



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABIO LUIZ DA SILVA

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO REDOX DE CROMO
COM EMPREGO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM
NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS FUNCIONAIS**

Londrina
2017

FABIO LUIZ DA SILVA

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO REDOX DE CROMO
COM EMPREGO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM
NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS FUNCIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley

Londrina
2017

FABIO LUIZ DA SILVA

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO/ESPECIAÇÃO REDOX DE CROMO COM
EMPREGO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM NANOTUBOS
DE CARBONO E POLÍMEROS FUNCIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof.(a) Dr(a) Ieda Spacino Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof.(a) Dr(a) Alessandra Furtado da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 29 de maio de 2017.

Dedico este trabalho
À minha amada esposa Lucinéia, a quem dedico todos os meus dias, à minha
família e aos meus queridos amigos...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que me permitiu passar por mais essa jornada em minha vida e me guarda sempre.

Agradeço ao meu orientador Prof. César Ricardo Teixeira Tarley por toda orientação e ensinamentos durante este trabalho e pela paciência e dedicação, estando sempre presente e disposto a ajudar, compartilhando seu conhecimento, experiência e nos motivando sempre.

À minha esposa Lucinéia que em todos os momentos está ao meu lado compartilhando das alegrias e angústias, sempre me apoiando e me motivando a seguir em frente, mesmo quando em situações adversas.

Ao meu pai, Antônio e à minha mãe Luiza, que me deram a educação e suporte para buscar meus objetivos, especialmente ao meu querido pai que sempre estará presente em minhas lembranças e sempre será meu exemplo na vida.

Às minhas irmãs Fátima, Marta, ao meu cunhado Josué e aos meus sobrinhos Bianca, Álisson e Yasmim, que sempre me motivaram e apoiaram.

Aos meus sogros Adelício e Divina, e aos meus cunhados Luciano e Lucivan que sempre estiveram presentes apesar da distância.

Aos meus queridos amigos Fernanda, Guilherme, Juliana, Dalva, Eduardo, Fábio, Leandro, Maiyara, Gabriel, Mariana, Ederson, Andréia, Queila, Daniel e Kristiany, pela amizade incondicional e companheirismo durante toda essa jornada. Momento em que estive muito distante de minha família e que foram peças fundamentais para a minha permanência.

Aos colegas de laboratório do grupo LADEMA (Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos), por todo o auxílio e companheirismo neste período de trabalho.

A meus amigos pessoais de longa data Aguinaldo, Pâmela e Agerdânio, pela amizade e compreensão durante esta etapa que apesar da distância sempre estiveram presentes.

Muito Obrigado!

*A ciência, como um todo, não é nada mais do
que um refinamento do pensar diário.*

Albert Einstei

n

SILVA, Fabio Luiz. **Pré-concentração/Especiação Redox de Cromo com Emprego de Nanocompósitos Baseados em Nanotubos de Carbono e Polímeros Funcionais**. 2017 f. 88 Dissertação (Mestrado Em Química) – Universidade Estadual De Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico para a pré-concentração/especiação de Cr(III) e Cr(VI) on-line acoplado ao FAAS usando duas mini colunas recheadas com nanocompósitos MWCNT-poli (ácido metacrílico) e MWCNT-poli (vinilpiridina). Os nanocompósitos foram sintetizados e caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, medidas de área superficial, volume e diâmetro de poros, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Análise Termogravimétrica (TGA). O efeito das variáveis relativas à pré-concentração e especiação foi avaliado por meio de um planejamento fatorial completo 2^4 . O método analítico foi baseado na pré-concentração de 24,0 mL de soluções binárias de Cr(III) e Cr(VI) através das mini colunas recheadas com 50,0 mg dos nanocompósitos a uma vazão de 6,0 mL min^{-1} . Enquanto a espécie Cr(III) é retida em MWCNT-poli (ácido metacrílico), o Cr(VI) é eluído a partir de MWCNT-poli (vinilpiridina) utilizando 2,5 mol L^{-1} HNO_3 a uma vazão de 4,0 mL min^{-1} diretamente para detector FAAS. Através da comutação da parte central do injetor, é realizada a eluição de Cr(III) e o Cr(VI) é novamente pré-concentrado em MWCNT-poli (vinilpiridina). A curva analítica para Cr(III) foi construída na faixa de concentração de 1,68 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) e o limite de detecção, fator de pré-concentração e índice de consumo obtidos foram de 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, 31,5 e 0,76 mL, respectivamente. Para a curva analítica do Cr(VI) a curva analítica foi construída de 5,21 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) e o limite de detecção, fator de pré-concentração e índice de consumo foram de 1,58 $\mu\text{g L}^{-1}$, 9,7 2,48 mL, respectivamente. A especiação de cromo em meio aquoso pôde ser realizada eficientemente com frequência analítica de 14 h^{-1} . A aplicabilidade do método foi atestada por meio da análise de amostras de água mineral e potável rendendo recuperações de 91 a 109%, bem como pela análise de material certificado de referência (DORM-3, proteína de peixe).

Palavras-chave: FIA-FAAS. Extração em fase sólida. Cromo. Espectrometria atômica.

SILVA, Fabio Luiz. **Redox Preconcentration/Speciation of Chromium by Using Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Functional Polymers**. 2017. 88 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry)- Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

In this work an analytical method for preconcentration/speciation of Cr(III) and Cr(VI) on-line coupled to FAAS using dual mini-columns packed with nanocomposites MWCNT-poly(methacrylic acid) and MWCNT-poly(vinylpyridine) was developed. The nanocomposites were synthesized and characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy, surface area, volume and pores measurements, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy and Thermogravimetric Analysis. The effect of variables related to preconcentration and speciation method was evaluated by means of a full 2^4 factorial planning. The analytical method was based on loading 24.0 mL of binary solutions of Cr(III) and Cr(VI) through mini-columns packed with 50.0 mg of nanocomposites at flow rate of 6.0 mL min^{-1} . While Cr(III) specie is retained onto MWCNT-poly(methacrylic acid), the Cr(VI) one is eluted from MWCNT-poly(vinylpyridine) using $2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ at flow rate of 4.0 mL min^{-1} directly towards FAAS detector. By switching the central part of injector, the elution of Cr(III) is carried out and Cr(VI) is again preconcentrated onto MWCNT-poly(vinylpyridine). The analytical curve for Cr(III) was ranged from 1.68 to $150.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) and the detection limit, preconcentration factor and consumption index of $0.47 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 31.50 and 0.76 mL were obtained. For Cr(VI) analytical curve ranged from 5.21 to $150.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($r = 0,999$) and the detection limit was found to be $1.58 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, preconcentration factor of 9.7 and consumption index of 2.48 mL, respectively. The speciation of chromium in aqueous medium can be performed efficiently with analytical frequency of 14 h^{-1} . The applicability of method was attested by means of analysis of mineral and potable water yielding recoveries from 91 up to 109%, as well as by analysis of certified reference material (DORM-3, fish protein).

Keywords: *FIA-FAAS. Solid phase extraction. Chromium. Atomic spectrometry.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das espécies de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI) em função do pH.....	20
Figura 2 - Estrutura molecular 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN).....	27
Figura 3 - Estruturas dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese de polímeros.....	28
Figura 4 - Esquema da estrutura dos nanotubos de carbono Monocamadas.....	29
Figura 5 - Esquema da estrutura dos nanotubos de carbono Multiparedes.....	30
Figura 6 - Representação esquemática da polimerização in situ do nanocompósito baseado em CNT/polímero.....	33
Figura 7 - Sistema utilizado para a oxidação dos MWCNT.....	38
Figura 8 - Sistema utilizado para Funcionalização dos MWCNT-OX com VTMS.....	39
Figura 9 - Imagens da dispersão de MWCNT-VN em diferentes solventes.....	40
Figura 10 - Sistema utilizado na síntese dos nanocompósitos.....	40
Figura 11 - Esquema das sínteses para os nanocompósitos (a) MWCNT/PMAA e (b) MWCNT/P4VP, utilizando os monômeros: ácido metacrílico e 4-vinilpiridina.....	41
Figura 12 - Diagrama do sistema em fluxo para pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI).....	43
Figura 13 - Espectro Raman de MWCNT, MWCNT-OXI e MWCNT-VN.....	47
Figura 14 - Difractogramas de raios-X dos MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.....	49
Figura 15 - Espectros de infravermelho dos MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.....	50
Figura 16 - Espectros de infravermelho dos Nanocompósitos MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA.....	51
Figura 17 - Curvas termogravimétricas (TG) (a) e derivada (DTG) (b) para os MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.....	52
Figura 18 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do MWCNT/P4VP.....	54

Figura 19 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do MWCNT/PMAA.	55
Figura 20 - Imagens de MEV dos MWCNT (a), MWCNT-OX (b), MWCNT-VN (c), MWCNT/PMAA (d) MWCNT/P4VP (e) com aproximação de 50000X.	56
Figura 21 - Imagens de MET do nanocompósito MWCNT/PMAA (a,b) e MWCNT/P4VP (c,d).	57
Figura 22 - Espectro obtido por EDS do MWCNT-VN.	59
Figura 23 - Efeito do pH na retenção de Cr(III) e Cr(VI) em mini coluna com soluções de 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos nanocompósitos MWCNT/PMAA (a) e MWCNT/P4VP (b).	60
Figura 24 - Ponto de carga zero MWCNT/4PVP: pH final vs pH inicial.	61
Figura 25 - Ponto de carga zero MWCNT/PMAA: pH final vs pH inicial.	62
Figura 26 - Perfis de previsão e deseabilidade para otimização simultânea dos sinais analíticos para as espécies Cr (III) e Cr (VI). A linha tracejada indica valores atuais após otimização.	65
Figura 27 - Curvas analíticas construídas para Cr(III), pré-concentrando soluções binárias nas concentrações de 1,68 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e sem etapa de pré-concentração em concentrações de 0 a 1250,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	67
Figura 28 - Curvas analíticas construídas para Cr(VI), pré-concentrando soluções binárias nas concentrações de 5,21 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e sem etapa de pré-concentração em concentrações de 0 a 1250,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Monômeros tipicamente usados no preparo dos polímeros com matriz funcional orgânica	25
Tabela 2 - Variáveis e níveis do Planejamento Fatorial 2 ⁴	44
Tabela 3 - Tamanho de partículas e distâncias interplanares determinados por DRX.	49
Tabela 4 - Área superficial, volume de poros e tamanhos de poros dos materiais.....	58
Tabela 5 - Resultados do planejamento fatorial 2 ⁴	64
Tabela 6 - Análise de variância para as curvas analíticas.....	68
Tabela 7 - Características analíticas do método de pré-concentração/especiação redox de cromo.....	70
Tabela 8 - Comparação de métodos de pré-concentração e especiação de Cr(III) e Cr(VI).	71
Tabela 9 - Influências dos íons catiônicos na pré-concentração de cromo (III) na coluna de MWCNT/PMAA e cromo (VI) na coluna de MWCNT/P4VP	72
Tabela 10 - Influências dos íons aniônicos na pré-concentração de Cromo (III) na coluna de MWCNT/PMAA e Cromo (VI) na coluna de MWCNT/P4VP	72
Tabela 11 - Resultados da aplicação do método de pré-concentração/especiação em amostras de água	73
Tabela 12 - Determinação de Cr(VI) em material certificado de referência.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABDV	Azo-bis-dimetilvaléronitrila
ACN	Acetonitrila
AIBN	2,2'-azo-isobutironitrila
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BPO	Peróxido de benzoíla
CMC	Concentração Micelar Crítica
CNT	Nanotubos de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPE	Extração Líquido-Líquido dispersiva
DLLM	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
ICP OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
LD	Limite de Detecção
LLE	Extração Líquido-Líquido
LLME	Microextração Líquido-Líquido
LQ	Limite de Quantificação
MAA	Ácido Metacrílico
MIP	Polímero Molecularmente impresso
MS	Ministério da Saúde
MWCNT	Nanotubos de carbono multiparedes
MWCNT-OX	Nanotubos de carbono multiparedes oxidados
MWCNT-VN	Nanotubos de carbono multiparedes, funcionalizado com VTMS
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAMAN	Poli-Amido-Amina
SDME	Microextração com Gota Única
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura

SPE	Extração em Fase Sólida
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica
TRIM	Trimetilolpropano Trimetacrilato
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VTMS	Viniltrimetoxisilano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Cromo	20
2.2	Métodos de pré-concentração	21
2.2.1	Extração líquido-líquido	22
2.2.2	Extração em Ponto Nuvem	23
2.2.3	Extração em Fase Sólida	23
2.3	Polímeros orgânicos com monômeros funcionais	24
2.4	Nanotubos de carbono (CNT) e Nanocompósitos	29
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4	PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1	Reagentes e Soluções	36
4.2	Instrumentação	36
4.3	Síntese dos nanocompósitos	38
4.4	Determinação do PCZ dos nanocompósitos	42
4.5	Procedimento para pré-concentração on-line Cr(III) e Cr(VI)	42
4.6	Avaliação do efeito das variáveis no método de pré-concentração on-line com determinação sequencial	44
4.7	Preparo das amostras	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Caracterização dos materiais (MWCNT e nanocompósito) por espectroscopia Raman, Difração de Raios-X, Espectroscopia na região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica	46
5.2	Caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise de superfície por sorção de nitrogênio (BET)	55

5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	57
5.2.3	Análise de superfície por sorção de nitrogênio (BET).....	58
5.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	59
5.4	Efeito do pH na sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelos nanocompósitos MWCNT/PMAA e MWCNT/P4VP	59
5.5	Determinação do PCZ dos sorventes	61
5.6	Planejamento para o método de pré-concentração/especiação on-line com determinação sequencial	64
5.7	Características analíticas do método de pré-concentração/especiação on-line	67
5.8	Estudo dos íons interferentes na pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI)	71
5.9	Aplicação em amostras reais	72
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

Os metais potencialmente tóxicos podem ser encontrados nas principais fontes de recursos hídricos, como rios, lençóis freáticos e mananciais. Sua origem pode ser natural ou por meio de ação antrópica. Atividades industriais podem gerar sérios danos ao meio ambiente quando não observados os cuidados necessários no armazenamento de materiais, no descarte de resíduos pós-produção, no despejo irregular de efluentes, além de possíveis vazamentos (LICURSI e GÓMEZ, 2013; ZHANGA et al., 2012). A presença desses metais, mesmo em pequenas quantidades pode representar sério risco à saúde humana.

O cromo foi selecionado para este estudo devido a necessidade do monitoramento das espécies presentes nas fontes de recursos hídricos. O cromo (III) é considerado um importante nutriente na dieta alimentar dos mamíferos com atividade associada ao metabolismo da glicose, constituindo assim um mineral essencial (GOMES, ROGERO e TIRAPÉGUI, 2005; MORRIS *et al.*, 1992). A toxicidade pode ser observada quando o cromo está em estado de oxidação hexavalente, devido ao caráter extremamente oxidativo e a facilidade com que permeia as paredes celulares. A espécie hexavalente de cromo pode ser considerada cancerígena, conforme o Programa de Toxicologia dos Estados Unidos e mesmo em concentrações traço pode trazer sérios danos ao organismo humano (BARCELOUX e BARCELOUX, 1999).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os valores de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr(III) e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr(VI) como limites máximos em efluentes a serem lançados em corpos de água (CONAMA, 2011). Nas águas passíveis de captação para abastecimento ao consumo humano, mediante tratamento, o CONAMA estabelece um limite máximo de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo total (CONAMA, 2005). O Ministério da Saúde (MS), através da portaria 2.914/2011, estabelece o padrão de potabilidade da água onde determina, no anexo VII, a concentração máxima de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cromo total. Como se observa, apesar de existir diferenças no caráter tóxico das espécies de Cr(III) e Cr(VI), os órgãos reguladores no Brasil não fazem menção aos limites máximos das espécies redox de cromo em água para consumo, o que evidencia a necessidade de constante de monitoramento destas espécies.

A determinação de cromo em baixas concentrações pode ser realizada por meio de técnicas espectroanalíticas com elevada sensibilidade como, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (DAI, REN e TAO, 2012). Essas técnicas geralmente possuem custos de aquisição e operação elevados, o que torna a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de metais. No entanto, possui algumas limitações relacionadas à baixa sensibilidade para metais em níveis traço. De modo geral as técnicas espectroanalíticas (FAAS, GFAAS, ICP OES e ICP-MS), não permitem a especiação redox de cromo, o que torna necessário o emprego de etapas de pré-concentração/extração com o objetivo de melhorar detectabilidade da técnica e garantir a seletividade do método às espécies químicas analisadas (CHAMJANGALI et al., 2011). Adicionalmente, a Quimiluminescência (TORTAJADA-GENARO e CAMPINS-FALCÓ, 2007; SOM-AUM et al., 2007), e a detecção eletroquímica (BOBROWSKI, KROLICKA e ZAREBSKI, 2009; JORGE et al., 2010), permitem a determinação de cromo, porém são utilizados com menor frequência (PYRZYNSKA, 2012).

Atualmente existem muitos métodos de pré-concentração/extração que podem ser aplicados na pré-concentração de analitos em baixas concentrações, como a extração líquido-líquido (LLE) (MANE et al., 2016), micro extração líquido-líquido dispersiva, (RIVAS, GARCIA e CÓRDOBA, 2009; ANTHEMIDIS e IOANNOU, 2009), extração por filtração em membrana, extração por ponto nuvem (CPE) (SUSSULINI e ARRUDA, 2006), entre outras. No entanto, a extração em fase sólida (Solid Phase Extraction – SPE) é a mais utilizada devido a uma série de vantagens como baixo custo, facilidade de automação, combinação com várias técnicas de detecção, menor consumo de reagentes e solventes e uma grande variedade de materiais sorventes naturais e sintéticos, além da possibilidade de sintetizar materiais com propriedades específicas à aplicação desejada (CAMEL, 2003). Entre os muitos materiais sorventes utilizados em SPE, encontram-se materiais inorgânicos como a sílica-gel (Zhao et al., 2015) e sílicas modificadas (LIMA et al., 2013), polímeros naturais, como a casca de arroz (FREITAS, FREITAS-CÂMARA e FREIRE, 2015), ou fibras da casca de coco (NAMASIVAYAM e SURESHKUMAR, 2008; GONZALEZ et al., 2008) e polímeros sintéticos como espuma de poliuretano

(LEMOS et al., 2007), resinas de troca iônica (BAE, ZENG e MURRAY, 1998), resinas poliméricas (TSUKAMOTO et al., 2009) entre outros.

Os métodos desenvolvidos para a pré-concentração/especiaçãoção de cromo usualmente necessitam de etapas prévias de reações redox, emprego de mais de um tipo de eluente no sistema de pré-concentração e/ou alterações no pH da amostra durante a análise. No método desenvolvido por Narin, Kars e Soylak (2008), a resina Amberlite XAD-1180 foi utilizada para pré-concentrar Cr(VI), após a separação do Cr(III) complexado em difenilcarbendazida. Posteriormente o Cr(III) foi oxidado a Cr(VI), utilizando $K_2S_2O_8$ em meio ácido para assim determinar a concentração de cromo total e determinar o Cr(III) pela diferença entre a quantidade cromo total e Cr(VI). No método reportado por Hassanien et al. (2008), Cr(VI) foi determinado após a pré-concentração em resina modificada (DAPCH-Duolite C20). Por meio da oxidação do Cr(III) a Cr(VI), foi possível determinar cromo total na amostras e, por diferença, quantificar Cr(III). Outro método com determinação indireta foi desenvolvido por Vellaichamy e Palanivelu (2010), baseado na sorção de cromo (III) em D2EHPA/MWCNT com determinação por ICP OES, sendo o Cr(VI) reduzido a Cr(III) para determinação por diferença em relação a concentração de cromo total. Em outro trabalho a retenção seletiva de Cr(III) foi realizada em uma mini coluna contendo sílica-gel, modificada com óxido de nióbio V, empregando um sistema de injeção em fluxo acoplado ao FAAS e a determinação do Cr(VI) por diferença de concentração após realizar a redução a Cr(III) e determinação de cromo total (MARTENDAL, MALTEZ e CARASEK, 2009).

Os métodos citados apresentam limitações, especialmente quando a concentração de uma espécie é muito diferente da outra. Adicionalmente, o tempo de análise é elevado, possibilita propagação de erros e riscos de contaminação, visto que uma das espécies é determinada a partir da diferença relativa a concentração de cromo total, envolvendo reações químicas de oxidação ou redução. Conforme já mencionado, existe também a possibilidade de realizar a especiaçãoção química empregando apenas um material sorvente, em que a capacidade do método de discriminar as espécies de Cr(III) e Cr(VI) está pautada na escolha do eluente, como o método desenvolvido por Chamjangali et al. (2011). Neste trabalho os autores utilizaram uma mini coluna preenchida com o material sorvente, PS-NAPdien, capaz de reter simultaneamente o Cr(III) e o Cr(VI) em pH 6,7 com as determinações realizadas sequencialmente por FAAS. Neste caso, a dessorção de

Cr(III) foi realizada utilizando HCl 1,5 mol L⁻¹ e para o Cr(VI) foi utilizada uma solução tampão NH₄NO₃ 2,5 mol L⁻¹ e NH₃ 1,0 mol L⁻¹ como eluente.

O desenvolvimento de métodos de pré-concentração/especação sequencial usando duas mini colunas pode facilitar muito a especiação de cromo. Selecionando os materiais sorventes adequados é possível excluir as etapas do preparo de amostra que envolvam reações de oxidação ou redução das espécies. Além disso, a operação em um único valor de pH é desejável, evitando o preparo de várias soluções ou ajustes no pH das amostras entre as determinações das espécies, diminuindo assim o contato manual com as amostras e evitando possíveis contaminações. Recentemente, foi desenvolvido um método de pré-concentração/especação de cromo com emprego de duas mini colunas contendo a sílica quimicamente modificada com 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilano (AAPTMS) e SiO₂/Al₂O₃/TiO₂ utilizadas para sorção de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente (TARLEY et al., 2012). Em outro método foi realizada a pré-concentração/especação de cromo também em duas mini colunas utilizando poli(ácido-metacrílico) e polivinilimidazol para retenção seletiva de Cr(III) e Cr(VI) (CORAZZA et al., 2014). Nos dois métodos citados foram utilizados sistemas FIA-FAAS sem a necessidade de realizar etapas prévias de oxidação e/ou redução, bem como alterações do pH da amostra durante a análise de especiação no sistema FIA-FAAS.

Conforme observado a seleção do material sorvente apropriado é de extrema importância para a aplicação em SPE e, apesar de amplamente utilizados, os sorventes comerciais podem trazer alguns inconvenientes, como a ausência de seletividade, que torna necessário a utilização de outros agentes quelantes, podem possuir baixa estabilidade química em ampla faixa de pH, baixa capacidade de reuso, reduzida capacidade sortiva e a necessidade de solventes orgânicos tóxicos como eluentes (RADI et al., 2016; DINIZ et al., 2014; WATANABE et al., 1981). Assim, a necessidade de novos materiais sorventes, tem despertado o interesse de novas pesquisas no campo da ciência de separação, visando a obtenção de materiais sorventes com melhores características sortivas e seletivas para sorção de íons metálicos.

Uma nova classe de materiais amplamente estudada na sorção de íons metálicos compreende materiais nano estruturados, como: nanotubos de carbono (TUZEN, SAYGI e SOYLAK, 2008), Black carbon (NANICUACUA et al.,

2016) e grafeno (YU et al., 2015), além de estruturas organometálicas (MOFs) (BABAZADEH et al., 2015), polímeros ionicamente impressos (IIP)(MARESTONI et al., 2013), óxidos mistos nanoestruturados (KHAJEH, LAURENT e DASTAFKAN 2013; HUA et al., 2012), sorventes magnéticos (DINIZ e TARLEY, 2015) e nanocompósitos baseados em polímeros e materiais carbonáceos nanométricos (HAYATI et al., 2016). A vantagem desses nanosorventes em relação aos materiais convencionais é que os sítios de ligação estão localizados na superfície do material e, por apresentarem elevada área superficial, permitem uma elevada atividade química e capacidade de sorção de íons metálicos.

Os materiais carbonáceos nanoestruturados, em especial os nanotubos de carbono (CNTs) vem sendo explorados para sorção de íons metálicos. No entanto, as propriedades de sorção destes materiais dependem de seus grupos funcionais disponíveis para interação com o analito, da possibilidade de dispersão em meio aquoso, da quantidade de sítios de ligação e da área superficial (HAYATI et al., 2016). Assim, os nanocompósitos baseados em CNTs e polímeros quelantes representam uma estratégia promissora para suprir estes inconvenientes, pois melhoram a dispersão da fase carbonácea e aumentam a razão entre os sítios de ligação e o volume de polímero, isso devido à nanoescala do polímero sintetizado na superfície da fase carbonácea (KANTHAPAZHAM, AYYARU e MAHENDIRADAS, 2016; MORETTI et al., 2016). Adicionalmente, com a síntese de nanocompósitos CNT/polímero é possível evitar problemas quanto a baixa acessibilidade do analito aos sítios de ligação de polímero e da sorção dinâmica lenta quando comparado com os polímeros produzidos pelo método de polimerização em *bulk* (meio homogêneo), onde ocorre a formação de monólitos que precisam ser triturados resultando em partículas com forma e tamanhos irregulares (FU et al., 2015; TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Apesar das características mencionadas que os nanocompósitos baseados em CNT/polímeros podem propiciar em relação à sorção de íons metálicos, atualmente, a maioria dos estudos está voltada a obtenção de nanocompósitos com objetivo de elevar a resistência mecânica do polímero no nanocompósito (AGO et al. 1999), ou garantir a dispersão do material em determinados solventes (HONG et al., 2008), porém poucos estudos são dedicados à sorção de metais. Alguns estudos relatam o uso de nanocompósitos CNT / PAMAN para sorção de níquel, zinco e arsênico e sorção de cobalto (HAYATI et al.,

2016), CEO₂/CNTs, na sorção de Cr(VI) (DI et al., 2006), CNT/poli (2-aminotiofenol) para a sorção de cádmio e chumbo (NABID et al., 2012), CNT/polipirrol para a sorção de chumbo, níquel e cádmio (KANTHAPAZHAM, AYYARU e MAHENDIRADAS, 2016), CNT/polímero de ciclodextrina para sorção de chumbo e cobalto (MAMBA et al., 2010). Cabe salientar que, na literatura, não foram encontrados estudos envolvendo a especiação de cromo baseados na utilização de nanocompósitos em método de pré-concentração de injeção em fluxo.

