MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. *Microchemical Journal*, v. 77, n. 2, p. 157-162, 2004/08/01/ 2004. ISSN 0026-265X.

Munoz, R. A. A. A., L. Simultaneous determination of copper and lead in

ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 157-162, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.02.010>

NARIN, I.; SOYLAK, M. The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Amborsorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 60, n. 1, p. 215-221, 2003/05/28/ 2003. ISSN 0039-9140.

NIELSEN, S. C. et al. Selective flow injection analysis of ultra-trace amounts of Cr(VI), preconcentration of it by solvent extraction, and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Talanta*, v. 49, n. 5, p. 1027-1044, 1999/08/01/ 1999. ISSN 0039-9140.

OLIVEIRA, A. R. M. D. et al. Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos. *Química Nova*, v. 31, p. 637-644, 2008. ISSN 0100-4042.

OMAR, M. M.; MOHAMED, G. G. Potentiometric, spectroscopic and thermal studies on the metal chelates of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthalenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 5, p. 929-936, 2005/03/01/ 2005. ISSN 1386-1425.

PAN, Y. et al. Amino-functionalized alkaline clay with cationic star-shaped polymer as adsorbents for removal of Cr(VI) in aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 385, p. 333-340, 11/1/ 2016. ISSN 0169-4332.

PENG, G. et al. Flow injection microfluidic device with on-line fluorescent derivatization for the determination of Cr(III) and Cr(VI) in water samples after solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, v. 955, n. Supplement C, p. 58-66, 2017/02/22/ 2017. ISSN 0003-2670.

PENG, J. et al. New techniques of on-line biological sample processing and their application in the field of biopharmaceutical analysis. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, v. 6, n. 6, p. 540-551, 11// 2016. ISSN 2211-3835.

PÉREZ-RÀFOLS, C. et al. A screen-printed voltammetric electronic tongue for the analysis of complex mixtures of metal ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 250, n. Supplement C, p. 393-401, 2017/10/01/ 2017. ISSN 0925-4005.

PÉREZ-RÀFOLS, C. et al. Determination of Pd(II) using an antimony film coated on a screen-printed electrode by adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, v. 167, n. Supplement C, p. 1-7, 2017/05/15/ 2017. ISSN 0039-9140.

PHIROONSOONTORN, N. et al. The use of dissolvable layered double hydroxide components in an in situ solid-phase extraction for chromatographic determination of tetracyclines in water and milk samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1519, n. Supplement C, p. 38-44, 2017/10/13/ 2017. ISSN 0021-9673.

PORTARIA Nº 2914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011 MINISTÉRIO DA SAÚDE. acessado em 24/11/2017 2011.

PUY-LLOVERA, J. et al. Selenocystine modified screen-printed electrode as an alternative sensor for the voltammetric determination of metal ions. *Talanta*, v. 175, n. Supplement C, p. 501-506, 2017/12/01/ 2017. ISSN 0039-9140.

QI, X. et al. Synthesis of surface Cr (VI)-imprinted magnetic nanoparticles for selective dispersive solid-phase extraction and determination of Cr (VI) in water samples. *Talanta*, v. 162, n. Supplement C, p. 345-353, 2017/01/01/ 2017. ISSN 0039-9140.

Queiroz, K. B. B. E. C. D. F. M. E. C. Preparo de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos. 2015. 263 ISBN 978-85-216-2694-7

REZENDE, H. C.; COELHO, N. M. M. A new analytical strategy for single extraction of metals in phosphate fertilizers. *Analytical Methods*, v. 6, n. 24, p. 9705-9711, 2014. ISSN 1759-9660. <https://doi.org/10.1039/C4AY01443J>

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004. ISSN 0100-4042.

Richter, E. M. Desenvolvimento de novos sensores a partir de CD-Rs para análise voltamétrica e de métodos de eletroforese capilar para monitoramento de íons em águas. Tese de Doutorado Instituto de Química – São Paulo, p. 143, 2003.

ROCHA, D. P. et al. A flow injection procedure using Layered Double Hydroxide for on line pre-concentration of fluoride. *Talanta*, v. 178, n. Supplement C, p. 102-108, 2018/02/01/ 2018. ISSN 0039-9140.

ROCHA, S. A. Desenvolvimento de sistemas de separação e pré-concentração para determinação de metais em águas naturais. Tese de doutorado, v. UFBA, 2005.

ROSA, G. F. Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e seu emprego na remoção deste elemento de águas. 2011.

ROSSI, E. et al. Selective determination of Cr (VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin as sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. *Microchemical Journal*, v. 130, n. Supplement C, p. 88-92, 2017/01/01/ 2017. ISSN 0026-265X.

SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II) in Ethanol Fuel Using an Organofunctionalized Modified Graphite-Polyurethane Composite Disposable Screen-Printed Device. *Electroanalysis*, v. 26, n. 12, p. 2664-2676, 2014. ISSN 1521-4109. <https://doi.org/10.1002/elan.201400282>

SANITÁRIA, A. N. D. V. Regulamento da ANVISA aprovado pelo Decreto nº 3.029. p. <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8998-1-0%5D.PDF> acessado em: 24/11/12, 2004.

SAÚDE, O. M. D. OMS. p. <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=10&po=8>, 2008.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. *Environment International*, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005/07/01/ 2005. ISSN 0160-4120.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, v. 166, n. Supplement C, p. 453-460, 2016/02/15/ 2016. ISSN 0016-2361.