Mediante o exposto, neste trabalho foram preparados dois nanocompósitos baseados em poli (vinil-piridina) e poli (ácido-metacrílico), ambos suportados em nanotubos de carbono, para a pré-concentração seletiva de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente, utilizando duas mini colunas em sistema FIA acoplado ao FAAS. A influência das variáveis do método de pré-concentração/especiação de cromo foi avaliada utilizando ferramentas quimiométricas, bem como foram determinados os parâmetros analíticos como, limites de detecção e quantificação, índice de consumo e precisão. Os nanocompósitos foram caracterizados por medidas de FTIR, TGA, SEM, TEM, dados texturais (área de superfície, tamanho e volume de poros determinados pelos métodos BET e BJH). O a exatidão do método analítico foi avaliada por meio de análises de amostras de água mineral e potável e material certificado (DORM-3).

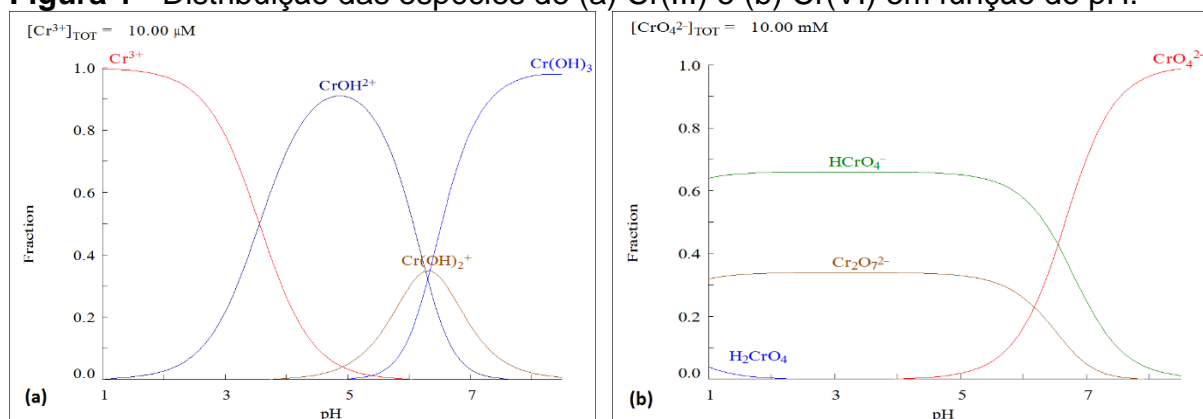
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Cromo

O cromo é um metal abundante na natureza e sua presença em águas tem sido motivo de preocupação, pois pode ser considerado um potencial poluente. Esse metal apresenta diversas aplicações industriais, o que inclui o emprego em processos de curtimento de couros, para preservação de madeira, composição de pigmentos, como agente anticorrosivo entre outras. Dentre os diversos segmentos industriais as áreas de maior aplicação do cromo são indústrias de metalurgia, cerâmicas e pigmentos (BARCELOUX e BARCELOUX, 1999).

O elemento cromo existe em diversos estados de oxidação, no entanto em ambiente aquoso pode ser encontrado majoritariamente como espécies trivalente Cr(III) e hexavalente Cr(VI) (EMSLEY, 2011). O cromo (III) pode ser encontrado em águas naturais sob a forma de aquocomplexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}]$, assim como nas formas CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (BRADL, 2005). O cromo (VI), normalmente é encontrado na forma H_2CrO_4 quando em $\text{pH} < 1$ e nas formas HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que são encontradas predominantemente na faixa de pH 2 a 6 (OWLAD, AROUA e DAUD, 2010; BRYJAK, 2016). A distribuição das espécies de cromo trivalente e hexavalente em meio aquoso em função do pH está representada nos gráficos exibidos na Figura 1. Reações de oxidação e redução podem converter Cr(III) para Cr(VI) ou o oposto, dependendo do pH , concentração de oxigênio, da disponibilidade de redutores apropriados ou de mediadores que podem agir como catalisadores (KOTAS e STASICKA, 2000; ZOU et al., 2008).

Figura 1 - Distribuição das espécies de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI) em função do pH .



Fonte: Software HIDRA-MEDUSA, adaptado de BRADL, 2005 e BRYJAK, 2016.

O Cr(III) é um micronutriente de fundamental importância na dieta de animais e humanos com atividade no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, sendo assim considerado um mineral essencial (ANDERSON, 1998; GOMES, 2005; MORRIS, 1992). No entanto o Cr(VI) possui elevada toxicidade, sendo considerado carcinogênico e mutagênico, devido seu caráter oxidativo e a elevada solubilidade que permitem a permeação através das paredes celulares, causando efeitos adversos nos pulmões, fígado e rins (MARTENDAL, MALTEZ e CARASEK, 2009; ZACHARA, 1989). Assim, torna-se necessário o rigoroso monitoramento das espécies de cromo, especialmente em recursos hídricos onde pode estar presente em concentrações superiores aquelas nocivas ao organismo.

No Brasil, o limite de cromo em efluentes a ser lançado em corpos de água, é estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, sendo o limite tolerável de cromo (III) fixado em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de cromo (VI) em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA 2011). Nas águas passíveis de captação para abastecimento ao consumo humano, mediante tratamento, o CONAMA estabelece o limite de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo total (CONAMA 2005). Também o Ministério da Saúde, através da portaria 2.914/2011, estabelece o padrão de potabilidade da água onde determina, no anexo VII, a concentração máxima de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cromo total. Os níveis máximos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) para o crômio total na água potável é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e pela Organização Mundial de Saúde (OMS) o limite para Cr(VI) é de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, devido seu alto risco de carcinogenicidade. Desta forma, existe a necessidade do desenvolvimento de métodos sensíveis para determinação de cromo, bem como de métodos para a especiação (SUMIDA et al., 2005).

1.2 Métodos de pré-concentração

A determinação de cromo pode ser realizada a partir de muitas técnicas analíticas dentre as mais comuns citam-se a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (DAI, REN e TAO, 2012). Comparado a demais técnicas citadas, a FAAS possui algumas vantagens como o menor custo de aquisição e manutenção,

a facilidade de operação, a rapidez nas análises e pouca interferência, o que a torna uma das técnicas mais atrativas na determinação de metais. Contudo, esta técnica apresenta baixa sensibilidade analítica quando comparado às demais técnicas espectroanalíticas citadas, tornando necessária a busca por novas alternativas para a detecção, como a pré-concentração da amostra (FERREIRA, et al., 2007; CHAMJANGALI et al., 2011). Outra limitação comum às técnicas espectroanalíticas mencionadas é a impossibilidade de realizar a especiação de íons metálicos, sendo mais um indicativo da importância da etapa de preparo de amostras baseada em métodos de pré-concentração para viabilizar a análise.

Os métodos de separação/pré-concentração mais comuns associados com técnicas espectroanalíticas incluem a extração líquido-líquido, extração por ponto nuvem e extração em fase sólida. Contudo a extração em fase sólida tem maior destaque devido a praticidade, eficiência e algumas vantagens em relação aos demais métodos mencionados (NACANO, et al., 2010)

1.2.1 Extração líquido-líquido

O método de extração líquido-líquido (*Liquid-Liquid Extraction* LLE) é baseado na solubilidade dos elementos em duas fases imiscíveis (aquosa e solvente orgânico apolar), em que para realizar a separação a espécie de interesse deve apresentar maior miscibilidade na fase orgânica apolar. Em se tratando de extração de íons metálicos se faz necessário primeiramente efetuar a complexação do íon para que o complexo metálico possa ser extraído na fase orgânica. O método LLE é aplicado na determinação de diversos elementos em baixas concentrações presentes em matrizes complexas como em amostras biológicas, apresenta grande eficiência para a remoção de interferentes. No entanto o processo é caro, demorado e depende de um elevado consumo de reagentes potencialmente tóxicos e compostos orgânicos, gerando resíduos prejudiciais ao ambiente (MIOR, 2013). Diante disso, novos métodos baseados em microextração líquido-líquido tem sido propostos, tais como a microextração líquido-líquido (*Liquid-Liquid Microextraction* LLME) (XU, BASHEER e LEE, 2009), microextração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction* DLLM) (ANTHEMIDIS e IOANNOU, 2009) e a microextração com gota única (*Single Drop Microextraction* SDME) (PENA, LAVILLA e BENDICHO, 2009). Essas adaptações permitem a utilização de menor

volume de solventes com conseqüente redução na geração de resíduos nos custos e no tempo de operação, mas ainda consiste em um procedimento demorado devido a dificuldade de automação (MANE et al., 2016; BERIJANI, 2006).

1.2.2 Extração em Ponto Nuvem

No método de extração em ponto nuvem (*cloud point extraction* CPE), o procedimento é baseado na pré-concentração/separação por meio da formação de um complexo pouco solúvel em água com emprego de surfactantes. Nesse método de extração a utilização de agentes surfactantes não iônicos ou anfóteros empregados acima da concentração micelar crítica (CMC) permitem a formação de micelas nas soluções aquosas, que ao serem aquecidas, a determinada temperatura, diminuem a solubilidade em água levando a turvação da solução, fenômeno este chamado de ponto nuvem. Com a formação do ponto nuvem os analitos são particionados entre as fases aquosa e micelar, sendo a separação das fases realizada por centrifugação. Posteriormente, o volume da fase rica em surfactante contendo o analito pré-concentrado é utilizado nas medidas espectroanalíticas. O método possui maior simplicidade se comparado a LLE, considerando a obtenção de maiores fatores de pré-concentração e extração com menores custos e menor geração de resíduos tóxicos. (NEKOUËI, et al., 2016). Porém, quando comparada a outros métodos, a extração em ponto nuvem possui ainda desvantagem por ser mais demorada e pela possibilidade de contaminação durante o processo (SUSSULINI e ARRUDA, 2006).

1.2.3 Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* SPE) é um dos métodos mais empregados na pré-concentração de metais, devido a uma série de vantagens em relação à extração líquido-líquido, como o baixo custo, menor consumo de reagentes, rapidez, simplicidade, ao número de solventes naturais e sintéticos comercialmente disponíveis e a facilidade de automação, podendo ser combinada com sistemas *on-line* ou *off-line* (SAHAN e SAHIN, 2012; KASSEM e AMIN, 2013). O método é baseado na utilização de uma fase sólida (material sorvente) e outra fase líquida (matriz da amostra). Normalmente, o procedimento utilizado em SPE é dividido em quatro etapas:

Na etapa inicial é realizado o condicionamento da coluna, que consiste em preparar o material sorvente (fase sólida) para uma melhor interação

com o analito e proporcionar uma solvatação homogênea. No procedimento é utilizado um solvente apropriado, conforme a natureza do sorvente sólido a ser condicionado na coluna e ao fim do processo o solvente utilizado é removido. (LANÇAS, 2004). Na etapa seguinte ocorre a percolação da solução contendo o analito, em baixa concentração, através da fase sólida (sorvente) acondicionada na coluna. Nessa etapa, os analitos devem ficar retidos no material sorvente. Nesse processo o analito e os interferentes podem ser sorvidos pelo material, pode ocorrer de o analito ficar retido e parte dos interferentes ser percolados junto a fase líquida. Ainda é possível que interferentes fiquem retidos no material sorvente e o analito não ficar sorvido na fase sólida. Por isso a seleção de um material sorvente adequado ao analito e a matriz onde este se encontra é primordial para o bom desempenho do método (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2004).

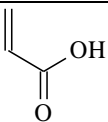
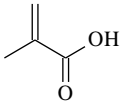
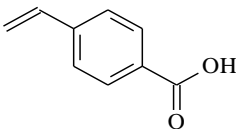
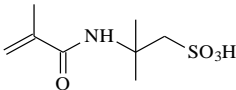
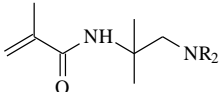
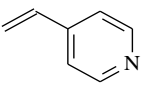
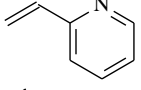
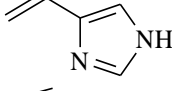
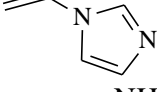
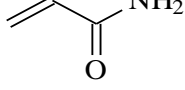
Na terceira etapa, opcionalmente, pode ser realizada uma lavagem do material sorvente com um solvente apropriado, eliminando somente os componentes da matriz e preservando o analito de interesse previamente adsorvido no material. Na etapa final ocorre a eluição do analito de interesse com o solvente adequado. O tipo do solvente de eluição e o volume adequado devem ser selecionados para garantir a recuperação do analito com a mínima diluição (CAMEL, 2003). A retenção e eluição dos analitos pelo sorvente podem ocorrer por meio de interações eletrostáticas, dipolo-dipolo, dipolo induzido, íon dipolo e ligação de hidrogênio (TUZEN et al., 2005).

1.3 Polímeros orgânicos com monômeros funcionais

Conforme mencionado na Introdução desta dissertação, diferentes materiais sorventes podem ser empregados como extratores de íons metálicos. De maneira geral, o desempenho do método de pré-concentração depende das características químicas e físicas do material sorvente. Os polímeros orgânicos funcionais são materiais sintetizados com monômeros que apresentam sítios de ligação capazes de interagir com íons metálicos. Assim, não necessitam do emprego de agentes complexantes auxiliares e solventes orgânicos para execução do sistema de pré-concentração. Estes polímeros também são polimerizados na presença de agentes de ligação cruzada o que lhes garante elevada resistência física e química podendo ser utilizados em meios acentuadamente ácidos e básicos (YANG, PU e YIN, 2005).

O preparo de polímeros orgânicos pode ser realizado por meio de polimerização em *bulk*, sendo exploradas reações radiculares em sistema homogêneo. Nesse processo os reagentes empregados na síntese são misturados no frasco reacional. A síntese precisa ser realizada em atmosfera inerte, pois a presença de oxigênio pode retardar o processo de polimerização. Existem vários monômeros funcionais que podem ser utilizados (Tabela 1), sendo selecionados para síntese do polímero de acordo com a aplicação desejada (YANG et al., 2008). A reação de polimerização é induzida por aquecimento ou radiação UV e podem ser determinados considerando o tipo de monômero empregado na síntese. (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005)

Tabela 1 - Monômeros tipicamente usados no preparo dos polímeros com matriz funcional orgânica

Fórmula estrutural do monômero	Nome do monômero
	Ácido acrílico
	Ácido meta-acrílico
	Ácido p-vinilbenzóico
	Ácido acrilamidosulfônico
	Amino metacrilaminada
	4-Vinilpiridina
	2-Vinilpiridina
	4-Vinilimidazol
	1-Vinilimidazol
	Acrilamida

A polimerização em *bulk* produz uma matriz polimérica rígida, monólito, que precisa ser quebrada dando origem a partículas de tamanhos não uniformes onde os sítios de ligação ficam distribuídos heterogeneamente na matriz polimérica.

Para evitar a formação de matriz rígida e a etapa de moagem é possível adotar outros procedimentos de síntese como a polimerização por suspensão, em emulsão ou ainda por precipitação. Os procedimentos adotados nessas outras técnicas permitem a obtenção de partículas com tamanhos uniformes (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005; JIANG et al., 2006).

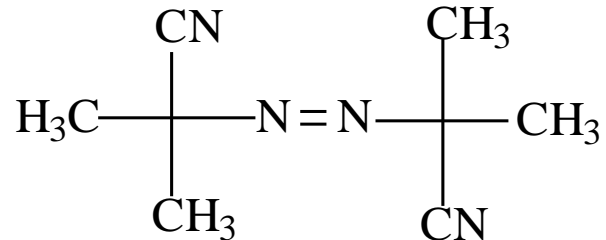
Quando realizado o procedimento de polimerização por suspensão, as reações de polimerização ocorrem no interior das gotas de um solvente, imiscível em água, onde o monômero encontra-se disperso. Esse procedimento, no entanto, deve ser realizado em duas etapas, sendo na primeira etapa realizada a solubilização do monômero, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar em um solvente orgânico de natureza polar. Posteriormente, deve ser realizada a segunda etapa que consiste na adição dessa mistura reacional em água juntamente com um agente estabilizante, com o intuito de evitar a coagulação das gotas do monômero durante o processo. A reação ocorre sob aquecimento e agitação constante, resultando em partículas de dimensões uniformes (MAKSINA et al. 2012).

No método de polimerização por precipitação, o procedimento é bastante similar ao adotado na reação de polimerização em *bulk*, com a principal diferença na quantidade de solvente empregado. Assim, emprega-se um volume de solvente cinco vezes maior, evitando assim a formação de monólito. Nesse método a polimerização com o crescimento da cadeia polimérica no decorrer da reação assim o polímero torna-se mais solúvel no meio reacional formando, ao final da reação, uma suspensão com aspecto leitoso, constituída por partículas de ordem micrométrica (LI et al. 2010).

O início da reação de polimerização ocorre por meio do aquecimento da solução ou incidência de radiação UV, em que o iniciador radicalar apresenta quebras em sua estrutura. Os radicais gerados atacam os grupos vinílicos dos monômeros funcionais permitindo a reação radicalar em cadeia. Existem vários iniciadores radicalares que podem ser utilizados nas reações de polimerização como: 2,2'-az-bis-isobutironitrila (AIBN); azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV);

dimetilacetal de benzila; peróxido de benzoíla (BPO) e ácido 4,4'-azo-bis(4-ciano pentanóico), dentre esses, o mais utilizado é o AIBN (Figura 2).

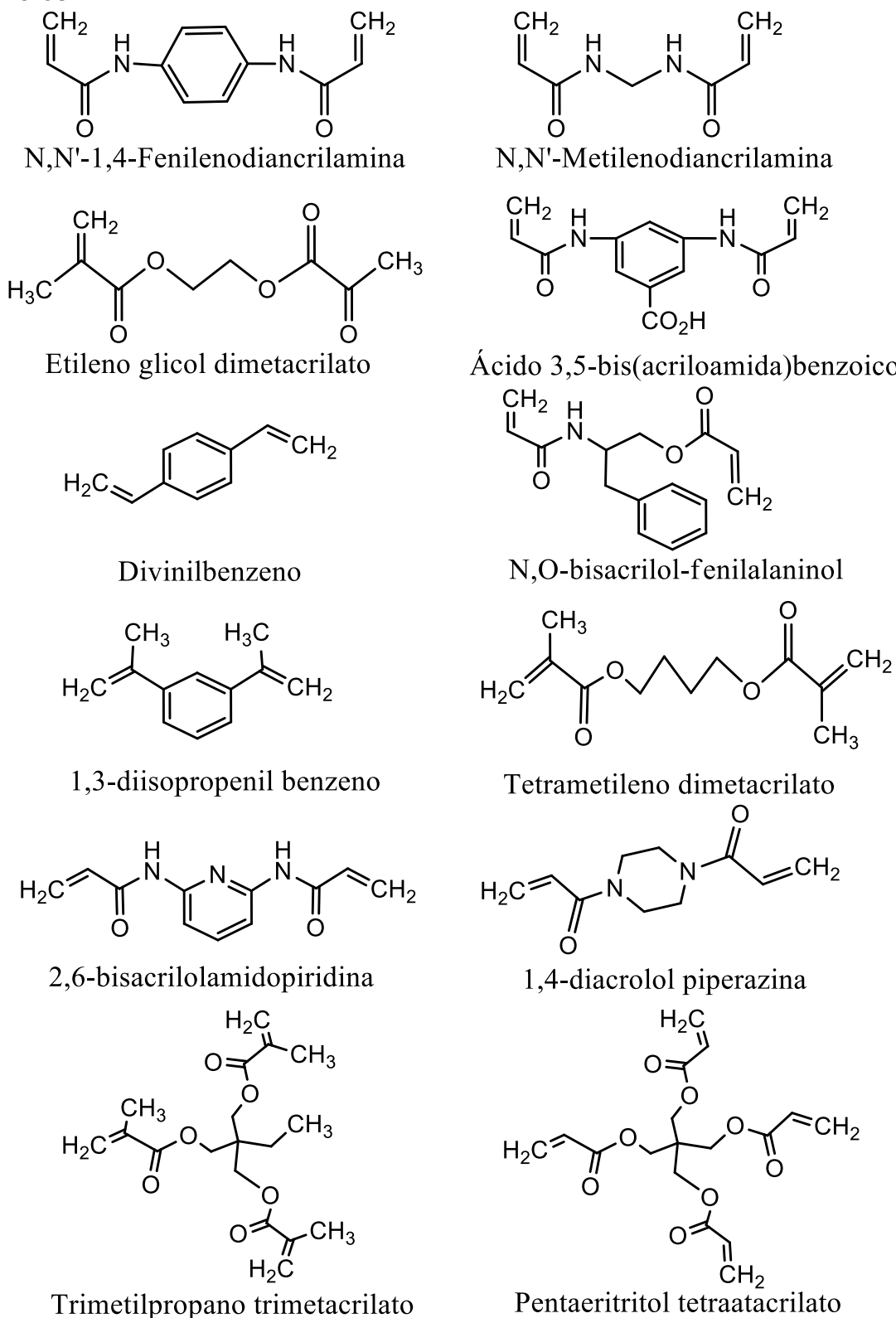
Figura 2 - Estrutura molecular 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN).



Ao realizar a síntese, deve-se considerar também o tipo de solvente a ser utilizado, pois além de solubilizar os componentes reacionais, o solvente pode influenciar na morfologia do polímero. Se os monômeros reacionais apresentarem elevada solubilidade na cadeia polimérica e menor solubilidade no solvente porogênico, ocorre a formação de partículas poliméricas esféricas e após a evaporação do solvente ocorre a formação de poros na matriz polimérica. Se houver maior solubilidade dos monômeros no solvente porogênico, ocorrerá a formação de uma matriz polimérica mais compacta, com menor número de poros e provavelmente com menor área superficial (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005; YAN e ROW, 2006).

O reagente de ligação cruzada é responsável pela estabilidade térmica e mecânica do polímero formado, garantindo a rigidez dos sítios de ligação formados, logo a presença das ligações cruzadas na matriz polimérica pode ser ajustada com a variação na quantidade de reticulante meio reacional (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005). As estruturas de alguns reagentes de ligação cruzada mais utilizados nas sínteses estão representadas na Figura 3.

Figura 3 - Estruturas dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese de polímeros.



Fonte: Yan, H.; Row, K. H.; Int. J. Mol. Sci., **2006**, 7, 155

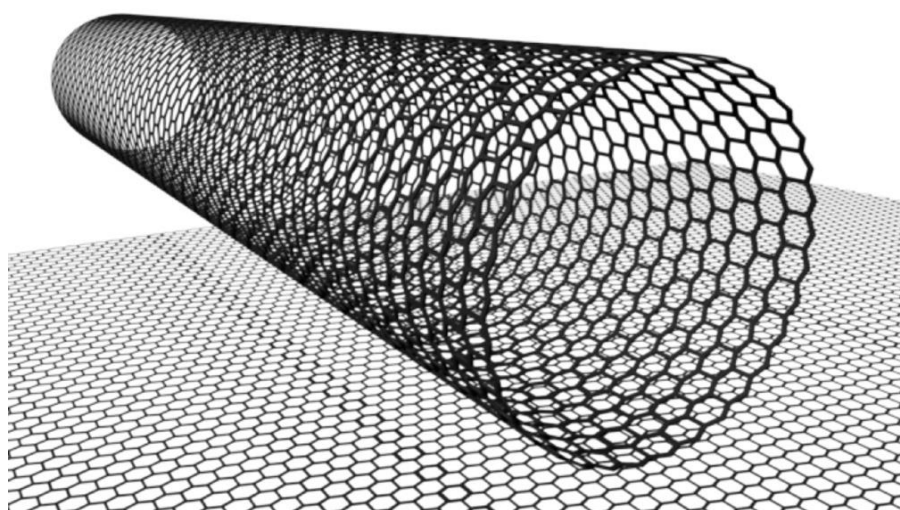
Nanotubos de carbono (CNT) e Nanocompósitos

Os nanotubos de carbono pertencem a uma classe de materiais que tem sido bastante explorada nos últimos anos como material sorvente para íons e moléculas (STAFIEJ e PYRZYNSKA, 2007).