SILVA, L. O. B. Estratégias analíticas para determinação de cobre e cádmio em amostras ambientais empregando espectrometria de absorção atômica com geração de vapor químico Tese de doutorado, 2014.

SILVA, S. G.; OLIVEIRA, P. V.; ROCHA, F. R. P. A green analytical procedure for determination of copper and iron in plant materials after cloud point extraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 234-239, 2010.

ISSN 0103-5053.

SILVA, S. G. D. Desenvolvimento de procedimentos limpos para extração

SOM-AUM, W.; LIAWRUANGRATH, S.; HANSEN, E. H. Flow injection on-line preconcentration of low levels of Cr(VI) with detection by ETAAS: Comparison of using an open tubular PTFE knotted reactor and a column reactor packed with PTFE beads. *Analytica Chimica Acta*, v. 463, n. 1, p. 99-109, 2002/07/16/ 2002. ISSN 0003-2670.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. 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, n. 24, p. 3101-3108, 1992/12/01 1992. ISSN 0003-2700. <https://doi.org/10.1021/ac00048a007>

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. *Eclética Química*, v. 31, p. 73-80, 2006. ISSN 0100-4670.

TARLEY, C. R. T. et al. Novel on-line sequential preconcentration system of Cr(III) and Cr(VI) hyphenated with flame atomic absorption spectrometry exploiting sorbents based on chemically modified silica. *Talanta*, v. 100, n. Supplement C, p. 71-79, 2012/10/15/ 2012. ISSN 0039-9140.

TÉCNICAS, A.-A. D. Água - Determinação de cromohexavalente - Método colorimétrico dadifenilcarbazida. p. <https://pt.scribd.com/document/325681982/NBR-13738>, 1995.

TEIXEIRA, M. A. et al. Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater containing manganese and fluoride. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, n. Supplement C, p. 275-284, 2018/01/10/ 2018. ISSN 0959-6526.

THINH, N. N. et al. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 3, p. 1214-1218, 4/1/ 2013. ISSN 0928-4931.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). 2002. 835-855.

TIMERBAEV, A. R. et al. Speciation studies by capillary electrophoresis-Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 354, n. 4, p. 414-419, 1996/02/01 1996. ISSN 1432-1130. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s0021663540414> >. <https://doi.org/10.1007/s0021663540414>

TORMIN, T. F. Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de metais em biocombustíveis empregando a análise por injeção em batelada (BIA). Tese de doutorado, 2016.

TORMIN, T. F. et al. Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 202, n. Supplement C, p. 93-98, 2014/10/31/ 2014. ISSN 0925-4005.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Journal of Hazardous Materials*, v.

129, n. 1, p. 266-273, 2006/02/28/ 2006. ISSN 0304-3894.

UENO, K. I., T.; CHENG K.L.,. Handbook of Organic Analytical

ULIBARRI, M. A. et al. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. Applied Clay Science, v. 18, n. 1, p. 17-27, 2001/01/01/ 2001. ISSN 0169-1317.

ULUSOY, H. İ. et al. Development of a cloud point extraction and preconcentration method for chromium(III) and total chromium prior to flame atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Chemistry, v. 67, n. 2, p. 131-139, 2012/02/01 2012. ISSN 1608-3199. <https://doi.org/10.1134/S1061934812020141>

VIEIRA, A. C. Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares. 2009.

VIEIRA, U. S. Microextração em gota suspensa para a determinação de manganês em amostras de águas e pescado. Dissertação de mestrado, 2012.

WANG, J.; LU, J.; CHEN, L. Batch injection stripping voltammetry of trace metals. Analytica Chimica Acta, v. 259, n. 1, p. 123-128, 1992/04/05/ 1992. ISSN 0003-2670.

WANG, W. et al. Disposable plastic electrode for electrochemical determination of total chromium and hexavalent chromium. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 794, n. Supplement C, p. 148-155, 2017/06/01/ 2017. ISSN 1572-6657.

WANG, Z. et al. On-site detection of heavy metals in agriculture land by a

disposable sensor based virtual instrument. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 123, n. Supplement C, p. 176-183, 2016/04/01/ 2016. ISSN 0168-1699.

WEN, X.; DENG, Q.; GUO, J. Ionic liquid-based single drop microextraction of ultra-trace copper in food and water samples before spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 79, n. 5, p. 1941-1945, 2011/09/01/ 2011. ISSN 1386-1425.

WUILLOUD, G. M. et al. On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by flow injection—flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 31, n. 1, p. 117-124, 2003/02/05/ 2003. ISSN 0731-7085.

YANG, F. et al. Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *Applied Clay Science*, v. 123, p. 134-140, 4// 2016. ISSN 0169-1317.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, v. 249, n. 1, p. 139-156, 2003/02/01 2003. ISSN 1573-5036. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1022504826342> >.

ZHANG, X. et al. Polyelectrolyte-modified multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of chromium(vi). *Analytical Methods*, v. 3, n. 2, p. 457-462, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ay00621a>

ZHAO, H.; NAGY, K. L. Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 2, p. 613-624, 2004/06/15/ 2004. ISSN 0021-9797.

ZHAOLUN, F. et al. On-line separation and preconcentration in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 214, n. Supplement C, p. 41-55, 1988/01/01/1988. ISSN 0003-2670.

ZWIR-FERENC, A.; BIZIUK, M. Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications. 2006. 677-690.