Nanotubos de carbono são materiais carbonáceos com dimensões nanométricas constituídos por folhas de grafeno, carbonos sp^2 em estruturas hexagonais contínuas em formato cilíndrico, apresentando extremidades abertas ou fechadas e interior oco. Os dois principais tipos de nanotubos existentes são os nanotubos de carbono com parede simples que apresentam apenas uma camada ou *single wall carbon nanotubes (SWCNT)* (Figura 4,) e os nanotubos de carbono com multiparedes ou *multi-wall carbon nanotubes (MWNTC)* (Figura 5), que possuem várias camadas, de duas até centenas, sobrepostas de forma concêntrica em distâncias de aproximadamente 0,3 a 0,4 nm entre camadas, diâmetro externo de até 100 nm e diâmetro interno entre 0,4 e 2,5 nm (FERREIRA e RANGEL, 2009).

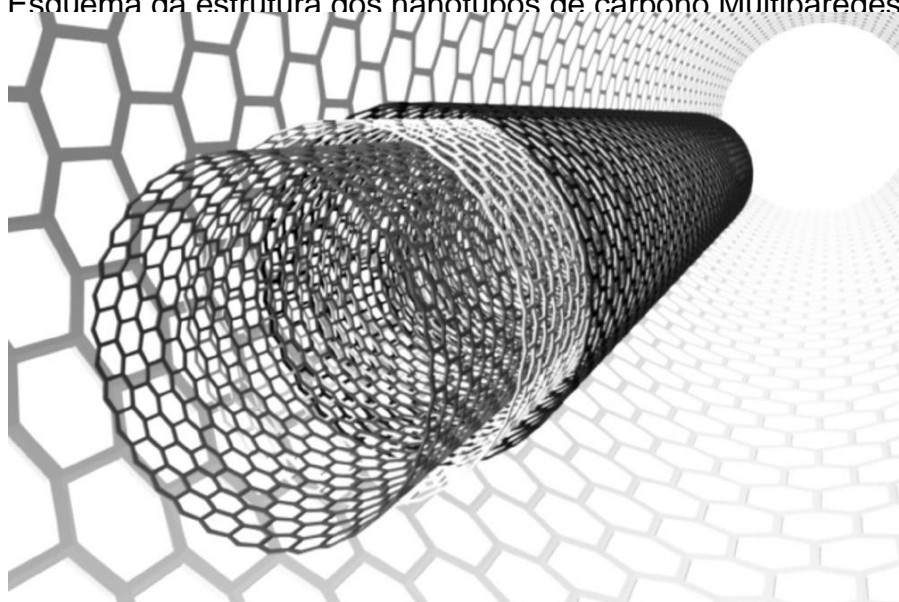
A descoberta dos nanotubos de carbono multiparedes (MWCNT) ocorreu em 1991 por Sumio Iijima que durante uma síntese de fulerenos, notou a deposição de partículas nanométricas sobre um catodo entre as quais identificou os MWCNT (IIJIMA, 1991). Somente em 1993 Iijima e Ichihashi identificaram os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) (IIJIMA, 1993).

Figura 4 - Esquema da estrutura dos nanotubos de carbono Monocamadas



Fonte: Ferreira, H. M.; Rangel, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1860.

Figura 5 - Esquema da estrutura dos nanotubos de carbono Multinaredes



Fonte: Ferreira, H. M.; Rangel, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1860.

Os nanotubos de carbono possuem diversas aplicações, devido algumas propriedades características que podem ser observadas conforme a variação de seu diâmetro e ângulo quiral ou ângulo de helicidade sendo esses dois fatores componentes dos índices de Hamada (n,m) (HAMADA, SAWADA e OSHIYAMA, 1992). Se o ângulo quiral tiver valor igual a 0° , o nanotubo é denominado “zig-zag”, se o ângulo for igual à 30° , o nanotubo recebe a denominação de “armchair”. Assim, se o ângulo quiral estiver entre 0 e 30° , o nanotubo deve ser chamado quiral. Os nanotubos tipo *armchair* apresentam características metálicas, enquanto os do tipo *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

Os nanotubos de carbono com paredes múltiplas, por terem um fraco acoplamento entre os cilindros concêntricos, apresentam propriedades eletrônicas semelhantes às dos de parede simples. O transporte eletrônico, nos nanotubos de carbono metálicos, ocorre de forma balística, assim é possível ocorrer a condução de correntes por grandes extensões sem aquecimento (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004). As excelentes propriedades mecânicas dos MWCNT permitem a sua aplicação em diversas áreas. O arranjo estrutural dos átomos de carbono e a força das ligações sp^2 conferem alta flexibilidade e estabilidade mecânica aos MWCNT, quando dobrados ou submetidos à alta pressão, conservam

sua integridade estrutural, não apresentando quebras ou danos (SALVETAT et al, 1999).

Outra importante propriedade que amplia as possibilidades de aplicação dos nanotubos de carbono para as ciências analíticas é a elevada área superficial, que pode variar de (150 a 1500 m² g⁻¹) característica comum a bons sorventes (ZHANG et al., 2013). O grupo de pesquisa de Cai realizou estudos utilizando MWCNT como sorvente para bisfenol A, 4- n- nonilfenol e 4- tert- octilfenol em água, onde foi empregada a extração em fase sólida utilizando cartuchos para a pré-concentração dos analitos e a eluição foi realizada com o emprego de metanol, sendo quantificado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (CAI et al., 2003). Porém, é importante mencionar que os nanotubos de carbono são hidrofóbicos e, portanto, o emprego destes materiais como sorventes de íons metálicos em meio aquoso depende da adequada modificação química da superfície destes materiais, envolvendo processos de oxidação química, ancoramento de agentes complexantes na superfície e/ou modificação com polímeros funcionais, levando a formação de nanocompósitos (KANTHAPAZHAM, AYYARU e MAHENDIRADAS, 2016). Estes procedimentos permitem não só elevar a capacidade sorviva dos nanotubos de carbono, mas também a seletividade frente a espécies metálicas.

Um compósito pode ser definido como um material multifásico formado a partir de uma combinação de materiais com forma ou composição diferentes, que possuem propriedades químicas e físicas próprias, mantendo uma interação interfacial entre componentes atuando de forma conjunta para obtenção de características específicas ou sinergicamente melhoradas que não podem ser obtidas por qualquer dos componentes originais separadamente (SAINI, 2015.). O nanocompósito, por outro lado, é definido como um material com mais de uma fase, onde pelo menos uma delas apresenta tamanho inferior a 100 nm (KHAN, SHARMA, SAINI e 2016).

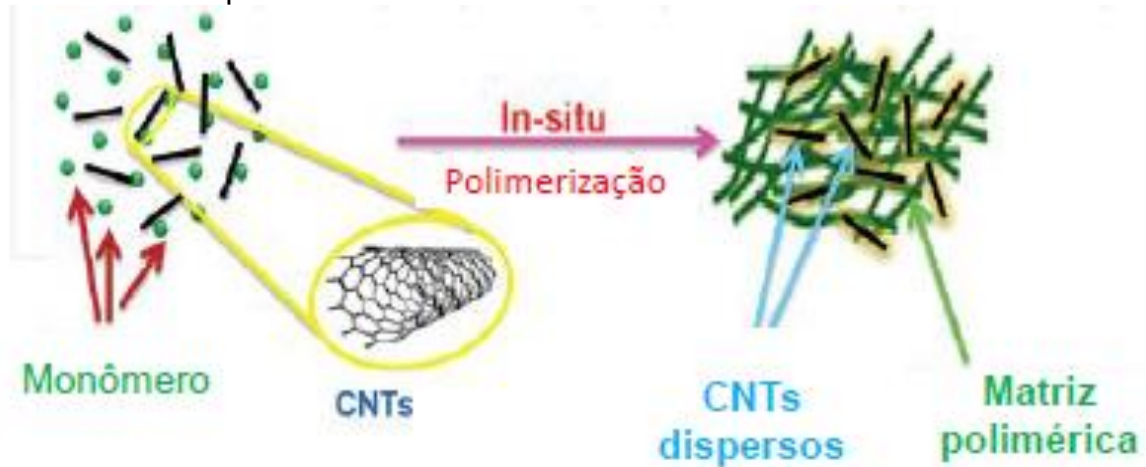
Os nanocompósitos baseados em CNT/polímero podem representar uma classe de sorventes promissora para o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos, pois permitem aumentar a razão entre os sítios de ligação e o volume de polímero permitindo maior acessibilidade do analito aos sítios de ligação.

Diferentes estratégias podem ser empregadas para síntese dos nanocompósitos CNT/polímero visando facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono e a incorporação da matriz polimérica. Um dos procedimentos consiste em dispersar os CNTs na presença do polímero em solvente e o nanocompósito é obtido após a evaporação do solvente formando uma folha ou filme. O processo de fusão de polímeros termoplásticos, tais como poliestireno, poliamida e polietileno na presença dos CNTs também pode ser utilizado. Este procedimento, se comparado à síntese em solução, consiste de um processo de fácil aplicação em larga escala, porém, a temperatura e a alta força de cisalhamento, devem ser criteriosamente otimizadas para evitar o rompimento dos nanotubos de carbono e da cadeia polimérica (KHAN, SHARMA e SAINI, 2016).

Nestes dois últimos procedimentos de síntese as interações dos CNT e a matriz polimérica são de natureza física e a distribuição dos CNT na matriz polimérica pode ser aleatória e, dependendo da penetração dos CNT na matriz, suas propriedades interessantes no tocante à razão entre os sítios de ligação e o volume de polímero podem ser perdidas. Assim sendo, esses tipos de síntese são pouco convidativos para o preparo de nanocompósitos visando sua aplicação como sorventes.

A síntese de nanocompósitos CNT/polímeros via polimerização *in situ*, Figura 6, se mostra uma estratégia mais promissora para obtenção de sorventes, pois permite a ligação química do polímero na superfície dos CNT. Desta forma, a razão entre os sítios de ligação e o volume de polímero é preservada. (KHAN, SHARMA, SAINI, 2016; THOSTENSON, LI e CHOU, 2005; MONIRUZZAMAN e WINEY, 2006.)

Figura 6 - Representação esquemática da polimerização *in situ* do nanocompósito baseado em CNT/polímero.



fonte: KHAN, SHARMA e SAINI, 2016

A síntese de nanocompósitos de CNT/polímeros tem sido reportada em alguns trabalhos. Um exemplo de tipo de procedimento foi realizado por Kim et. al. (2009), que realizaram a oxidação dos nanotubos de carbono utilizando uma mistura de brometo de tetrapropilamônio e permanganato de potássio, em meio ácido e à temperatura ambiente. Finalizada a oxidação dos MWCNT, foi realizada a funcionalização com metacriloxipropiltrimetoxisilano, servindo então como suporte para a matriz polimérica formada por 4-vinilpiridina (KIM et al., 2009).

Em outro trabalho o nanocompósito PAMAM/CNT foi preparado e aplicado para sorção de íons (níquel, zinco, arsênio e cobalto) de águas residuais industriais. O material foi preparado inicialmente por meio da síntese e purificação do dendrímero poli(amidoamina) e oxidação dos CNT com H_2SO_4/HNO_3 para obtenção de grupos funcionais ácidos carboxílicos na superfície do material (CNT-COOH). O enxerto dos dendrímeros nos CNT foi realizado formando o nanocompósito PAMAM/CNT (HAYATI et al., 2016).

Em outro exemplo os MWCNT foram oxidados por meio de sonicação em H_2SO_4/HNO_3 . Posteriormente os MWCNT oxidados foram submetidos à reação de síntese do Polipirrol por meio de uma polimerização oxidativa química *in situ*, com a obtenção do nanocompósito PPy/o-MWCNT, que foi utilizado como extrator em fase sólida para remoção dos íons Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em meio aquoso. Experimentos realizados em batelada mostraram a capacidade máxima de sorção do nanocompósito PPy/o-MWCNT de 408 mg / g para Pb^{2+} , 409 mg / g para Ni^{2+} e de 392 mg / g para Cd^{2+} (KANTHAPAZHAM, AYYARU e MAHENDIRADAS, 2016).

Diante do exposto, é possível realizar a síntese de nanocompósitos utilizando MWCNT e polímeros, com monômeros funcionais, explorando os efeitos sinérgicos da associação das características estruturais dos MWCNT e a possibilidade de maior afinidade com os analitos de interesse por meio da seleção de monômeros adequados durante a síntese do polímero, permitindo novas aplicações de materiais nano estruturados para o desenvolvimento de novos métodos de extração em fase sólida, pré-concentração/separação de metais, ou de outros analitos de interesse.

3. OBJETIVOS

1.4 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar o desempenho analítico dos nanocompósitos CNT/poli(4-vinilpiridina) e CNT/poli(Ácido Metacrílico) como materiais sorventes para pre-concentração/especação redox de cromo utilizando um sistema FIA-FAAS.

1.5 Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar um nanocompósito baseado em CNT/poli(Ácido Metacrílico) para sorção de cromo (III);

Sintetizar e caracterizar um nanocompósito baseado em CNT/poli(4-vinilpiridina) para sorção de cromo (VI);

Avaliar o efeito de variáveis que influenciam no método de pré-concentração/especação;

Desenvolver o método analítico e determinar as melhores condições analíticas para a determinação de cromo (III) e cromo (VI) em meio aquoso;

Avaliar o efeito de interferentes no método de pré-concentração/especação;

Determinar as figuras de mérito do método proposto;

Verificar a aplicabilidade do método em amostras de água (mineral, e torneira) e amostra biológica certificada previamente digerida em meio ácido.

4. PARTE EXPERIMENTAL

1.6 Reagentes e Soluções

No desenvolvimento deste estudo foram utilizados reagentes de grau analítico. Para o preparo de todas as soluções e devidas diluições foi utilizada água ultrapura, purificada em um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). A fim de evitar contaminação por metais, antes do uso, todas as vidrarias foram submetidas a banho de HNO₃ a 10% (v/v) por 24 horas. Na oxidação dos MWCNT (CNT Co. Ltda. Yeonsu-Gu, Incheon, Korea 93%, 10-40 nm de diâmetro e comprimento de 5-20µm) foram utilizados o ácido nítrico (65%) e ácido sulfúrico (95-99%), ambos VETEC (Brasil). Para modificação da superfície dos MWCNT foi utilizado o agente de acoplamento viniltrimetoxissilano (VTMS) (98%), utilizando tolueno para dispersão dos MWCNT oxidados. Nas sínteses dos nanocompósitos foram utilizados o solvente dimetilformamida (DMF) (J.T. Baker), o monômero orgânico 4-vinilpiridina (Fluka), o monômero orgânico ácido metacrílico (Fluka), o agente de ligação cruzada trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM) (Sigma Aldrich) e o iniciador radicalar 2,2-azobis-isobutironitrila (AIBN) (Sigma Aldrich). O pH das soluções foi ajustado com ácido nítrico (HNO₃) (F. Maia), ácido clorídrico (HCl) (Panreac) e hidróxido de sódio (NaOH) (Merck). As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir de padrões rastreados NIST (1000 mg L⁻¹) (Spec sol) e a partir dos sais dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) (Sigma Aldrich) e cloreto de cromo hexahidratado (CrCl₃(H₂O)₆). (Sigma Aldrich).

1.7 Instrumentação

As determinações de cromo foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) AA-7000 (Shimadzu), equipado com lâmpada de cátodo oco de cromo e lâmpada de deutério. A lâmpada de cátodo oco (Photron) foi operada a 8,0 mA com comprimento de onda de 357,9 nm e lâmpada de deutério para correção de fundo. A chama foi alimentada com a mistura gás acetileno/ar com uma vazão de 2,8 L min⁻¹ para acetileno e a vazão de ar em 10,0 L min⁻¹. Para construção do sistema de pré-concentração foi utilizada uma bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC-08, equipada com tubos de Tygon® onde as

amostras e soluções de reagentes foram impulsionadas através de mini colunas de polietileno, contendo os nanocompósitos, para pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI).

As mini colunas foram montadas em um injetor comutador, em acrílico, utilizado na seleção das etapas de pré-concentração e eluição para ambos materiais. As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Quanta-200 (Philips-FEI) equipado com microscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II com registro das imagens através de câmera CCD Gatan (BioScan) e da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B). Antes das análises de MEV os materiais foram previamente revestidos com uma fina camada de ouro, usando o equipamento Bal-Tec SCD 050. Nas análises de MET, os materiais foram dispersos em etanol (aproximadamente 1 mg mL^{-1}) e submetidos ao ultrassom por 20 minutos e, posteriormente, as suspensões foram depositadas na superfície das telas de cobre e secas a vácuo.

A identificação dos grupos funcionais dos nanocompósitos foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho usando um espectrofotômetro FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) modelo 8300 Shimadzu (Tóquio, Kyoto), operado no modo de transmitância, entre os números de onda de 4000 e 400 cm^{-1} . Os espectros Raman foram registrados em um espectrômetro WITec alpha 300S com comprimento de onda de excitação de 785 nm . A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por meio de um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) em faixa de temperatura de 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio ($20,0 \text{ mL min}^{-1}$). As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD (Almelo, Alemanha), empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), na técnica θ - 2θ , com intervalo de varredura 2θ de 10 a 80 ° com passo angular de $0,03 \text{ }^\circ$ e tempo de contagem de $2,0\text{s}$ por ponto.

As análises de área de superfície, diâmetro médio e volume de poros foram realizadas a partir do aquecimento das amostras a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas sob vácuo e submetidas à sorção de nitrogênio utilizando o equipamento Quantachrome® Nova 1200e, após a obtenção dos dados foram aplicados o modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller) para determinar a área superficial e o modelo de BJH (Barrett, Joyner, Halenda) para determinação do volume e tamanho médios dos

poros presentes nos materiais. Para digestão do material certificado foi utilizado um forno de micro-ondas (Milestone ETHOS One, Sorisole, Italia) com cavidade fechada e capacidade para 10 frascos. Os dados relacionados à análise multivariada foram tratados utilizando o programa STATISTICA (v. 10.0).

1.8 Síntese dos nanocompósitos

Inicialmente, os MWCNT foram oxidados com intuito de disponibilizar em sua superfície grupos hidroxilas capazes de reagir com o reagente de funcionalização viniltrimetoxisilano. Em um balão de fundo redondo 1000,0 mg de MWCNT foram misturados com 133,3 mL da mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrados 3:1 (v/v). O recipiente foi mantido em refluxo por 2 horas a 65 °C no banho de óleo (Figura 7). Na sequência, os nanotubos oxidados, aqui denominados de MWCNT-OX foram retirados do frasco reacional, lavados com água ultrapura para retirada do excesso de ácido até pH próximo de 7,0 e seco em estufa a 60 °C. Após a secagem foram obtidos 963,0 mg do MWCNT-OX, sendo que uma pequena parte foi perdida no processo de lavagem (CORAZZA et al. 2012).

Figura 7 - Sistema utilizado para a oxidação dos MWCNT.



Na reação de funcionalização do MWCNT-OX com VTMS, foi empregado um balão de três vias com fundo redondo onde foram colocados 500,0 mg de MWCNT-OX dispersos em 100,0 mL de tolueno e 12,3 mL de VTMS com 1%

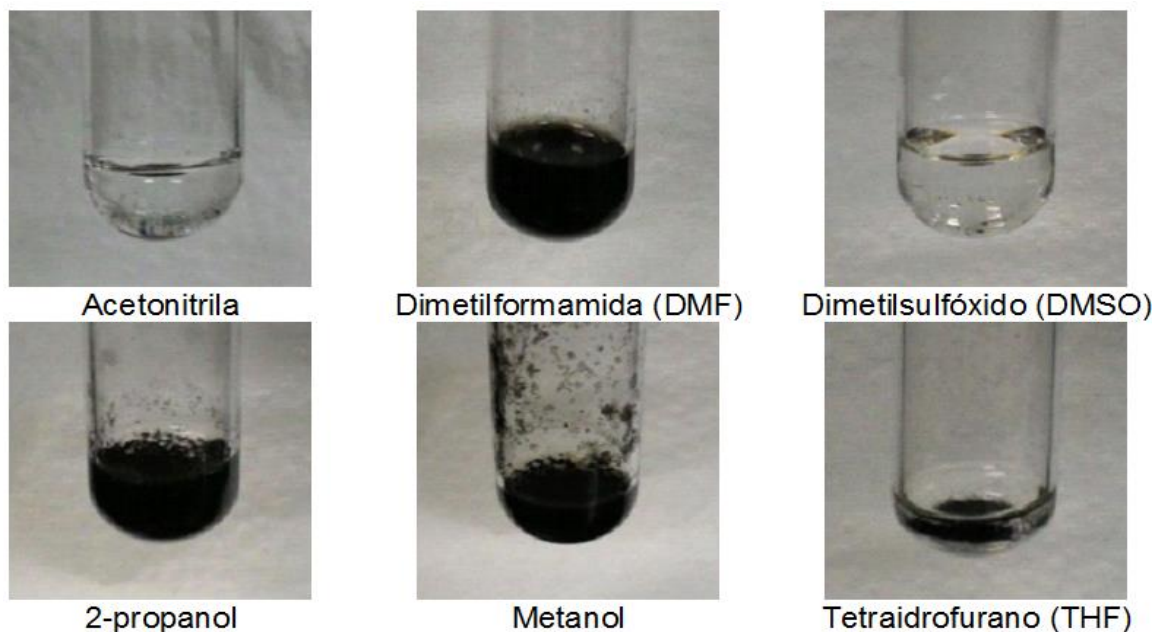
de hidroquinona (m/m). A hidroquinona foi inserida no meio reacional para evitar a oxidação dos grupos vinílicos provenientes do VTMS. Na via central do balão foi colocado um condensador de refluxo. Uma das vias laterais foi selada com rolha e a outra via utilizada para borbulhar gás nitrogênio (N₂), por 10 minutos, mantendo o sistema inerte. Posteriormente, todas as vias foram seladas e o sistema foi mantido em banho de óleo a 100 °C por 6 horas (Figura 8). Por fim, o material funcionalizado denominado de MWCNT-VN foi lavado com etanol e seco em estufa a 60°C por 12 horas. A funcionalização tem a finalidade de disponibilizar grupos vinílicos na superfície dos MWCNT para posteriormente efetuar a reação de polimerização *in situ* (KIM et al. 2009; YANG, PU e YIN, 2005; SANKAL e KAYNAK, 2013).

Figura 8 - Sistema utilizado para Funcionalização dos MWCNT-OX com VTMS.



Para obtenção do nanocompósito, isto é, sintetizar o polímero na superfície do MWCNT-VN, o tipo de solvente desempenha um papel importante para dispersão da solução e, como consequência, garantir maior reatividade polimérica na superfície do nanomaterial. Foram testados os seguintes solventes: 2-propanol, acetonitrila, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metanol e tetraidrofurano. Para os experimentos de dispersão foram misturados 4,0 mg de MWCNT-VN com 2,0 mL de cada solvente. A mistura foi submetida a banho de ultrassom por 30 minutos e mantidos em observação por 48 horas. Conforme a Figura 9 observa-se que o dimetilformamida apresentou dispersão homogênea e estável dos MWCNT-VN, sendo então selecionado como solvente para as sínteses dos nanocompósitos (SARTORI et al., 2011).

Figura 9 - Imagens da dispersão de MWCNT-VN em diferentes solventes.



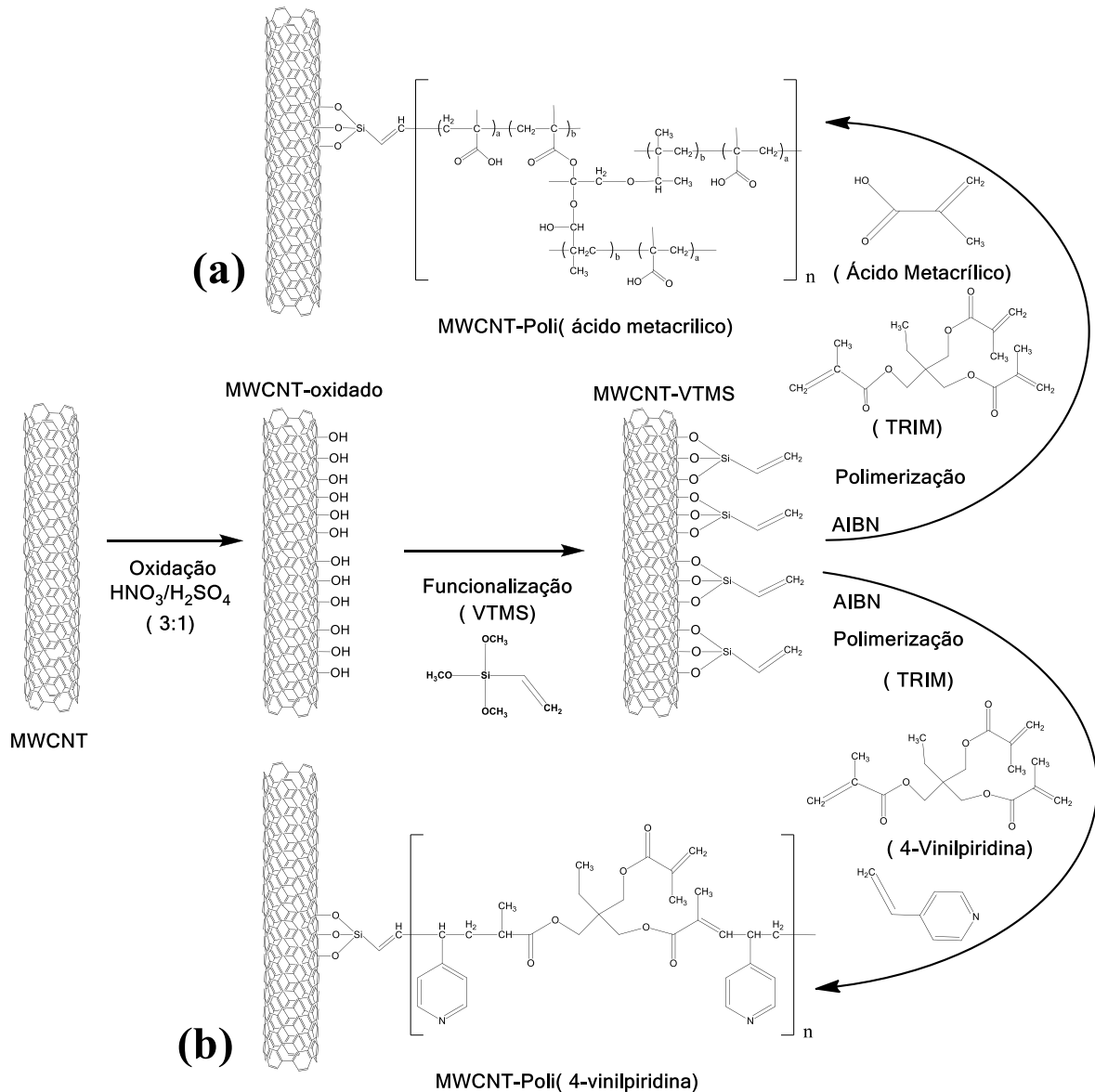
Para a síntese do nanocompósito CNT/poli(4-vinilpiridina), denominado de MWCNT/P4VP, em um balão de fundo redondo, foram adicionados 40,0 mg do MWCNT-VN e dispersos em 10,0 mL de DMF em um banho de ultrassom por 30 minutos. Em outro frasco, 7,42 mmol do monômero funcional 4-vinilpiridina, 2,51 mmol do agente de ligação cruzada TRIM e 0,48 mmol do iniciador radicalar AIBN foram dissolvidos em 5,0 mL de DMF e adicionados a dispersão de MWCNT-VN. A mistura foi agitada manualmente e em seguida foi purgada com N_2 por 10 minutos, selada e aquecida a 60°C durante 24 horas sob agitação constante (KIM et al., 2009; YANG, PU e YIN, 2005; SARTORI et al., 2011). A Figura 10 mostra a foto do frasco reacional sob aquecimento.

Figura 10 - Sistema utilizado na síntese dos nanocompósitos.



Após a síntese, o material foi retirado do frasco reacional, lavado com 300,0 mL de água ultrapura e 50,0 mL de etanol para remover o excesso de reagente, e seco em estufa a 50°C por 24 horas. A síntese do nanocompósito MWCNT/P-MAA ocorreu de forma análoga, sendo realizado apenas a substituição do monômero funcional 4-vinilpiridina (Figura 11b) por ácido metacrílico (Figura 11a).

Figura 11- Esquema das sínteses para os nanocompósitos (a) MWCNT/PMAA e (b) MWCNT/P4VP, utilizando os monômeros: ácido metacrílico e 4-vinilpiridina.



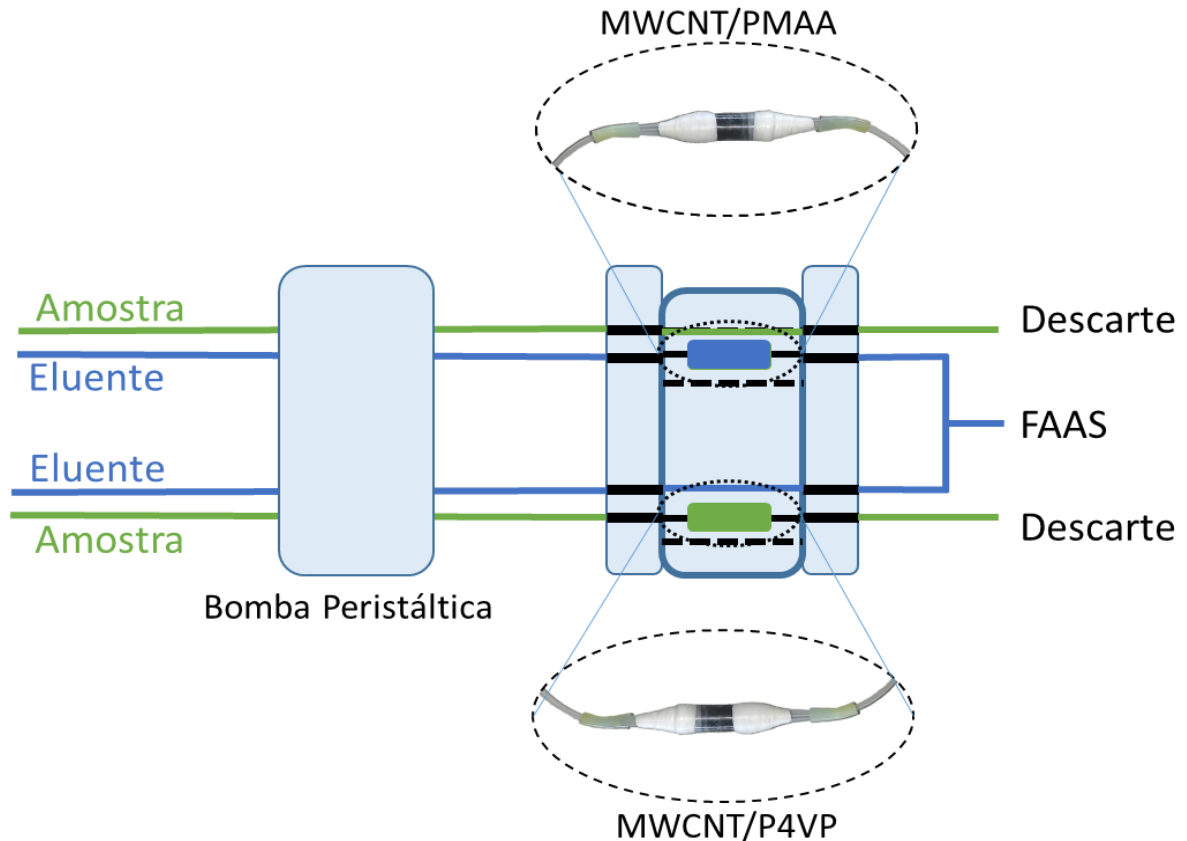
1.9 Determinação do PCZ dos nanocompósitos

O PCZ (ponto de carga zero) corresponde à faixa de pH em que densidade de cargas na superfície do material é nula, onde a quantidade de cargas positivas é equivalente à quantidade de cargas negativas (RAIJ e PEECH, 1972). Para sua determinação, foram preparadas alíquotas de 25,0 mL de solução KCl na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado de 1 até 13 (GATABI, MOGHADDAM e GHORBANI, 2016; REGALBUTO e ROBLES, 2004). Estas soluções foram misturadas com 50,0 mg dos nanocompósitos e agitadas durante 24 horas em um homogeneizador de soluções (Phoenix). As medidas de pH foram realizadas antes e após o processo de agitação e então construídos os gráficos do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} para os dois nanocompósitos avaliados (FREITAS et al., 2015; MILONJIĆ, RUVARAC e ŠUŠIĆ, 1975).

1.10 Procedimento para pré-concentração on-line Cr(III) e Cr(VI)

O método desenvolvido para a pré-concentração/especiação de Cr(III) e Cr(VI) consiste de um sistema com duas mini colunas confeccionadas em polietileno, com dimensões de 4 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro, preenchidas cada uma com 50,0 mg dos nanocompósitos, massa suficiente para preencher a mini coluna sem a ocorrência de vazamentos. Nas extremidades das mini colunas foi inserido um tecido de algodão e lã de vidro para evitar a perda do material sorvente durante os procedimentos de percolação das soluções e posterior eluição com solvente. As mini colunas foram acopladas nas posições das alças de injeção de um injetor comutador em acrílico, conforme Figura 12. Para impulsionar as soluções através do sistema foi utilizada uma bomba peristáltica Ismatec-IPC modelo (ISM931C), com tubos Tygon® de 1,65 mm, para obtenção da vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e tubos Tygon® de 2,06 mm para a vazão de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$. O transporte das soluções pelo sistema foi realizado por meio de tubos de polietileno (0,6 mm de diâmetro) e a determinação realizada por FAAS.

Figura 12 - Diagrama do sistema em fluxo para pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI).



A operação do sistema ocorre com a pré-concentração de uma espécie na primeira coluna durante a eluição da outra espécie, previamente pré-concentrada na segunda coluna, de forma simultânea, tornando a análise sequencial. Assim, no momento em que o Cr(VI) é pré-concentrado na coluna contendo nanocompósito MWCNT/P4VP em vazão de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$, simultaneamente, o Cr(III) é eluído da coluna de MWCNT/PMAA com HNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ em uma vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ diretamente ao FAAS. Após a comutação do injetor, o Cr(VI) passa a ser eluído, da coluna de MWCNT/P4VP, com HNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ na vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, sendo direcionado ao FAAS e o Cr(III) então é novamente pré-concentrado na coluna de MWCNT/PMAA na vazão de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$. As respostas analíticas obtidas em sequência são avaliadas pelo ponto máximo de absorvância (altura de pico). Cada etapa de pré-concentração ocorre em um período de 4 minutos com a percolação de $24,0 \text{ mL}$ da solução contendo os analitos, resultando em uma frequência analítica de 14 determinações por hora, sendo 7 determinações para cada espécie.

1.11 Avaliação do efeito das variáveis no método de pré-concentração on-line com determinação sequencial

Para o sistema de pré-concentração importantes variáveis devem ser avaliadas. Assim sendo, foi aplicado um planejamento fatorial 2^4 completo, considerando como variáveis o tipo do eluente (TE), a concentração do eluente (CE), a vazão de pré-concentração (VP) e a massa de sorvente (MA). As variáveis estão relacionadas na Tabela 2, juntamente com os respectivos níveis avaliados os quais foram estabelecidos com base em estudos realizados pelo grupo, testes realizados previamente e dados similares encontrados na literatura (CORAZZA et al., 2014).

Tabela 2 - Variáveis e níveis do Planejamento Fatorial 2^4

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Vazão de pré-concentração – mL min ⁻¹ (VP)	4	6
Tipo de Eluente (TE)	HNO ₃	HCl
Concentração do Eluente - mol L ⁻¹ (CE)	1,0	2,5
Massa do sorvente - mg (MA)	50,0	100,0

Como as duas respostas fornecidas pelo sistema devem ser avaliadas simultaneamente, as respostas analíticas (absorbância) foram convertidas em desejabilidade individual (d_i) variando de 0 (resposta inaceitável) a 1 (resposta desejável) determinadas pela equação 1 (Derringer e Suich, 1980).

$$\text{Equação 1: } d_i = \left(\frac{\hat{Y}_i - Y_{i*}}{Y_{i*} - Y_{i.}} \right)^s$$

\hat{Y}

Em que \hat{Y} corresponde à resposta prevista pelo modelo, Y_{i*} a menor resposta obtida, $Y_{i.}$ a maior resposta observada e (s) corresponde ao valor atribuído

\hat{Y}

pelo usuário para a transformação de \hat{Y} para d_i , nesse caso foram considerados pesos para as respostas analíticas, sendo atribuído peso 1 para o Cr(III) e peso 2 para Cr(VI). Com o objetivo de obter um único resultado que maximizem ambas as respostas, a desejabilidade global (D) pode ser calculada pela média geométrica das funções de desejabilidade individual, conforme a equação (2):

$$\text{Equação 2 : } D = (d_{i_1} \times d_{i_2} \times \dots \times d_{i_n})^{\frac{1}{n}}$$

Sendo d_{i_n} os valores referentes às deseabilidade individuais para cada resposta (Derringer e Suich, 1980).

1.12 Preparo das amostras

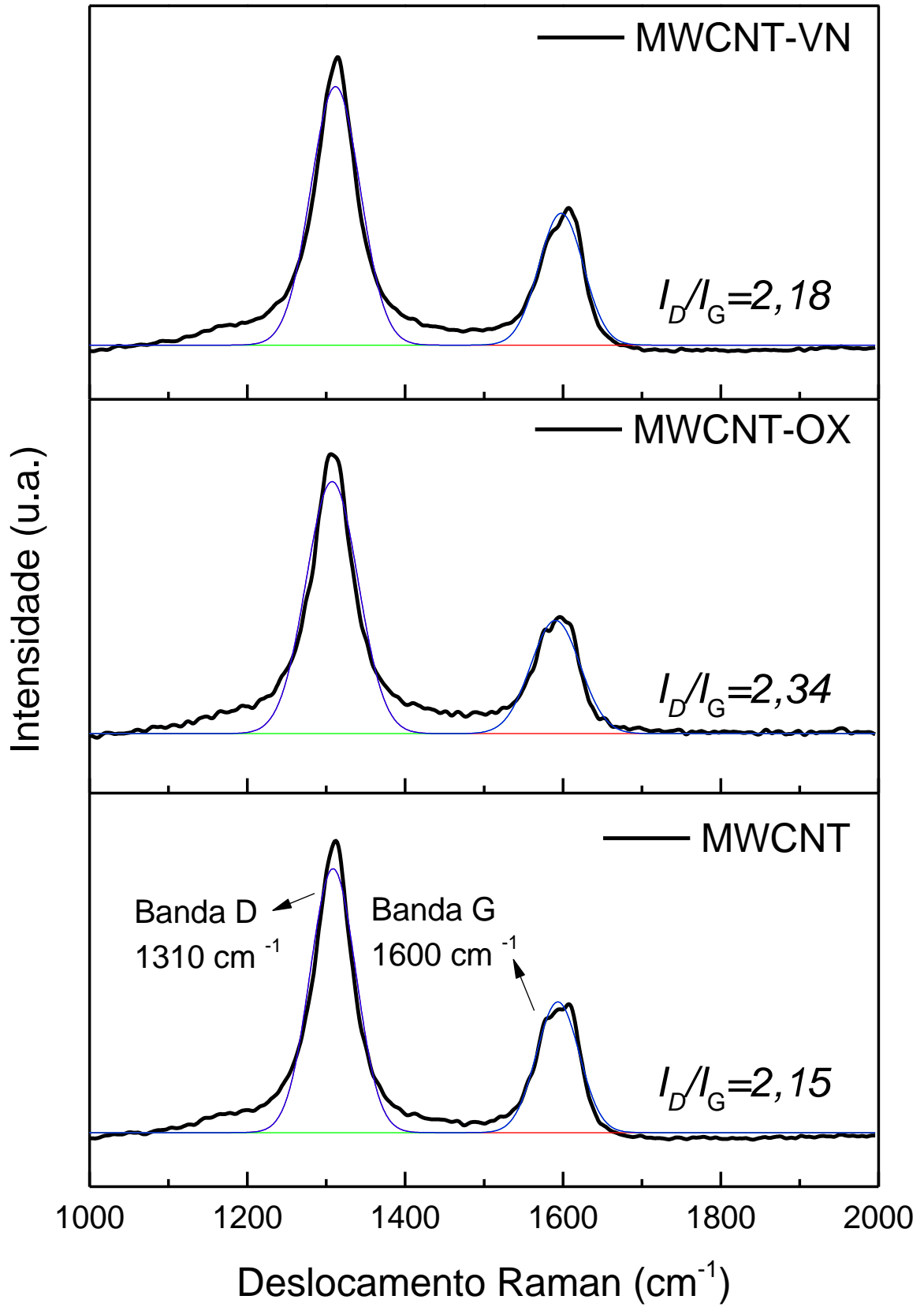
Diferentes tipos de amostras de água foram utilizados para avaliar a aplicabilidade do método proposto. A água da torneira foi coletada no laboratório de pesquisa do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (Londrina-Brasil), enquanto uma amostra de água mineral foi adquirida no comércio local, enquanto outra é proveniente da cidade de São José do rio Preto, Estado de São Paulo, onde existe histórico da presença de cromo nas fontes de abastecimento de água da região. As amostras foram analisadas imediatamente após a aquisição, enriquecidas com quantidades conhecidas de Cr(III) e Cr(VI), exceto a amostra proveniente de São José do rio Preto que encontrava-se armazenada em frasco plástico e sob refrigeração em câmara fria. Todas as amostras tiveram o pH ajustado em 6,5 imediatamente antes o procedimento de pré concentração.

Para a digestão de material de referência certificado (DORM-3), 700,0 mg de material foram transferidos para frascos de Teflon®, onde foram adicionados 10,0 mL de HNO₃ concentrado e 4,0 mL de H₂O₂ a 30% (v / v). A mistura permaneceu durante a noite em seguida foi submetida ao seguinte programa de aquecimento: passo 1, 8 minutos a 80 °C, passo 2, 8 minutos a 120 °C e os passos 3 e 4 foram mantidos durante 10 minutos a 190 °C. A potência foi ajustada a 700 W durante todo o procedimento. Após a decomposição a amostra foi aquecida sobre uma chapa aquecedora até próximo a secagem, o material obtido foi dissolvido em água ultrapura e depois foi transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL, onde pH foi ajustado para 6,5 para assim ser submetido à pré concentração (DINIZ e TARLEY, 2015).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.13 Caracterização dos materiais (MWCNT e nanocompósito) por espectroscopia Raman, Difração de Raios-X, Espectroscopia na região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica

Os espectros Raman de materiais carbonáceos apresentam bandas características, denominadas D e G. A banda D, localizada entre 1200 a 1400 cm^{-1} , corresponde aos átomos de carbono desordenados ou formação de ligações sp^3 e a banda G, entre 1500 e 1600 cm^{-1} , é atribuída a vibrações de átomos de carbono com ligação sp^2 comum em estruturas gráficas. A razão entre essas bandas pode ser relacionada a modificações estruturais no material. Nos espectros apresentados na figura 13 é possível observar que entre os MWCNT e MWCNT-OX ocorre um leve aumento na intensidade da banda D de ($I_D/I_G=2,15$) para ($I_D/I_G=2,34$), indicando a hibridação $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ a partir de ligações covalentes provenientes do processo de oxidação (ZAINÉ et al., 2014). Para o MWCNT-VN ocorre a diminuição da razão ($I_D/I_G=2,18$) mostrando uma pequena redução na desordem em relação a observada nos MWCNT-OX. A variação relativamente pequena da razão I_D/I_G indica que a estrutura básica dos nanotubos de carbono foi preservada após o processo de funcionalização. (SCHEIBE, BOROWIAK e KALENCZUK, 2010).

Figura 13 - Espectro Raman de MWCNT, MWCNT-OXI e MWCNT-VN.

A análise por difração de raios-X foi realizada com objetivo de avaliar possíveis alterações na cristalinidade do nanotubos após as etapas de oxidação e funcionalização. Na Figura 14, pode ser observado o padrão de DRX típico dos MWCNT, sendo que o pico próximo ao ângulo de 43° em (2θ) representa o plano (100), associado com o espaçamento interno da camada e o pico próximo ao ângulo de $25,5^\circ$ em (2θ) é atribuído ao plano (002) e representa o espaçamento intercamadas e pode ser definido como o reflexo da estrutura de grafite hexagonal (JAMIESON e MCNEILL, 1974). A principal diferença observada nos padrões dos CNTs é o aumento de intensidade do pico de difração no plano (002). Essa diferença está relacionada à cristalinidade do material, devido ao aumento no grau de grafitação com a eliminação de carbono amorfo, em decorrência do tratamento realizado com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, no procedimento de oxidação (CHEN, CHEN e CHEN, 2002; TARLEY et al., 2006).

A partir do ângulo em (2θ) , observado no pico referente ao plano (002), é possível determinar o espaçamento interplanar dos nanotubos de carbono por meio da aplicação da equação de Bragg (equação 3) (KHARISSOVA e KHARISOV, 2014).

$$\text{Equação 3: } n\lambda = 2d\sin\theta$$

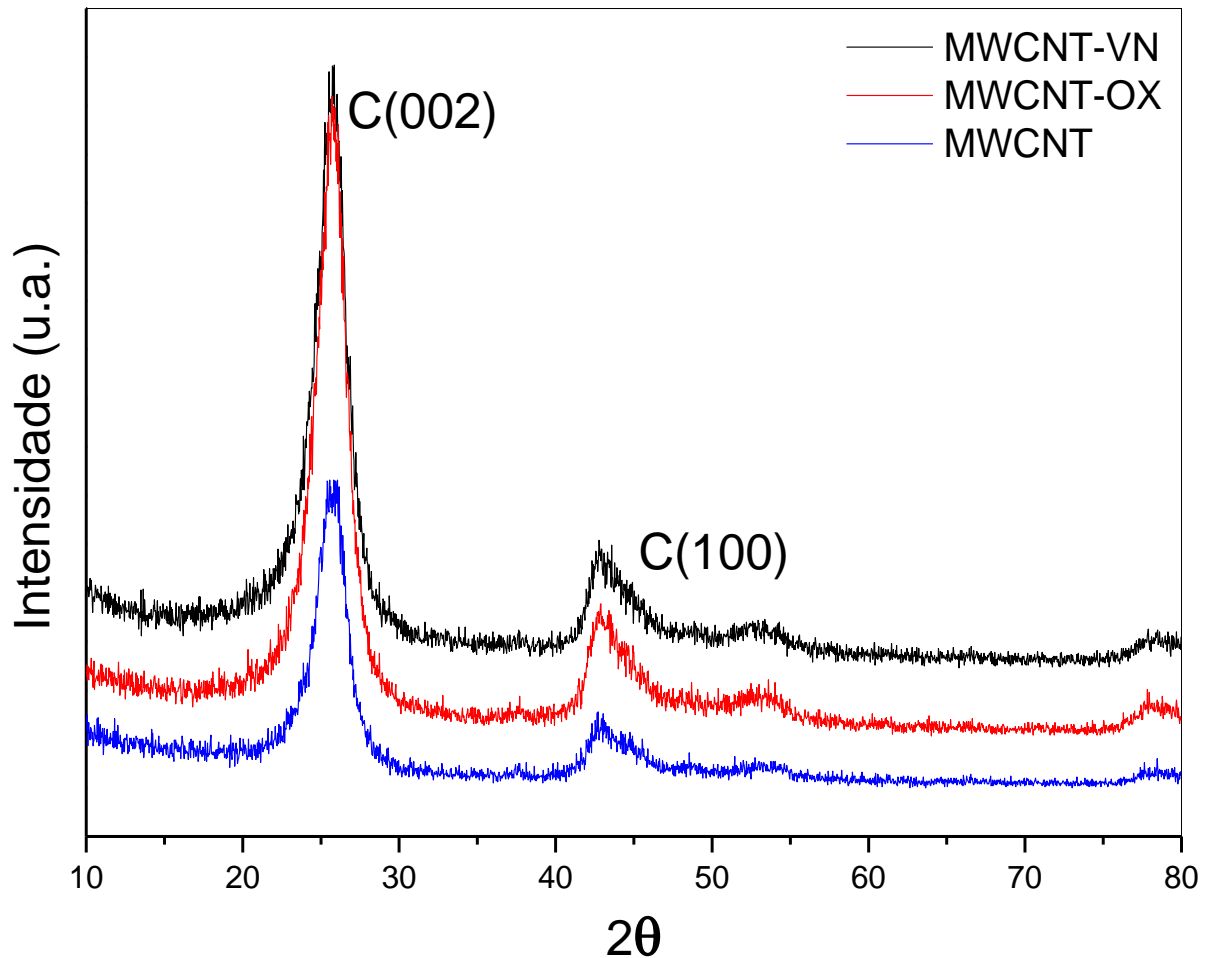
Sendo n a ordem de difração, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração. Mesmo após os procedimentos de oxidação e funcionalização dos MWCNT, não ocorreu nenhum deslocamento considerável nas posições dos picos, mantendo assim os espaçamentos interlamelares muito próximos para MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN, conforme disposto na Tabela 3. A partir do plano (002) também é possível determinar o tamanho médio do cristalito por meio da equação de Scherrer, equação 4 (ALEXANDER e KLUG, 1950; MGHEER e ABDULRAZZAK, 2016; KHANI e MORADI, 2013).

$$\text{Equação 4: } d_{c002} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Onde d_{c002} representa o tamanho da partícula (cristalito), k é a constante de Scherrer (0,9), θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda (1,54 Å) e β é a largura total na metade do máximo da intensidade do pico, *Full width at half maximum* (FWHM). Os tamanhos de cristalitos calculados podem ser observados na Tabela 3 (MGHEER e ABDULRAZZAK, 2016).

Tabela 3 - Tamanho de partículas e distâncias interplanares determinados por DRX.

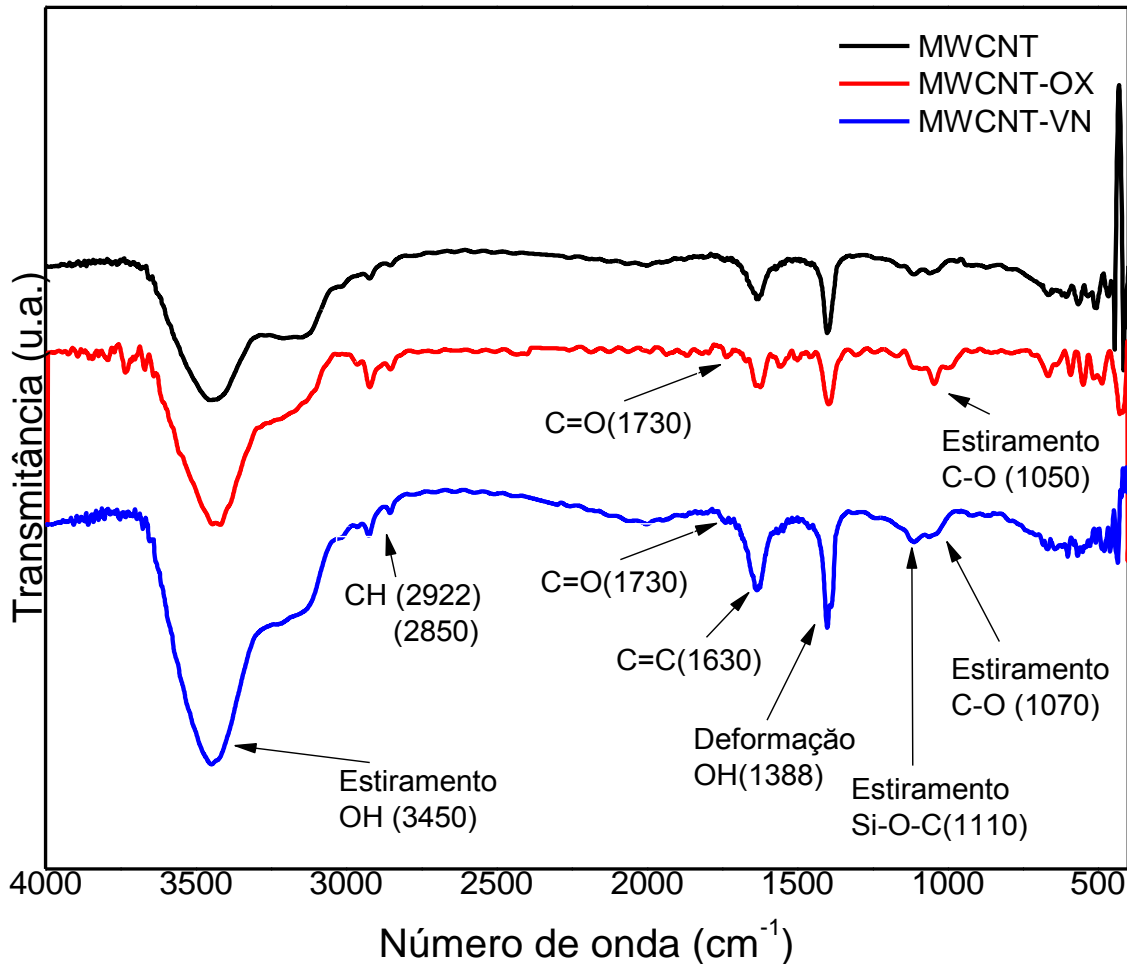
Material	$2\theta^\circ$	(FWHM) $^\circ$	d_{c002} (nm)	Distância interplanar (nm)
MWCNT	25,62	2,657	6,78	0,32
MWCNT-OX	25,64	2,663	6,84	0,30
MWCNT-VN	25,61	2,741	6,55	0,32

Figura 14 - Difratomogramas de raios-X dos MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.

Os espectros de infravermelho, apresentados na Figura 15, mostram a presença da banda em 3450 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional de O-H proveniente da absorção da água ou na superfície dos MWCNT. As bandas localizadas em 2922 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} estão associadas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H₂ e a banda em 1630 cm^{-1} é característica de estiramento do grupo C=C, enquanto a banda em 1388 cm^{-1} indica deformação vibracional de O-H. O estiramento de Si-O-C pode ser observado no espectro do MWCNT-VN em 1110 cm^{-1} , confirmando a funcionalização (KIM et al., 2009; SANKAL e KAYNAK, 2013; MA, KIM e TANG, 2006; GAO et al., 2009). Nos espectros do MWCNT-OX e do MWCNT-VN é possível observar a banda referente ao estiramento C-O nas

respectivas regiões de 1050 e 1070 cm^{-1} e na região de 1730 cm^{-1} é encontrada a banda de baixa intensidade referente a C=O (SCHEIBE, BOROWIAK e KALENCZUK, 2009).

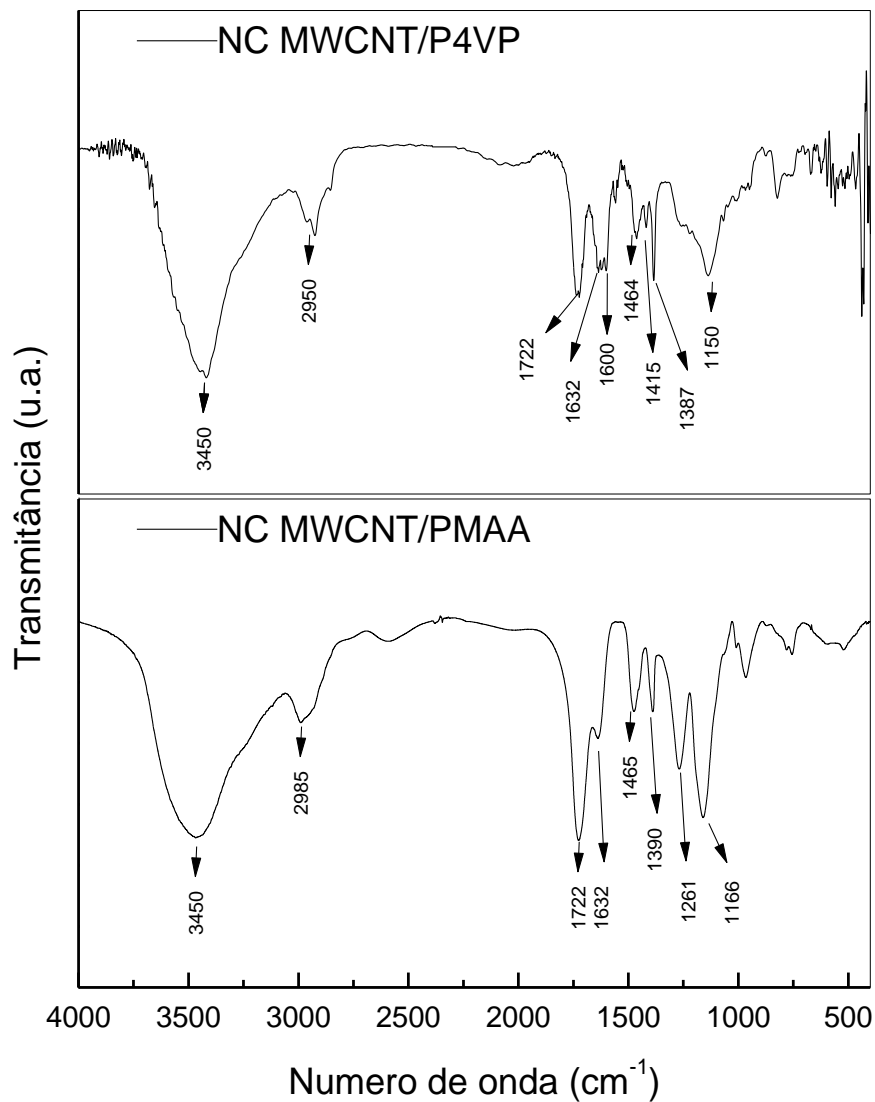
Figura 15 - Espectros de infravermelho dos MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.



Os espectros de infravermelhos dos nanocompósitos estão reunidos na Figura 16, onde é possível observar as bandas em 3450 cm^{-1} , atribuída a vibração OH proveniente da absorção da água. As bandas em 2940, 2960 e 2985 cm^{-1} , correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico C-H de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ presentes na cadeia polimérica (SARTORI et al., 2011; SANTOS et al., 2009). No espectro do nanocompósito MWCNT/P4VP, a banda em 1150 cm^{-1} indica o estiramento do grupo C-O e em 1722 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração C=O (KARA et al., 2004). O estiramento de C-C e C-N na estrutura da piridina foi observada em 1632 e 1464 cm^{-1} (DURAN, SOYLAK e TUNCEL, 2008). Em 1415 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} bandas características do anel piridínico (HONG et al., 2008). A banda em 1387 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação CH-N (LU e YAN, 2004). No espectro

referente ao nanocompósito MWCNT/PMAA as bandas observadas em 1464 e 1390 cm^{-1} são características de deformação angular C-H de grupo metil (OLIVEIRA et al., 2013; SHAH, SHAH e TAILOR, 2011). Em 1722 cm^{-1} ocorre uma banda característica de carbonila presente na estrutura do MAA e TRIM. A banda em 1632 cm^{-1} está relacionada a grupos vinílicos remanescentes no material ou à deformação de OH de água adsorvida. Em 1166 cm^{-1} e 1261 cm^{-1} , são encontradas as bandas correspondentes ao estiramento de ligação C-O (OLIVEIRA et al., 2013; PEÇANHA et al., 2013).

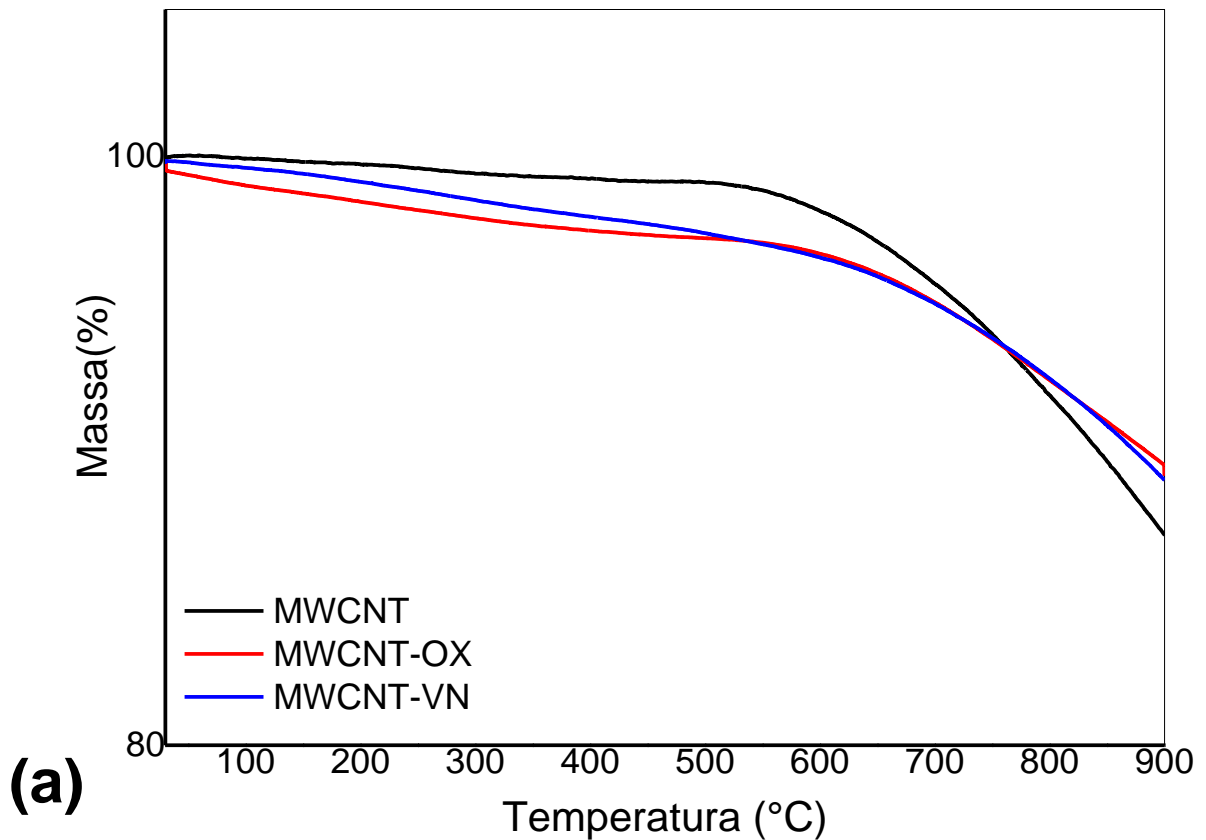
Figura 16 - Espectros de infravermelho dos Nanocompósitos MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA.

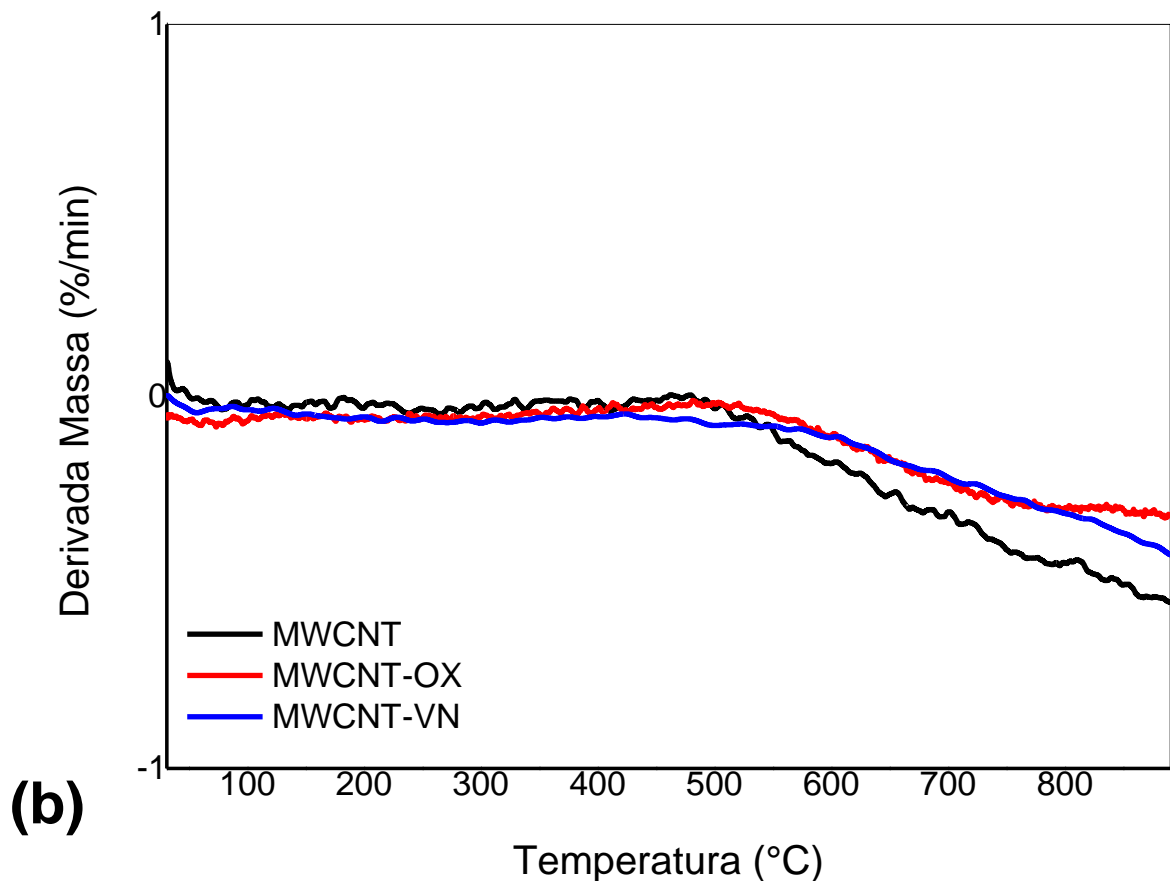


As análises termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG), referentes aos MWNTC, MWNTC-OXI e MWCNT-VN estão representadas na Figura 17, sendo

possível observar perdas de massa relativamente baixa, comum aos três materiais, o que pode ser atribuído à estabilidade térmica dos nanotubos de carbono. Foi identificada uma sensível diminuição na degradação dos MWCNT-OXI e MWCNT-VN em relação os MWCNT com as perdas de massa de 10,44%, 10,94% e 12,77%, respectivamente. A maior diminuição de massa observada nos MWCNT pode ser justificada pela degradação de carbono desordenado, amorfo ou possíveis impurezas existentes junto aos MWCNT, evidenciando que o tratamento realizado com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, além da oxidação dos nanotubos de carbono, promove a purificação dos nanotubos, o que corrobora com o aumento na cristalinidade dos MWCNT-OX e MWCNT-VN, observado nos difratogramas Raios-X com a maior definição do pico de difração do plano (002) nos espectros dos materiais modificados (AVILE´S et al., 2009).

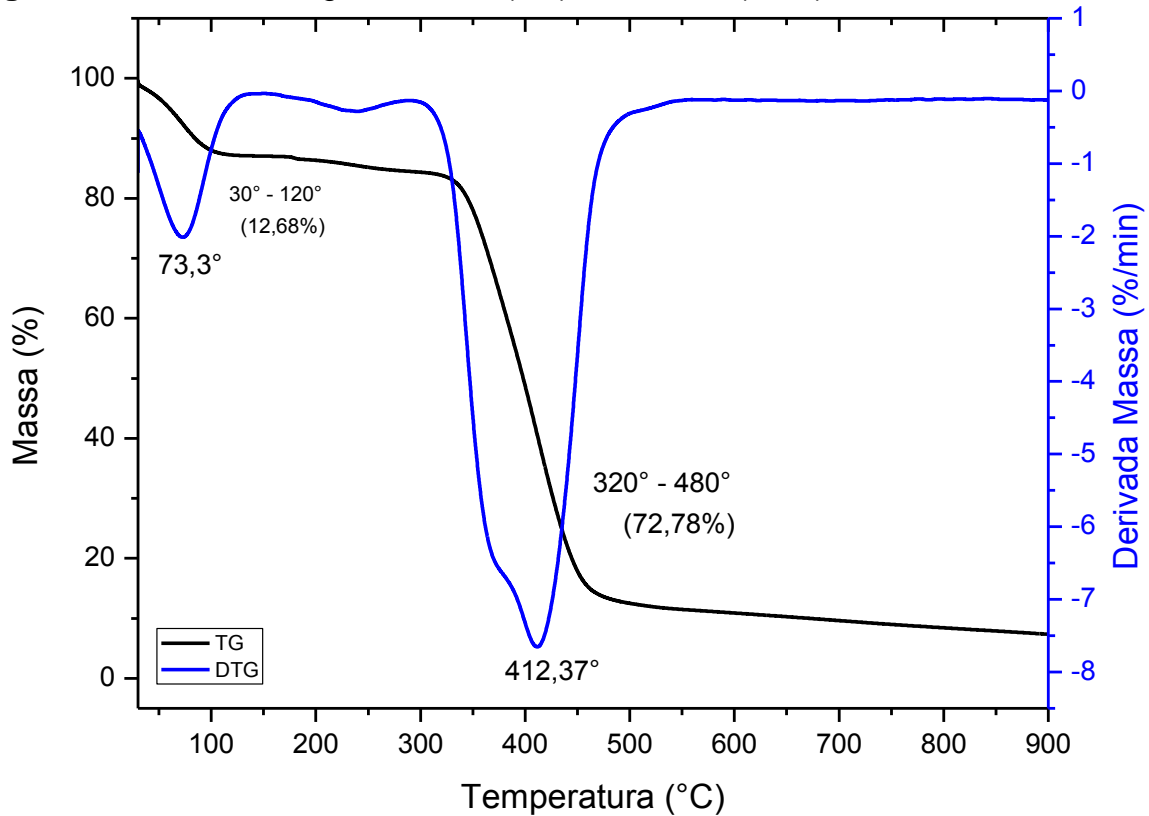
Figura 17 - Curvas termogravimétricas (TG) (a) e derivada (DTG) (b) para os MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN.





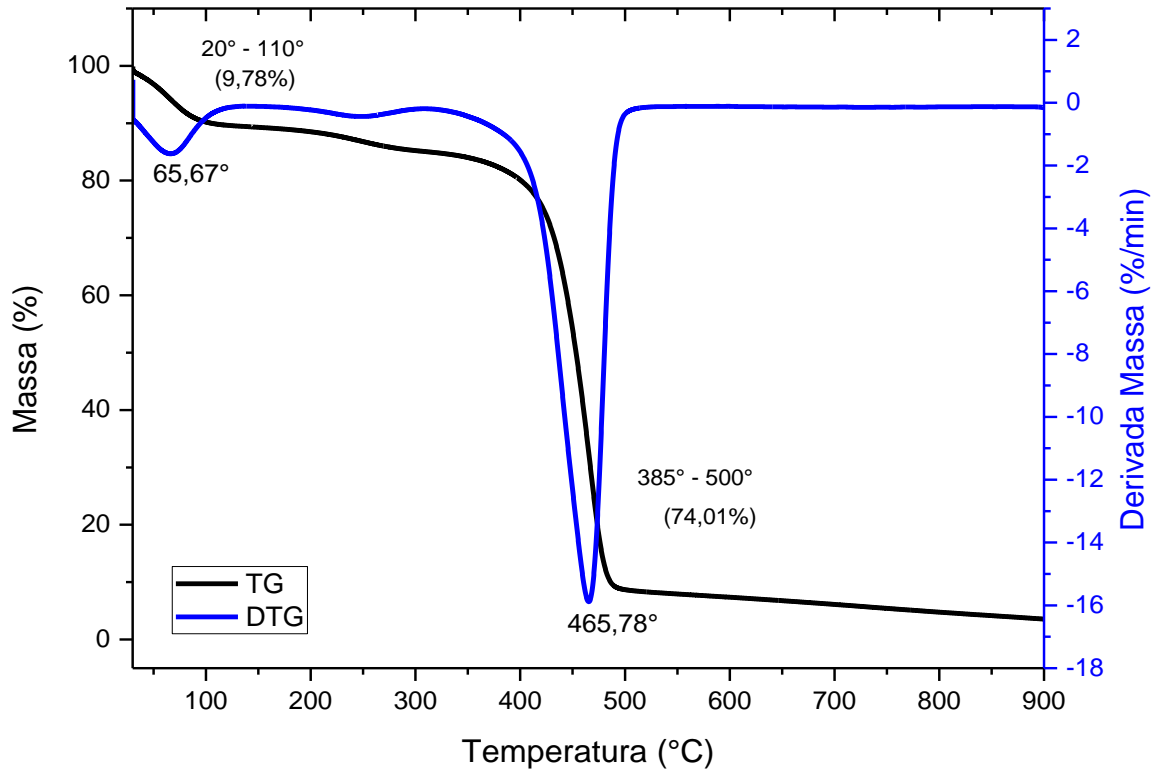
A curva TG referente ao nanocompósito MWCNT/P4VP está representada na Figura 18, juntamente com a derivada (DTG) sendo destacados dois eventos significativos. O primeiro evento está localizado entre 30 – 120 °C, com maior taxa de perda de massa em 73,3°C, atribuído a eliminação de água adsorvida no material e representando a redução de 12,68% de massa (CORAZZA et al., 2014). Na faixa de 320 – 480 °C ocorre a decomposição de P4VP e do TRIM, com a redução de 72,78% da massa e maior velocidade de perda de massa em 412,37°C (HONG et al., 2008).

Figura 18 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do MWCNT/P4VP.



Na Figura 19 estão representadas as curvas TG e derivada (DTG) referentes ao nanocompósito MWCNT/PMAA sendo também observados dois eventos, o primeiro entre 20 e 110 °C proveniente da eliminação de água, com maior velocidade de perda de massa em 65,67°C e representando a eliminação de 9,78% de massa. O outro evento ocorre entre 385 e 500 °C, com maior velocidade perda de massa em 465,78°C e pode ser atribuído à decomposição do ácido metacrílico e do TRIM que compõe a matriz polimérica, com redução de 74,01% da massa (CORAZZA et al., 2014; JAMIESON e MCNEILL, 1974). As curvas TG mostram que ao final da análise houve massa residual de aproximadamente 7% e 4% dos materiais MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA, respectivamente, sendo que parte dessa massa pode ser proveniente dos nanotubos de carbono presentes nos nanocompósitos, pois conforme as análises anteriores, os nanotubos de carbono apresentam alta estabilidade térmica.

Figura 19 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do MWCNT/PMAA.

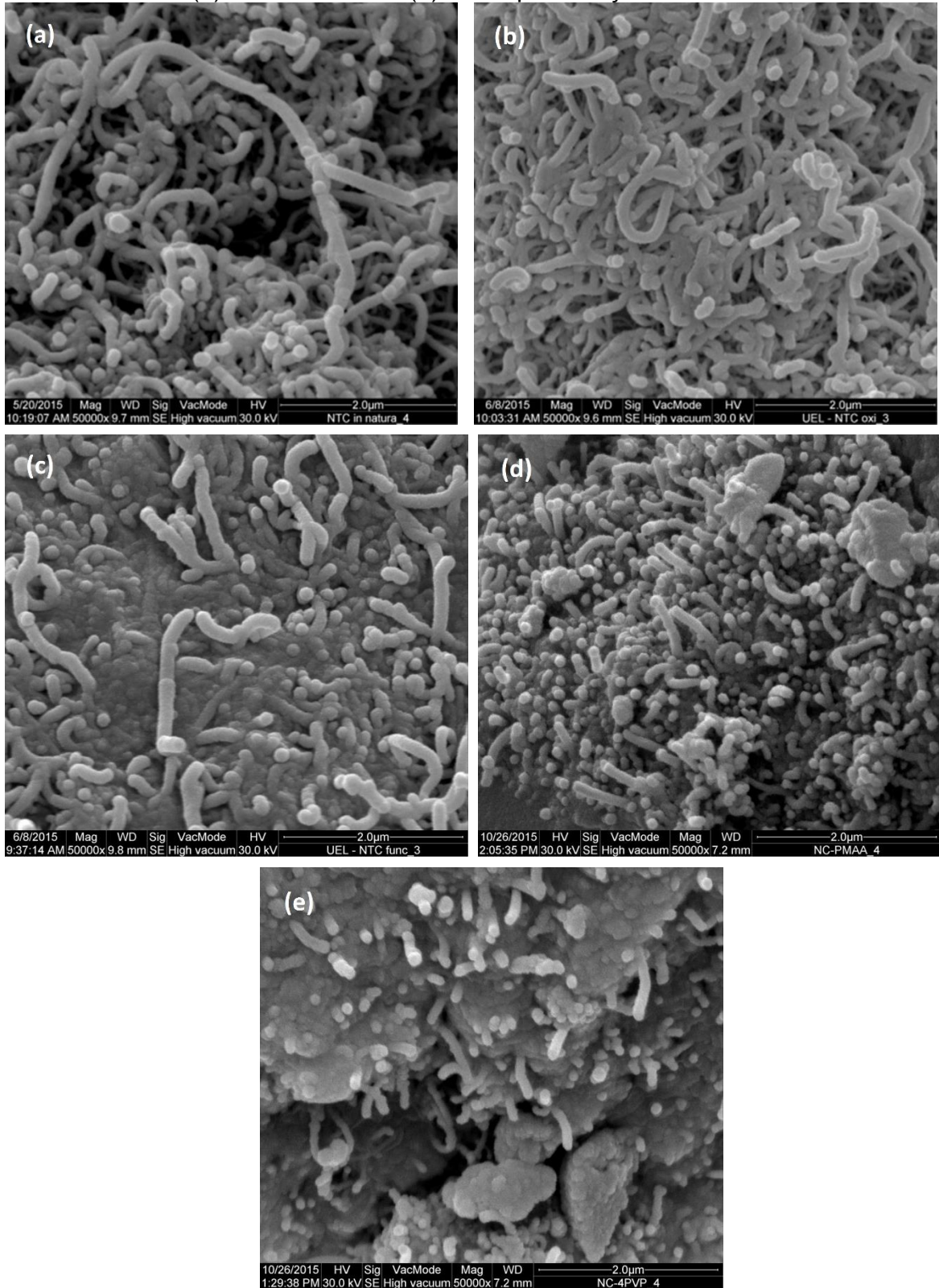


1.14 Caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise de superfície por sorção de nitrogênio (BET)

1.14.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas imagens obtidas com aproximação de 50.000 vezes é possível verificar as características morfológicas dos materiais obtidas durante as etapas da síntese. Nas imagens dos MWCNT, MWCNT-OX e MWCNT-VN (Figura 20 a, b e c), pode-se perceber que os nanotubos *in natura* apresentam menor estado de agregação em decorrência de forças hidrofóbicas em sua estrutura, enquanto que forças intramoleculares, como ligação de hidrogênio, são responsáveis pelo aumento na agregação (CORAZZA et al. 2012). Após a oxidação e funcionalização dos nanotubos de carbono, não foram observados danos ou quebras nas estruturas dos nanotubos. Nas Figuras 20d e 20e, observa-se que os nanotubos de carbono estão distribuídos na matriz polimérica, de forma interpenetrante, indicando que além da polimerização na superfície, houve reações de polimerização no seio da solução.

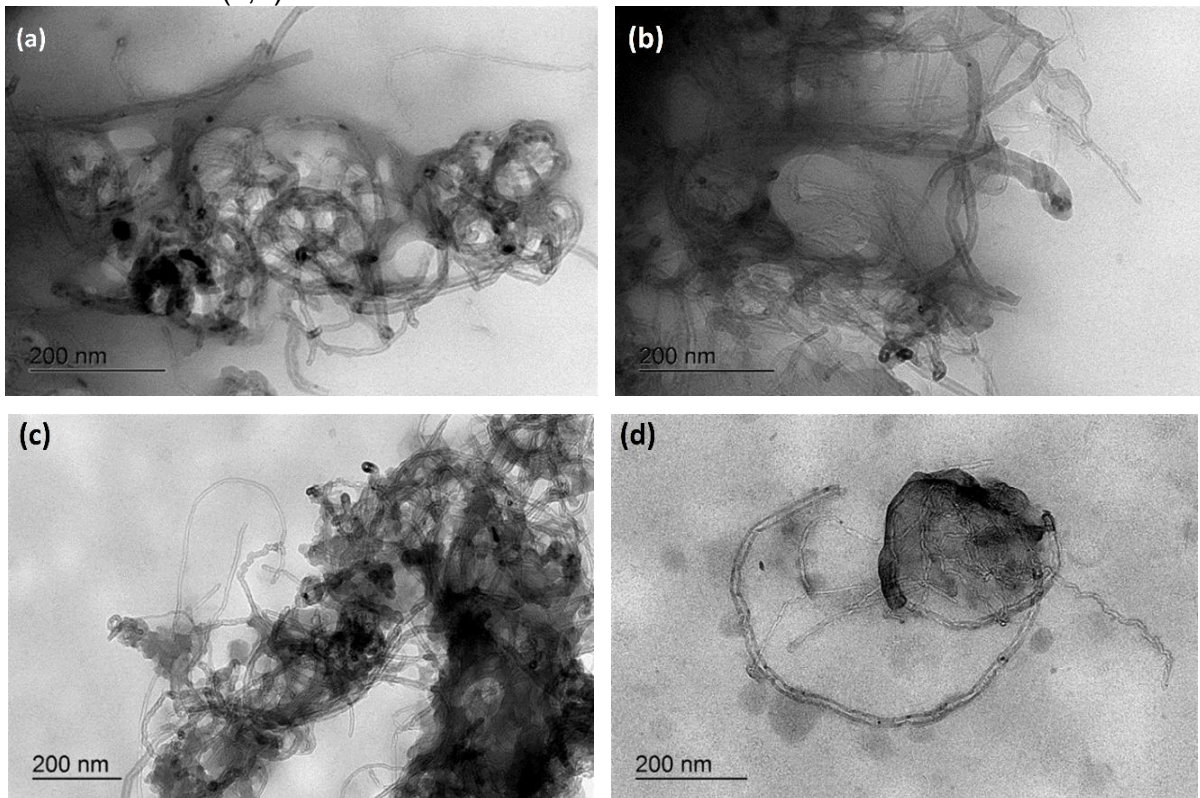
Figura 20 - Imagens de MEV dos MWCNT (a), MWCNT-OX (b), MWCNT-VN (c), MWCNT/PMAA (d) MWCNT/P4VP (e) com aproximação de 50000X.



1.14.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Por meio do emprego da microscopia eletrônica de transmissão foi possível confirmar que as reações de polimerização ocorrem na superfície dos nanotubos de carbono, bem como no seio da solução. Conforme a Figura 21 é possível observar que as estruturas dos MWCNT foram preservadas, sendo estes recobertos por alguma extensão por uma camada nanométrica do polímero. No entanto, em alguma extensão dos nanotubos de carbono não houve recobrimento, sendo também constatada em regiões isoladas a fração polimérica do nanocompósito sem interação em nível molecular com os nanotubos de carbono. Estes resultados corroboram, portanto, as imagens de MEV, evidenciando que reações de polimerização ocorrerem na superfície dos nanotubos de carbono e no seio da solução.

Figura 21 - Imagens de MET do nanocompósito MWCNT/PMAA (a,b) e MWCNT/P4VP (c,d).



1.14.3 Análise de superfície por sorção de nitrogênio (BET)

Os resultados das análises de área de superfície, tamanho e volume de poros dos MWCNT-VN, MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA estão reunidos na Tabela 4. Para efeito de comparação, os dados texturais dos polímeros PMAA e P4VP, sintetizados na ausência de MWCNT foram também determinados. Pode-se constatar que os nanocompósitos MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA apresentam área superficial menor que a dos nanotubos funcionalizados e dos polímeros sintetizados na ausência de MWCNT. Durante a síntese, a interação dos MWCNT na cadeia polimérica ocorreu de maneira interpenetrante, assim a área superficial dos MWCNT foi reduzida. A obtenção de menor área superficial nos nanocompósitos em comparação com as áreas obtidas para os polímeros PMAA e P4VP pode ser justificada pela presença do solvente porogênico (DMF) na síntese do nanocompósito. O solvente DMF apresenta elevada dispersão dos MWCNT e permite interação acentuada com a matriz polimérica.

A interação desses três componentes MWCNT, DMF e matriz polimérica faz com que ao longo da síntese o solvente não seja evaporado por completo e, portanto, reduz a formação de poros no material, conforme constatado pelo reduzido volume de poros dos nanocompósitos. Os dois nanocompósitos apresentaram diâmetro de poros de aproximadamente 20 nm, sendo classificados como mesoporosos (CORMACK e ELORZA, 2004). Cabe salientar que apesar da menor área superficial dos nanocompósitos em relação aos respectivos polímeros (CORAZZA et al., 2014), seu desempenho adsortivo é superior, muito provavelmente devido a maior disponibilidade e acessibilidade dos sítios de ligação para Cr(III) e Cr(VI).

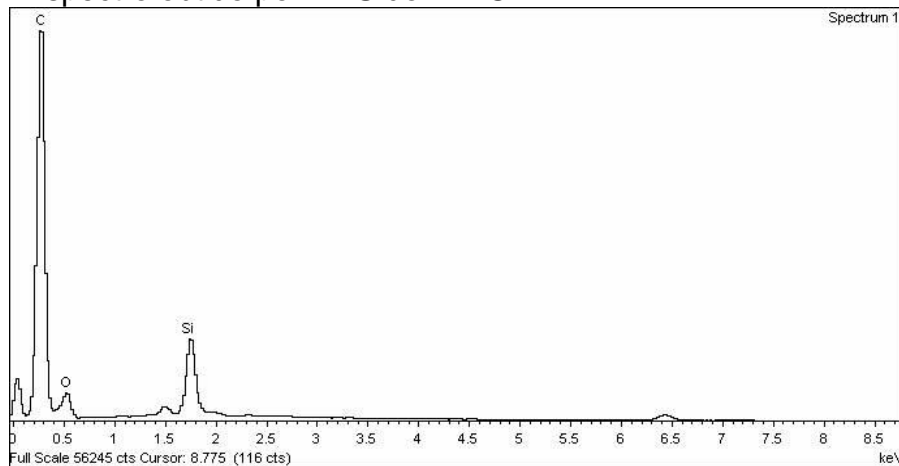
Tabela 4 - Área superficial, volume de poros e tamanhos de poros dos materiais

Materiais	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)
MWCNT-VN	171,30	2,172	51,1
PMAA	98,56	0,175	1,5
P4VP	56,84	0,093	7,8
PMAA/MWCNT	3,36	0,015	18,9
P4VP/MWCNT	2,57	0,010	19,8

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi possível evidenciar a presença de Silício nos MWCNT-VN, confirmando a possível disponibilidade de grupos vinílicos provenientes VTMS, em proporções adequadas para posterior funcionalização dos MWCNT (Figura 22) (HONG et al., 2008). Embora a análise por EDS não tenha padrão analítico e não permita verificar camadas mais internas da amostra, é possível estimar a porcentagem dos elementos na região explorada. Para a amostra analisada foi determinado aproximadamente 2,4 % de Silício, 17,21% de Oxigênio e 80,38% de Carbono em massa ou 1,09 de Silício, 13,7 de Oxigênio e 85,21 de Carbono em porcentagem atômica.

Figura 22 - Espectro obtido por EDS do MWCNT-VN.



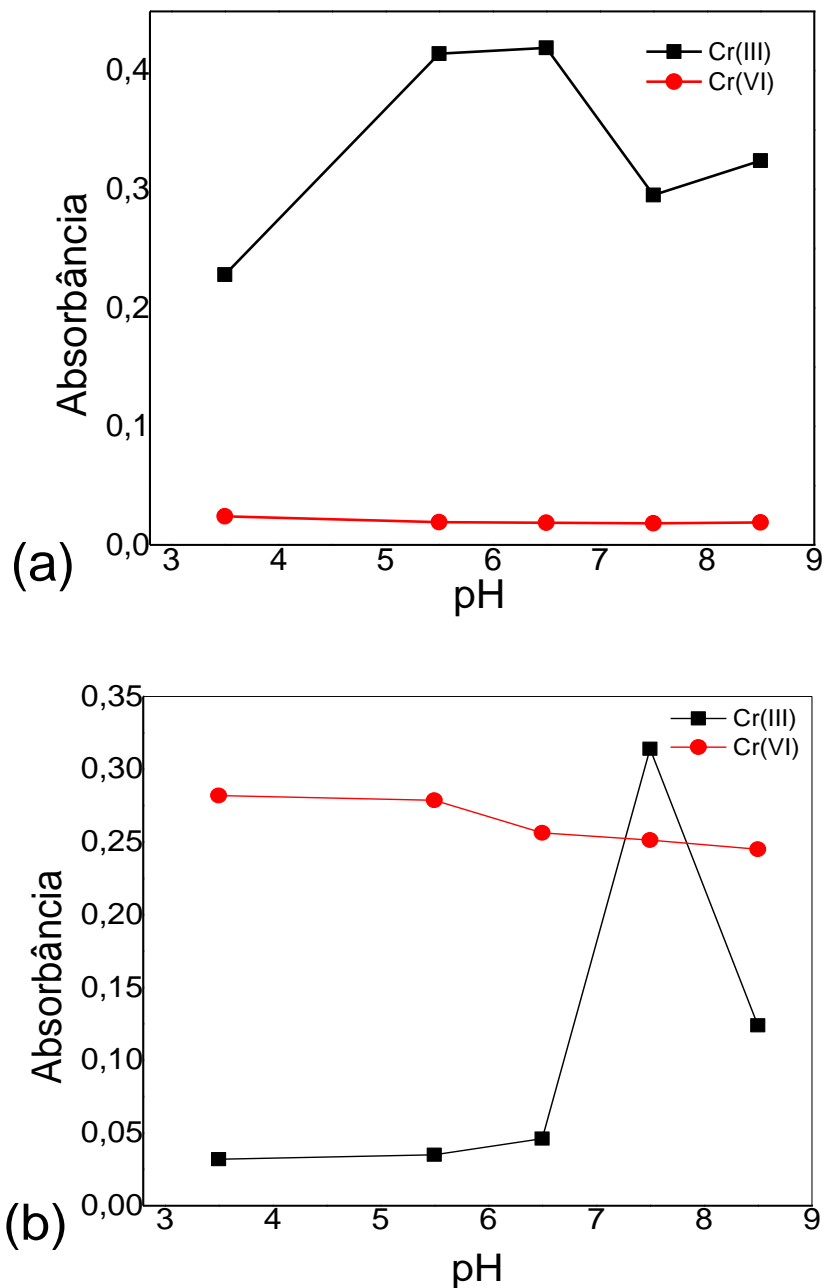
1.15 Efeito do pH na sorção de Cr(III) e Cr(VI) pelos nanocompósitos MWCNT/PMAA e MWCNT/P4VP

Conforme a distribuição das espécies trivalentes e hexavalentes de cromo em meio aquoso em função do pH (Figura 1), as diferentes formas apresentadas por ambas espécies podem interferir nos processos de sorção dependendo do tipo de interação realizada com o material sorvente.

Para avaliar o efeito do pH na sorção seletiva de Cr(III) e Cr(VI) nos nanocompósitos, 16,0 mL de soluções individuais de Cr(III) e Cr(VI) na concentração de 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em valores de pH variando de 3,5 - 8,5 foram submetidas a processo de pré-concentração nas duas mini colunas recheadas com MWCNT/PMAA e MWCNT/P4VP. Conforme Figura 23(a), para o nanocompósito MWCNT/PMAA os

dados apontam baixa ou nenhuma capacidade de sorção para o cromo (VI) em todos os valores de pH estudados e considerável sorção de cromo (III) em toda a faixa de pH avaliada com sorção mais pronunciada nos valores de pH 5,5 e 6,5. Para o nanocompósito MWCNAT/P4VP, conforme Figura 23(b), observa-se sorção de Cr(VI) em toda faixa de pH estudada, mas reduzida sorção de Cr(III) em meio ácido.

Figura 23 - Efeito do pH na retenção de Cr(III) e Cr(VI) em mini coluna com soluções de 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos nanocompósitos MWCNT/PMAA (a) e MWCNT/P4VP (b).



1.16 Determinação do PCZ dos sorventes

Com a determinação do ponto de carga zero (PCZ) é possível identificar o pH em que a densidade eletrônica na superfície do sorvente é zero ou nula (RAIJ e PEECH, 1972). O PCZ para os ambos nanocompósitos foi determinado pela média aritmética dos pontos onde o pH_{final} se mantém constante indiferente do valor do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (HERCZYNSKA, 1964) (Figuras 24 e 25).

Os dados apresentados na Figura 24, indicam que o PCZ do nanocompósito baseado em poli(vinilpiridina) e nanotubos de carbono é 4,3, visto que abaixo de pH 4,0 o pH_{final} permanece igual ao $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e até o pH 9,0 os valores do pH_{final} permanecem inalterados. Na Figura 25 também pode ser observado que para o nanocompósito baseado em poli(ácido metacrílico) e nanotubos de carbono o pH_{final} permanece igual ao $\text{pH}_{\text{inicial}}$ até próximo do pH 4,0 seguindo estável até próximo do pH 10,0. O PCZ foi determinado pela média aritmética dos pontos onde o pH_{final} se mostra constante mesmo com a variação do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, 4,0 (MIMURA et al., 2010).

Figura 24 - Ponto de carga zero MWCNT/4PVP: pH final vs pH inicial.

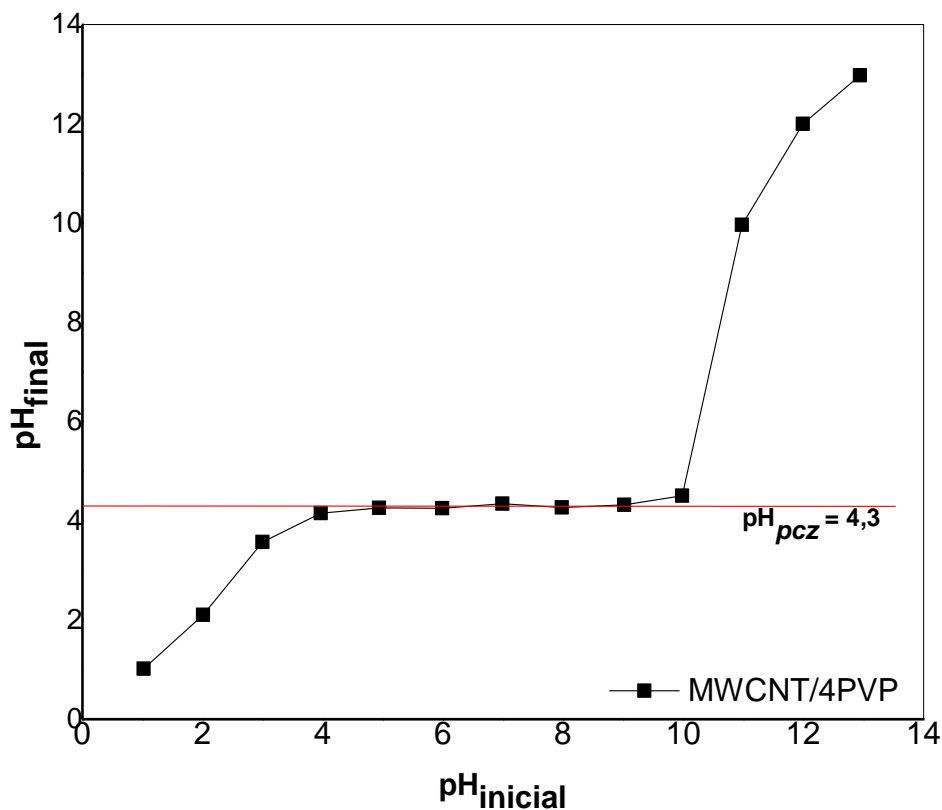
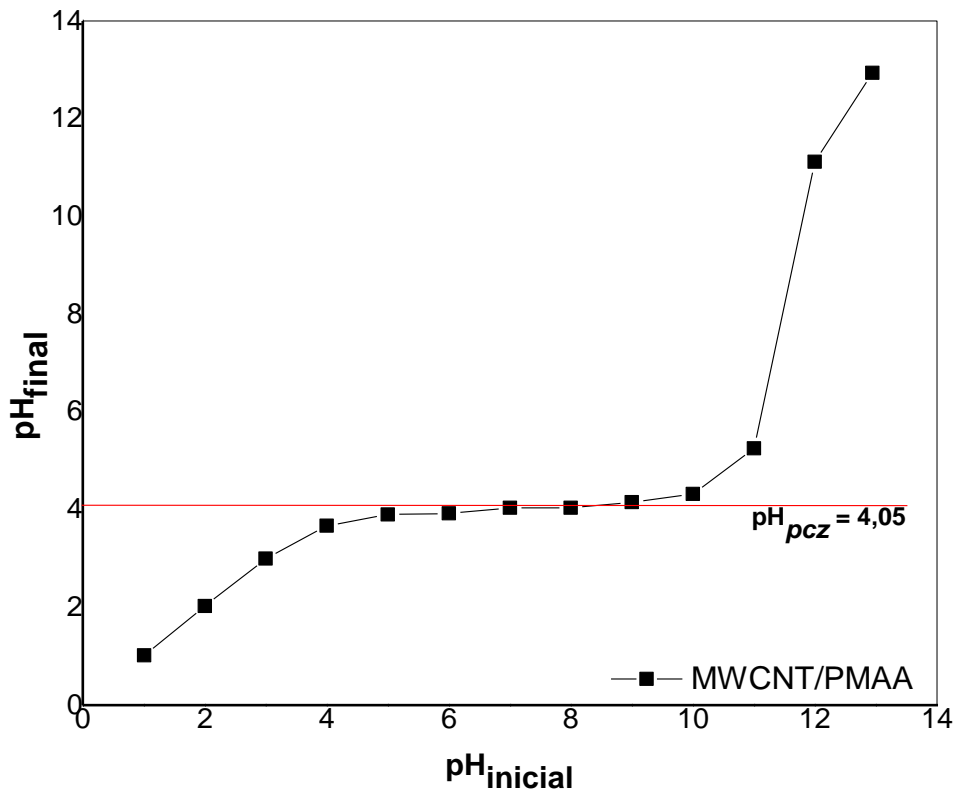


Figura 25 - Ponto de carga zero MWCNT/PMAA: pH final vs pH inicial.



Sendo o pH_{pcz} o ponto em que as cargas positivas e negativas ocorrem em mesma proporção, pode-se inferir que em soluções com valores de pH abaixo do pH_{pcz} a superfície do sorvente é carregada positivamente e, assim, capaz de adsorver preferencialmente as espécies aniônicas, caso a retenção do analito ocorra por atração de cargas. Semelhantemente, se a solução das amostras estiver em pH maior que o pH_{pcz} fornece à superfície do sorvente cargas negativas possibilitando a sorção, preferencial, de espécies positivamente carregadas. (HERCZYNSKA, 1964). Assim, a sorção de Cr(III) em nanocompósito MWCNT/PMAA pode ser justificada pelas formas moleculares do cromo (III) em solução com pH 6,5, incluindo as formas de hidroxicomplexos $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ sendo as duas últimas positivamente carregadas, portanto sorvidas por interação eletrostática.

Em pH 3,5, há maior quantidade de espécies Cr^{3+} e, portanto, maior repulsão eletrostática com a superfície do nanocompósito sorvente MWCNT/PMAA. Por outro lado, em 7,5 e 8,5, a menor sorção é explicada muito provavelmente devido à formação de hidróxidos insolúveis. Cabe salientar que além da atração eletrostática para explicar a retenção das espécies tri e hexavalente nos materiais sorventes, a formação de complexos de esfera interna também pode auxiliar na

interpretação do processo de retenção. Assim sendo, como o pKa do ácido metacrílico é 4,65, em pH 6,5 a molécula estará quase que totalmente ionizada, sendo possível a formação de complexos metálicos com cromo (ALFREY e MORAWETZ, 1952). Todavia, em pH 3,5, a molécula de ácido metacrílico está na forma protonada apresentando baixa eficiência na formação de complexos com cromo.

É oportuno mencionar que reduzida sorção de Cr(VI) no nanocompósito MWCNT/PMAA pode ser explicada com base no valor de PCZ, bem como pela intensidade de interação eletrostática. Em pH 3,5, a superfície nanocompósito MWCNT/PMAA está carregada positivamente e o Cr(VI) está na forma aniônica, porém, não se observa sorção pronunciada, muito provavelmente devido a fraca interação eletrostática com os grupos funcionais presente no nanocompósito, isto é, grupos carboxílicos, hidroxilas e carbonilas. Em pH acima de 5,5 até 8,5 a superfície do nanocompósito MWCNT/PMAA está carregada negativamente, ocorrendo repulsão eletrostática com as espécies aniônicas de Cr(VI) justificando, assim, a ausência de sinal analítico.

Em relação à sorção no nanocompósito MWCNT/P4VP, pode-se inferir que a elevada sorção de Cr(VI) em pH 3,5 é atribuída à interação eletrostática das espécies aniônicas com a superfície carregada do material, tendo em vista que o valor de PCZ é 4,3. Ainda, a explicação acerca da retenção de Cr(VI) em meio ácido corrobora com o pKa de 5,62 da 4-vinilpiridina (PERRIN, 1965; NALWA, 1999), ou seja, em pH 3,5, a molécula do monômero está carregada positivamente. Por outro lado, as explicações mencionadas acima acerca da retenção de Cr(VI) no nanocompósito MWCNT/P4VP não se aplicam para valores de pH acima de 4,3, uma vez que não seria esperado existir interação de espécies aniônicas por atração de cargas. Desta forma, outros mecanismos de retenção, tais como interações intermoleculares, ligações de hidrogênio, podem ocorrer entre a superfície do material e o analito justificando a sorção de Cr(VI) em pH acima de 5,5, como mostrado na Figura 23b.

Para a espécie trivalente de cromo, em meio ácido a reduzida sorção no nanocompósito MWCNT/P4VP é explicada pela repulsão eletrostática com a superfície do material e, em meio acentuadamente básico, a menor sorção é explicada devido à formação de hidróxidos insolúveis.

Planejamento para o método de pré-concentração/especificação on-line com determinação sequencial

A Tabela 5 apresenta o planejamento fatorial completo 2^4 contendo 16 ensaios, cuja sequência de realização foi feita por meio de sorteio. Os experimentos foram realizados pré-concentrando 24,0 mL da solução de Cr(III) e Cr(VI), ambos na concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, seguido pela etapa de eluição.

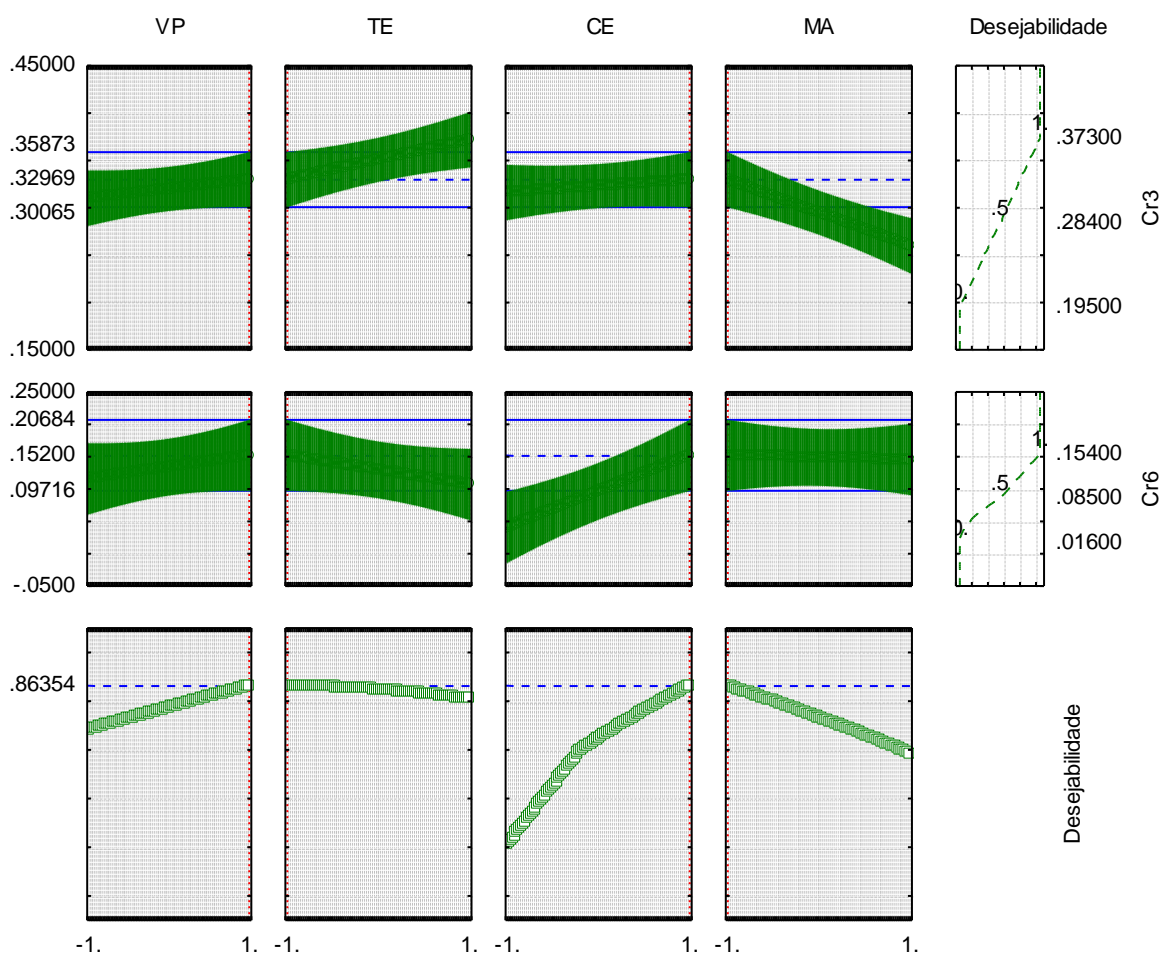
Tabela 5 - Resultados do planejamento fatorial 2^4

Ensaio	(VP)	(TE)	(CE)	(MA)	Cr(III)	Cr(VI)
					Abs.	Abs.
1	-	-	-	-	0,343	0,024
2	+	-	-	-	0,311	0,028
3	-	+	-	-	0,373	0,038
4	+	+	-	-	0,321	0,025
5	-	-	+	-	0,321	0,135
6	+	-	+	-	0,333	0,154
7	-	+	+	-	0,355	0,048
8	+	+	+	-	0,368	0,115
9	-	-	-	+	0,308	0,074
10	+	-	-	+	0,276	0,126
11	-	+	-	+	0,233	0,016
12	+	+	-	+	0,195	0,026
13	-	-	+	+	0,222	0,086
14	+	-	+	+	0,257	0,132
15	-	+	+	+	0,229	0,031
16	+	+	+	+	0,236	0,062

VP = Vazão de pré-concentração (+6 mL min⁻¹; - 4 mL min⁻¹); TE = Tipo de eluente (+ HCl; - HNO₃); CE = Concentração de eluente (+2,5M; - 1,0M) e MA = Massa de sorvente (+ 100,0 mg; - 50,0 mg)

Com a aplicação das funções de desejabilidade foram construídos os gráficos que demonstram a desejabilidade para ambas espécies de cromo avaliadas, bem como, a desejabilidade global, para determinação das duas espécies presentes em uma mesma amostra, utilizando as mesmas condições para a pré concentração e determinação das espécies individualmente (Figura 26).

Figura 26 - Perfis de previsão e desejabilidade para otimização simultânea dos sinais analíticos para as espécies Cr (III) e Cr (VI). A linha tracejada indica valores atuais após otimização.



Os dados obtidos com indicam que a concentração do eluente (CE) é um fator significativo com melhores respostas observadas ao utilizar maior concentração do eluente. Este resultado revela que as espécies de Cr(III) e Cr(VI) possuem elevada interação com o sorvente, exigindo assim maior concentração do eluente a fim de evitar lenta dessorção, que pode resultar em alargamento no pico com conseqüente diminuição no sinal analítico, além de evitar possíveis efeitos de memória durante os procedimentos de pré-concentração e eluição. De acordo com este resultado, a concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida para o método de pré-concentração/especiação. Concentrações maiores não foram avaliadas, pois além da concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ não resultar em efeito de memória nas etapas de pré-concentração/eluição, o emprego de concentrações maiores apenas resultaria num gasto maior de reagentes no método e, possivelmente, poderia diminuir o tempo de vida das mini colunas.

Para o tipo de eluente (TE), foi observado que o HNO_3 é mais eficiente que o HCl para a eluição das espécies de cromo sorvidos nos nanocompósitos. Assim sendo, o HNO_3 foi adotado como eluente no método analítico. A vazão de pré-concentração (VP) apresentou melhores resultados no nível maior avaliado, indicando que em vazões maiores a sorção de cromo é favorecida. Este resultado mostra que a sorção é rápida e em elevadas vazões ocorre maior acesso aos sítios de interação no sorvente recheado na mini coluna. Assim, a vazão de pré-concentração de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada como valor ótimo. Vazões maiores não foram investigadas para evitar vazamentos nas mini colunas.

A massa de material sorvente empregada (MA) foi avaliada e evidenciou que massas menores na mini coluna rendem maiores respostas analíticas. É oportuno mencionar que, em geral, massas maiores de sorvente tendem a fornecer maiores respostas analíticas. No entanto, o que se observou neste trabalho foi o alargamento do sinal transiente, quando se emprega massas maiores de sorvente, mostrando que o decréscimo de sinal analítico se deve limitação da eluição. Mediante esse resultado, a massa de $50,0 \text{ mg}$ dos sorventes foi selecionada no trabalho.

Com a avaliação dos dados obtidos foram atribuídos os valores mais adequados para os estudos futuros: $\text{CE} = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{TE} = \text{HNO}_3$; $\text{VP} = 6,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $\text{MA} = 50,0 \text{ mg}$, que correspondem ao ensaio 6 do planejamento. O volume de solução empregado para os experimentos foi fixado em $24,0 \text{ mL}$, equivalente a 4 minutos de pré-concentração na vazão selecionada.

Características analíticas do método de pré-concentração/especiação on-line

A partir das condições selecionadas foram determinadas as características analíticas do método de pré-concentração utilizando os nanocompósitos MWCNT/P4VP e MWCNT/PMAA. Foram construídas curvas analíticas a partir de soluções binárias contendo Cr(III) variando de 1,68 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,21 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI), resultando nas seguintes equações lineares: Absorbância = $0,0054 + 2,53 \times 10^{-3} [\text{Cr(III)} \mu\text{g L}^{-1}]$ e Absorbância = $0,0099 + 7,67 \times 10^{-4} [\text{Cr(VI)} \mu\text{g L}^{-1}]$, com coeficiente de correlação de 0,999 para ambas (Figuras 27 e 28). Foram construídas também as curvas analíticas sem etapa de pré-concentração para as duas espécies de cromo em concentrações entre 0 a 1250,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ sendo obtidas as equações: Absorbância = $0,0024 + 8,02 \times 10^{-5} [\text{Cr(III)} \mu\text{g L}^{-1}]$ e Absorbância = $0,0043 + 7,93 \times 10^{-5} [\text{Cr(VI)} \mu\text{g L}^{-1}]$ com coeficiente de correlação de 0,996 e 0,995, respectivamente.

Figura 27 - Curvas analíticas construídas para Cr(III), pré-concentrando soluções binárias nas concentrações de 1,68 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e sem etapa de pré-concentração em concentrações de 0 a 1250,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

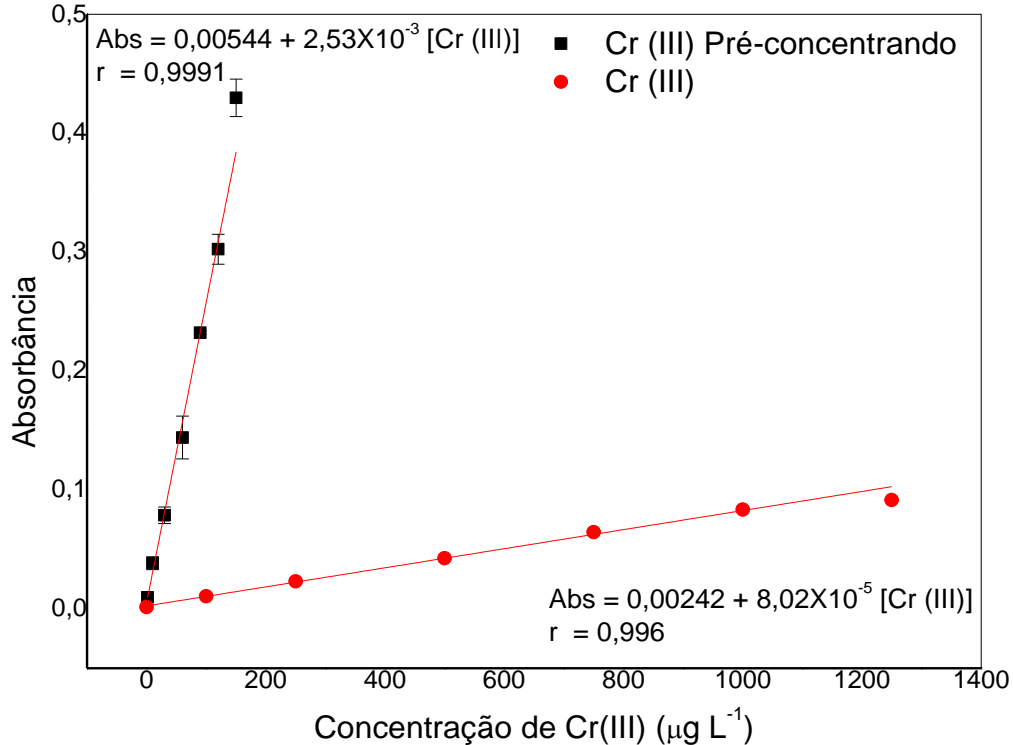
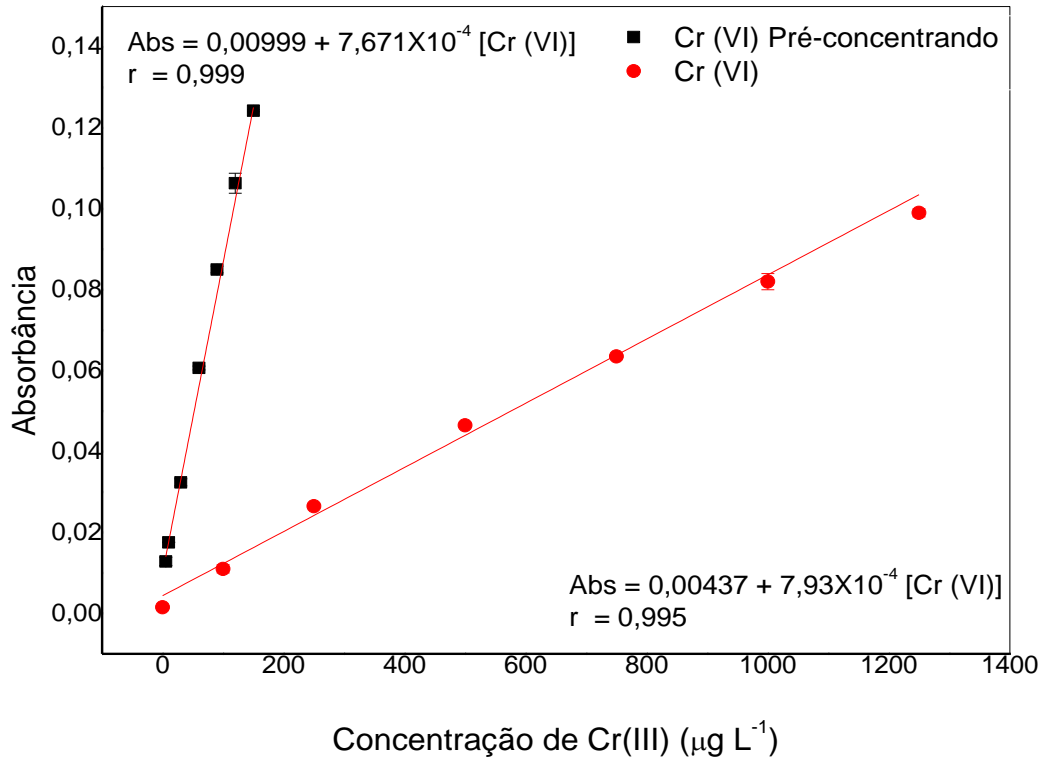


Figura 28 - Curvas analíticas construídas para Cr(VI), pré-concentrando soluções binárias nas concentrações de 5,21 a 150,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e sem etapa de pré-concentração em concentrações de 0 a 1250,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Para avaliar o ajuste dos modelos lineares por meio do método dos mínimos quadrados, foi realizada a análise de variância a partir dos dados plotados nas curvas analíticas, referentes à pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI). De acordo com a ANOVA, Tabela 7, nota-se que o valor de F calculado, dado pela razão MQ_R / MQ_r , é de 5058 para o Cr(III) e de 5605 para o Cr(VI), e quando comparados ao valor do F tabelado, ($F_{1,5} = 6,61$) com intervalo de confiança de 95%, indica que a regressão linear representa os dados experimentais. Adicionalmente, o valor de prova (P-Valor) em ambas as curvas também possui valores inferiores a 5%, mostrando que os coeficientes são significativos.

Tabela 6 - Análise de variância para as curvas analíticas.

	Equação da Regressão Linear				Análise de variância						
	Intercepto (Absorbância)	Erro Padrão	Slope (Abs $\mu\text{g.L}^{-1}$)	Erro Padrão	N=3	GL	SQ	MQ	F-V	P-V	Raj.
Cr(III)	0,005	1,9E-03	2,5E-03	3,6E-05	Modelo	1	16390	16390	5058	1,0E-08	0,999
					Resíduo	5	16	3			
					Total	6	16406				
Cr(VI)	0,010	5,2E-04	7,7E-04	1,0E-05	Modelo	1	19215	19215	5605	8,1E-09	0,999
					Resíduo	5	171	34			
					Total	6	19232				

GL: Graus de Liberdade SQ: Soma dos Quadrados MQ: Média dos quadrados F-V: F-valor P-V: P-valor

O valor de R^2 , coeficiente de determinação, obtido a partir da razão SQR / SQT indica o quanto da variação da resposta em torno da média é explicado pelo modelo, sendo obtido para as duas curvas o valor de 0,999, ou seja 99,9 % da variação total em torno da média são explicadas pela regressão e para os resíduos apenas 0,1 % (PIMENTEL e NETO, 1996).

A partir dos dados obtidos pelas curva analíticas, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), foram calculados conforme a IUPAC, aplicando as equações 10 e 11, sendo s_b o desvio padrão do branco para 10 medidas e b é o coeficiente angular da curva analítica com pré-concentração (LONG e WINEFORDNER, 1983; BEZERRA et al., 2006).

$$(10) \quad LD = \frac{3xs_b}{b}$$

$$(11) \quad LQ = \frac{10xs_b}{b}$$

Para o nanocompósito MWCNT/PMAA o valor encontrado do LD foi $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de $1,68 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III). Com o nanocompósito MWCNT/P4VP o valor encontrado de LD foi $1,58 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de $5,21 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI). Os fatores de pré-concentração foram calculados pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com e sem o procedimento de pré-concentração (Figuras 27 e 28) (FANG, XU e ZHANG, 1987).

O desempenho do método de pré-concentração em sistemas on-line também foi também avaliado por meio da eficiência de concentração (EC) e pelo índice de consumo (IC). O EC foi determinado pela divisão do fator de pré-concentração pelo tempo gasto (min) durante cada ciclo, sendo obtido como resultado o fator de pré-concentração alcançado em um minuto. A determinação do IC foi realizada pela razão do volume de amostra pelo fator de pré-concentração (COSTA et al., 2011). Na Tabela 8 estão reunidas características analíticas do método de pré-concentração/espeiação redox de cromo.

Tabela 7 - Características analíticas do método de pré-concentração/especiação redox de cromo.

Figuras de Mérito	Cromo (III)	Cromo (VI)
Limite de quantificação (LQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,7	5,2
Limite de detecção (LD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5	1,6
Fator de pré-concentração (FP)	31,5	9,7
Índice de consumo (IC) (mL)	0,8	2,5
Frequência analítica (h^{-1})	7	7
Eficiência de concentração (EC) (min^{-1})	7,9	2,4

A avaliação da precisão do método foi realizada em termos de repetibilidade ($n=10$), obtida pelo cálculo do coeficiente de variância (desvio padrão relativo). Os valores obtidos para Cr(III) foram de 3,82 e 3,29 % para as concentrações de 10,0 e 60,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para Cr(VI) os valores obtidos foram 4,96 e 2,20 % também para as respectivas concentrações de 10,0 e 60,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Apesar de não terem sido realizados estudos direcionados especificamente à estabilidade dos materiais e a capacidade de reutilização dos nanocompósitos, é possível constatar a estabilidade e possibilidade de reuso. Foram utilizadas apenas duas colunas (01 MWCNT/P4VP e 01 MWCNT/PMAA) para todos os experimentos a partir do planejamento fatorial até as aplicações em amostras reais, sem variação aparente no sinal analítico obtido a cada aplicação, sendo contabilizados mais de 300 ciclos de pré-concentração/eluição.

Na Tabela 9 estão reunidos alguns trabalhos publicados dedicados a pré-concentração/especiação redox. A comparação com outros métodos analíticos mostra que o método proposto possui características analíticas satisfatórias, principalmente em relação aos baixos limites de detecção e quantificação, consumo reduzido de amostra, elevada frequência analítica e o fato de não requerer que etapas prévias de redução e/ou oxidação ou ajustes de pH durante a análise.

Tabela 8 - Comparação de métodos de pré-concentração e especiação de Cr(III) e Cr(VI).

Material sorvente	Sistema	FP	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FA (h^{-1})	VP (ml)	MP	Det
Nanotubos de carbono Com 4-VP e MAA	Sorção de Cr(III) e Cr(VI)	31,54 9,67	0,47 1,58	14	24	On line	Fa
Amberlite XAD-2010	Sorção de Cr(VI) e Oxidação Cr(III)	25	1,28	0,9	50	Off line	Fa
Silica Gel modificada quimicamente óxido de Nióbio	Sorção Cr(III) e Oxidação Cr(VI)	23	0,34	15	15	On line	Fa
Nanotubos de carbono + amônio pirrolidinae ditiocarbamato	Sorção Cr(VI) e Oxidação Cr(III)	100	0,9	1,8	40	Off line	Fa
Etil xantato naftaleno	emCo-Precipitação Cr(VI) e Oxidação Cr(III)	100	0,5	--	100	Off line	Fa
Nanotubos de carbono Com D2EHPA	Sorção Cr(VI) e Oxidação Cr(III)	60	0,05	--	100	Off line	ICP
Amberlite XAD-1180	Sorção Cr(VI) e Oxidação Cr(III)	75	7,7	--	50	Off line	Fa

*FP: fator de pré-concentração; LD: limite de detecção; FA: Frequência Analítica MP: Modalidade de pré-concentração VA: Volume Pré-concentrado

1.17 Estudo dos íons interferentes na pré-concentração de Cr(III) e Cr(VI)

Para avaliar o efeito de íons metálicos na pré-concentração de Cr(III) na coluna de MWCNT/PMAA e Cr(VI) na coluna de MWCNT/P4VP foram preparadas soluções binárias contendo Cr(III) e Cr(VI) na concentração de $90,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença dos cátions Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} tendo como contra-íon o nitrato. Diferentes proporções de analito:solução multielementar (m/m) foram testadas conforme Tabela 10. Foram obtidas porcentagens de recuperação de 91,35 - 99,82% para Cr(III) e 104,12 - 111,93% para Cr(VI). A influência de ânions (NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , AsO_4^{2-} e SeO_4^{2-}) na pré-concentração de Cr(VI) e Cr(III) também foi efetuada, sendo o sódio selecionando como contra-íon. Foram obtidas porcentagens de recuperação de 95,01 - 100,31% para Cr(VI) e de 91,98 - 99,26% para Cr(III). De acordo com as Tabelas 10 e 11, pode-se observar a inexistência de interferência dos íons quando nas proporções estudadas, tanto na pré-concentração do cromo (III), como do cromo (VI), havendo uma mínima interferência construtiva na pré-concentração de Cr(VI)

em MWCNT/4PVP quando em altas concentrações das espécies catiônicas adicionadas, considerando até 10% de interferência como valor de referência.

Tabela 9 - Influências dos íons catiônicos na pré-concentração de cromo (III) na coluna de MWCNT/PMAA e cromo (VI) na coluna de MWCNT/P4VP

Proporção	Cátions Ca^{2+} ; Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{3+} Mg^{2+} ; Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; e Zn^{2+}	
	Recuperação (%)	
	MWCNT/PMAA	MWCNT/P4VP
1:1	96,4	109,5
1:5	96,8	104,1
1:10	99,8	106,2
1:50	91,3	111,9

Tabela 10 - Influências dos íons aniônicos na pré-concentração de Cromo (III) na coluna de MWCNT/PMAA e Cromo (VI) na coluna de MWCNT/P4VP

Proporção	Ânions (Br^- ; Cl^- ; CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; AsO_4^{2-} e SeO_4^{2-})	
	Recuperação (%)	
	MWCNT/PMAA	MWCNT/P4VP
1:1	92,0	100,3
1:5	97,7	95,0
1:10	95,8	99,1
1:50	99,3	98,2

1.18 Aplicação em amostras reais

Para avaliar a aplicabilidade do método, amostras de água mineral e de torneira foram analisadas empregando curva analítica com calibração externa e a exatidão foi checada por meio de testes de adição e recuperação. As amostras de água de torneira foram adquiridas no campus da Universidade Estadual de Londrina. A amostra de água mineral (1) foi adquirida em comércio local e a amostra de água mineral (2), proveniente da cidade de São José do Rio Preto, encontrava-se armazenada em frasco plástico e refrigerada até o momento da utilização. As amostras foram analisadas após a aquisição, com o pH ajustado em 6,5 com HCl e NaOH na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As porcentagens de recuperação das amostras enriquecidas podem ser observadas na Tabela 12. Conforme os dados, não houve interferência de matriz e a faixa de recuperação variou de 91 a 109%. A exatidão do método também foi verificada a partir da análise de proteína de peixe certificada (DORM-3, Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals). Devido à digestão ácida por forno de micro-ondas, o cromo total foi determinado

como Cr(VI) por extração em fase sólida na coluna de MWCNT/P4VP. O valor obtido ($1,88 \pm 0,09 \text{ mg Kg}^{-1}$) está de acordo com o valor certificado ($1,89 \pm 0,17 \text{ mg Kg}^{-1}$) utilizando o teste t a nível de confiança de 95%, confirmando assim a confiabilidade do método para amostras biológicas (Tabela 13).

Tabela 11 - Resultados da aplicação do método de pré-concentração/especiação em amostras de água

Amostras de águas		Concentração adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água mineral (1)	Cr(III)	0	ND*	-
		30	$27,23 \pm 1,49$	91
	Cr(VI)	0	ND*	-
Água mineral (2)		30	$31,86 \pm 4,19$	106
	Cr(III)	0	ND*	-
		30	$31,28 \pm 3,19$	104
Água de torneira	Cr(VI)	0	$26,09 \pm 1,47$	-
		30	$57,25 \pm 4,41$	104
	Cr(III)	0	ND*	-
		30	$27,51 \pm 2,98$	92
	Cr(VI)	0	ND*	-
		30	$32,72 \pm 1,30$	109

ND = não detectado (abaixo do limite de detecção)

Tabela 12 - Determinação de Cr(VI) em material certificado de referência.

Amostra	Valor certificado (mg Kg^{-1})	Valor encontrado ^a (mg Kg^{-1})
DORM-3 (proteína de peixe)	$1,89 \pm 0,17$	$1,88 \pm 0,09$

^aResultado expresso como valor médio \pm desvio padrão com base em três repetições; intervalo de confiança de 95% (test t de Student).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No desenvolvimento desse estudo foi realizada a síntese, caracterização e aplicação analítica de dois novos materiais sorventes nanoestruturados. Os nanocompósitos MWCNT/PMAA e MWCNT/P4VP foram utilizados como extratores em fase sólida na pré-concentração on-line de Cr(III) e Cr(VI) com a determinação das espécies por FAAS, a partir de uma mesma solução em pH único e sem necessidade de tratamentos químicos (etapas de oxidação/redução) durante o procedimento.

Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos apresentaram bom desempenho na especiação de Cr(III) e Cr(VI) por SPE. As características morfológicas dos nanocompósitos, como área superficial, volume e diâmetro médio dos poros apresentam valores muito baixos em relação as observadas em os polímeros sintetizados sem MWCNT, o que indica que a eficiência de sorção dos nanocompósitos não está relacionada à extensão da área superficial, mas à disposição dos sítios de ligação, atribuída a formação da matriz polimérica ao longo da estrutura dos MWCNT, resultando em sítios de ligação mais acessíveis aos analitos percolados pelo material.

A utilização dos materiais em sistema em linha permitiu um baixo índice de consumo de amostra e alta frequência analítica, com limites de detecção e quantificação satisfatórios. De acordo com estudos de exatidão, o método é eficaz para a especiação de Cr(III) e Cr(VI) em diferentes tipos de amostras ambientais ou biológicas, após procedimento de digestão. Outro aspecto importante relativo ao emprego de nanocompósitos baseados em CNT/polímeros está pautado na elevada estabilidade do material garantindo vários ciclos de pré-concentração/eluição sem perdas de capacidade sortiva. Os resultados obtidos ainda indicam que estudos com nanocompósitos podem ser estendidos para outros tipos de analitos, tais como herbicidas, fármacos e merecem ser mais bem explorados no campo das ciências de separação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGO, H.; PETRITSCH, K.; SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H.; FRIEND, R. H.. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. **Advanced materials**, v. 11, n. 15, p. 1281-1285, 1999.

ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 2, p. 137-142, 1950.

ALFREY, J. T.; MORAWETZ, H.. Amphoteric Polyelectrolytes. I. 2-Vinylpyridine—Methacrylic Acid Copolymers^{1, 2}. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 2, p. 436-438, 1952.

ANDERSON, R. A.. Chromium, glucose intolerance and diabetes. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 17, n. 6, p. 548-555, 1998.

ANTHEMIDIS, A. N.; IOANNOU, K. 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.

AVILE´S, F.; CAUICH, R. J. V.; MOO, T. L.; MAY, P. A.; VARGAS, C. R.. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. **Carbon**, v. 47, n. 13, p. 2970-2975, 2009.

BABAZADEH, M.; HOSSEINZADEH-KHANMIRI, R.; ABOLHASANI, J.; GHORBANI-KALHOR, E.; HASSANPOUR, A.. Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novel functionalized magnetic metal-organic framework, **RSC Advances**, v. 5, pp. 19884–19892, 2015.

BAE, S. Y.; ZENG, X.; MURRAY, G. M.. Photometric method for the determination of Pb 2+ following separation and preconcentration using a templated ion-exchange resin. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, n. 10, p. 1177-1180, 1998.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D.. Chromium. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 173-194, 1999.

BEZERRA, M. A.; CONCEIÇÃO, A. L. B.; FERREIRA, S. L. C.. A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of manganese in saline effluents of a petroleum refinery by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 154, n. 1-2, p. 149-152, 2006.

BOBROWSKI, A.; KROLICKA, A.; ZAREBSKI, J.. Characteristics of voltammetric determination and speciation of chromium—a review. **Electroanalysis**, v. 21, n. 13, p. 1449-1458, 2009.

BRADL, Heike (Ed.). **Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation**. Academic Press, 2005.

BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/2005 <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> (acesso em 25/08/2015).

BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430/2011 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (acesso em 25/08/2015).

BRASIL. Ministério da Saúde, portaria 2.914/12/2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> (Acesso em: 26/08/2015).

BRYJAK, M.; KABAY, N.; RIVAS, B. L.; BUNDSCHUH, J.. (Ed.). **Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal**. CRC Press, 2016.

BULUT, V.N.; DURAN, C., TUFEKCI, M., ELCI, L., AND SOYLAK, M.. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) after column solid phase extraction on Amberlite XAD-2010. **Journal of hazardous materials**, v. 143, n. 1, p. 112-117, 2007.

CAI, Y.; JIANG, G.; LIU, J.; ZHOU, Q.. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 10, p. 2517-2521, 2003.

CAMEL V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta B**, v. 58, p.1177–1233, 2003.

CAMEL, V.. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 7, p. 1177-1233, 2003.

CHAMJANGALI, M. A.; GOUDARZI, N.; MIRHEIDARI, M.; BAHRAMIAN, B. J.. Sequential eluent injection technique as a new approach for the on-line enrichment and speciation of Cr(III) and Cr(VI) species on a single column with FAAS detection. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 2, p. 813-821, 2011.

Chen, X. H.; Chen, C. S.; Chen, Q.. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. **Materials Letters**, v. 57, n. 3, p. 734-738, 2002.

CORAZZA, M. Z.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T.. 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, 2014.

CORAZZA, M. Z.; SOMERA, B. F.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T.. Grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane on multi-walled carbon nanotubes surface for improving on-line cadmium (II) preconcentration from water samples. **Journal of hazardous materials**, v. 243, p. 326-333, 2012.

CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z.. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B**, v. 804, n. 1, p. 173-182, 2004.

COSTA, L. M.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; NASCIMENTO, D.R.; OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T.. Adsorption studies of Cd (II) onto Al₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 329-337, 2011.

DAI, J.; REN, F.; TAO, C.. Adsorption of Cr(VI) and speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous solutions using chemically modified chitosan. **International journal of environmental research and public health**, v. 9, n. 5, p. 1757-1770, 2012.

DE FREITAS, F. B. A.; DE FREITAS CÂMARA, M. Y.; FREIRE, M. D. F.. Determinação do PCZ de sorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

DI, Z.-C.; DING, J.; PENG, X.-J.; LI, Y.-H.; LUAN, Z.-K.; LIANG, J.. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 861-865, 2006.

DINIZ, K. M.; GORLA, F. A.; RIBEIRO, E. S.; NASCIMENTO, M. B. O.; CORRÊA, R. J.; TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G.. Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol-gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 233-241, 2014.

DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.. Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 185-195, 2015.

DURAN, A, SOYLAK, M.; TUNCEL, S. A.. Ali. Poly (vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1, p. 114-120, 2008.

EMSLEY, J.. **Nature's building blocks: an AZ guide to the elements**. Oxford University Press, 2011.

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

FERREIRA, H.; RANGEL, M. C.. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FREITAS, F. B. A.; FREITAS-CÂMARA, M. Y.; FREIRE, M. D. F.. Determinação do PCZ de sorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

FU, J.; CHEN, L.; LI, J.; ZHANG, Z.. Current status and challenges of ion imprinting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 26, p. 13598-13627, 2015.

GAO, Z.; BANDOSZ, T.J.; ZHAO, Z.; HAN, M.; QIU, J.. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1, p. 357-365, 2009.

GATABI, M. P.; MOGHADDAM, H. M.; GHORBANI, M.. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 117-125, 2016.

GOMES, M. R.; ROGERO, M. M.; TIRAPEGUI, J.. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 11, n. 5, p. 262-266, 2005.

GONZALEZ, M. H.; ARAÚJO, G. C. L.; PELIZARO, C. B.; MENEZES, E. A.; LEMOS, S. G.; SOUSA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2, p. 252-256, 2008.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A.. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992.

HASSANIEN, M. M.; KENAWY, I. M.; EL-MENSHAWY, A. M.; EL-ASMY, A. A.. A novel method for speciation of Cr(III) and Cr(VI) and individual determination using Duolite C20 modified with active hydrazone. **Journal of hazardous materials**, v. 158, n. 1, p. 170-176, 2008.

HAYATI, B.; MALEKI, A.; NAJAFI, F.; DARAEI, H.; GUARIBI, F.; MCKAY, G.. Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni 2+, Zn 2+, As 3+, Co 2+) removal from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 1032-1040, 2016.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M.. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HERCZYNSKA, E. Adsorption isotherms of potential determining ions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 2127-2133, 1964.

HONG, S.; KIM, M.; HONG, C. K.; JUNG, D.; SHIM, S. E.. Encapsulation of multi-walled carbon nanotubes by poly (4-vinylpyridine) and its dispersion stability in various solvent media. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 21, p. 900-907, 2008.

HONG, S.; KIM, M.; HONG, C. K.; JUNG, D.; SHIM, S. E.. Encapsulation of multi-walled carbon nanotubes by poly (4-vinylpyridine) and its dispersion stability in various solvent media. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 21, p. 900-907, 2008.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q.. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 317-331, 2012.

IJIMA, S.. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.

JAMIESON, A.; MCNEILL, I. C.. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. **European Polymer Journal**, v. 10, n. 2, p. 217-225, 1974.

JIANG, N.; CHANG, X.; ZHENG, H.; HE, Q.; HU, Z.. Selective solid-phase extraction of nickel (II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. **Analytica chimica acta**, v. 577, n. 2, p. 225-231, 2006.

JORGE, E. O.; ROCHA, M. M.; FONSECA, I. T. E.; NETO, M. M.. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. **Talanta**, v. 81, n. 1, p. 556-564, 2010.

KANTHAPAZHAM, R.; AYYAVU, C.; MAHENDIRADAS, D.. Removal of Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ ions in aqueous media using functionalized MWCNT wrapped polypyrrole nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 36, p. 16871-16885, 2016.

KARA, A.; UZUN, L.; BERIRLI, N.; DENIZLI, A.. Poly (ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of hazardous materials**, v. 106, n. 2, p. 93-99, 2004.

KASSEM, A.; AMIN, A. S.. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. **Food chemistry**, v. 141, n. 3, p. 1941-1946, 2013.

KHAJEH, M.; LAURENT, S.; DASTAFKAN, K.. Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). **Chemical reviews**, v. 113, n. 10, p. 7728-7768, 2013.

KHAN, W.; SHARMA, R.; SAINI, P. Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In: BERBER, Mohamed, **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**, InTech, 2016.

KHANI, H.; MORADI, O.. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2013.

KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. Variations of interlayer spacing in carbon nanotubes. **RSC Advances**, v. 4, n. 58, p. 30807-30815, 2014.

KIM, M.; HONG, J.; HONG, C. K.; SHIM, S. E.. Preparation of silica-layered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly (4-vinylpyridine). **Synthetic Metals**, v. 159, n. 1, p. 62-68, 2009.

KIM, M.; HONG, J.; HONG, C. K.; SHIM, S. E.. Preparation of silica-layered multi-walled carbon nanotubes activated by grafting of poly (4-vinylpyridine). **Synthetic Metals**, v. 159, n. 1, p. 62-68, 2009.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

KRISHNA, P. G.; GLADIS, J. M.; RAMBABU, U.; RAO, T. P.; NAIDU, G. R. K.. Preconcentrative separation of chromium (VI) species from chromium (III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. **Talanta**, v. 63, n. 3, p. 541-546, 2004.

LANÇAS, Fernando Mauro. Extração em fase sólida (SPE). In: **Métodos cromatográficos de análise**. RiMa, 2004.

LEMONS, V. A.; SANTOS, M. S.; SANTOS, E. S.; SANTOS, M. J. S.; SANTOS, W. N. L.; SOUZA, A. S.; JESUS, D. S.; VIRGENS, C.F.; CARVALHO, M. S.; OLESZCZUK, N.; VALEF, M. G. R.; WELZ, B.; FERREIRA, S. L. C.. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—a review. **Spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy**, v. 62, n. 1, p. 4-12, 2007.

LI, J.; ZU, B.; ZHANG, Y.; GUO, X.; ZHANG, H.. One-pot synthesis of surface-functionalized molecularly imprinted polymer microspheres by iniferter-induced “living” radical precipitation polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 15, p. 3217-3228, 2010.

LICURSI, M.; GÓMEZ, N. Short-term toxicity of hexavalent-chromium to epipsammic diatoms of a microtidal estuary (Río de la Plata): Responses from the individual cell to the community structure. **Aquatic toxicology**, v. 134, p. 82-91, 2013.

LIMA, G. F.; FERREIRA, V. S.; GODOY, N. V.; MEDEIROS, R. F.; GARRIDO, F. M. S.; RIBEIRO, E. S.; NAKAGAKI, S.; SEGATELLI, M. G.; BEZERRA, M. A.; TARLEY, C. R. T.. Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd (II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 98-105, 2013.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D.. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Anal. Chem**, v. 55, n. 7, 1983.

Lu, Y. K.; Yan, X. P.. An imprinted organic– inorganic hybrid sorbent for selective separation of cadmium from aqueous solution. **Analytical chemistry**, v. 76, n. 2, p. 453-457, 2004.

MA, P. C.; KIM, J. K.; TANG, B. Z.. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232-3238, 2006.

MA, P.C.; KIM, J.K.; TANG B. Z.. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232-3238, 2006.

MAKSINA, D. D.; NASTASOVIC, A. B.; MILUTINOVIC-NIKOLI, A. D.; SURUCI, L. T.; SANDIC, Z. P.; HERCIGONJA, R. V.. Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. **Journal of hazardous materials**, v. 209, p. 99-110, 2012.

MAMBA, G.; MBIANDA, X. Y.; GOVENDER, P. P.; MAMBA, B. B.; KRAUSE, R.W.. Application of multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymers in the removal of heavy metals from water. **Journal of Applied Sciences(Faisalabad)**, v. 10, n. 11, p. 940-949, 2010.

MANE, C. P. MAHAMUNIB, S. V.; KOLEKARD, S. S.; HANC, S. H.; ANUSE, M. A.. Hexavalent chromium recovery by liquid–liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; TARLEY, C. R. T.. Ion imprinted polymers: fundamentals, preparation strategies and applications in analytical chemistry. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1194-1207, 2013.

MARTENDAL, E.; MALTEZ, H. F.; CARASEK, E.. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium (V) oxide. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 1, p. 450-456, 2009.

MATOS, G. D.; REIS, E. B.; COSTA, A. C. S.; FERREIRA, S. L. C.. 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.

MGHEER, T. A.; ABDULRAZZAK, F. H.. Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture, **Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 155-158, 2016.

MILONJIĆ, S. K.; RUVARAC, A. Lj; ŠUŠIĆ, M. V. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 11, n. 3, p. 261-266, 1975.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, TACIANA V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F.. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I.. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194-5205, 2006.

MORETTI, E. S.; OLIVEIRA, F. M.; SCHEEL, G. L.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; BORSATO, D.; KUBOTA, L. T.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T.. Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly (methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 322-332, 2016.

MORRIS, B.W.; BLUMSOHN, A.; NEIL, S.M.; GRAY, T.A.. The trace element chromium--a role in glucose homeostasis. **The American journal of clinical nutrition**, v. 55, n. 5, p. 989-991, 1992.

NABID, M. R.; SEDGHI, R.; BAGHERI, A.; BEHBAHANI, M.; TAGHIZADEH, M.; OSKOOIE H. A.; HERAVI, M. M.. Preparation and application of poly (2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. **Journal of hazardous materials**, v. 203, p. 93-100, 2012.

NACANO, L. R.; SEGATELLI, M. G. e TARLEY, C. R. T. Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept. **The Brazilian Chemical Industry**, v. 21, p. 419-430, 2010.

NALWA, Hari Singh (Ed.). **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Five-Volume Set**. Academic Press, 1999.

NAMASIVAYAM, C.; SURESHKUMAR, M. V.. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2218-2225, 2008.

NANICUACUA, D. M.; SEGATELLI, M. G.; CORAZZA, M. Z.; TARLEY, C. R. T.. Assessment of organosilane-functionalized nano-carbon black for interference-free on-line Pb (II) ion enrichment in water, herbal medicines and environmental samples. **Analytical Methods**, v. 8, n. 13, p. 2820-2830, 2016.

NARIN A, I.; KARS, A.; SOYLAK, M.. A novel solid phase extraction procedure on amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples **Journal of Hazardous Materials.**, v. 150, pp. 453–458, 2008.

OLIVEIRA, T. F.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T.. Enhanced sorption of Mn 2+ ions from aqueous medium by inserting protoporphyrin as a pendant group in poly (vinylpyridine) network. **Chemical engineering journal**, v. 221, p. 275-282, 2013.

OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W.. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5098-5103, 2010.

PEÇANHA, B. R. B.; DIAS, L. R. S.; SPINELLI, E.; MURI, E. M. F.. Polímeros de impressão molecular obtidos através de polimerização por precipitação e sua aplicação na técnica de extração em fase sólida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 509-513, 2013.

PEREIRA FILHO, Edénir Rodrigues. *Planejamento Fatorial Em Química: Maximizando a Obtenção de Resultados*. São Carlos. EdUFSCar, 2015. 88p.

PERRIN DD; Dissociation constants of organic bases in aqueous solution. IUPAC Chem Data Ser, Butterworth, London (1965)

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B.. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.

PYRZYNSKA, K.. Redox speciation of chromium using sorption-based systems. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 32, p. 100-112, 2012.

RADI, S.; TIGHADOUINI, S.; BACQUET, M.; DEGOUTIN, S.; JANUS, L.; MABKHOT, Y. N.. Fabrication and covalent modification of highly chelated hybrid material based on silica-bipyridine framework for efficient adsorption of heavy metals: isotherms, kinetics and thermodynamics studies, **RSC Advances**, v. 6, p. 82505-82514, 2016.

RAIJ, B. V. V.; PEECH, M.. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 36, n. 4, p. 587-593, 1972.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J.; The engineering of pt/carbon catalyst preparation, university of Illionis: Chicago, **2004**;

RIVAS, R. E.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M.. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 4, p. 329-333, 2009.

SAHAN, S.; SAHIN, U.. An automated on-line minicolumn preconcentration cold vapour atomic absorption spectrometer: Application to determination of cadmium in water samples. **Talanta**, v. 88, p. 701– 706, 2012.

SAINI, Parveen (Ed.). **Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites: Synthesis, Properties, and Applications**. John Wiley & Sons, 2015.

SALVETAT, J. P.; BONARD J.-L.; THOMSON, N. H.; KULIK, A. J.; FORRÓ, L.; BENOIT, W.; ZUPPIROLI, L.. Mechanical properties of carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 69, n. 3, p. 255-260, 1999.

SANKAL, S.; KAYNAK, C.. Using various techniques to characterize oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes for polyamide matrix. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 2, p. 75-86, 2013.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; TARLEY, C. R. T.; KUBOTA, L. T.. Synthesis, characterization and kinetics of catalytically active molecularly imprinted polymers for the selective recognition of 4-aminophenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 820-825, 2009.

SARTORI, L. R.; SANTOS, W. J. R.; KUBOTA, L. T.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T.. Flow-based method for epinephrine determination using a solid reactor based on molecularly imprinted poly (FePP–MAA–EGDMA). **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 2, p. 114-119, 2011.

SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Effect of the silanization processes on the properties of oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Acta Physica Polonica A**, v. 116, p. S150-S155, 2009.

SCHEIBE, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J.. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes—preparation and characterization. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 185-191, 2010.

SHAH, B.; SHAH, A, V.; TAILOR, R. V.. Characterization of hydroxybenzoic acid chelating resins: equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd (II) and Pb (II) uptake. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 6, p. 903-922, 2011.

SOM-AUM, W.; THREEPROM, J.; LI, H.; LIN, J. M.. Determination of chromium (III) and total chromium using dual channels on glass chip with chemiluminescence detection. **Talanta**, v. 71, n. 5, p. 2062-2068, 2007.

STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. **Separation and purification technology**, v. 58, n. 1, p. 49-52, 2007.

SUMIDA, T.; IKENOUE, T.; HAMADA, K.; SABARUDIN, A.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S.. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry **Talanta**, v. 68, n. 5, p. 388-393, 2005.

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, n. 1, p. 73-80, 2006.

TARLEY, C. R. T., BARBOSA, A. F., SEGATELLI, M. G., FIGUEIREDO, E. C., & LUCCAS, P. O.. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd (II) determination at ng L⁻¹ levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1305-1313, 2006.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. DEL P. T.; KUBOTA, L. T.. Biomimetic polymers in analytical chemistry. Part 1: preparation and applications of MIP (Molecularly Imprinted Polymers) in extraction and separation techniques. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076-1086, 2005.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. DEL P. T.; KUBOTA, L. T.. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") no desenvolvimento de sensores químicos. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1087, 2005.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. P. T.; KUBOTA, L. T.. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076-1086, 2005.

TARLEY, C.R.T.; LIMA, G.F.; NASCIMENTO, D.R.; ASSIS, A.R.S.; RIBEIRO, E.S.; DINIZ, K.M.; BEZERRA, M.A.; SEGATELLI, M.G.. 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, p. 71-79, 2012.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T.. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3, p. 491-516, 2005.

TORTAJADA-GENARO, L. A.; CAMPINS-FALCO, P. Multivariate standardisation for non-linear calibration range in the chemiluminescence determination of chromium. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 1004-1012, 2007.

TSUKAMOTO, T.; YASUMA, M.; YAMAMOTO, A.; HIRAYAMA, K.; KIHOU, T.; KODAMA, S.; INOUE, Y.. Evaluation of sulfobetaine-type polymer resin as an SPE adsorbent in the analysis of trace tetracycline antibiotics in honey. **Journal of separation science**, v. 32, n. 21, p. 3591-3595, 2009.

TUZEN, M.; SAYGI, K. O.; SOYLAK, M.. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 632-639, 2008.

TUZEN, M.; SOYLAK, M.. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1, p. 219-225, 2007.

TUZEN, M.; SOYLAK, M.; ELCI, L.. Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, n. 1, p. 101-108, 2005.

VELLAICHAMY, S.; PALANIVELU, K.. Speciation of chromium in aqueous samples by solid phase extraction using multiwall carbon nanotubes impregnated with D2EHPA. **Indian Journal of Chemistry**, v. 49A, pp. 882-890, 2010.

WATANABE, H.; GOTO, K.; TAGUCHI, S.; MCLAREN, J. W.; BERMAN, S. S.; RUSSELL, D. S.. Preconcentration of trace elements in sea water by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C18 bonded silica gel. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 738-739, 1981.

YAN, H.; ROW, K. H.. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. **International journal of molecular Sciences**, v. 7, n. 5, p. 155-178, 2006.

YANG, J.; HASELL, T.; WENXIN, W.; HOWDLE, S. M.. A novel synthetic route to metal-polymer nanocomposites by in situ suspension and bulk polymerizations. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 5, p. 1331-1336, 2008.

YANG, Z.; PU, H.; YIN, J.. Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes by polyvinylimidazole. **Materials Letters**, v. 59, n. 22, p. 2838-2841, 2005.

YU, J. G.; YU, L. Y.; YANG, H.; LIU, Q.; CHEN, X. H.; JIANG, X. Y.; JIAO, F. P.. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 70-79, 2015.

ZACHARA, J. M.; AINSWORTH, C. C.; COWAN, C. E.; RESCH, C. T.. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, n. 2, p. 418-428, 1989.

ZAINE, I. S.; NAPIAH, N. A. M.; YUSOF, A. M.; ALIAS, A. N.; ALI, A. M. M.; KHALID, S.H.. Study on Dispersion and Characterization of Functionalized MWCNTs Prepared by Wet Oxidation. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications, 2014. p. 8-13.

ZHANG, B.; ZHENG, X.; FANG, H.; LIN, J. M.. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review. **Analytica chimica acta**, v. 784, p. 1-17, 2013.

ZHANGA, W.; ZHUANGA, L.; TONGA, L.; LOC, I.M.C.; QIU, R.. Electro-migration of heavy metals in an aged electroplating contaminated soil affected by the coexisting hexavalent chromium. **Chemosphere**, v. 86, n. 8, p. 809-816, 2012.

ZHAO, B.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B.. Novel ion imprinted magnetic mesoporous silica for selective magnetic solid phase extraction of trace Cd followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 107, p. 115-124, 2015.

ZOU, A. M.; TANG, X. Y.; CHEN, M. L.; WANG, J. H.. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 5, p. 607-611, 2008.